Ladungstransportprozesse an organisierten Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Michael Wittek

aus Lich

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie
der Pilipps-Universität Marburg als Dissertation am
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. D. Möbius
Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.2001

Vorwort

Diese Arbeit wäre ohne die vielen Freunde und Kollegen, die ich in den letzten Jahren kennengelernt habe nicht möglich gewesen. Dabei bin ich Prof. Dietmar Möbius zu größtem Dank verpflichtet, der mich in seine Gruppe am Max-Planck-Institut aufgenommen hat. Ich verdanke ihm die vielen Gelegenheiten, in verschiedene Bereiche der Forschung auf dem Gebiet der dünnen Schichten und Kontakte in der ganzen Welt zu bekommen.

Innerhalb Arbeitsgruppe möchte ich insbesondere Werner Zeiß, Horst Meyer und Susanne Hacke danken. Für die Reflexionsmessungen danke ich Tamara Druzhinin.

In Berkeley möchte ich mich besonders Prof. Majda, der mir die Möglichkeit gab in seiner Gruppe zu arbeiten, bedanken. Weiter bedanke ich bei Mike Johnson, Gunter Möller, Kasia und Krystof Slowinski.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

1 EINLEITUNG 1

2 EXPERIMENTELLE METHODEN 3

2.1 MONOFILME AN DER WASSER/GAS GRENZFLÄCHE 3

2.2 CHARAKTERISIERUNG VON MONOFILMEN 3

2.3 ELEKTRISCHE POTENZIALE AN GRENZFLÄCHEN 4

2.4 BREWSTERWINKELMIKROSKOPIE 5

2.5 REFLEXIONSSPEKTROSKOPIE AN DER LUFT/WASSER-GRENZFLÄCHE 6

2.6 RÖNTGENSTREUUNG UNTER STREIFENDEM EINFALL: GIXD (GRAZING INCIDENCE X-RAY DIFFRACTION) 8

2.7 ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODEN UND DEREN ANWENDUNG AUF REDOXAKTIVE MONOFILME AN DER LUFT/WASSER-GRENZFLÄCHE 9

2.8 HERSTELLUNG DER ELEKTRODEN 10

2.9 ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN AN DER GRENZFLÄCHE WASSER/LUFT 11

2.10 ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN MIT ZWEI ARBEITSELEKTRODEN: ELEKTROCHEMISCHE FLUGZEITMESSUNGEN (ELECTROCHEMICAL TIME OF FLIGHT: ETOF) 13

3 ELEKTROCHEMISCHE FLUGZEITMESSUNGEN (ETOF) AN LANGMUIR MONOFILMEN AN DER GRENZFLÄCHE WASSER/LUFT 19

3.1 ANWENDUNG DER ETOF METHODE AUF EINEN C_{14}-TEMPO MONOFILM 19

3.2 ANWENDUNG DER ETOF METHODE AUF $OS(DPP)_3$ MONOFILME AN DER WASSER /LUFT GRENZFLÄCHE 28

4 LADUNGSTRANSPORT IN ADSORBIERTEN FILMEN AN DER GRENZFLÄCHE WASSER/LUFT 40

4.1 GRENZFLÄCHENKONZENTRATIONEN IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN: GOUY-CHAPMAN UND STERNTHEORIE 47

4.2 ADSORPTIONSPROZESSE AN MONOFILMEN 50

4.3 ADSORBIERTE FILME AN EINEN OCTADECYLMALONSÄURE (OMA) MONOFILM AN DER GRENZFLÄCHE GAS/WASSER 50

4.4 ADSORBIERTE FILME VON $RU(BPY)_3$ AN DIHEXADECYPHOSPHAT (DHP) 74

5 ZUSAMMENFASSUNG 88

6 ANHANG 90

6.1 SUBSTANZENVERZEICHNIS 90

6.2 ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE (DREIECKSSPANNUNGSMETHODE) FÜR REVERSIBLE ELEKTRODENPROZESSE 91

6.3 RESONANTE LICHTREFLEXION 93

7 ZEICHENERKLÄRUNG 95

8 LITERATUR 98

9 LEBENSLAUF 104

1

1 Einleitung

Laterale Diffusionsprozesse in und an biomolekularen Membranen sind für eine Vielzahl von biologischen Prozessen von entscheidender Bedeutung [1, 2]. Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Luft dienen als Modellsysteme zur Erforschung solcher Phänomene. In dieser Arbeit sollen laterale Ladungstransportprozesse in Monofilmen und an Monofilmen adsorbierter Ionen untersucht werden.

Im ersten Teil der Arbeit wird der laterale Ladungstransport in der Ebene eines Langmuir-Monofilms elektrochemisch untersucht. Ein spezielles Design der Arbeitselektrode ermöglicht es, einen Monofilm an der Grenzfläche Wasser/Luft zu kontaktieren. Hierzu berührt die Mikroelektrode die Grenzfläche. Die Benetzbarkeit des Mikrobandes wird durch Hydrophobierung der Vorderseite der Goldschicht beschränkt. Man erhält auf diese Weise eine Linienelektrode, mit der man zweidimensionale Diffusionsprozesse elektrochemisch aktiver Spezies in der Monofilmebene messen kann. Hierzu wurde erstmalig die elektrochemische Flugzeitmethode (ETOF) auf Monofilme an der Grenzfläche Luft/Wasser angewendet. Die Messeinheit besteht in diesem Fall aus zwei parallel angeordneten Linienelektroden, von denen eine als Generatorelektrode, die andere als Kollektorelektrode dient. An der Generatorelektrode wird eine elektroaktive Spezies reduziert, die reduzierte Form diffundiert dann zur Kollektorelektrode und wird dort oxidiert. Aus der an der Kollektorelektrode gemessenen Zeitantwort auf das Generatorsignal kann auf das Diffusionsverhalten der diffundierenden Spezies im Film geschlossen werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sie die Kenntnis der Konzentration der elektroaktiven Sondenmoleküle nicht voraussetzt. Sie ermöglicht Untersuchungen von Ladungstransport-prozessen in heterogenen Systemen. In dieser Arbeit wurde erstmalig das ETOF Verfahren zur Untersuchung von Elektronenhopping in inhomogenen Monofilmen an der Grenzfläche Luft/Wasser angewendet.
Im zweiten Teil werden laterale Transportprozesse von adsorbierten elektroaktiven Ionen an einen Monofilm mit geladenen Kopfgruppen untersucht. Dazu wird die Linienelektrode an der Grenzfläche Luft/Wasser positioniert. Da sich nun die elektroaktive Spezies auch in der Subphase befindet, das gemessene elektrochemische Signal besteht aus zwei Anteilen: dem Anteil aus der Volumenphase und dem Anteil aus der adsorbierten Schicht. Differenzbildung ermöglicht es, das Signal aus der adsorbierten Schicht zu bestimmen. Zusammen mit der

Bestimmung der Oberflächendichte der adsorbierten Ionen mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie lässt sich der laterale Diffusionkoeffizient der adsorbierten Ionen bestimmen. In der Arbeit konnte erstmals das Diffusionverhalten in adsorbierten Schichten an der Grenzfläche Luft/Wasser elektrochemisch untersucht werden.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methoden und die wichtigsten physikalischen Prinzipien vorgestellt werden.

2.1 Monofilme an der Wasser/Gas Grenzfläche

In der vorliegenden Arbeit werden physikalische Prozesse in Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft betrachtet [3]. Die Grenzfläche zwischen gasförmig und flüssig polaren Medien eignet sich hervorragend zur Anordnung von Molekülen, die man als amphiphil bezeichnet. Diese Moleküle bestehen aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil. Beim Aufbringen amphiphiler Moleküle auf die Grenzfläche Wasser/Gas wird der hydrophile Teil in der Subphase verankert und der hydrophobe Teil ragt in die gasförmige Phase hinein. Unter geeigneten Bedingungen entsteht so ein monomolekularer Film an der Grenzfläche. Wegen seiner geringen Dicke kann der Film als quasi-zweidimensionales System betrachtet werden.
Die Filme an der Grenzfläche Wasser/Gas werden mit Hilfe einer Filmwaage untersucht. Dazu werden die amphiphilen Moleküle in einem geeigneten leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Chloroform) gelöst, und es wird ein definiertes Volumen der Lösung auf die Grenzfläche aufgebracht (sog. ‚spreiten'). Das Lösungsmittel verdampft und zurück bleiben die amphiphilen Moleküle. Mit beweglichen Barrieren aus Dynal oder aus Teflon wird die den Molekülen zur Verfügung stehende Fläche verkleinert, man spricht in diesem Falle von einer Kompression des Filmes. Mit verschiedenen Methoden, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, lassen sich nun bestimmte Eigenschaften des Monofilms in Abhängigkeit der Kompression, d.h. der Fläche A pro Molekül untersuchen.

2.2 Charakterisierung von Monofilmen

Die Oberflächenspannung wird thermodynamisch als

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial a} \right)_{p,T} \qquad (2\text{-}1)$$

definiert, wobei *a* die Grenzfläche und *G* die Gibbsenergie des Systems bezeichnet [4].
Die Oberflächenspannung folgt aus der Tatsache, dass Moleküle an der Oberfläche weniger nächste Nachbarn haben als in der Volumenphase. Durch das Vorhandensein amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche Wasser/Gas verringert sich die Oberflächenspannung (spezifische Oberflächenenergie) des flüssigen Mediums. Die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen der reinen Wasser/Gas-Grenzfläche γ_0 und der mit einem Monofilm bedeckten Wasser/Gas Grenzfläche γ_M wird als Schub oder lateraler Druck π bezeichnet.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_M \tag{2-2}$$

Die Schubmessung wird mit der Wilhemy-Methode [3] durchgeführt. Ähnlich wie bei dreidimensionalen Systemen lassen sich Monofilme mittels Isothermen beschreiben. Hierbei wird der Schub (zweidimensionaler Druck) als Funktion der Fläche bei konstanter Temperatur gemessen. Man definiert Phasen und Phasenübergänge der Monofilm-Systeme an der Wasser/Luft Grenzfläche. Bei steigendem Schub beobachtet man den Übergang von gasförmigen über flüssigen (liquid expanded) zu flüssig-kristallinen und festen Phasen [5, 6].

2.3 Elektrische Potenziale an Grenzflächen

Die elektrischen Eigenschaften einer Grenzfläche ändern sich durch Aufbringen amphiphiler Moleküle. Die Änderung ΔV des Grenzflächenpotenzials wird durch die Helmholtzgleichung beschrieben:

$$\Delta V = \frac{\mu_z}{\varepsilon_0 A} \tag{2-3}$$

mit μ_z als z-Komponente des durch den Monofilm induzierten Dipolmomentes der Grenzfläche, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und A der mittleren Fläche pro Molekül. Die Änderung hat ihre Ursache in einer durch Kompression des Monofilmes verursachten Ausrichtung der Dipolmomente der Amphiphile, sowie durch die

Reorganisation der Hydrathüllen, der angrenzenden vicinalen Wasserschicht und der diffusen Doppelschicht der sich in der Subphase befindlichen Elektrolytionen. Gemessen wird diese Potenzialänderung mit der sog. Schwingkondensator-Methode [7], die eine stromfreie Differenzmessung der Grenzflächenpotenziale der bedeckten Oberfläche V_m und der unbedeckten Oberfläche V_0 ermöglicht [4].

$$\Delta V = V_m - V_0 \qquad (2\text{-}4)$$

2.4 Brewsterwinkelmikroskopie

Trifft ein parallel zur Einfallebene polarisierter Lichtstrahl auf die Grenzfläche Wasser/Gas, so tritt unter einem geeigneten Eintrittswinkel keine Reflexion an der Grenzfläche auf. Dieser als Brewsterwinkel α_B bezeichnete Winkel wird durch die Brechungsindices der beiden Phasen n_1 und n_2 bestimmt [8] :

$$\tan \alpha_B = \frac{n_2}{n_1} \qquad (2\text{-}5)$$

Für die Grenzfläche zwischen Luft (n_L=1) und Wasser (n_W=1.33) ergibt sich ein Brewsterwinkel von α_B=53,1°. Wenn die Grenzfläche mit einem Monofilm bedeckt ist, so ist die Bedingung für die Nichtreflexion nicht mehr erfüllt, und man beobachtet eine Reflexion, die von den Eigenschaften des Monofilms abhängig ist [9-12].

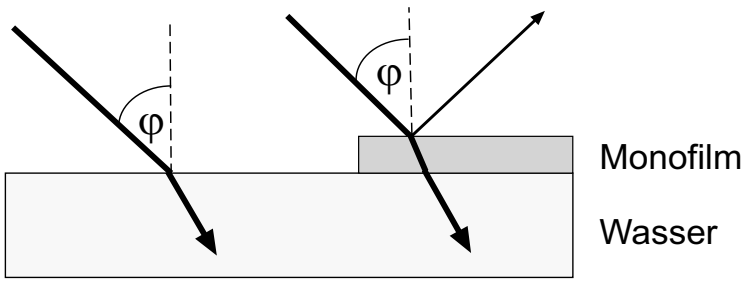


Abb. 2.1 : Lichtreflexion unter der Brewsterbedingung, links eine reine Wasseroberfläche, rechts eine mit einem Monofilm bedeckte Oberfläche.

Monofilme in flüssig-kristallinen und festen Phasen sind im allgemeinen optisch anisotrop. Im einfachsten Fall ist die Anisotropie auf Bereiche mit gekippten Ketten, deren Brechungsindices sich längs und senkrecht der Molekülachse unterscheiden, zurückzuführen. Diese wird als Kontraständerung in der abbildenden Reflexion registriert, was eine Berechnung der Orientierungen der Moleküle erlaubt [13-16]. Im allgemeinen kann die Orientierung der Alkylketten durch zwei Winkel, den Azimut und den Polarwinkel charakterisiert werden.

2.5 Reflexionsspektroskopie an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Verwendet man lichtabsorbierende Moleküle (Chromophore) an der Grenzfläche Wasser/Gas, so kann die resonante Reflexion Information über die Oberflächendichte und die Organisation der Moleküle an der Grenzfläche liefern. Der Anteil einer nicht absorbierenden Filmmatrix wird durch Messung ohne Chromophore bestimmt. Für die Reflektivität des Systems Monofilm/Substrat ergibt sich angenähert [17, 18]:

$$R_{d,s} = R_s + A_d\sqrt{R_s} + R_d \qquad (2\text{-}6)$$

mit R_s als Reflektivität des Systems in Abwesenheit von absorbierenden Molekülen, A_d als Lichtabsorption und R_d als resonante Lichtreflexion des Chromophor-Monofilms. Der Aufbau zur Messung der resonanten Lichtreflexion von Monofilmen an der Wasser/Luft Grenzfläche wird in Abb. 2.2 gezeigt. Hierbei leitet man monochromatisches Licht durch einen verzweigten Lichtleiter in ein Probenkompartiment, zum anderen in ein Referenzkompartiment. Das reflektierte Licht wird wiederum in einem Lichtleiter zusammengefasst und zu einem Photomultiplier geleitet.

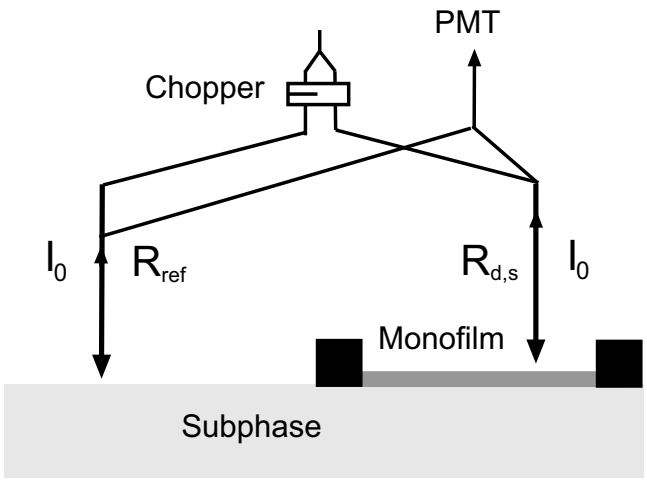


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Messprinzips für die resonante Lichtreflexion. Der einfallende Lichtstrahl wird durch einen Y-Lichtleiter geteilt, und über einen Chopper wird der jeweilige Strahlengang freigegeben. Die Reflexion wird ebenfalls in einem Y-Lichtleiter zusammengefasst und in Abhängigkeit der Chopperfrequenz mit einem Photomultiplier (PMT) gemessen und digital verarbeitet.

Das Messprinzip unterteilt sich in drei Einzelschritte:

(1) $R_c(\lambda)/R_{ref}(\lambda)=A(\lambda);$ (das Reflexionsverhältnis ist gegeben durch die einzelnen Kompartimente. Die Asymmetrie $A(\lambda)$ mit $R_c(\lambda)$ als Reflexion der Wasseroberfläche des Probenkompartimentes und $R_{ref}(\lambda)$ als Reflexion des Referenzkompartiments.

(2) In Gegenwart der Filmmatrix ohne Chromophore wird das Reflexionsverhältnis $R_s(\lambda)/R_{ref}(\lambda)$ bestimmt.

(3) $R_{d,s}(\lambda)/R_{ref}(\lambda)$ beschreibt das Reflexionsverhältnis, wenn die Grenzfläche von Matrix und Chromophoren bedeckt ist. Die resonante Lichtreflexion als Funktion der Wellenlänge lässt sich dann darstellen als:

$$R_{d,s} - R_s = \left[\frac{R_{d,s}(\lambda)}{R_{ref}} - \frac{R_s(\lambda)}{R_{ref}} \right] \frac{R_W(\lambda)}{A(\lambda)} \qquad (2\text{-}7)$$

2.6 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall: GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction)

Röntgenstrukturmessungen liefern Information über periodische räumliche Anordnungen von Atomen und Molekülen. Für die Strukturaufklärung von Monofilmen an der Grenzfläche Gas/Wasser hat sich wegen ihrer Oberflächensensitivität die Röntgenstreuung unter streifenden Einfall (GIXD) als geeignete Methode herausgestellt. Hierbei wird ein kohärenter Röntgenstrahl unter einem sehr kleinem Winkel (<0.2°) an der Grenzfläche gestreut. Die Messungen wurden an einer temperierten Langmuir Filmwaage an der Undulator Beam Line BW1 am HASYLAB am DESY in Hamburg durchgeführt. Synchrotronstrahlung der Wellenlänge 1.481 Å fällt auf die Wasser/Luft Grenzfläche unter einem Einfallswinkel von 0.85 α_c ($\alpha_c \approx 0.14°$ ist der Grenzwinkel für Totalreflexion), eine Abdruckfläche von ca. 5×40 mm^2 erzeugend. Die gestreute Strahlung geht durch einen Soller-Kollimator mit einer Winkelauflösung von 0.09° bei $2\theta_{yx}$. Die Intensität der gestreuten Strahlung wird dann mit Hilfe eines Detektors (OED-100-M, Braun, Garching, Germany) in Abhängigkeit des vertikalen Streuungswinkels α_f gemessen. Die Streuung von Röntgenstrahlung ist in diesem Fall elastisch, und daher haben die Wellenvektoren k_i and k_f der einfallenden und gestreuten Strahlung den gleichen Betrag.

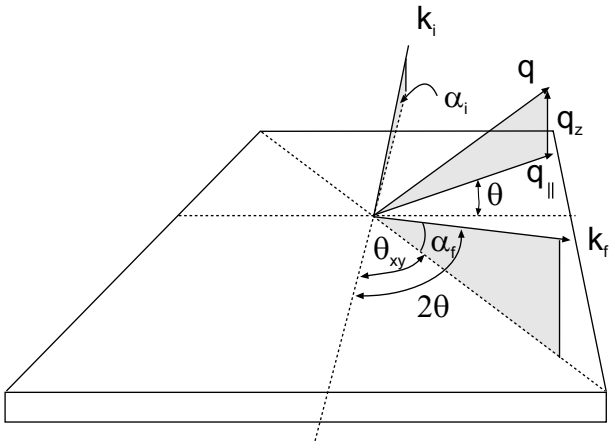


Abb 2.3: Perspektivische Ansicht der Streuung für Oberflächenstreuexperimente. Die einfallende Strahlung fällt unter einem Winkel α_i bezogen auf die Monofilmebene auf die Grenzfläche mit einem Wellenvektor k_i. Die Strahlung wird in die Richtung k_f gestreut. Der Detektor kann unter Winkeländerung von θ_{xy} and α_f positioniert werden. Die gemessene Impulsänderung **q** kann dann in zwei Komponenten zerlegt werden, in eine zur Grenzfläche parallelen Komponente $q_{\|}$ und in eine zur Oberfläche senkrechten Komponente q_z.

Die horizontale Komponente der gestreuten Strahlung **q** = $k_f - k_i$ ist gegeben durch:

$$q_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos^2 \alpha_i + \cos^2 \alpha_f - 2\cos\alpha_i \cos\alpha_f \cos 2\theta_{xy}) \cong \frac{4\pi}{\lambda}(\sin\frac{2\theta}{2}) \qquad (2\text{-}8)$$

mit λ Wellenlänge der Synchrotronstrahlung, α_i Einfallswinkelswinkel, α_f Ausfallswinkel und 2θ als totaler Streuwinkel. Die z-Komponente wird gegeben durch [19]:

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) \cong \frac{2\pi}{\lambda}\sin\alpha_f \qquad (2\text{-}9)$$

2.7 Elektrochemische Messmethoden und deren Anwendung auf redoxaktive Monofilme an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Laterale Transporteigenschaften in Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft lassen sich durch elektrochemische Methoden untersuchen. Hierfür wurden spezielle Elektroden entwickelt, die es ermöglichen, einen Monofilm an der Wasser-Luft Grenzfläche zu kontaktieren. Die für die Elektrochemie in Lösung entwickelten Verfahren lassen sich dann auf die zweidimensionalen Systeme übertragen. Vorraussetzung zur elektrochemischen Charakterisierung eines Systems ist die Anwesenheit elektroaktiver Substanzen. Elektroaktive Substanzen lassen sich ab einem bestimmten Potenzial an der Elektrode oxidieren oder reduzieren. Dabei können gezielt die Transportprozesse der elektroaktiven Moleküle zur Elektrode untersucht werden. Im folgenden wird die Herstellung der speziellen Elektroden, die elektrochemische Messungen an redoxaktiven Monofilmen an der Grenzfläche ermöglichen, und der elektrochemische Messaufbau gezeigt. Desweiteren wird die elektrochemische Flugzeitmethode (Electrochemical-Time-of-Flight: ETOF) vorgestellt.

2.8 Herstellung der Elektroden

Für die zweidimensionalen elektrochemischen Messungen an der Wasser/Luft Grenzfläche benötigt man Elektroden, die direkt als ¨Linienelektroden¨ an der Grenzfläche Wasser/Gas positioniert werden können [20-22]. Dazu wird ein Goldmuster von etwa 80 nm Dicke auf eine zuvor mit Mercapto-Propyl-Silan (MPS) silanisierte Glassoberfläche im Vakuum aufgedampft. Das MPS mit seinen endständigen Thiolgruppen wirkt dabei als „molekularer Kleber“, der durch Chemisorption eine ausreichende Adhäsion des Goldes auf der Glasoberfläche gewährleistet. Danach wird die gesamte Oberfläche hydrophobiert, indem durch Self-Assembly eine Monolage organischer Moleküle aufgebracht wird. Für die Goldoberfläche wird dabei Oktadecyl-Merkaptan (OM) und für die Glasoberfläche mit Oktadecyl-Trichlor-Silan verwendet.

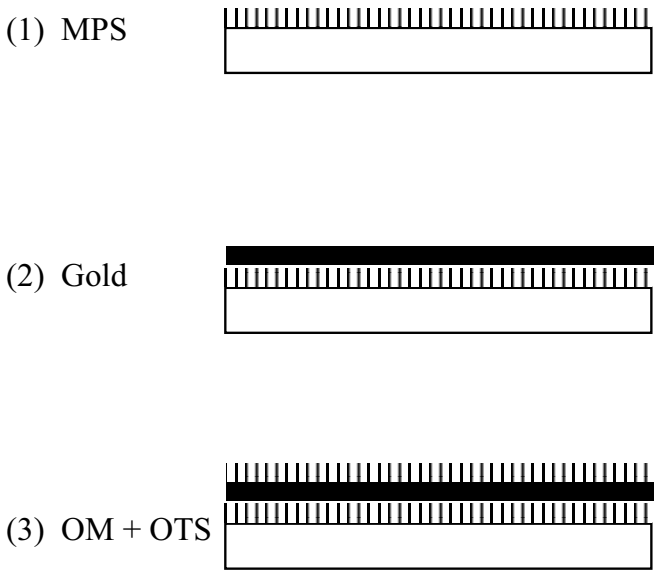


Abb. 2.4: Herstellung der Elektroden. Im ersten Teilschritt (1) wird Mercaptopropylsilan (MPS) auf das Glas aufgebracht. Die dann endständigen Thiolgruppen fungieren als molekularer Kleber, der durch Chemisorption eine ausreichende Adhäsion mit dem aufgedampften Goldfilm (~80 nm) gewährleistet (Schritt (2)). In dem letzten Schritt (3) wird die gesamte Oberfläche mit Oktadecylmerkaptan und Oktatrichlorosilan hydrophobiert.

Das Brechen der Elektrode an der auf der Rückseite des Glassubstrats mit einem Diamantstift geritzten Sollbruchlinie liefert eine frische, hydrophile Goldlinie mit einem scharfen Benetzbarkeitsgradienten. Die Elektrode kann dann an der Grenzfläche Wasser/Gas Grenzfläche positioniert werden (Abb. 2.6).

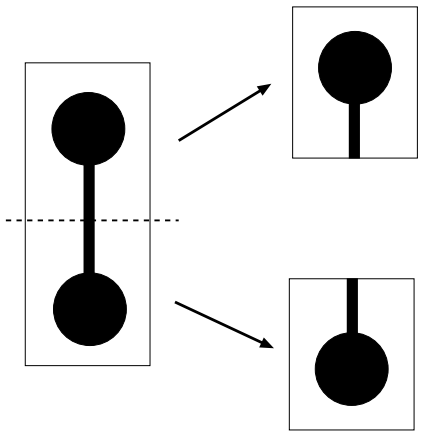


Abb. 2.5: Durch Brechen an der Sollbruchstelle (eine auf der Rückseite des Glassubstrates mit einem Diamantstift geritzte Linie) erhält man zwei Linienelektroden.

2.9 Elektrochemische Messungen an der Grenzfläche Wasser/Luft

Der Messaufbau für Zyklische Voltammetrie besteht aus einer 3-Elektrodenanordnung mit der Linienelektrode als Arbeitselektrode, einer gesättigten Kalomelelektrode als Referenzelektrode und einer Platinelektrode als Gegenelektrode. Das Anlegen einer geeigneten Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode in Gegenwart von redoxaktiven Amphiphilen im Film führt zu Redoxvorgängen an der Elektrode, die wiederum die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten der redoxaktiven Moleküle im Film nach sich zieht. In Abwesenheit von Migration und Konvektion ist der Transport der Redoxmoleküle zur Elektrode allein durch Diffusion gegeben. Der Teilchenfluss *j(x)* zur Elektrode ist proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial\Gamma / \partial x$ und zum Diffusionskoeffizienten *D*.

(2-10)

$$j(x) = -D \frac{\partial \Gamma(x)}{\partial x}$$

Die elektrochemische Umsetzung (Redoxreaktion) der an der Elektrode ankommenden Teilchen hat einen Stromfluss i zur Folge, der proportional zur Anzahl der pro Zeiteinheit ankommenden redoxaktiven Moleküle ist und den an der Reaktion beteiligten Elektronen *n* ist:

$$i(x) = j(x)\, F\, n\, l \qquad (2\text{-}11)$$

mit F als Faradaykonstante und l Länge der Elektrode. Aus dem Stromfluss i kann mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration Γ die Diffusionskonstante D der diffundierenden Moleküle bestimmt werden [23].

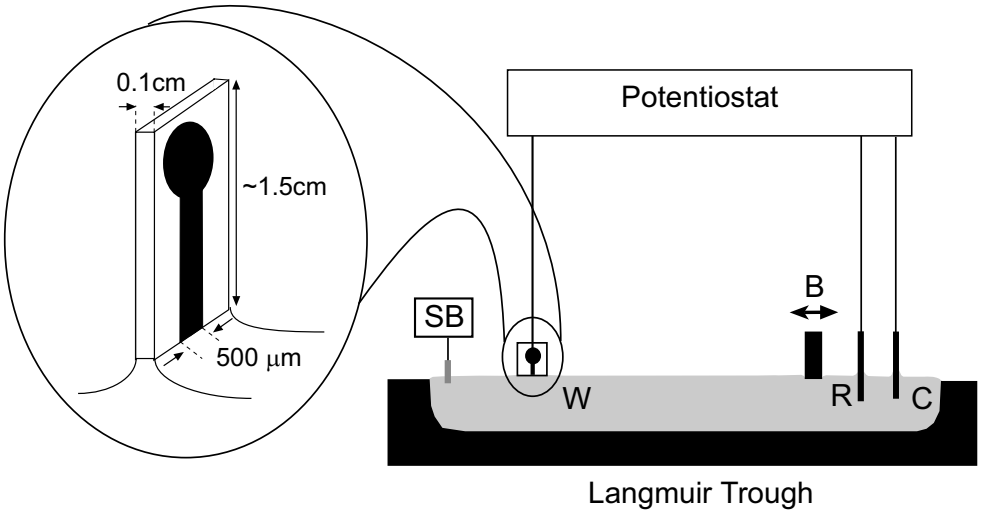


Abb. 2.6: Experimenteller Aufbau für elektrochemische Messungen an der Grenzfläche Wasser/Gas. Der Messaufbau wird in der 3-Elektrodenanordnung mit W Arbeitselektrode, R Referenzelektrode und C als Gegenelektrode betrieben. SB bezeichnet die Wilhemywaage und B die Barriere. Vergrösserung: Die Arbeitselektrode berührt gerade so die Subphase, sie arbeitet als Linienelektrode.

Mit der Dreiecksspannungsmethode oder mit der potentiostatischen Impulsmethode [23] kann dann mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration der redoxaktiven Amphiphile im Film deren Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

2.10 Elektrochemische Messungen mit zwei Arbeitselektroden: Elektrochemische Flugzeitmessungen (Electrochemical Time of Flight: ETOF)

2.10.1 ETOF-Messungen in der Volumenphase

Bei elektrochemischen Flugzeitmessungen werden zwei parallel angeordnete Bandmikroelektroden verwendet. Eine Elektrode dient als Generatorelektrode, die andere als Kollektorelektrode. An der Generatorelektrode werden dabei elektroaktive Moleküle reduziert (oxidiert); die reduzierten (oxidierten) Moleküle diffundieren dann zur Kollektorelektrode diffundieren, und werden dort wiederum oxidiert (reduziert) [24].

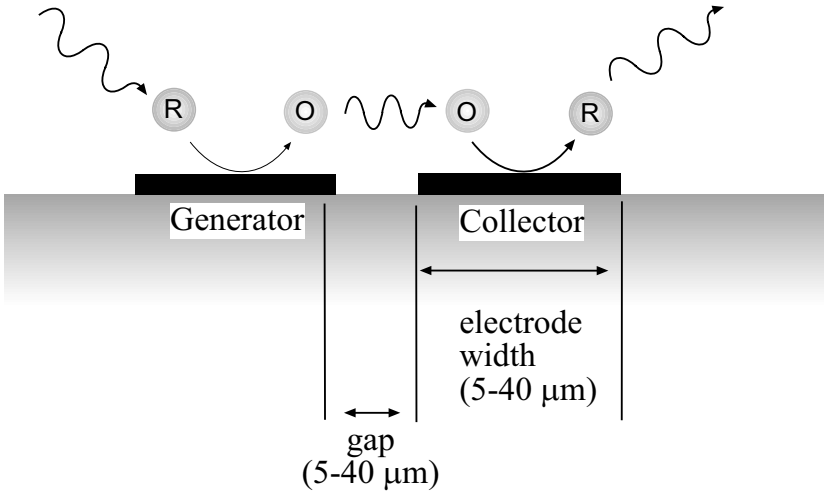


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Messprinzips der ETOF (Electrochemical Time of Flight) Methode. An der Generatorelektrode wird die elektroaktive Spezies oxidiert, diffundiert dann zur Kollektorelektrode, wo sie wiederum reduziert wird. Aus dem zeitlichen Verlauf der Kollektorantwort auf den Generatorpuls kann der Diffusionskoeffizient der oxidierten Form ermittelt werden.

Aus dem Zeitverlauf der Kollektorantwort kann auf den Diffusionskoeffizienten der oxidierten Form geschlossen werden. Die Anordnung kann nun auf zwei Arten betrieben

werden: es kann ein Potenzialpuls oder eine Potenzialstufe auf die Generatorelektrode appliziert werden. Aus dem Verlauf der Kollektorantwort kann in beiden Fällen der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Dabei wird bei einem Potenzialpuls an der Generatorelektrode wie folgt verfahren (Abb. 2.8): Die Transitzeit τ, gemessen von der Mitte des Generatorpulses, ist direkt proportional zum Quadrat des Abstandes d der Bandelektroden (wobei der Abstand von dem Rand der Generatorelektrode zur Mitte der Kollektorelektrode definiert wird) und antiproportional zum Diffusionskoeffizienten D.

$$\tau = \Theta \frac{d^2}{D} \qquad (2\text{-}12)$$

Zuerst wird die Anordnung mit einer Spezies, deren Diffusionskoeffizient D bekannt ist, kalibriert, um den geometrischen Faktor Θ zu bestimmen. Bei den Messungen ist zu beachten, dass die Länge des Potenzialpulses nicht $\tau/4$ überschreitet [25].

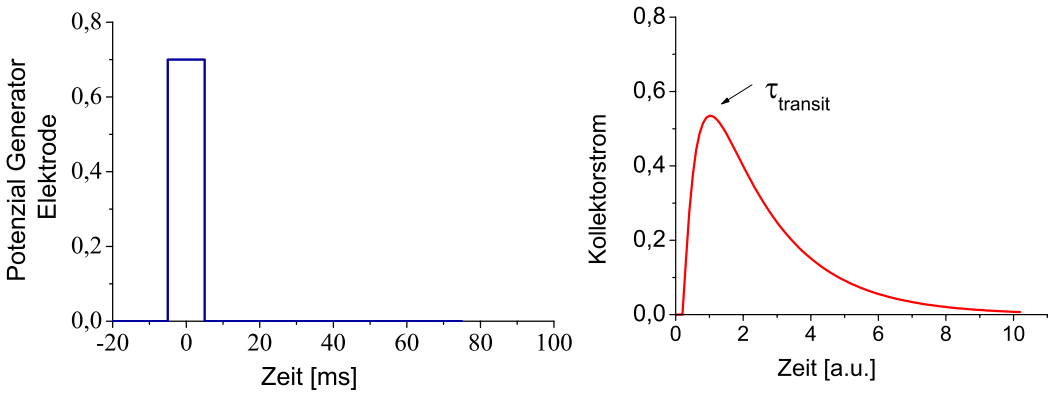


Abb. 2.8: Zeitverlauf des Generatorpotenzials und der zugehörigen Kollektorstromantwort bei der Pulsmethode. Aus der Lage des Maximums $\tau_{transit}$ der Kollektorantwort kann der Diffusionskoeffizient D der diffundierenden Spezies bestimmt werden.

Bei Verwendung einer Potenzialstufe ist die Bestimmung der Transitzeit weitaus komplizierter. Grund hierfür ist, dass es insbesondere bei kleinem Diffusionskoeffizienten aufgrund von Messrauschen wegen Konvektion sehr schwierig ist, den Gleichgewichtsstrom

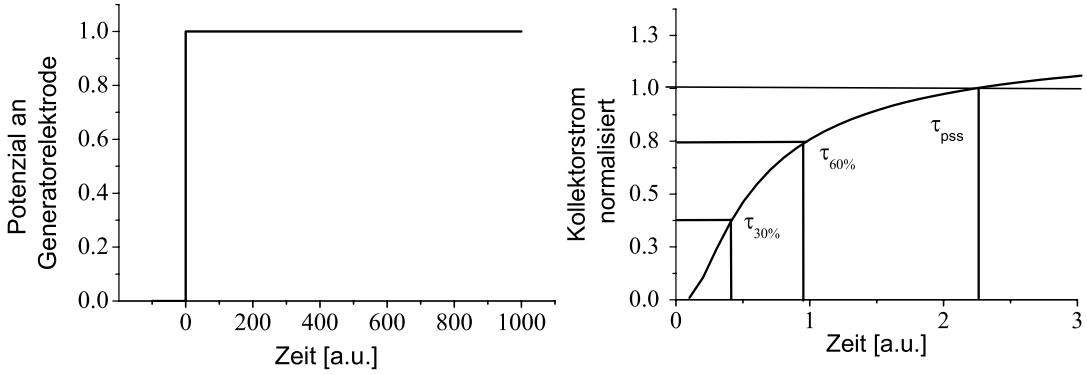


Abb. 2.9: Zeitverlauf des Generatorpotenzials und der zugehörigen Kollektorstromantwort bei der Pulsmethode. Das an der Kollektorelektrode aufgenomme Antwortsignal wird bei der Pseudogleichgewichtszeit τ_{pss} auf eins normiert. Aus den Zeiten für den relativen Anstieg auf 30% ($\tau_{30\%}$) bzw. 60% ($\tau_{60\%}$) der normierten Kollektorantwort (rechtes Bild) kann der Diffusionskoeffizient D der diffundierenden Spezies bestimmt werden.

der Kollektorantwort zu bestimmen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, bedient man sich des Konzeptes der Pseudogleichgewichtszeit (τ_{pss}). Hierbei wählt man willkürlich eine Zeit τ_{pss} an der Kollektoranwortkurve mit bekanntem Diffusionkoeffizienten D und setzt den dort gemessenen Kollektorstrom zu 100 % fest. Wiederum eicht man die Elektrodenanordnung mit einer Spezies, deren Diffusionskoeffizient bekannt ist.

$$\frac{\tau_{pss(1)}}{\tau_{pss(2)}} = \frac{D_2}{D_1} \qquad (2\text{-}13)$$

Die Pseudogleichgewichtszeiten τ_{pss} sind abhängig von dem Diffusionskoeffizient, je größer der Diffusionskoeffizient, desto kürzer die entsprechende äquivalente Pseudogleichgewichtszeit τ_{pss}. Mathematisch entspricht dies einer Ähnlichkeitstransformation, die Form der

Kollektorantwort ist für jede Spezies dieselbe, unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bewirken lediglich eine Streckung bzw. Stauchung der Zeitachse.

Die Pseudogleichgewichtszeit $\tau_{pss(unbekannt)}$ einer unbekannten Spezies wird iterativ aus Gleichung (2-14) bestimmt. Zuerst schätzt man den unbekannten Diffusionskoeffizienten $D_{unbekannt}$ und berechnet die zugehörige Pseudogleichgewichtszeit $\tau_{pss(unbekannt)}$:

$$\tau_{pss(unbekannt)} = \tau_{pss(bekannt)} \frac{D_{bekannt}}{D_{unbekannt}} \qquad (2\text{-}14)$$

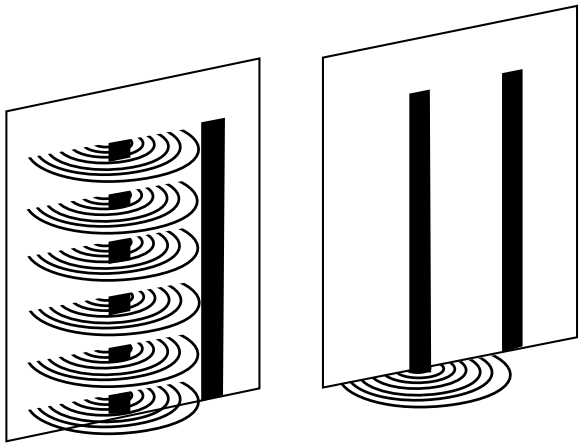
Aus den Kalibrationskurven ermittelt man dann unter Verwendung von $\tau_{pss(unbekannt)}$ den Diffusionskoeffizienten der unbekannten Spezies $D_{unbekannt}$ und setzt wiederum in Gleichung ein, solange bis $\tau_{pss(unbekannt)}(n)=\tau_{pss(unbekannt)}(n-1)$ und $D_{unbekannt}(n)=D_{unbekannt}(n-1)$. Auf den ersten Blick erscheint die Anwendung der Pulsmethode weitaus einfacher. Ein wesentlicher Nachteil der Pulsmethode ist deren mangelnde Empfindlichkeit. Wrighton [25] berichtet von einer etwa 10 mal geringeren Empfindlichkeit der Pulsmethode gegenüber der Potenzialstufenmethode. Gerade bei Anwendung auf Systeme, bei denen nur eine sehr kleine Konzentration der elektroaktiven Spezies vorliegt, ist die Potenzialstufenmethode vorzuziehen. Dies ist besonders bei redoxaktiven Monofilmen an der Grenzfläche Gas/Wasser der Fall.

2.10.2 Anwendung der ETOF Methode auf Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Luft

Bei der Verwendung der ETOF Methode auf redoxaktive Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Luft macht man bei der Kalibration der ETOF-Elektrodenanordnungen von der Tatsache Gebrauch, dass der hemizylindrische dem hemizirkularen Diffusionsfluss äquivalent ist, wenn die Konzentration in der 3D Phase durch die Oberflächenkonzentration ersetzt wird. Dies ermöglicht eine wesentlich genauere Kalibration der Anordnung in der Volumenphase mit einer bekannten Redoxspezies.

Wie oben erwähnt ist die Potenzialstufenmethode weitaus empfindlicher als die Pulsmethode, deshalb wollen wir uns in diesem Abschnitt nur auf die Diskussion dieser

Methodik beschränken. Um die Anordnung zu optimieren, muss der Fluss *j* der zum Kollektor diffundierenden Moleküle maximiert werden.



(a) (b)

Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Diffusionsschicht bei (a) hemizylindrischer Diffusion und (b) bei hemizirkularer Diffusion.

Die zwei Variablen der Messeinheit sind die Länge *w* der Kollektor- und Generatorelektrode, und deren Abstand *d* zueinander. Abb. 2.11 zeigt das Design einer ETOF Messeinheit.

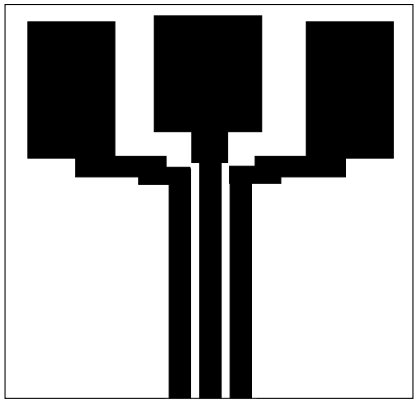


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Elektrodendesigns. Die Elektrode besteht aus 3 Bändern von 40 µm Breite, die von einem Spalt von 10 µm Breite getrennt werden. Die mittlere Elektrode wird als Generatorelektrode betrieben, während eine der äusseren Elektroden als Kollektorelektrode verwendet wird.

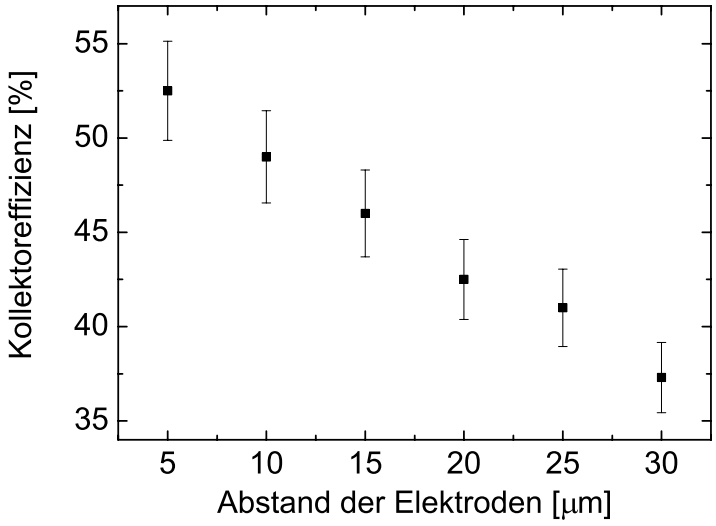


Abb. 2.12: Abhängigkeit der Kollektoreffizienz im Gleichgewichtszustand (Kollektoreffizienz =Kollektorstrom /Generatorstrom) in Abhängigkeit von dem Abstand des Generatorbandes vom Kollektorband. Die Experimente wurden in 2.5 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ / 0.1M KCl wässriger Lösung durchgeführt. Auf die Generatorelektrode wurde ein Potenzial von -0.4V vs SCE angelegt, während die Kollektorelektrode auf 0 V vs SCE gehalten wurde.

Abb. 2.12 zeigt die Abhängigkeit der Kollektoreffizienz im Gleichgewichtszustand (Kollektoreffizienz =Kollektorstrom/Generatorstrom) in Abhängigkeit von dem Abstand *d* des Generatorband zum Kollektorband. Weiterhin zeigt sich dass mit abnehmendem Abstand von Generatorband zu Kollektorband das elektronische Übersprechen (Crosstalk) zunimmt. Dabei verhält sich die Leiteranordnung als Kondensator, dessen Kapazität wie folgt von der Geometrie abhängt:

$$C \sim l \frac{1}{\ln dw} \qquad (2\text{-}15)$$

wobei *w* die Breite der Leiter, *d* den Abstand der beiden Leiter und *l* die Länge der Leiter bezeichnet. Hier ist insbesondere eine kleine RC Konstante anzustreben, so dass der Ladestrom des Kondensators nicht mit dem zu messenden Signal interferiert. Für den zu messenden Bereich der Diffusionskoeffizienten ($2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s) sollte der Abstand beider Bänder größer als 5 μm gewählt werden. Als optimales Design für Messungen an der Wasser/Luft Grenzfläche hat sich eine Breite der Bänder von 40 μm mit einem Abstand von 10 μm voneinander ergeben.

3 Elektrochemische Flugzeitmessungen (ETOF) an Langmuir Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft

Im folgenden soll die Anwendung der ETOF Methode auf Monofilme an der Grenzfläche Gas/Wasser untersucht werden. Ein wesentlicher Vorteil der ETOF Methode gegenüber Methoden wie Zyklische Voltammetrie und Chronoamperometrie besteht darin, dass zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten die Kenntnis der Oberflächenkonzentration nicht erforderlich ist. Dies ist insbesondere für solche Systeme interessant, bei denen die Oberflächenkonzentration nicht bekannt ist oder lokal variiert. In einem ersten Schritt soll zunächst ein ideales Monofilm-System an der Grenzfläche Gas/Wasser untersucht werden. Ideal heisst in diesem Fall, dass die lokale Konzentration der mittleren Konzentration entspricht. Mit C_{14}-TEMPO (4-tetradecaneamido-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) ist in einem großem Bereich von Oberflächenkonzentrationen diese Vorraussetzung als homogenes/fluides System erfüllt [26]. Danach wird die ETOF Methode auf ein inhomogenes System, $Os(dpp)_3$ (dpp=4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) auf wässriger Subphase, angewendet und mit den Ergebnissen aus der zyklischen Voltammetrie verglichen.

3.1 Anwendung der ETOF Methode auf einen C_{14}-TEMPO Monofilm

Die chemische Struktur von C_{14}-TEMPO (4-tetradecaneamido-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) [27] wird in Abb. 2.1 gezeigt. TEMPO wird normalerweise als Spin-Sonde für ESR-Messungen eingesetzt. Hier wird es wegen seiner Elektroaktivität verwendet. Die elektrochemischen Eigenschaften in protischen sowie aprotischen Lösungsmitteln dieser zyklischen Nitroxyverbindung und seines Oxoammoniumions sind hinreichend bekannt [28, 29].

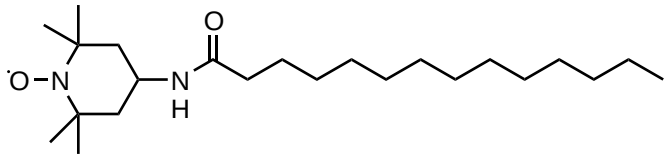


Abb. 3.1: Chemische Strukturformel von C_{14}-TEMPO.

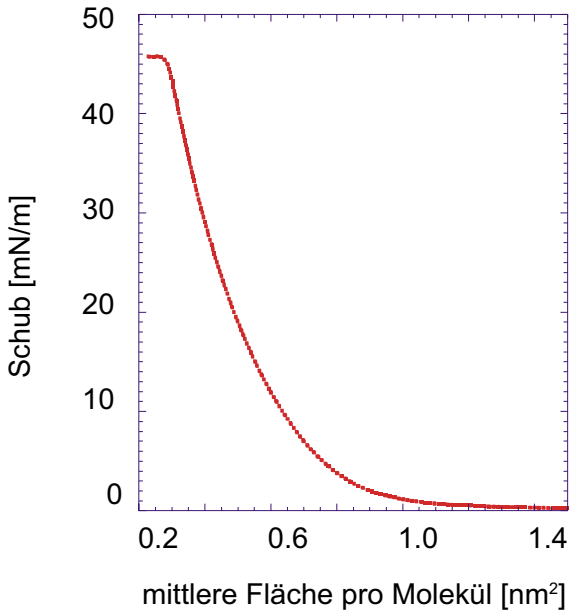


Abb. 3.2: Schub-Flächen Isotherme von C_{14}-TEMPO auf 50 mM HNO_3 wässriger Subphase bei einer Temperatur von 22° C.

Abb. 3.2 zeigt die Schub/Flächenisotherme von C_{14}-TEMPO auf 50 mM HNO_3. Sie kann durch einen kontinuierlichen Anstieg des Schubes bei zunehmender Kompression charakterisiert werden. Zudem ist zu bemerken, dass selbst bei geringer Kompression des Films bei einer mittleren Fläche pro Molekül von 1.5 nm^2 ein messbarer Schub von 0.5 mN/m zu verzeichnen ist. Die Brewsterwinkelaufnahmen zeigen über den ganzen Flächenbereich einen strukturlosen Monofilm von C_{14}-TEMPO auf 50 mM HNO_3 in der flüssigen Phase. Beides, Schub/Flächenisotherme und BAM Aufnahmen, weisen auf das Fehlen eines Phasenübergangs hin.

Die elektrochemische Charakterisierung des C_{14}-TEMPO Monofilms erfolgt mit zyklischer Voltammetrie mittels Linienelektroden von 500 µm Länge, die dann wie in Abb. 2.6 zu sehen ist, an der Grenzfläche Luft/Wasser positioniert worden sind. Abb. 3.3 zeigt die erhaltenen zyklischen Voltammogramme. Die an der Elektrode ablaufende Reaktion ist dabei die Oxidation des C_{14}-TEMPO: $> N^{\bullet} - O \Leftrightarrow N^{+} = O + e^{-}$.

Mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration Γ lässt sich dann der laterale Diffusionskoeffizient mit der Randles-Sevcik-Gleichung in zwei Dimensionen bestimmen [20]:

$$i_p = 2.69\,10^5\; n^{3/2}\; D^{1/2}\; \Gamma\; \upsilon^{1/2} \qquad (3\text{-}1)$$

i_p ist die Peakstromhöhe, D der Diffusionkoeffizient, n die Elektrodenreaktionswertigkeit, Γ die mittlere Oberflächenkonzentration und υ die Potenzialstufenanstiegsgeschwindigkeit.

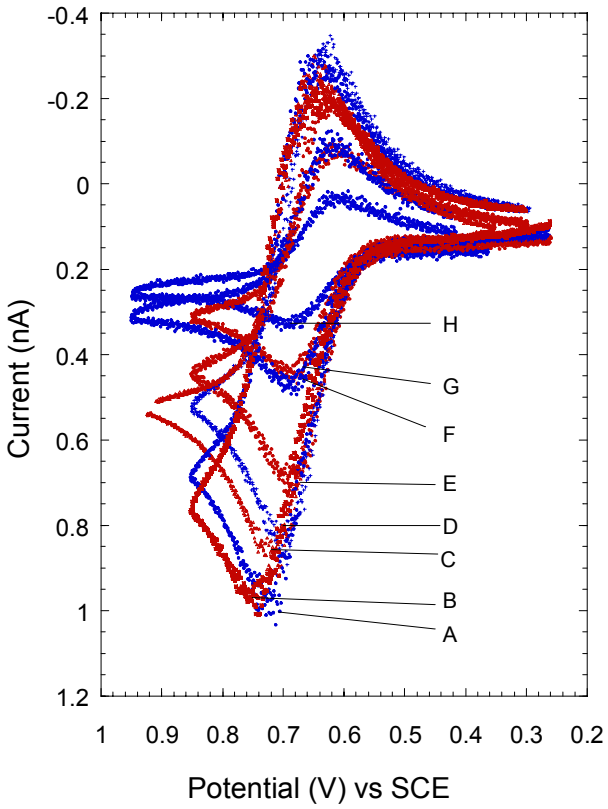


Abb. 3.3: Zyklische Voltammogramme von C_{14}-TEMPO auf 50 mM HNO_3 gemessen mit einer 500 µm langen Linienelektrode bei einer Potenzialanstiegsgeschwindigkeit von $\upsilon = 200$ mV/s bei zunehmender mittleren Fläche pro Molekül. Die den Voltammogrammen zugehörigen mittleren Flächen sind : A, 0.5; B, 0.7; C, 1.0; D, 1.2; E, 1.6; F, 3.2; G, 4.5; H, 6.0 nm^2 je Molekül.

Nachdem das System elektrochemisch mittels zyklischer Voltammetrie charakterisiert worden ist, kann nun die ETOF-Methode getestet werden. Hierzu muss die Elektrodenpaaranordnung in geeigneter Weise geeicht werden. Wie bereits in den experimentellen

Methoden erwähnt, erfordern die Messungen der Diffusionskoeffizienten von redoxaktiven Monofilmen an der Gas/Luft Grenzfläche wegen der geringen Konzentration eine hohe Empfindlichkeit. In diesem Fall ist die Potenzialstufenmethode der Pulsmethode vorzuziehen, da sich diese durch eine Größenordnung höhere Empfindlichkeit auszeichnet [30]. Ein Nachteil der Potenzialstufenmethode ist wie oben schon erwähnt die komplizierte Kalibration. Zur Kalibration werden Kollektorantwortströme mit der Zweielektrodenanordnung

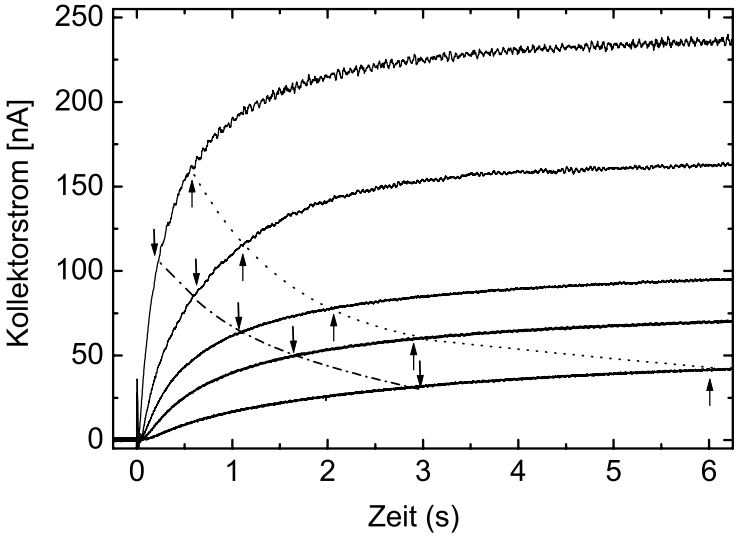


Abb. 3.4: Fünf Kollektorantwortströme aufgenommen bei einem Potenzial von 0 V vs SCE in 5 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$, 0.1 M KCl Lösung mit jeweils einem Gewichtsanteil (von oben nach unten): 0, 20, 34, 40 und 48% Sucrose. Die Kollektor/Generator Elektrodenanordnung ist etwa 5 mm in die Lösung eingetaucht. Die Transienten wurden nach Applikation einer Potenzialstufe von 0 V auf –0.4 V vs. SCE auf die Generatorelektrode bei t=0s aufgenommen. Die Werte für die Pseudogleichgewichtszeiten (τ_{pss}) wurden für den 48% Sucrose Transienten (unterste Kurve) bei 3s (nach unten gerichteter Pfeil) und 6s (nach oben gerichteter Pfeil) gewählt. Für die übrigen Sucrose Konzentrationen wurden die äquivalenten Pseudogleichgewichtszeiten nach Gleichung (2-14), S.16, berechnet und sind durch Pfeile an den Transienten eingezeichnet.

zunächst in der Volumenphase in einer Lösung mit bekannten unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten aufgenommen. Hierzu verwendet man als redoxaktive Spezies Rutheniumhexaamino(III)chlorid ($[Ru(NH_3)_6]Cl_3$) in wässriger Lösung. Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten werden durch Veränderung der Viskosität der Lösung erreicht

(Zugabe von einem bestimmten Teil von Sucrose) [31]. Abb. 3.4 zeigt fünf verschiedene Antwortströme gemessen an der Kollektorelektrode auf eine Potenzialstufe an der Generatorelektrode bei steigender Sucrosekonzentration. Gerade bei einem hohen Anteil von Sucrose, also bei hoher Viskosität, ist die fehlende Plateaubildung der Kollektorantwortströme festzustellen. Dies macht die Verwendung des Konzepts der Pseudoplateauströme erforderlich. Die dazugehörigen Pseudogleichgewichtszeiten werden nach Gleichung (2-14), S. 16, berechnet. Die Kalibration erfolgt mit den bei 30% bzw. 60% Anstieg vom Pseudoplateustrom erhaltenen Transitzeiten $\tau_{30\%}$ und $\tau_{60\%}$ (siehe Abb. 2.9 rechts). Diese sind antiproportional zum Diffusionskoeffizienten, wie man in Abb. 3.5 sehen kann.

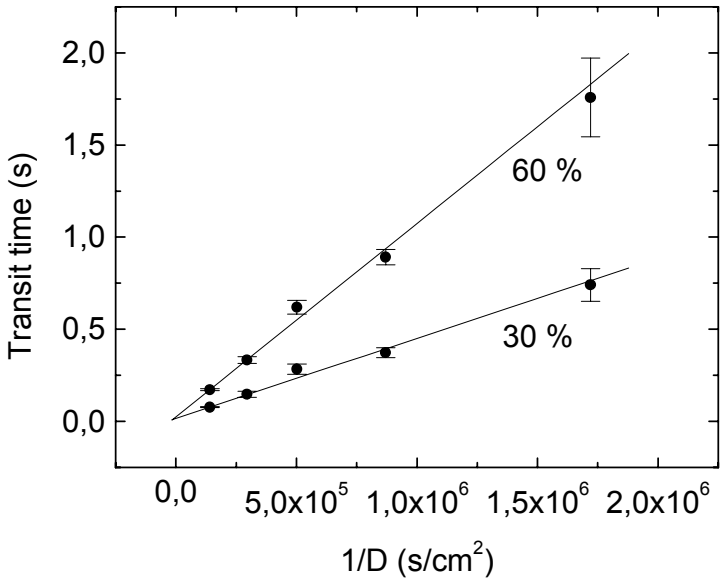


Abb. 3.5: Zwei Eichkurven (τ gegen 1/D) für Transienten mit der Pseudogleichgewichtszeit von 3s bei 48 % Gewichtsanteil Sucrose für 30 bzw. 60 % Anstieg. Zur Bestimmung der Kalibrationskurven werden fünf Kollektorantwortströme aufgenommen bei einem Potenzial von 0 V vs. SCE in 5 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$, 0.1 M KCl Lösung mit jeweils einem Gewichtsanteil (von oben nach unten): 0, 20, 34, 40 und 48% Sucrose. Die Kollektor /Generator Elektrodenanordnung ist etwa 5 mm in die Lösung eingetaucht. Die Transienten werden nach Applikation einer Potenzialstufe von 0 V auf –0.4 V vs. SCE auf die Generatorelektrode bei t=0s aufgenommen.

Die Kalibration erlaubt nun eine Bestimmung des lateralen Diffusionskoeffizienten in einem Monofilm an der Luft/Wasser Grenzfläche mittels der ETOF Methode. Abb. 3.6 zeigt die Kollektorantwort eines C_{14}-TEMPO Monofilms auf 50 mM $HClO_4$ bei einer mittleren

Fläche von 0.6 nm²/Molekül auf eine Potenzialstufe an der Generatorelektrode. Bei den ETOF-Messungen wird der Diffusionskoeffizient der oxidierten Form des TEMPO gemessen, während mit der zyklischen Voltammetrie der Diffusionskoeffizient der neutralen Form bestimmt wird. Der laterale Diffusionskoeffizient ist im wesentlichen abhängig von der Eindringtiefe der Kopfgruppe in wässrige Subphase und diese ist wiederum abhängig von der Polarität bzw. Grad der Ionisation der Kopfgruppe [32]. Aufgrund der Unlöslichkeit der oxidierten Form des C_{14}-TEMPO$^+$ kann von einer Ionenpaarbildung von mit den Nitrationen aus der Subphase (die Subphase enthält 50 mM HNO_3) ausgegangen werden. Daher sind gleiche *D* Werte für C_{14}TEMPO und für die oxidierte Form zu erwarten.

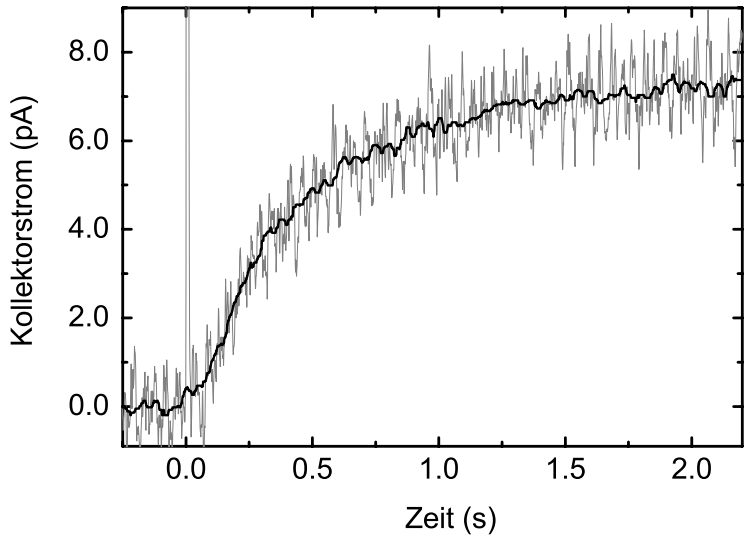


Abb. 3.6: Zeitverlauf des Kollektorantwortstroms bei einem Potenzial von 0 V vs. SCE einer C_{14}-TEMPO Monofilms auf 50 mM $HClO_4$ bei einer mittleren Fläche von 0.6 nm² je Molekül. Die Transienten wurden nach Applikation einer Potenzialstufe von 0 V auf 0.6 V vs. SCE auf die Generatorelektrode bei t=0s aufgenommen. Der Stromspitze bei 0s wird durch kapazitive Kopplung von der Spannungsänderung an der Generatorelektrode hervorgerufen.

Somit können die Werte die aus beiden Methoden ermittelt wurden direkt miteinander verglichen werden. Wegen des fast idealen Flüssigphasencharakters der C_{14}-TEMPO Monofilme speziell in der Region von 0.8 nm^2 bis 0.4nm^2 mittlerer Fläche pro Molekül sollte die mittlere und mikroskopische lokale Konzentration von C_{14}-TEMPO gleich sein. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe von 2D ETOF und 2D Zyklische

Voltammetrie sollten daher die gleichen Resultate liefern. Dieses Verhalten kann in der Tat in Abb. 3.7 gesehen werden.

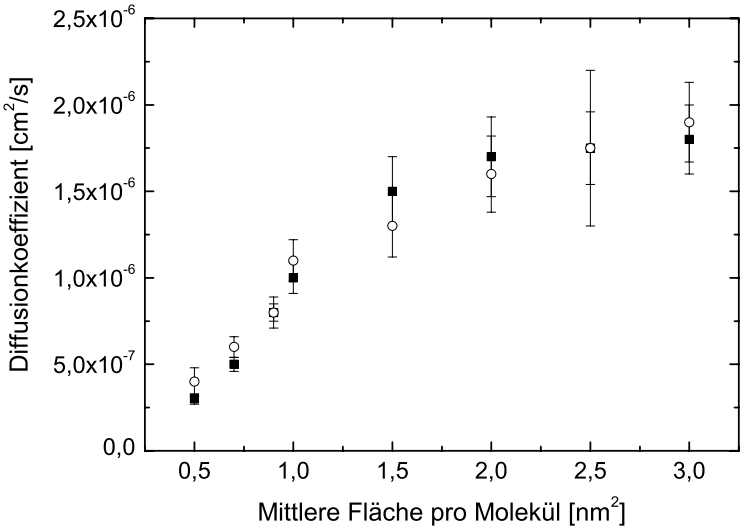


Abb. 3.7: Vergleich der lateralen Diffusionskoeffizienten von C_{14}TEMPO an der Wasser/Luft Grenzfläche mit 2D Voltammetrie Messungen (gefüllte Quadrate) und 2D-ETOF Messungen (offene Kreise). Die Fehlerbalken wurden aus 5 individuellen Messungen berechnet.

Der Diffusionskoeffizient von C_{14}TEMPO in Abhängigkeit von der mittleren Fläche steigt von 0.5 nm^2 bis 1 nm^2 linear an und erreicht dann ein Plateau von etwa $1.9 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s bei 3 nm^2. Wie kann der laterale Diffusionskoeffizient der beweglichen Lipide im Monofilm an der Grenzfläche Luft/Wasser erklärt werden ?

Für eine allgemeine Diskussion von Diffusion von Lipiden in Membranen ist auf den Übersichtsartikel von Vaz und Clegg [30] verwiesen. Für hohe Moleküldichten im linearen Regime der mittleren Flächen von 0.5 - 1.0 nm^2 Molekül der Amphiphile im Monofilm wird das "Free Area Model" (Theorie der Platzwechselvorgänge) von Cohen und Turnbull verwendet. Dieser Ansatz modelliert die Moleküle in dem Monofilm als starre Zylinder mit dem Querschnitt A_0 und der Masse m. Jeder Zylinder ist im Mittel von einer freien Fläche A_f umgeben. Die Summe von A_f und A_0 ist gerade die mittlere Fläche pro Molekül A. Im Modell wird angenommen, dass sich die Moleküle zu den durch Dichtefluktuation entstanden freien Plätze in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft mit ihrer Geschwindigkeit u in der Gasphase bewegen.

Es liefert in seiner einfachsten Form eine lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der freien Fläche A_f:

$$D = g\,u\,A_f / \gamma \qquad (3\text{-}2)$$

mit g geometrischer Faktor, u Geschwindigkeit der Moleküle in der Gasphase und γ numerische Korrekturfaktor zwischen 0.5 und 1 für Berücksichtigung der Überlappung der freien Flächen.

In der Region von geringen Dichten im Monofilm (Plateauregime) wird ein von Kang [32] modifiziertes hydrodynamisches Modell von Saffman und Delbrück [33] zur theoretischen Beschreibung von D angewandt. Der Monofilm wird als zweidimensionale Flüssigkeit betrachtet. Das Amphiphil wird als Zylinder mit Radius a modelliert, die Länge der Alkylkette wird mit h_1, die der Kopfgruppe mit h_2 bezeichnet (Abb. 3.8). Das sich lateral im Monofilm bewegende Amphiphil erfährt hydrodynamische Reibungskräfte von der Wechselwirkung mit der Subphase und dem Monofilm. Den Diffusionskoeffizienten D erhält man durch Lösen der Navier-Stokes Gleichungen mit Randbedingungen, die die Grenzfläche Monofilm-Wasser mitberücksichtigen. Bei dieser Betrachtung spielt die molekulare Struktur des Monofilms keine Rolle, es gehen nur die Viskosität η und die Längen *h1, h2* und a des Zylindermodells des Amphiphils in die Berechnungen ein. D ist mit dem Reibungskoeffizienten f der diffundierenden Teilchen über die Einsteinbeziehung verknüpft:

$$D = k_B T / f \qquad (3\text{-}3)$$

mit T als Temperatur und k_B als Boltzmannkonstante.

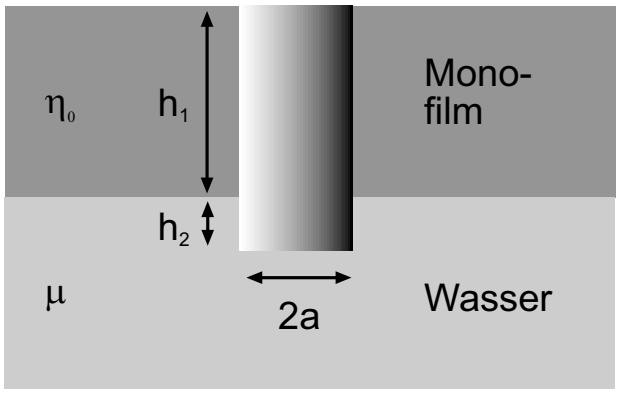


Abb. 3.8: Das hydrodynamische Modell von Saffman und Delbrück in der modifizierten Form von Kang. Die Redoxzentren werden als Zylinder mit Radius a modelliert, deren Bewegung auf die Ebene des Monofilms beschränkt ist. Dabei ist η_0 die Viskosität des Monofilms, μ die Viskosität der Subphase, h_1 die Dicke des Monofilmes und h_2 die Eindringtiefe der Kopfgruppen.

In der modifizierten Form von Kang [32] liefert das Model von Saffman und Delbrück folgenden Ausdruck für den Reibungskoeffizienten f:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{4\pi(\eta_0 h_1 + \mu h_2)}\left[\ln\frac{2}{\varepsilon} - \gamma + \frac{4\varepsilon}{\pi} - (\frac{\varepsilon^2}{2})\ln\frac{2}{\varepsilon}\right] \qquad (3\text{-}4)$$

mit γ=0.5772 als Eulersche Konstante und $\varepsilon = \mu a/(\eta_0 h_1 + \eta_0 h_2)$.

Betrachtet man die Plateauregion im Bereich sehr geringer Dichte, so kann die Wechselwirkung der Alkylketten der Amphiphile untereinander vernachlässigt werden, d.h. in Gleichung dann $\eta_0 h_1 = 0$. Die Eindringtiefe der Kopfgruppe [34-36] kann durch die Grösse der polaren Kopfgruppe abgeschätzt werden. Es wird angenommen - um eine vollständige Hydratisierung der polaren Gruppen zu gewährleisten, dass das die Kopfgruppe flach orientiert ist. Damit erhält man einen Radius a von 5-6 Å und eine Eindringtiefe h_2 von 4-6 Å.

3.2 Anwendung der ETOF Methode auf $Os(dpp)_3$ Monofilme an der Wasser /Luft Grenzfläche

Im vorhergehenden Kapitel ist gezeigt worden, dass für einen idealen Monofilm die ETOF Methode die gleichen Diffusionskoeffizienten wie die zyklische Voltammetrie liefert.
Im folgenden wird nun ein Film untersucht, dessen lokale Oberflächenkonzentration stark von der mittleren abweicht. $Os(dpp)_3$ (dpp=4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) bildet nach dem Spreiten zweidimensionale Aggregate auf wässriger Subphase. Die Morphologie der Monofilme von $Os(dpp)_3$ hängt sehr von den Spreitbedingungen ab [21]. Die Brewsterwinkelaufnahmen (Abb. 3.10) von $Os(dpp)_3$ auf 50 mM $HClO_4$ zeigen kondensierte zweidimensionale Aggregate von etwa 200 µm Durchmesser. Die Kompression des Monofilms bewirkt lediglich ein Zusammenschieben dieser Aggregate. Ab einer bestimmten Fläche erscheint der Film homogen [21, 22, 37].

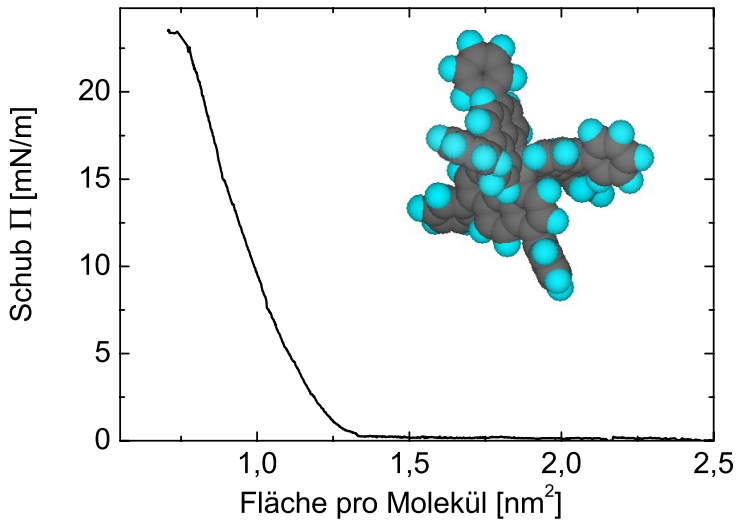


Abb. 3.9: Schub/Flächenisotherme von $Os(dpp)_3$ auf 50 mM $HClO_4$ bei 23 °C. Eingefügt ist das CPK Modell von $Os(dpp)_3$.

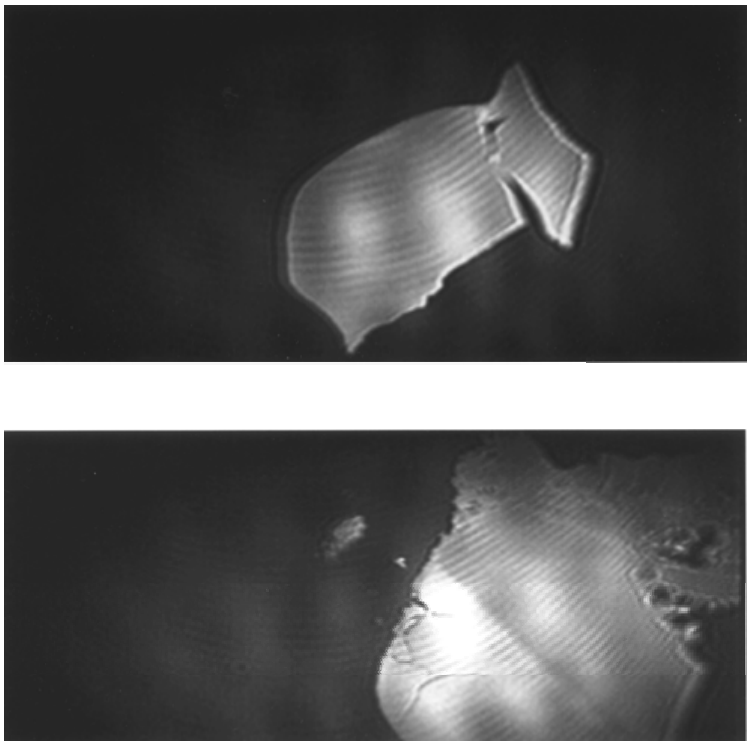


Abb. 3.10: Brewsterwinkelmikroskopische Aufnahmen von $Os(dpp)_3$ auf 50 mM $HClO_4$ bei 23 °C direkt nach dem Spreiten bei einer mittleren Fläche pro Molekül 3.6 nm^2. Die Höhe der Aufnahmen entspricht 730 µm.

Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Angle X-Ray Diffraction, GIXD) [19] liefert Information über langreichweitige Ordnung von Monofilmen an der Wasser/Luft Grenzfläche. Bei Anwendung dieser Technik auf $Os(dpp)_3$ Monofilme auf einer Subphase von 50 mM $HClO_4$ angewendet erhält man bei unterschiedlichen mittleren Flächen pro Komplex (2.05, 1.3 und 0.9 nm^2) die gleichen Röntgenbeugungsmuster jedoch mit steigender Intensität. Das Vorhandensein eines einzigen Maximums der Q_{xy} Komponente und der maximalen Intensität der Q_Z Komponente bei 0 $Å^{-1}$ weist auf die Existenz eines zweidimensionalen Gitters an der Wasser/Luft Grenzfläche hin. Die Halbwertsbreiten der Streupeaks sind relativ groß (fwhm = 0.19-0.24 $Å^{-1}$), was auf eine geringe örtliche Kohärenzlänge hinweist. Aus der Lage des Streuungsmaximums unter Annahme eines hexagonal dicht gepackten Gitters wird der Abstand zweier Gitterebenen zu $d_{hk} = 2\pi / Q_{xy}^{\max} = 10.89$ Å bestimmt, was einer Gitterkonstante von 12.57 Å entspricht. Dies ist ein um 23 % grösserer Wert, als der aus den BAM Messungen gefundene.

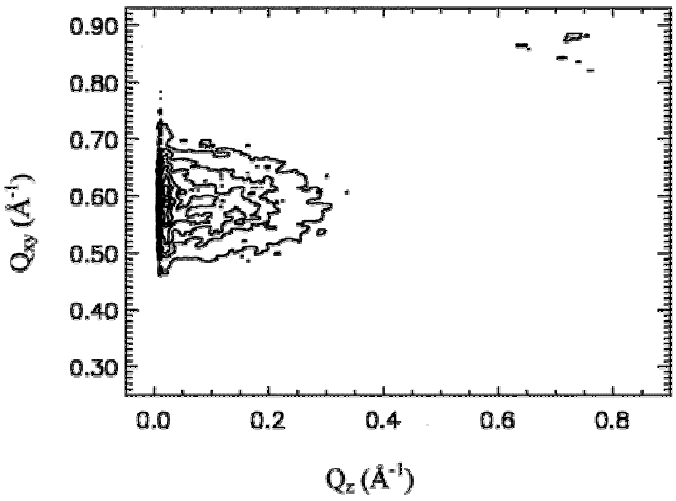


Abb. 3.11: Konturenplot der Intensitäten der gestreuten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von den in-plane und out-of-plane Komponenten der Streuvektoren Q_{xy} und Q_z für einen $Os(Dpp)_3$ Monofilm bei einer mittleren Fläche von 0.9 nm^2 pro Molekül bei 20 °C.

Abb. 3.11 zeigt einen Konturgraph der gestreuten Röntgenstrahlung bei einer mittleren Fläche von 0.9 nm^2 pro Molekül.

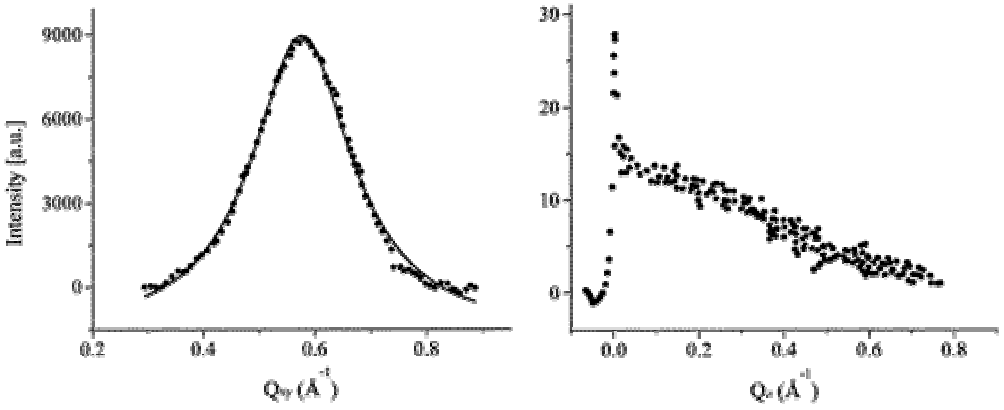


Abb. 3.12: Röntgenstreuungsintensitäten vs. in-plane Komponenten des Wellenvektors Q_{xy} und der out-of-plane Komponente des Wellenvektors Q_z für einen $Os(dpp)_3$ Monofilm auf 50 mM $HClO_4$ bei einer mittleren Fläche pro Molekül von 0.9 nm^2 bei 20 °C.

Abb. 3.13 zeigt die zyklischen Voltammogramme eines $Os(dpp)_3$ Monofilms auf einer Subphase von 50 mM $HClO_4$. Der Abstand der Peakpotenziale ist mit 150 mV viel mehr als man für einen Einelektronenprozess erwarten würde, es liegt der Verdacht auf einen quasi-reversiblen bzw. irreversiblen Elektrodenprozess nahe.

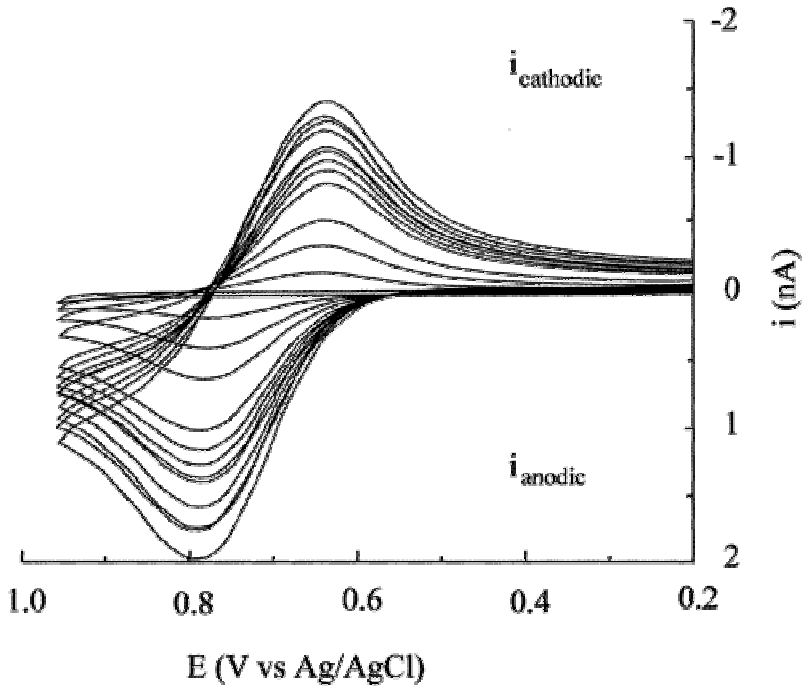


Abb. 3.13: Zyklische Voltammogramme eines $Os(dpp)_3$ Monofilms auf einer 50 mM $HClO_4$ Subphase für unterschiedliche mittlere Flächen. Die zyklischen Voltammogramme werden mit einer 400 µm breiten Linienelektrode mit einer Potenzialanstiegsgeschwindigkeit von 0.2 V/s gemessen. Grösserer Strom entspricht kleinerer mittleren Fläche pro Molekül $Os(dpp)_3$ (Variation der mittleren Fläche von 1.20 bis 0.90 nm^2 je Molekül).

Trägt man die Peakstromhöhe i_p gegen die Quadratwurzel der Potenzialanstiegsgeschwindigkeit auf, so erhält man die für reversible Elektrodenprozesse charakteristische lineare Abhängigkeit (siehe Abb. 3.14).

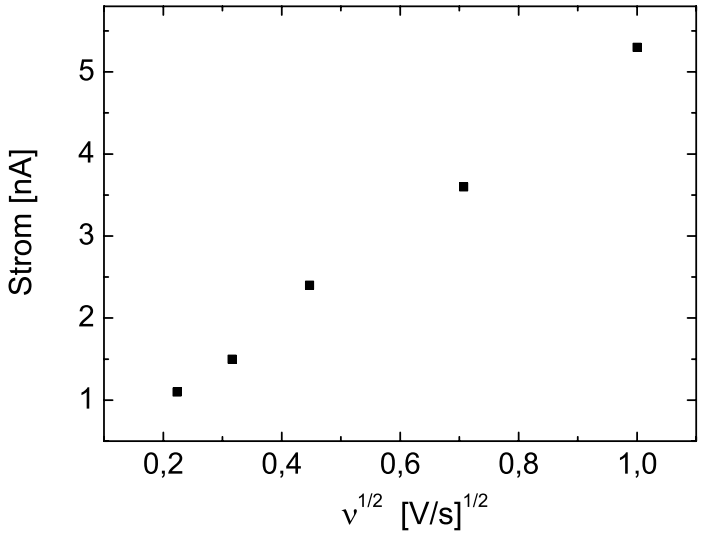


Abb. 3.14: Abhängigkeit des Maximumsstroms der zyklischen Voltammogramme von der Quadratwurzel der Geschwindigkeit des Potenzialanstiegs eines $Os(dpp)_3$ Monofilms auf einer 50 mM $HClO_4$ Subphase bei einer mittleren Fläche pro Molekül von 0.9 nm^2. Die Länge der verwendeten Linienelektrode beträgt 500 µm.

Aus der Auftragung der Peakstromhöhen als Funktion der mittleren Fläche der Osmiumkomplexe erkennt man, dass bei Abnehmen der mittleren Fläche ein plötzliches Ansteigen der Peakstromhöhen einhergeht, die dann etwa bei 0.9 nm^2 pro Komplex ihr Maximum erreichen. Dies entspricht der optischen Charakterisierung des Filmes, der bei 0.9 nm^2 pro Komplex als homogene Fläche erscheint.

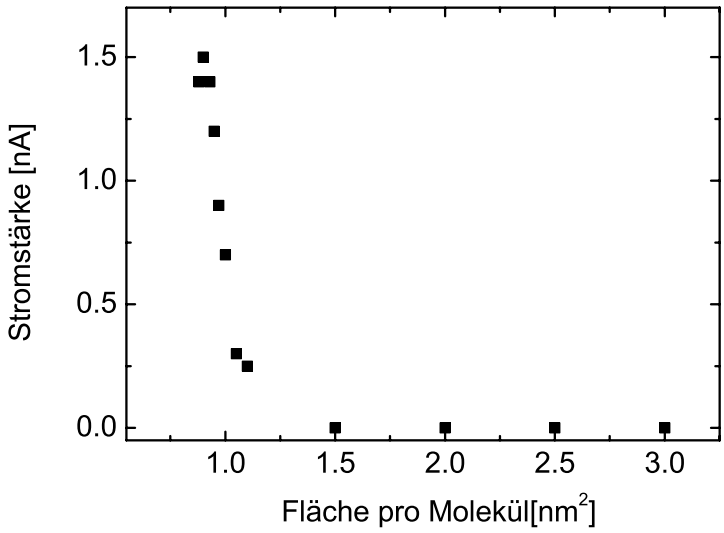


Abb. 3.15: Abhängigkeit des Maximumsstroms der zyklischen Voltammogramme von der mittleren Fläche eines $Os(dpp)_3$ Monofilms auf einer 50 mM $HClO_4$ Subphase bei einer Potenzialanstiegsgeschwindigkeit von 200mV. Die Länge der verwendeten Linienelektrode beträgt 500 µm.

Aus den erhaltenen Peakströmen (Abb. 3.15) wird mit Hilfe der Gleichung der laterale Diffusionskoeffizient der Elektronendiffusion bestimmt. Als Oberflächenkonzentration wird dabei die mittlere Konzentration aus der Flächenbestimmung eingesetzt. Wegen des inhomogen Morphologie des Filmes ist jedoch ein grosser Fehler bei dieser Vorgehensweise zu erwarten. Deshalb wird die ETOF Methode, die zur Bestimmung des lateralen Diffusionskoeffizienten keine Kenntnis der Oberflächenkonzentration benötigt, eingesetzt. Einer der an den $Os(dpp)_3$ Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft erhaltenen Kollektortransienten wird in Abb. 3.16 gezeigt. Die Interpretation erfolgt mit Hilfe der in Abb. 3.5 gezeigten Eichkurven. Ein Vergleich der aus beiden Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 3.17) zeigt wesentlich höhere Werte aus den ETOF Messungen. Dies weist auf einen großen Fehler bei der Bestimmung der elektroaktiven Konzentration bei der Interpretation der 2D Voltammogramme hin. Setzt man wiederum den aus den ETOF Messungen erhaltenen Wert in die Gleichung für die voltammetrischen Peakstrom, so erhält man die "wahre" elektroaktive Konzentration des $Os(dpp)_3$ Monofilmen.

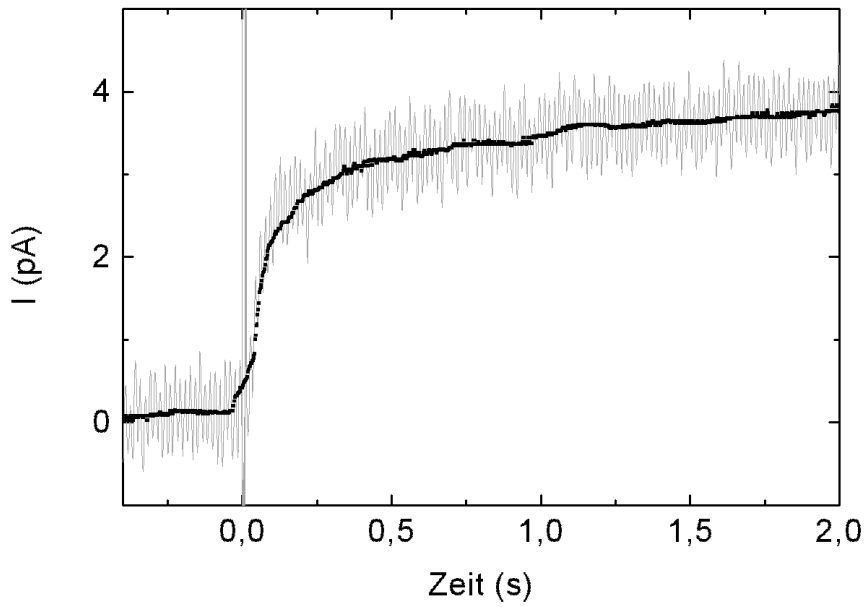


Abb. 3.16: Zeitverlauf des Kollektorantwortstrom aufgenommen bei einem Potenzial von 0 V vs. SCE eines $Os(dpp)_3$ Monofilms auf 50 mM $HClO_4$ bei einer mittleren Fläche pro Molekül von 0,9 nm^2. Die Transienten werden nach Applikation einer Potenzialstufe von 0 V auf 0.8 V vs. SCE auf die Generatorelektrode bei t=0s aufgenommen.

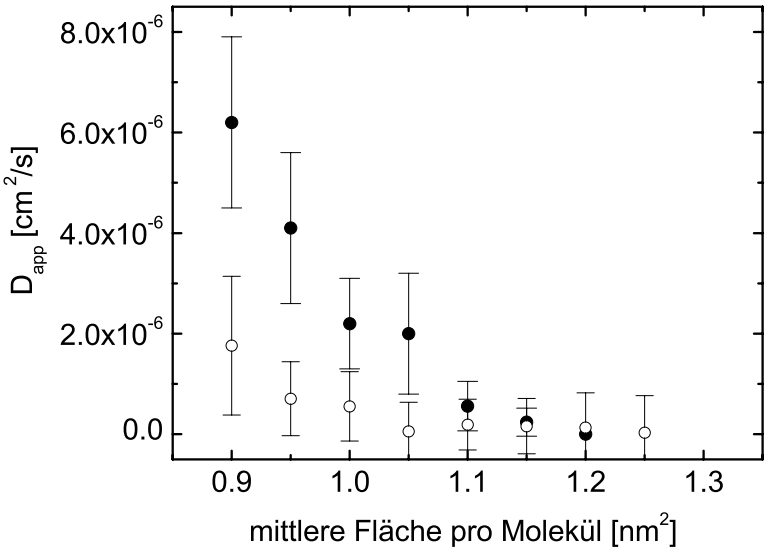


Abb. 3.17: Experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten von $Os(dpp)_3$ auf 50 mM $HClO_4$ bei verschiedenen mittleren Flächen pro Molekül mittels zyklischer Voltammetrie (offene Kreise) und mittels ETOF (gefüllte Kreise).

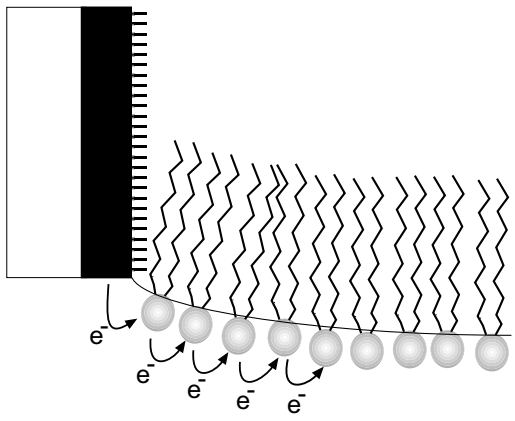


Abb. 3.18: Laterales Elektronenhopping in einem Monofilm an der Wasser/Luft Grenzfläche.

Anders als im Fall der beim C_{14}-TEMPO Monofilm beobachteten physikalischen Diffusion der Redoxmoleküle, handelt es sich beim lateralen Ladungstransport im $Os(dpp)_3$ Monofilm um eine Diffusion von Elektronen. Aufgrund der Lokalisation der elektronischen Zustände, spricht man von Elektronenhopping, da die Ladung von einem Platz auf den nächsten durch einen Hüpfprozess (Hopping) übertragen wird. Bei den hier betrachteteten Elektronen-transferprozessen (Elektronenhoppings) handelt es sich um Selbstaustauschprozesse (electron-self-exchange), d.h. Austausch von Elektronen zwischen zwei chemisch gleichen Redoxzentren [38-41]. Die Redoxreaktion sieht dabei wie folgt aus:

$$Os(dpp)^{3+} + Os(dpp)^{2+} \rightarrow Os(dpp)^{2+} + Os(dpp)^{3+}$$

Dabei springt ein Elektron vom zweifach positiven rechten $Os(dpp)^{2+}$ zum dreifach positiven $Os(dpp)^{3+}$, effektiv hat sich also die positive Ladung um einen Platz nach rechts bewegt (Abb. 3.18). Sind die Redoxzentren unbeweglich, so wird das Verhalten mit der Laviron-Andrieux-Saveant-Theorie beschrieben [42]. Elektronenhopping zwischen unbeweglichen Redoxzentren ist im wesentlichen ein perkolativer Vorgang [42-45]. Im Hinblick auf die kristalline Morphologie der Filme an der Grenzfläche Wasser/Gas lässt sich dieses Verhalten durch Perkolation erklären. Die elektroaktiven Aggregate werden so lange zusammen-geschoben bis sich ein leitendes Netzwerk bildet, in dem sich die Elektronen durch Elektronenhopping zwischen unbeweglichen Redoxzentren bewegen können [37, 42].

Eine Aussage über die Elektronentransfergeschwindigkeitenkonstanten lässt sich nur bei maximaler Elektroaktivität bei einem voll komprimierten Film machen. Für den zweidimensionalen Fall gilt dann nach Andrieux und Saveant [42] für den maximalen Diffusionkoeffizienten $D_{app,max}$:

$$D_{app,\max} = \frac{1}{4} k_{et} \; r_{NN}^2 \tag{3-5}$$

r_{NN} bezeichnet die gemittelte Entfernung der Reaktionzentren der elektroaktiver Komplexe, k_{et} die unimolekulare Elektronentransfergeschwindigkeitskonstante.

Nach der Theorie des aktivierten Komplexes [46, 47] (siehe Anhang) gliedert sich der Elektronentransfer von Elektronendonor zu Elektronenakzeptor

$$D + A \xrightarrow{kex} D^+ + A^- \tag{3-6}$$

in 3 Einzelschritte:

(1) Formation eines Prekursor Komplexes (K_p)
(2) Elektronen Transfer (k_{et})
(3) Separation des Komplexes

Die bimolekulare Selbstausgeschwindigkeitskonstante k_{ex} [in $M^{-1}s^{-1}$] ergibt sich dann als Produkt der Einzelraten (unter Vernachlässigung der Separation):

$$k_{ex} = K_p \; k_{et} \tag{3-7}$$

mit k_{et} als Rate des unimolekularen Elektronentransfers und K_p als "Prekursorkomplex-gleichgewichtskonstante".
Der Elektronentransfer vollzieht sich dabei zwischen der oxidierten und reduzierten Form gleicher Moleküle. Die Gleichgewichtskonstante K_p kann dargestellt werden als:

$$K_p = 4\pi\left[\frac{N_A}{mol^{-1}}\right]\left[\frac{R^2}{m^2}\right]\left[\frac{\delta R}{m}\right] \qquad (3\text{-}8)$$

N_A ist die Avogadrokonstante, R die Entfernung der Mittelpunkte der beiden Reaktanden, δR die Entfernung, bei der die Moleküle immer noch mit der Geschwindigkeitskonstante k_{et} reagieren. Für adiabatische Elektronentransferreaktionen liegt sie etwa bei δR = 0.5 Å.

Der Vergleich der aus den CV Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit denen aus den ETOF Messungen lässt auf einen grossen Fehler in der Bestimmung der elektroaktiven Oberflächenkonzentration schliessen. Wenn nun der Maximalwert von $D=6.8\cdot10^{-6}$ cm^2/s aus den ETOF-Messungen als wahrer Wert angenommen wird, und in die voltammetrische Gleichung eingesetzt wird, so erhält man die elektrochemische aktive Konzentration $\Gamma_{true} = 9.5\cdot10^{-11}$ Mol/cm^2. Vergleicht man nun diesen Wert mit dem Wert aus den GIXD Messungen $\Gamma_{GIXD} = 1.2\cdot10^{-10}$ Mol/cm^2, so erkennt man dass nur etwa 79 % der Osmiumkomplexe elektroaktiv sind.

Der Unterschied in der Elektroaktivität lässt sich durch das Auftreten von Korngrenzen in den Monofilmen erklären. Mit der Kenntnis der Oberflächenkonzentration Γ_{true} und des Diffusionskoeffizienten D aus den ETOF Messungen lassen sich monomolekulare (k_{et}) und bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{ex}) für die Elektronentransferreaktionen ausrechnen. Unter Anwendung von Formel 3.5 erhält man für die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_{et}=4.7\ 10^8\ s^{-1}$. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante erhält man dann mit Gleichung 3.6 als $k_{ex} = 1.0\ 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$.

Dies ist im Vergleich mit der in Acetonitril gemessene Geschwindigkeitskonstante [48] ein um fast eine Größenordnung höherer Wert.

Diese Verstärkung des Elektronenhoppings in Monofilmen an der Wasser/Luft Grenzfläche kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden:

1. Die geringeren Abstände der Osmiumzentren und eine engere Verzahnung der DPP Liganden im Film auf der Wasseroberfläche können zu einer stärkeren elektronischen Kopplung zwischen Os(II) und Os(III) führen, als wenn diese Ionen in Lösung miteinander kollidieren.
2. Die Reorganisationsenergie in einem Monofilm an der Grenzfläche Wasser/Luft sollte aufgrund erniedrigter Solvatation kleiner sein als in der Volumenphase.

Zusammenfassung: Die elektrochemische Flugzeitmethode (ETOF) konnte erstmalig im Rahmen dieser Arbeit auf quasizweidimensionale Systeme an der Wasser/Luft Grenzfläche angewendet werden. Diese Methode bietet die Möglichkeit, direkt den Diffusionskoeffizienten – ohne Kenntnis der Konzentration – zu messen. Mit einem homogenen System in der flüssigen Phase wurde die Äquivalenz der ETOF Methode mit der Voltammetrie gezeigt. Als Anwendung wird ein inhomogenes System $Os(dpp)_3$ Monofilme an der Grenzfläche Gas/Wasser betrachtet. Hier zeigt sich, dass nur ein Teil der Redoxzentren zum Ladungstransport beiträgt. Aus den ETOF Messungen kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, und zusammen mit den voltammetrischen Messungen und Röntgenstrukturmessungen kann der Anteil der elektroaktiven Redoxmoleküle im Monofilm ermittelt werden.

4 Ladungstransport in adsorbierten Filmen an der Grenzfläche Wasser/Luft

Im vorangegangenen Kapitel ist der laterale Ladungstransport in einem Monofilm an der Grenzfläche Wasser/Luft untersucht worden. In diesem Kapitel soll die Frage beantwortet werden, wie Ladungstransportprozesse mit elektrochemischen Methoden an adsorbierten Systemen untersucht werden können. Adsorption an geladenen Monofilmen führt durch elektrostatische Wechselwirkung der mit entgegengesetzter Polarität geladenen Kopfgruppen des Monofilms zu einer Anreicherung von redoxaktiven Ionen in der unmittelbaren Umgebung.

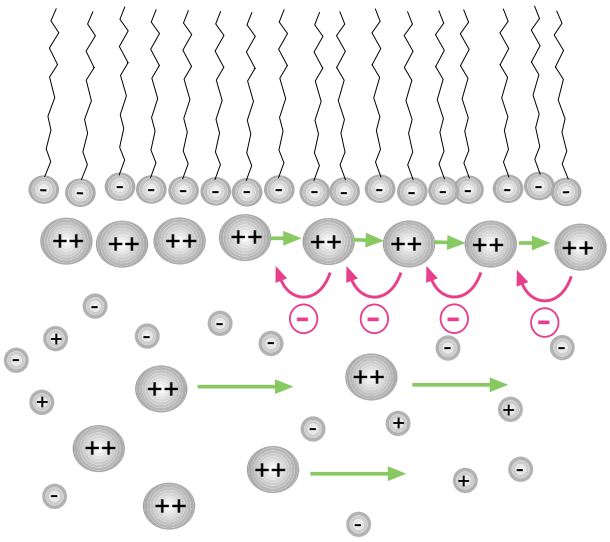


Abb. 4.1: Ladungstransportprozesse von adsorbierten Ionen an einem geladenen Monofilm an der Wassser/Luft Grenzfläche. Zwei Mechanismen sind möglich: Ladungstransport durch physikalische Diffusion und durch Elektronenredoxleitung (Elektronenhopping).

Bei der Untersuchung der adsorbierten Filme an der Grenzfläche Wasser/Gas werden die in den experimentellen Methoden beschriebenen Linienelektroden angewendet. Der Fluss von Ladungsträgern zur Elektrode besteht jetzt aus zwei Anteilen: einem lateralen Anteil, der von den adsorbierten Ionen an der Grenzfläche Wasser/Luft stammt, und einem Anteil aus der Volumenphase (Abb. 4.2).

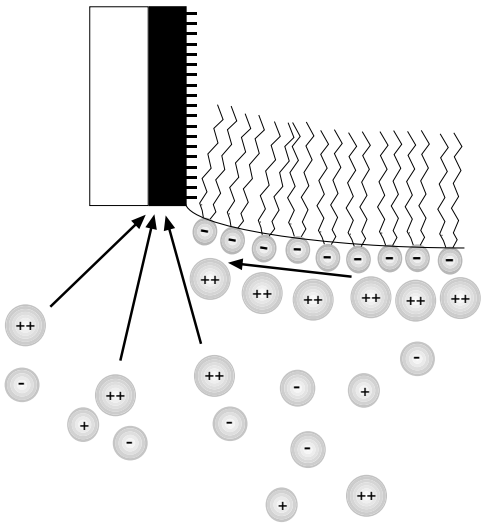


Abb. 4.2: Der Ladungsfluss zur Elektrode besteht aus einem Anteil der Volumenphase und einem Anteil aus dem an der geladenen Grenzfläche adsorbierten Film.

Um beide Anteile unterscheiden zu können, werden zunächst zyklische Voltammogramme der Volumenphase in Abwesenheit des Monofilms gemessen. Diese erhält man mit Linienelektroden, die die Volumenphase mit redoxaktiven Ionen gerade so berühren. Die so erhaltenen zyklischen Voltammogramme der Volumenphase (siehe Abb. 4.3) haben die typische sigmoide Form, wie sie für Ultramikroelektroden bei kleiner Potenzialstufen-anstiegsgeschwindigkeit charakteristisch sind. [49-51]. Die Elektrode verhält sich dabei wie eine 80 nm breite Bandelektrode. Der zeitabhängige Plateaustrom für eine Einelektronen-reaktion kann mit

$$i = l\, c\, D \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{64\, Dt}{w^2}\right)} \qquad (4\text{-}1)$$

approximiert werden [52], wobei l die Länge des Bandes, c die Konzentration der redox-aktiven Substanz in der Volumenphase, D der Diffusionskoeffizient, t die Zeit und w die Breite des Bandes bezeichnet. Als Zeit t wird $t=(E_{max}-E_{1/2})/\upsilon$ gewählt, wobei E_{max} das Potenzial des Strommaximums (bei hohen Potenzialanstiegsgeschwindigkeiten messbar), $E_{1/2}$ das Halbwertspotenzial und υ die Potenzialanstiegsgeschwindigkeit bezeichnen [53]. Die Höhe des Plateaustromes ist linear abhängig von der relativen Höhe h der Elektrode zur Wasseroberfläche (Abb. 4.4).

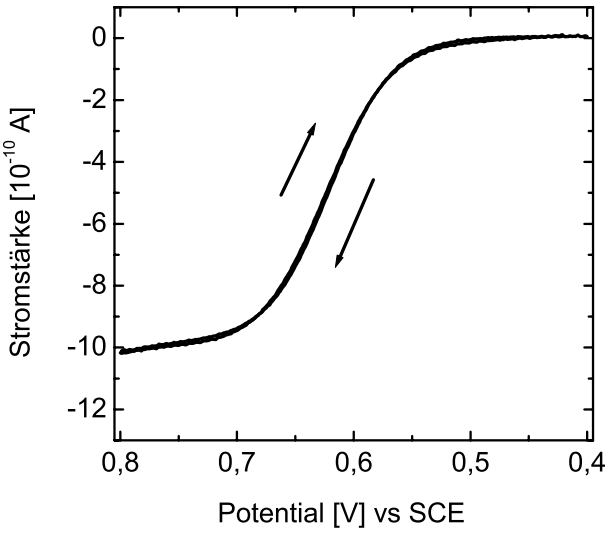


Abb. 4.3: Zyklisches Voltammogramm einer die Lösung 0.1 mM $Os(bpy)_3$ Cl_2/ 0.1M KCl gerade so berührenden Elektrode aufgenommen bei einer Potenzialanstiegsgeschwindigkeit υ von 50 mV/s. Die Länge der Elektrode beträgt 500 µm. Die Pfeile kennzeichnen die Potenzialdurchlaufsrichtung.

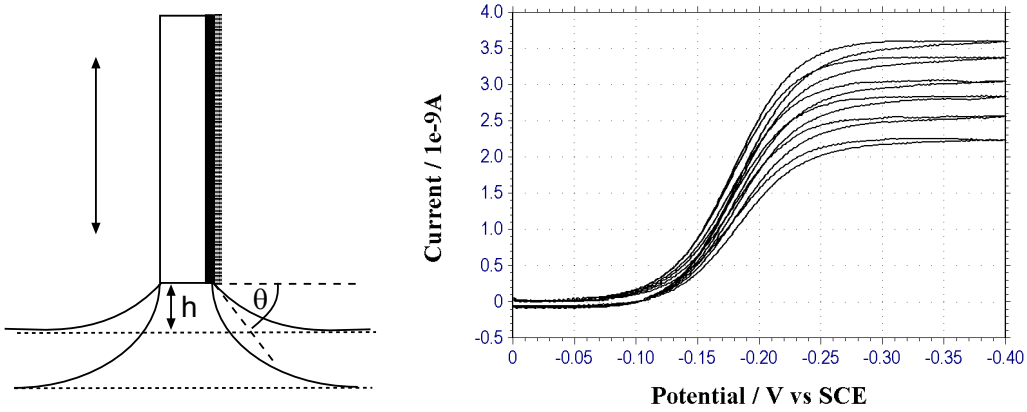


Abb. 4.4: Zyklische Voltammogramme einer die Lösung 1 mM $Ru[(NH)_3]_6Cl_3$ /0.1M KCl berührenden Elektrode. Die Potenzialanstiegsgeschwindigkeit beträgt 50 mV/s . Die horizontale Position *h* der Elektrode wird von –4 bis +16 mm in Bezug auf die Wasseroberfläche variiert. θ bezeichnet den Kontaktwinkel zwischen Elektrode und der Grenzfläche Wasser/Luft. Die Länge der Elektrode beträgt 38 µm.

Eine weitere Einflussgröße auf den Plateaustrom ist der Kontaktwinkel θ zwischen Elektrode und Grenzfläche. Der Kontaktwinkel θ hängt im wesentlichen von der relativen Höhe *h* der Elektrode zur Wasseroberfläche und von der Oberflächenspannung der Grenzfläche ab (Abb.

4.4) Das Aufbringen eines Filmes ändert die Oberflächenspannung und damit über den Kontaktwinkel Elektrode/Grenzfläche auch den Plateaustrom. Um den Einfluss der Oberflächenspannung zu untersuchen, wird ein Monofilm mit positiv geladenen Kopfgruppen (DOMA) auf die Subphase aufgebracht, der die Adsorption der positiven Komplexionen aus der Subphase verhindert. Bei den aufgenommenen zyklischen Voltammogrammen lässt sich keine Veränderung des Plateaustroms bei Kompression des Monofilms bis etwa 15 mN/m beobachten. Deshalb beschränken wir uns bei den folgenden elektrochemischen Messungen an adsorbierten Systemen auf Schubspannungen kleiner als 15mN/m.

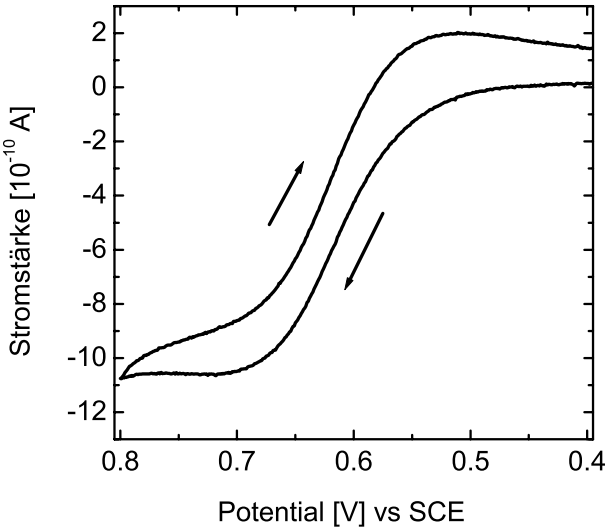


Abb. 4.5: Zyklisches Voltammogramm einer die Grenzfläche **mit negativ geladenem Monofilm** (Dihexadecylphosphat) gerade berührenden („touching“) Linienelektrode; Potenzial gegen SCE, Potenzialanstiegsgeschwindigkeit 50 mV/s, Länge der Elektrode 500 µm, Subphase: 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$/10mM KCl.

Im folgenden sollen nun gezielt adsorbierte Filme elektrochemisch charakterisiert werden. Hierzu verwendet man Matrixmonofilme mit entgegengesetzt geladenen Kopfgruppen an der Wassser/Luft Grenzfläche. Deutlich erkennt man in Abb. 4.5 im Vergleich zu Abb. 4.3 den Einfluss des adsorbierten Monofilms auf die Form des zyklischen Voltammogramms. Bei dieser Messung besteht das zyklische Voltammogramm aus der Summe des Oberflächen-anteils der an der Grenzfläche adsorbierten redoxaktiven Ionen und des Anteil aus der Volumenphase.

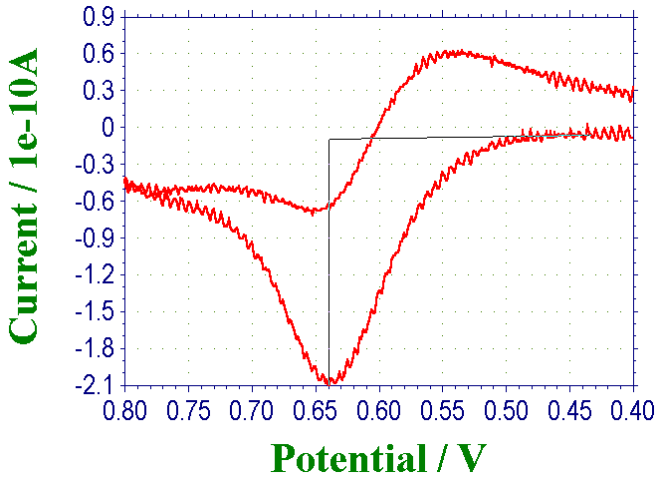


Abb. 4.6: Zyklisches Differenzvoltammogramm einer die Lösung 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$ / 0.1M KCl gerade so berührende Elektrode in Gegenwart eines elektrisch geladenen Monofilms von DHP. Der pH der Subphase beträgt 5.7. Die Potenzialanstiegsgeschwindigkeit beträgt 50 mV/s, das Potenzial wird gegen SCE als Referenz gemessen.

Um sicherzustellen, dass das elektrochemische Signal aus der an den Matrixmonofilm adsorbierten Schicht stammt, werden zyklische Voltammogramme an den Elektroden direkt nach dem Experiment mit den adsorbierten Filmen auf reiner elektroinaktiver Elektrolytlösung (hier 0.1 M KCl) durchgeführt. Die so erhaltenen zyklischen Voltamogramme weisen keine faradayschen Anteile auf, wie sie von der Oxidation bzw. Reduktion eines an der Goldelektrode selbst adsorbierten Stoffes herrühren könnten. Um nun den Oberflächenanteil des zyklischen Voltammogramms zu erhalten, werden Differenzvoltamogramme gebildet, indem man von den zyklischen Voltammogrammen des adsorbierten Systems (Abb. 4.5) die des Volumenanteils (Abb. 4.3) abzieht. Abb. 4.6 zeigt ein solches Differenzvoltammogramm nach Abzug des zyklischen Voltammogramms des Volumenanteils. Dies weist die für Makroelektroden typische Form auf [23]. Der Abstand des Oxidations- vom Reduktionsmaximimum beträgt 70±10 mV, was dem Idealwert von 59 mV für eine reversible Einelektronreaktion recht nahe kommt. Zur weiteren Charakterisierung der elektrochemischen Reaktion werden die Potenzialanstiegsgeschwindigkeiten υ bei der Aufnahme der zyklischen Voltammogramme variiert. Es wird die für reversible Elektroden-reaktionen typische lineare Abhängigkeit der Peakstrommaxima von der Quadratwurzel der Potenzialanstiegsgeschwindigkeit gefunden

(Abb. 4.8). Überdies ändert sich die Lage der Potenzialmaxima mit Änderung der Potenzialanstiegsgeschwindigkeit nicht, was auf einen ungehemmten Ladungsdurchtritt an der Elekrode hinweist.

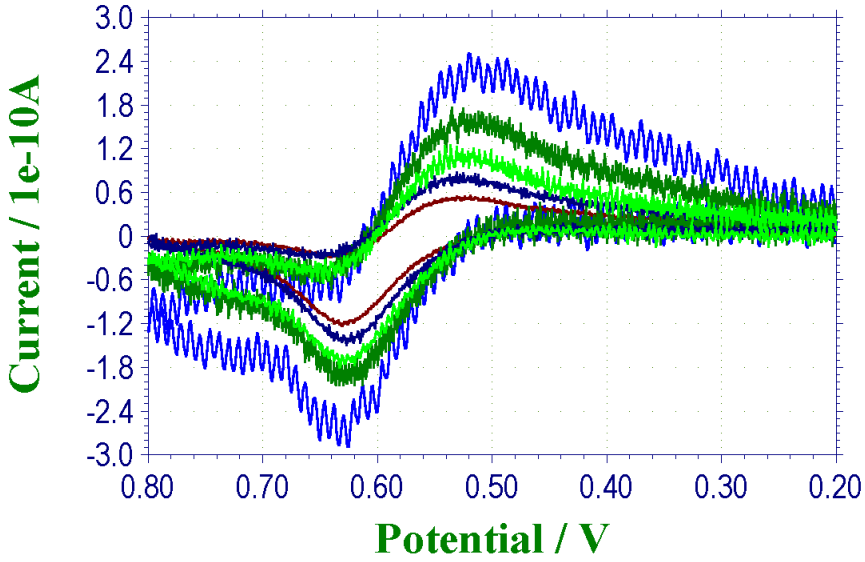


Abb. 4.7: Abhängigkeit der zyklischen Voltammogramme von der Geschwindigkeit des Potenzialanstiegs einer die Grenzfläche **mit negativ geladenem Monofilm** (Dihexadecylphosphat) gerade berührenden („touching“) Linienelektrode nach Abzug der Volumenkomponente. Sie weisen die für Makroelektroden typische Form auf. Potenzial gegen SCE, Potenzialanstiegsgeschwindigkeit 20, 50, 100, 200, 500 mV/s auf 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$/ 10mM KCl.

Aus den zyklischen Differenzvoltammogrammen und mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration Γ des adsorbierten Komplexes lässt sich mit Gleichung 3.1 der laterale Diffusionskoeffizient der am Monofilm adsorbierten Ionen bestimmen. Die Oberflächenkonzentration Γ erhält man mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie.

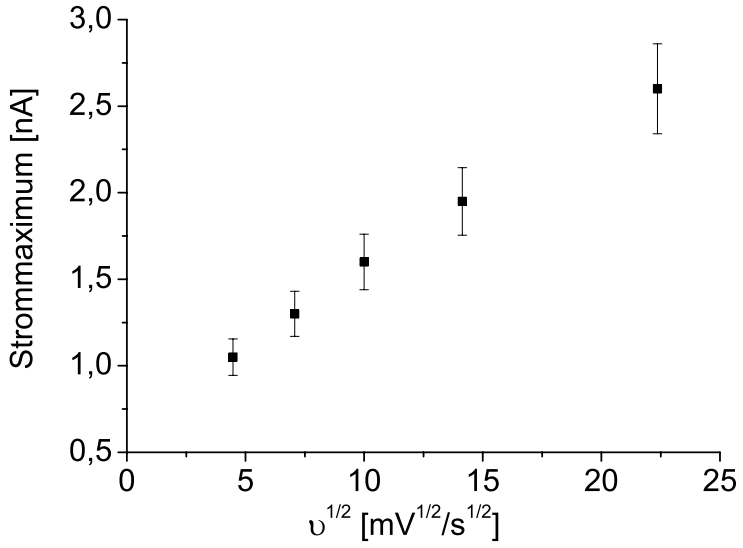


Abb. 4.8: Abhängigkeit des Peakstrommaxima der zyklischen Voltammogramme von der Quadratwurzel der Geschwindigkeit des Potenzialanstiegs einer die Grenzfläche **mit negativ geladenem Monofilm** (Dihexadecylphosphat) gerade berührenden („touching“) 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$/10mM KCl Linienelektrode nach Abzug der Volumenkomponente. Sie weisen die für eine reversible Elektrodenreaktion typische linearеAbhängigkeit auf.

Die resonante Lichtreflexion ist unter besonderen Bedingungen proportional zur Oberflächendichte Γ des Chromophors [17]. Die Differenz der Reflexion zwischen mit Chromophoren bedeckter und unbedeckter Wasseroberfläche ΔR kann mit Gleichung (2-6) ausgedrückt werden als:

$$\Delta R = f_{orient}\left(\frac{\varepsilon_D}{M^{-1}\,cm^{-1}}\right)1.66\cdot 10^{-6}\left(\frac{\Gamma}{nm^{-2}}\right)\sqrt{R_s} \qquad (4\text{-}2)$$

Über den Faktor f_{orient} wird die Orientierung des Übergangsmomentes in Bezug auf die statistische Verteilung des Chromophors in Lösung berücksichtigt. Dabei sind Γ die Oberflächendichte des Komplexes und ε_D der Extinktionskoeffizient in Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge. R_s steht für die Reflektivität der reinen Wasseroberfläche.

Man erhält aus dem gemessenen ΔR die Oberflächendichte Γdes Chromophors:

$$\Gamma = \frac{\Delta R}{k\, f_{orient}\, \varepsilon_D \sqrt{R_i}} \qquad (4\text{-}3)$$

wobei in $k = 1.66 \cdot 10^{-6}$ M·cm die Umrechnungsfaktoren und Konstanten zusammengefasst werden.

4.1 Grenzflächenkonzentrationen in Elektrolytlösungen: Gouy-Chapman und Sterntheorie

In dieser Arbeit wird die Adsorption von Ionen aus einer Elektrolytlösung an einen Monofilm mit geladenen Kopfgruppen untersucht. Die Beschreibung solcher Systeme erfolgt auf der Grundlage der Theorie von Gouy und Chapman.

4.1.1 Gouy-Chapman Theorie

Die Gouy-Chapman Theorie beschreibt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an einer geladenen Grenzfläche. Sie geht von folgender Modellvorstellung aus:

(1) Ionen werden als Punkladungen approximiert.
(2) Die Flächenladungsdichte σ der Grenzfläche wird als homogen angenommen.
(3) Die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten ε_r wird als konstant angenommen.

An einer unendlich ausgedehnten Fläche mit homogener Flächenladungsdichte σ, die in Kontakt mit einer Elektrolytlösung steht, werden im elektrischen Feld:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \qquad (4\text{-}4)$$

(mit ε_r Dielektrizitätskonstante der Lösung und ε_0 des Vakuum) entgegengesetzt geladene Ionen angereichert. Elektroneutralität erfordert, daß die Gegenionen gerade die Ladungen auf der Grenzfläche kompensieren. Die thermische und die elektrostatische Energie der Ionen führen zu einer Boltzmannverteilung der Ionen an der Grenzfläche:

$$n_i = n_i^0 \exp(-w_i / kT) \tag{4-5}$$

wobei n_i die Anzahl der Ionen des Typs i je Einheitsvolumen , n_i^0 die Anzahl der Ionen des Typs i je Einheitsvolumen in der Volumenphase, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur bezeichnen. w_i ist gleich der elektrostatischen Arbeit $w_i = ze\psi$, wobei z die Ionenladungszahl und ψ das elektrische Potenzial im Elektrolyten bezeichnen.

Die Poisson-Boltzmanngleichung lautet dann:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp(-z_i e\psi / kT) \tag{4-6}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{2\kappa kT}{ze} \sinh \frac{ze\psi}{2kT}$$ Für symmetrische z:z Elektrolytlösungen ist folgende Gleichung zu lösen:

(4-7)

mit $\kappa = (e^2 \; n_i^0 \; z_i^2 / \varepsilon \, k \, T)^{1/2}$

Integration der Gleichung (4-7) von einem Abstand x=0 von der Grenzfläche bis x=∞ liefert:

$$\tanh(ze\psi / 4kT) = \tanh(z\, e\psi_0 / \; 4kT) \exp[-\kappa(x)] \tag{4-8}$$

wobei ψ_0 das Potenzial an der Grenzfläche bezeichnet.

Integration der Raumladung unter Ausnutzung der Ladungsneutralität liefert den Zusammenhang zwischen der Oberflächen-ladungsdichte σ und dem Potenzial ψ_0 an der Grenzfläche:

$$\sigma = \int_0^\infty \rho(x) = -\frac{4 n^0 z e}{\kappa} \sinh \frac{z e \psi_0}{2 k T} \qquad (4\text{-}9)$$

Bei der Gouy-Chapman Theorie werden Ionen als Punkladungen angenommen. In Wirklichkeit ist jedoch deren Eigenvolumen zu berücksichtigen. Die Flächenladungsdichte wird als homogen angenommen. An Monofilmen liegen jedoch diskrete Ionen vor. Es kann also nur von einem mittleren Potenzial der sich überlappenden Ionenwolken ausgegangen werden. Deshalb ist die Gouy-Chapman-Theorie streng genommen nur für kleine Ionenstärken bis 0.001 anwendbar.

4.1.2 Sterntheorie

Die Sterntheorie berücksichtigt die endliche Ausdehnung der Ionen und nichtcoulombsche Wechselwirkung der Ionen mit der adsorbierenden Fläche. Die Theorie geht von der Existenz von N Adsorptionsplätzen pro Flächeneinheit an der Grenzfläche aus, die bei Adsorption zur Ausbildung einer Lage von Ionen (die sogenannte Sternschicht) mit Ladungsschwerpunkt δ von der Grenzfläche führen. Darüber hinaus kommt es zu Ausbildung einer diffusen Doppelschicht. Abb. 4.9 zeigt die elektrische Doppelschicht und den Potenzialverlauf nach Stern.

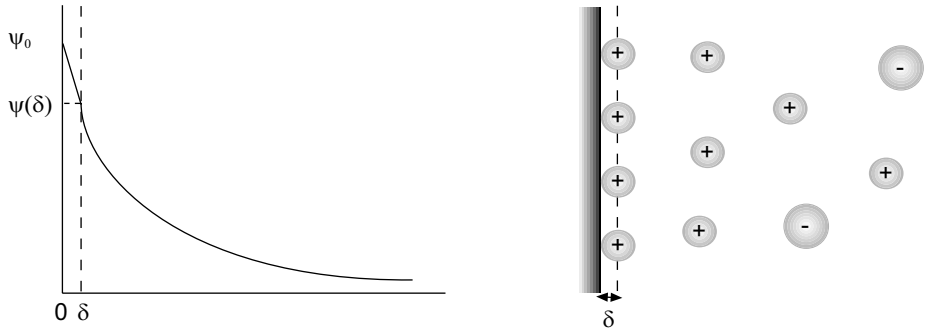


Abb. 4.9: Die elektrische Doppelschicht (rechts) und der Potenzialabfall in der Elektrolytlösung (links) nach Stern.

4.2 Adsorptionsprozesse an Monofilmen

Die Adsorption von Teilchen aus der flüssigen Phase an einen kondensierten Monofilm kann in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Eine Möglichkeit der Klassifikation geschieht nach Art der Wechselwirkung zwischen Festkörper und den angelagerten Teilchen. Im Falle einer Van-der-Waals-Wechselwirkung bezeichnet man diesen Prozess als Physisorption, im Falle von Ionenbindung oder kovalenten Bindung hingegen spricht man von Chemisorption.

4.3 Adsorbierte Filme an einen Octadecylmalonsäure (OMA) Monofilm an der Grenzfläche Gas/Wasser

Die chemische Struktur von OMA (Octadecylmalonsäure) wird in Abb. 4.10 gezeigt.

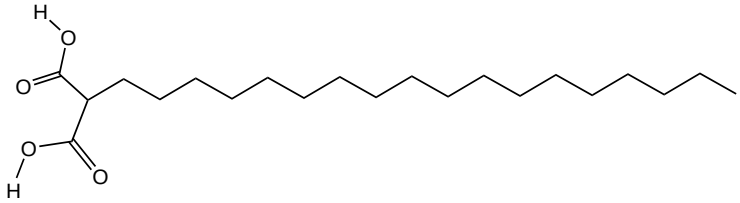


Abb. 4.10: Chemische Strukturformel der Dicarbonsäure OMA (Octadecylmalonsäure).

4.3.1 Bestimmung der Oberflächenladungsdichte

Der Dissoziationsgrad α und damit die Oberflächenladungsdichte Γ von ionisierten Fettsäure-Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft hängt empfindlich vom lokalen pH-Wert an der Grenzfläche ab. Der pH-Wert an der Grenzfläche pH^s hängt vom pH-Wert in der Volumenphase pH^b wie folgt ab:

$$pH^s = pH^b + e\psi / 2.3kT \qquad (4\text{-}10)$$

wobei e die Elementarladung, k die Boltzmannkonstante und ψ der Potenzialunterschied zwischen geladener Oberfläche und Volumenphase sind [3]. Die grösste Schwierigkeitkeit besteht in der Abschätzung von ψ. Da das Potenzial ψ nicht experimentell bestimmbar ist, muss auf ein Modell zurückgegriffen werden. Im folgenden wird das Modell der diffusen elektrischen Doppelschicht von Gouy-Chapman angewendet. Hierbei wird ψ durch das Potenzial ψ_0 der geladenen Kopfgruppen approximiert. Umschreiben der Gleichung (4-8) und Einsetzen der Konstanten ergibt:

$$\psi_0 = 50.4\ mV\ \sinh^{-1}(134\,\alpha\ /\left[\frac{A}{nm^2}\right]\left[\frac{c^{1/2}}{mol^{1/2}\cdot l^{1/2}}\right]) \qquad (4\text{-}11)$$

mit α als Dissoziationsgrad des Monofilms, A als Fläche pro Molekül und c als Volumenelektrolytkonzentration. Der pk-Wert von OMA an der Grenzfläche kann aus Messungen des Oberflächenpotenzials als Funktion des Subphasen pH-Wertes abgeschätzt werden [54, 55]. Die Schub/Flächen Isothermen zeigen eine Flächenexpansion bei Erniedrigung des Subphasen pH-Wertes (Abb. 4.11). An den Isothermen kann man ausserdem erkennen, dass der OMA Monofilm bei kleinen pH-Werten bedeutend instabiler sind als bei hohen pH-Werten. Der Kollapspunkt liegt bei einem Subphasen pH-Wert 2 bei 32 mN/m, während er bei einem pH-Wert von 9 bei 58 mN/m liegt. Grund hierfür ist die mit dem höheren Ionisierungsgrad des Monofilms einhergehende tiefere Immersion der geladenen Kopfgruppen in der wässrigen Subphase.

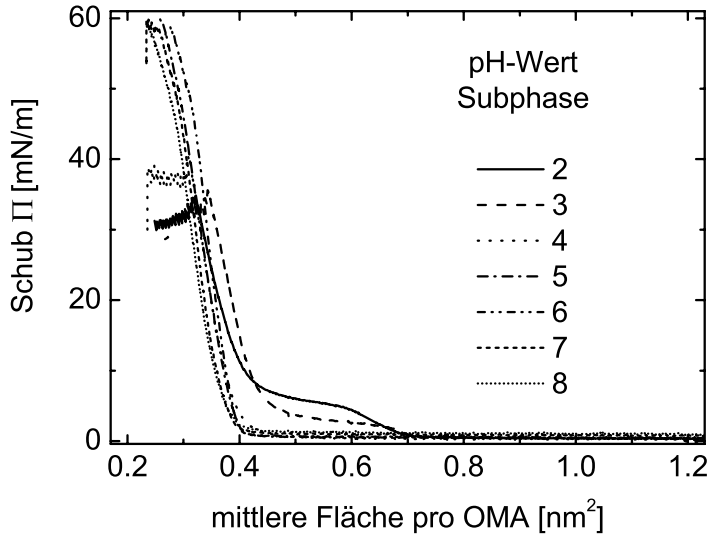


Abb. 4.11: Schub/Flächenisothermen von OMA auf Subphasen mit unterschiedlichen pHs. Die Ionenstärke der Subphase beträgt 0.01.

Die Potenzial/Flächenisotherme ($\Delta V/A$) von OMA auf Subphasen mit unterschiedlichem pH-Wert bei konstanter Ionenstärke zeigen einen Anstieg des Potenzialunterschieds ΔV mit steigendem Subphasen pH-Wert (Abb. 4.12). Die zunehmende Ionisierung des Films bei höheren Subphasen pH-Werten führt zur Abnahme des Grenzflächenpotenzials [56, 57].
In der Volumenphase ist der Ks-Wert für die Reaktion $HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$ definiert als $K_s=[A^-][H_3O^+]/[HA]$ [58]. In Filmen mit mehr oder weniger dicht gepackten –COOH-Gruppen wird der pKs-Wert definiert als der pH-Wert der Subphase bei dem die Hälfte der –COOH-Gruppen dissoziiert sind. Dieser lässt sich aus der Auftragung des experimentell bestimmten Grenzflächenpotenzials als Funktion des pH-Wertes der Subphase (Abb. 4.13) bestimmen.

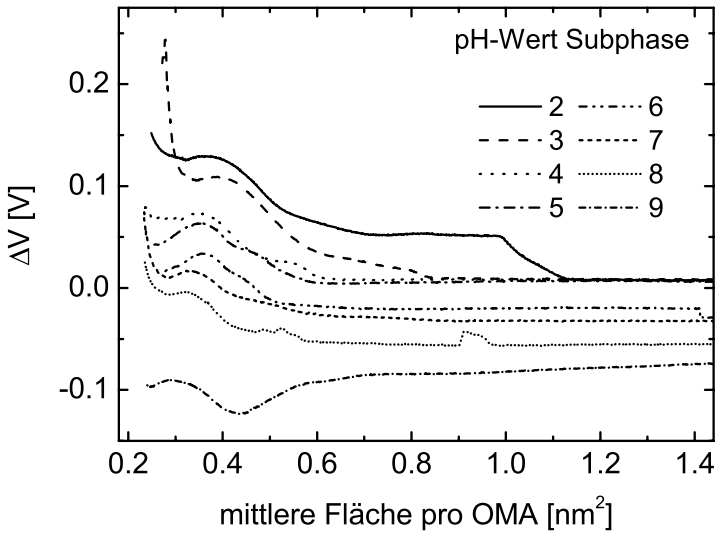


Abb. 4.12: Potenzial/Flächenisothermen von OMA auf einer Subphase mit unterschiedlichen pH. Der Wert wurde von 2 (oberste Kurve) bis 9 (unterste Kurve) variiert. Die Ionenstärke der Subphase beträgt 0.01.

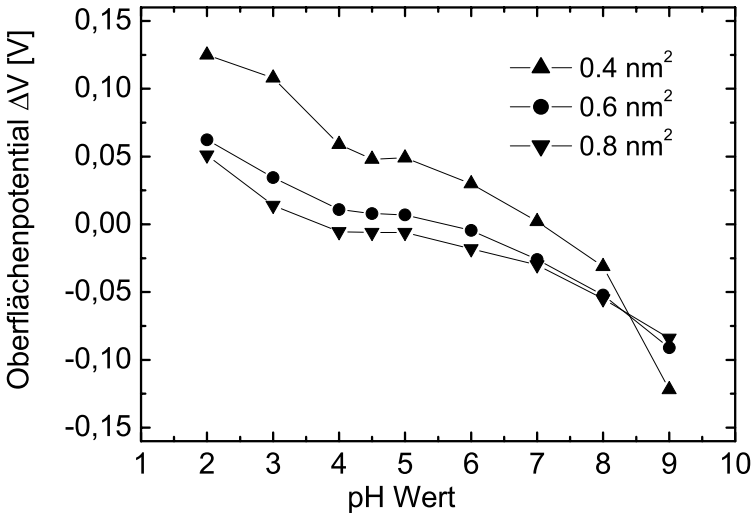


Abb. 4.13: Änderung von ΔV bei unterschiedlichem Subphasen-pH-Wert für einen Monofilm von OMA bei unterschiedlicher mittlerer Fläche pro OMA-Molekül. Bei einem pH-Wert von 10 ist der Film vollkommen ionisiert und taucht in die Subphase ab. Die Ionenstärke beträgt 0.01.

Man erhält einen pK-Wert von OMA an der Grenzfläche von etwa 4.5 (0.3) verglichen mit pk=4.8-5.0 für kurzkettige freie Karbonsäuren in der Volumenphase [59]. Der pK-Wert hängt mit dem Dissoziationsgrad α des Monofilms wie folgt zusammen:

$$pK = pH^s - \log[\alpha/(1-\alpha)] \qquad (4\text{-}12)$$

Die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte σ erfolgt aus der Oberflächenkonzentration Γ der Matrixmoleküle, deren Wertigkeit z und dem Dissoziationsgrad α.

$$\sigma = \Gamma z \alpha \qquad (4\text{-}13)$$

Zusammenfassung der Gleichungen (4-10) bis (4-13) ergibt folgende implizite Gleichung:

$$pK = pH_b + e\,50.4\sinh^{-1}(134\alpha / A\,c^{1/2})/(2.3kT) - \log[\alpha/(1-\alpha)] \qquad (4\text{-}14)$$

Die numerische Lösung mit Hilfe des Programmes Mathematica® liefert bei einem pH-Wert von 5.7, bei dem die Experimente durchgeführt worden sind, einen Dissoziationsgrad von α=0.2 des OMA Monofilmes. Dies entspricht einer Flächenladungsdichte von σ= 0.11 C/m^2 oder 1e$^-$/1.5 nm^2 bei einer mittleren Fläche pro OMA-Molekül von A= 0.6 nm^2.

4.3.2 $Ru(bpy)_3^{2+}$ und OMA an der Grenzfläche Wasser/Luft

Um die Wechselwirkung von Komplexen vom Typ $Me(bpy)_3^{2+}$ (bpy=bipyridyl) mit der geladenen Matrix Octadecylmalonsäure (OMA) zu studieren, verwenden wir das Komplexion $Ru(bpy)_3^{2+}$.

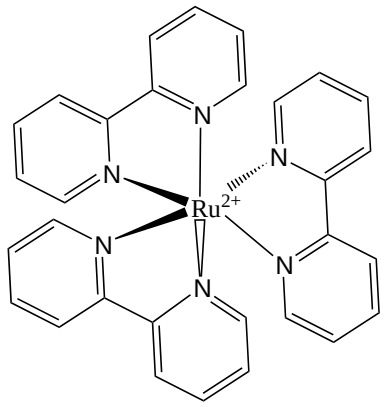


Abb. 4.14: Chemische Strukturformel von $Ru(bpy)_3^{2+}$ (bpy=bipyridyl).

Die Schub/Flächenisotherme mit 0.1 mM Metallkomplex in der Subphase unterscheiden sich wie in Abb. 4.9 zu sehen ist erheblich von denen ohne Metallkomplex in der Subphase. Sie zeigen eine grössere Fläche bei gleichem Schub und erhöhte Stabilität, erkennbar an der Erhöhung des Kollapspunktes von 35 auf 60 mN/m. Die größere Expansion kann mit einer Wechselwirkung der positiv geladenen Metallkomplexe mit den negativ geladenen Kopfgruppen des Monofilms erklärt werden. Es ist auffallend, dass auch bei hohem Schub, z.B. bei 30 mN/m, $Ru(bpy)_3$ die Fläche der Matrix noch beeinflusst. Aufgrund des aliphatischen Charakters des Bipyridylliganden ist es denkbar, dass der Metallkomplex partiell in die Matrix eindringt und dadurch die Expansion verursacht. Andererseits können geladene Amphiphile durch Wechselwirkung mit geladenen adsorbierten Molekülen aus der Subphase „auseinandergezogen“ werden ohne das ein Teil des Adsorbats in den Monofilm eindringt [60, 61].

Auch der Grenzflächenpotenzialverlauf bei Kompression des Monofilms macht deutlich, dass eine Adsorption von $Ru(bpy)_3^{2+}$ Ionen an der Grenzfläche stattfindet (Abb. 4.16). Adsorption kann auf zweierlei Weise die senkrechte Komponente des Dipolmoments

verändern. Einerseits tragen die Komplexionen aufgrund ihrer doppelten Ladung (Veränderung der elektrischen Doppelschicht) zur Erhöhung der senkrechten Komponente des Dipolmoments bei, andererseits kann die Adsorption die Orientierung der Kopfgruppe

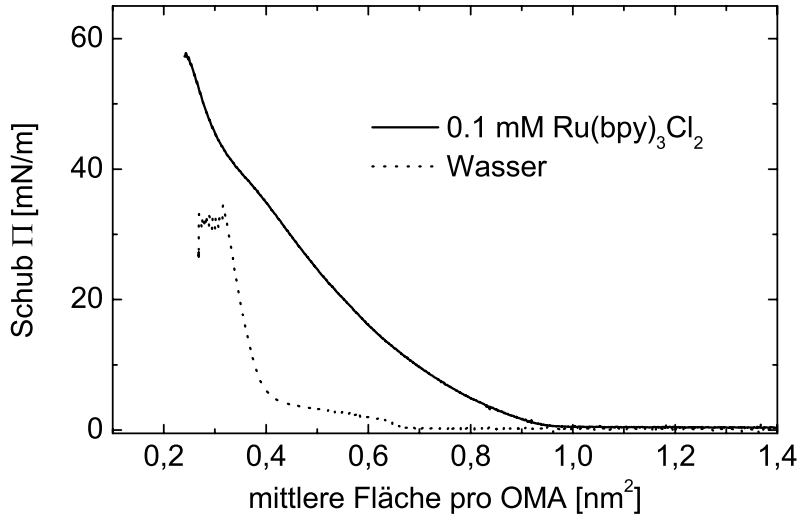


Abb. 4.15: Schub/Flächenisothermen von OMA auf Wasser bzw. 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$. Der pH der Subphase beträgt 5.6.

des Monofilms verändern, was ebenfalls zu einer Änderung des mittleren Dipolmoments pro OMA führen kann. Ab einer Fläche von 1.15 nm^2/OMA-Molekül steigt das Potenzial bis 1.0 nm^2/OMA-Molekül stark, danach schwach bis 0.8 nm^2/OMA-Molekül an.

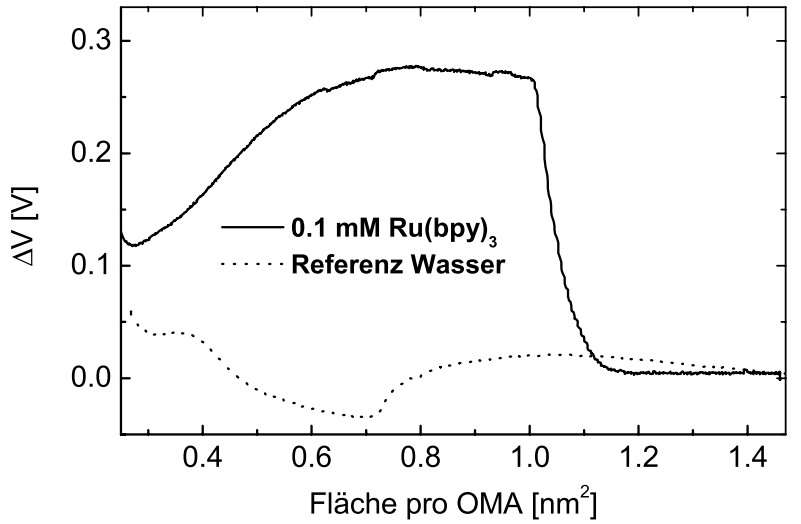


Abb. 4.16: Potenzial/Flächenisothermen von OMA auf Wasser bzw. 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$. Der pH-Wert der Subphase beträgt 5.6.

Weiter ist eine Abnahme des Grenzflächenpotenzials bei Kompression des OMA Monofilms ab einer Fläche von 0.8 nm^2 zu verzeichnen. Die Gründe hierfür sind höchstwahrscheinlich sterische: das $Ru(bpy)^{2+}$ Ion hat aufgrund der Grösse unterhalb einer kritischen Fläche pro OMA einfach keinen Platz unterhalb des Monofilms. Der theoretische Flächenbedarf des Komplexes lässt sich mittels des Corey-Pauling-Koltun (CPK) Modells abschätzen. Dieses wurde mit Hilfe des Programms Chem3D von der Firma CambridgeSoft berechnet. Unter der Annahme eines hexagonal dicht gepackten Films erhält man einen theoretischen Flächenbedarf von etwa 0.85 nm^2 pro Komplex. Dies entspricht einer Oberflächenkonzentration von Γ=1.18 nm^{-2}.

Für elektrochemische Messungen ist das Vorhandensein eines elektrochemisch inerten Fremdsalzes zur Wahrung der Elektroneutralität und zur Verhinderung von Migration der redoxaktiven Ionen unerlässlich [23]. Die Addition von Fremdsalz in der Subphase erhöht deren Ionenstärke. An der geladenen Grenzfläche führt dies zu einer Verringerung des Grenzflächenpotenzials, was eine Änderung des lokalen pH-Wertes an der Grenzfläche nach sich zieht. Dies wiederum beeinflusst die Oberflächenladung und damit die Adsorption geladener Ionen aus der Subphase. Es soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Konzentration des Fremdsalzes KCl iauf die Schub/Flächenisothermen von OMA besitzt. Abb. 4.17 zeigt die Schub/Flächenisothermen von OMA auf einer Suphase mit unterschiedlichen Konzentrationen von KCl. Die Zugabe von KCl bewirkt das Verschwinden der flüssig-expandierten Phase. Die Zugabe des Salzes bewirkt eine stärkere Abschirmung der negativ geladenen Carboxylgruppen, was zu einer geringeren elektrostatischen Abstossung der Kopfgruppen führt. Das Grenzflächenpotenzial verringert sich bei Zugabe von KCl. Die Kaliumionen tragen aufgrund ihrer Ladung (Ausbildung der elektrischen Doppelschicht) zum Dipolmoment der Grenzfläche bei. Für mittlere Flächen kleiner als 0.8 nm^2 pro OMA wird das Grenzflächenpotenzial wegen Abnahme der elektrischen Doppelschicht mit $1/\kappa$positiver.

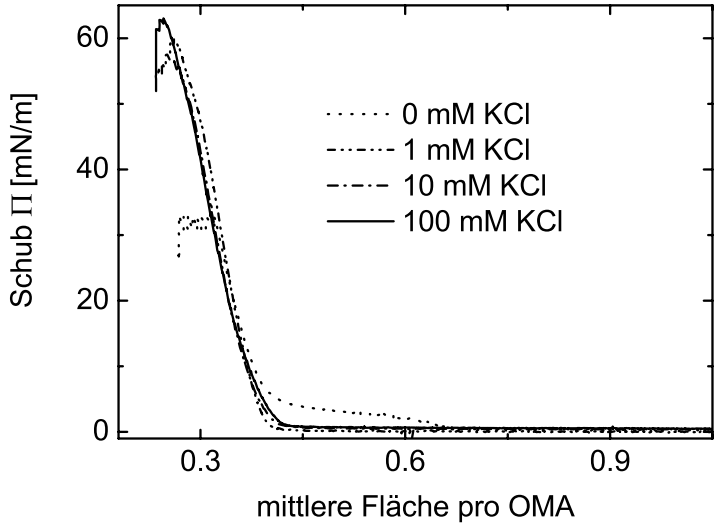


Abb. 4.17: Schub/Flächenisothermen von OMA auf Wasser mit unterschiedlicher Konzentration des Fremdsalzes KCl bei einem Subphasen pH-Wert von 5.6.

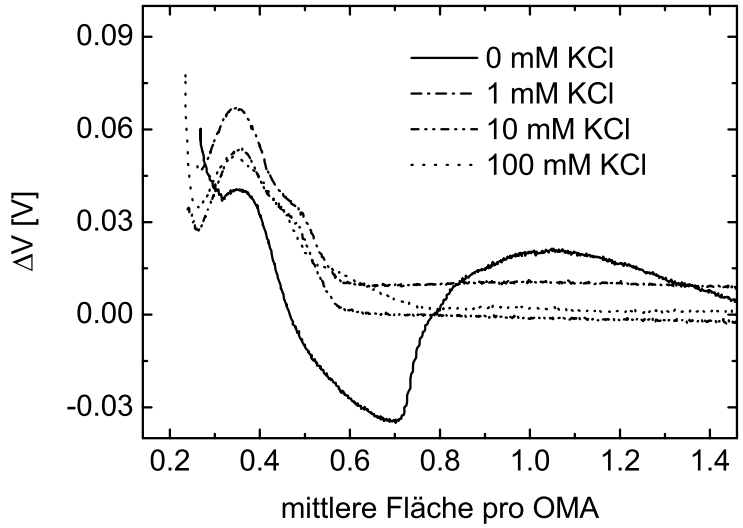


Abb. 4.18: Potenzial/Flächenisothermen von OMA auf Wasser mit unterschiedlicher Konzentration des Fremdsalzes KCl bei einem Subphasen pH-Wert von 5.6.

Weiter wird der Einfluss der KCl Konzentration in Gegenwart von 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ auf die Schub/Flächenisothermen von OMA untersucht. Verglichen mit den Isothermen auf reiner KCl Subphase ist eine deutliche Flächenexpansion, die von der Adsorption des $Ru(bpy)_3^{2+}$ herrührt, zu erkennen (Abb. 4.19).

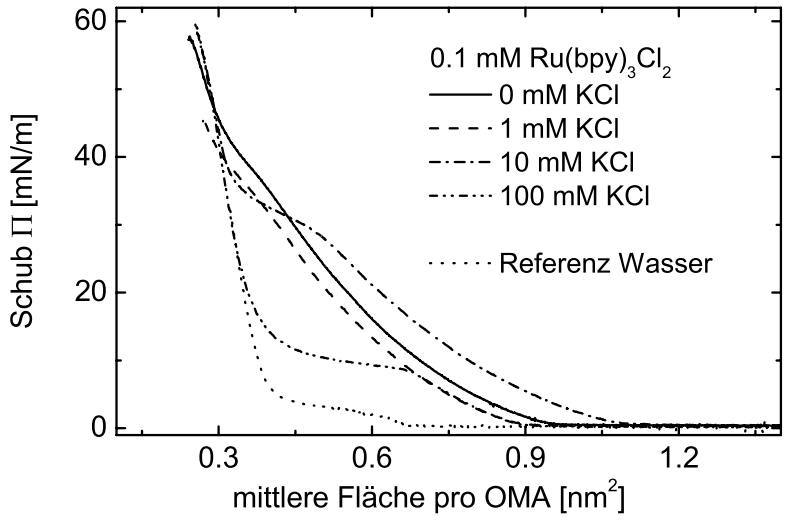


Abb. 4.19: Schub/Flächenisothermen von OMA auf Wasser bzw. auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ mit unterschiedlicher Konzentration des Fremdsalzes KCl bei einem Subphasen pH-Wert von 5.6.

Erst bei einem 1000fachen Überschuss von Kaliumionen ist ein deutlicher Einfluss auf die Schub/Flächenisothermen zu erkennen.

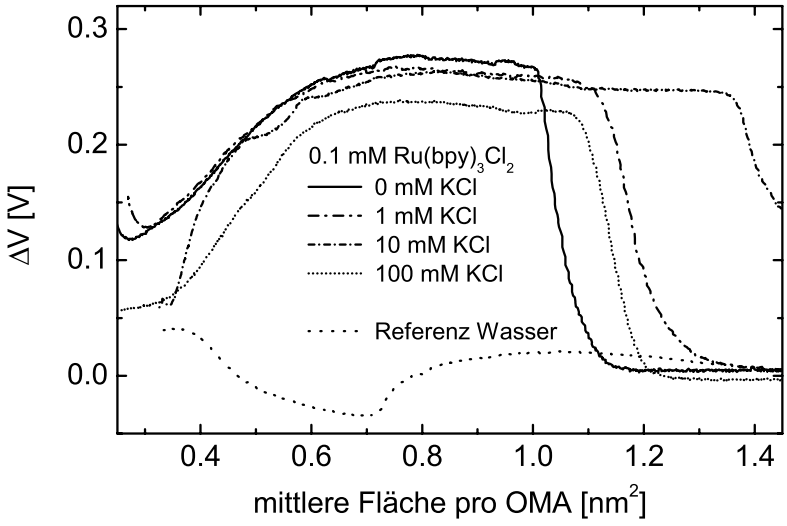


Abb. 4.20: Potenzial/Flächenisothermen von OMA auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ mit unterschiedlicher KCl Konzentration und als Referenz OMA auf Wasser.

Auch die Zugabe von KCl in Gegenwart von $Ru(bpy)_3Cl_2$ hat auf das Grenzflächenpotenzial einen geringen Einfluss. Die Verteilung der Ionen und damit der elektrische Potenzialverlauf an der geladenen Grenzfläche wird selbst bei einem 1000fachen Überschuss einfach geladener Ionen im wesentlichen durch die Konzentration der divalenten Ionen bestimmt [62]. Neben der Ionenstärke hat der pH-Wert der Subphase einen grossen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der Komplexionen aus der Subphase an den Monofilm. Die Erniedrigung des pH-Wertes der Subphase führt zu einer Verringerung des pH-Wertes an der Grenzfläche. Dies führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts $-COO^- + H^+ \Leftrightarrow -COOH$ der Dissoziierung der Carboxylgruppen des OMA-Monofilms,

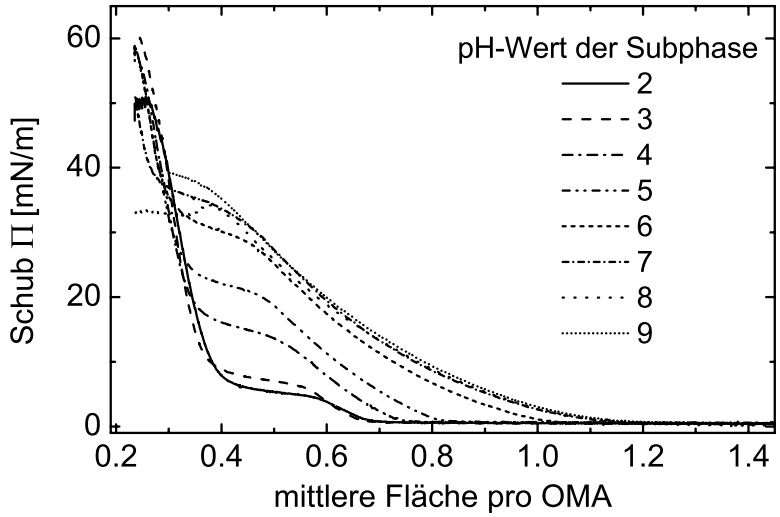


Abb. 4.21: Schub/Flächenisotherme von OMA auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ bei Subphasen mit variierendem pH-Wert und konstanter Ionenstärke von 0.01.

was eine Verkleinerung der Oberflächenladungsdichte nach sich zieht. Dadurch kann der verminderte Flächenbedarf der OMA Matrix bei kleinen pH-Wert der Subphase erklärt werden, da sich ein Grossteil der Carboxylgruppen im protonierten Zustand befindet und keine Adsorption des Komplexions aus der Subphase durch elektrostatische Wechselwirkung möglich ist (Abb. 3.21). Daher ist eine bindende Wechselwirkung zwischen Komplex und Monofilm durch Penetration des Liganden im hydrophoben Monofilmbereich auszuschliessen. Der Phasenübergang flüssig-expandiert zu kondensiert verschiebt sich bei Erhöhung des Subphasen pH-Werte hin zu höherem Schub. Oberhalb eines Schubes von ca. 40 mN/m laufen die Isothermen zusammen.

Charakteristisch für den Grenzflächenpotenzialverlauf ist, dass er bei ΔV=0 V beginnt und bei Kompression des Monofilms ab einer bestimmten mittleren Fläche pro OMA-Amphiphil abrupt ansteigt. Die Fläche des Potenzialanstiegs ist dabei abhängig vom pH-Wert der Subphase, bei Verringerung des pH-Wertes verschiebt sich der Potenzialanstieg zu kleineren Flächen hin.

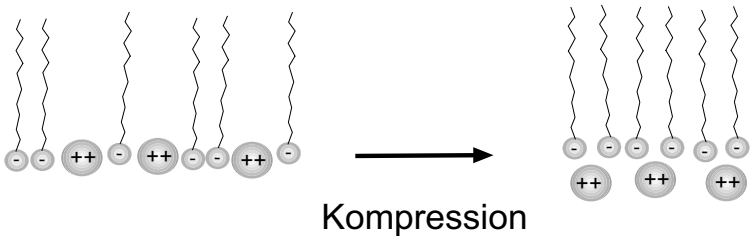


Abb. 4.22: Mögliche Organisation des $Ru(bpy)_3$ –Komplex an dem OMA-Matrixfilm (links expandierter Zustand, rechts: komprimierter Zustand).

Ein Vergleich zu den mit KCl (Abb. 4.18) macht deutlich, dass die Anlagerung des Rutheniumkomplexes für den grössten Teil der Potenzialveränderung verantwortlich ist. Selbst bei pH=2 (Subphase) wird offenbar immer noch Komplex adsorbiert.

Wie kann der abrupte Anstieg des Grenzflächenpotenzials erklärt werden? Im gasförmig-expandierten Zustand lagern sich Rutheniumkomplexe an die OMA Amphiphile an, sie liegen in der Monofilmebene und können somit nicht zum senkrechten Dipolmoment beitragen. Die Kompression des Filmes bewirkt eine Umorganisation des Systems OMA-Monofilm/$Ru(bpy)_3$, die Rutheniumkomplexe werden unter die Kopfgruppen des Monofilms geschoben, wodurch sie zum senkrechten Dipolmoment beitragen können (Abb. 4.22). Die Fläche, bei der der Anstieg stattfindet, ist abhängig von der Oberflächenkonzentration der Rutheniumkomplexe, die wiederum vom Dissoziationsgrad des Monofilms und damit vom Subphasen pH-Wert abhängt.

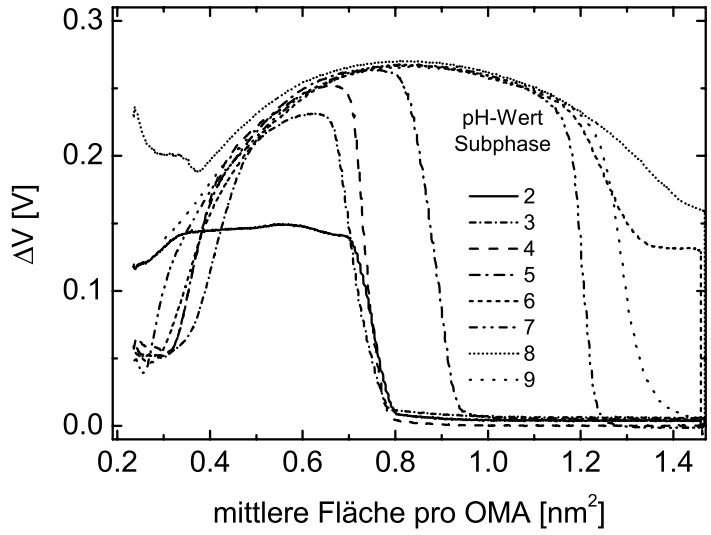


Abb. 4.23: Potenzial/Flächenisotherme von OMA auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ bei Subphasen mit variierendem pH-Wert und konstanter Ionenstärke von 0.01.

Die Reflexionsspektroskopie kann darüber Aufschluss geben, in welchem Maße die Metallkomplexe an den Monofilm adsorbiert sind.

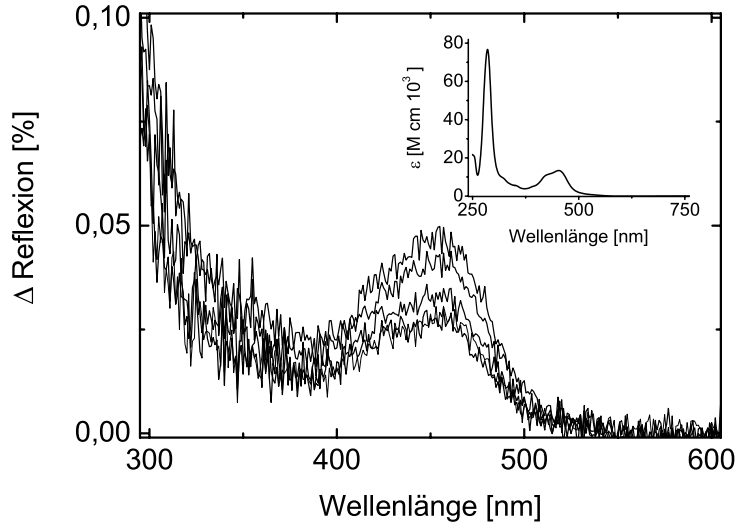


Abb. 4.24: Reflexionsspektren von $Ru(bpy)_3^{2+}$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm auf 10 mM KCl und 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ bei 1.2, 1.0, 0.9, 0.8, 0.6 und 0.5nm^2 mittlerer Fläche pro OMA Molekül. Der eingefügte Graph zeigt das Absorptionsspektrum von $Ru(bpy)_3Cl_2$ in Wasser.

Die Reflexionsspektren des Systems $Ru(bpy)_3$/OMA zeigen deutlich die Gegenwart des $Ru(bpy)_3$ Komplexes an der Grenzfläche.

Abb. 4.24 zeigt die Reflexionsspektren und eingefügt das Absorptionsspektrum in wässriger Lösung. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt die unterschiedlichen Übergänge innerhalb des Metallkomplexes. Die breite Bande bei 453 nm wird durch einen MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer)-Übergang verursacht. Als weiteres erkennt man die Bipyridylbande bei 300 nm. Bei kontinuierlicher Flächenabnahme wird die Reflexion beim MLCT Übergang (453 nm) untersucht. Die Auftragung des Produktes mittlere Fläche mal Reflexion ΔR, wodurch das Messsignal ΔR auf eine konstante Oberflächendichte des Chromophors normiert wird, gegen die mittlere Fläche des OMA-Moleküls gibt Aufschluss über das Verhältnis der OMA-Matrix zu den adsorbierten Chromophoren. Wie in Abb. 4.25 zu sehen ist, ist das Produkt bei Kompression bis etwa 0.9 nm^2 je OMA Molekül konstant, danach fällt das Produkt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Metallkomplexe in die Subphase abwandern.

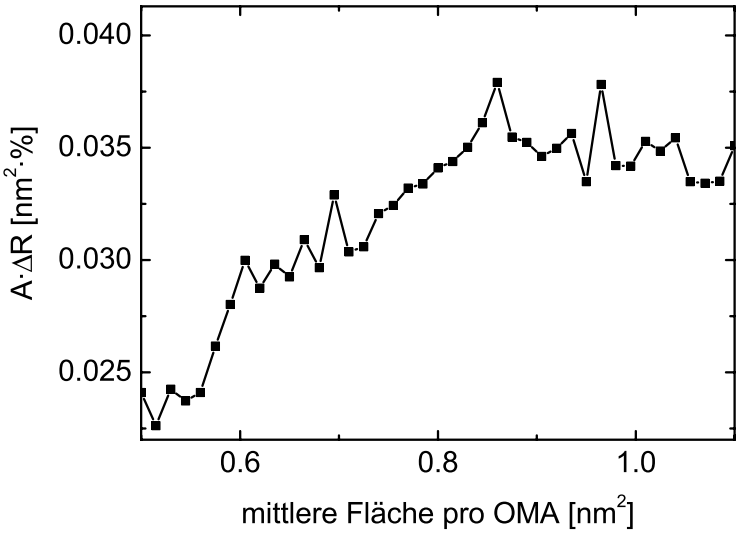


Abb. 4.25: Das Produkt mittlere Fläche pro OMA mal Reflexion (bei einer Wellenlänge 453 nm $Ru(bpy)_3$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm auf 10 mM KCl und 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ gegen mittlere Fläche pro OMA Molekül.

Setzt man voraus, dass die oktaedrische Umgebung des Ru(II)-Metallions eine gleichmäßige Verteilung des MLCT-Übergangs bewirkt, dann kann man den Orientierungsfaktor f_{orient}=1 setzen. Man erhält dann mit Gleichung (4-3) für $Ru(bpy)_3$ mit $\varepsilon_{D,\ 453nm}$=13650 M^{-1} cm^{-1}

Oberflächendichten Γ von 0.8 nm^{-2} bis 1.2 nm^{-2} wie in Abb. 4.26 zu erkennen ist. Danach nimmt die Oberflächendichte Γ des adsorbierten Komplexes bei Kompression des OMA Monofilms zu und bleibt für mittlere Flächen kleiner als 0.85 nm^2 pro OMA Amphiphil konstant.

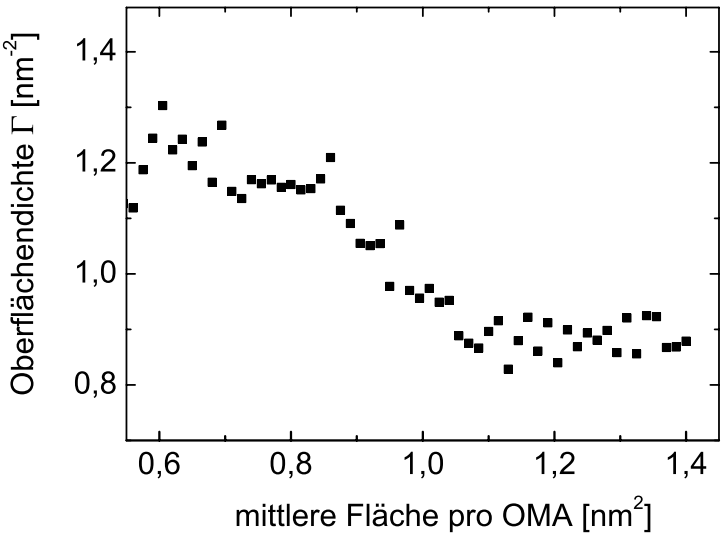


Abb. 4.26: Oberflächendichte Γ von $Ru(bpy)_3^{2+}$ als Funktion der Fläche des Matrixmonofilms OMA nach Gleichung (4-3) aus den Messdaten der Reflektivität bei 453 nm berechnet.

Abb. 4.27 zeigt die Brewsterwinkelaufnahmen eines OMA Monofilms auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$/10mM KCl bei unterschiedlichen mittleren Flächen pro OMA Molekül. In den Aufnahmen erkennt man bei expandiertem Film eine Koexistenz von gasanaloger und flüssig-expandierter Phase. Bei zunehmender Kompression verschwindet die gasanaloge Phase.

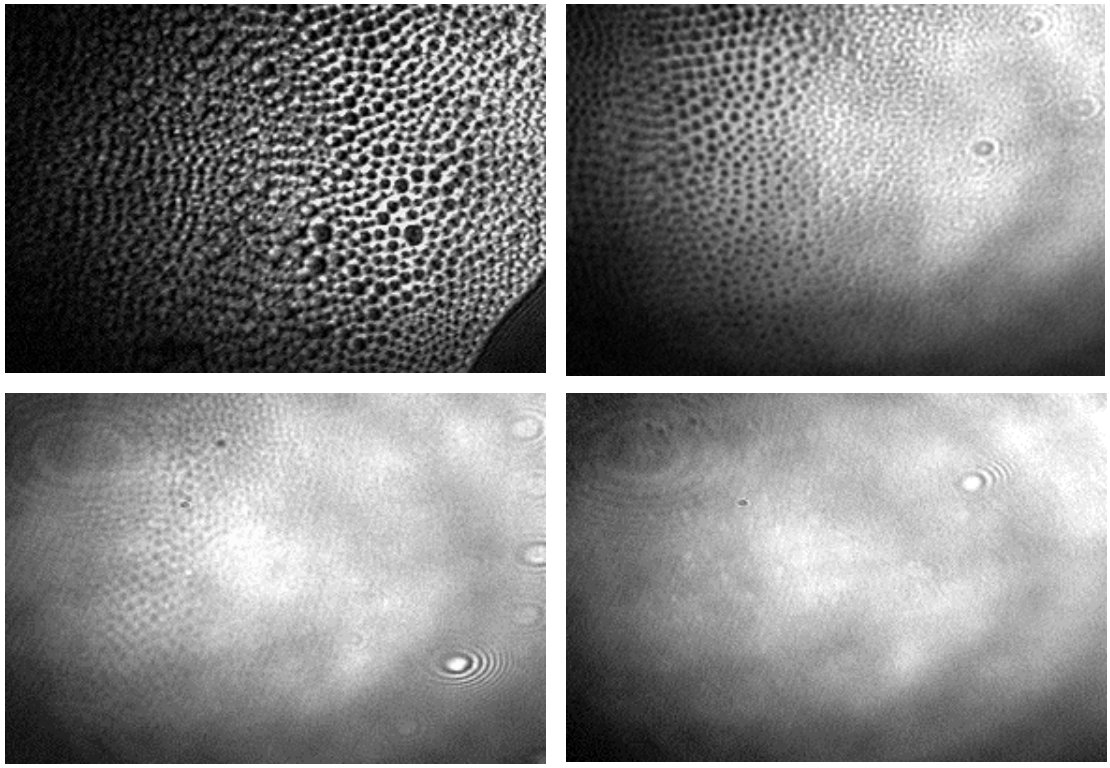


Abb. 4.27: Brewsterwinkelmikroskopische Aufnahme eines OMA Monofilmes auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ und 10 mM KCl bei unterschiedlicher mittlerer Fläche pro Molekül 1.2, 1.1, 1.0 und 0.9 nm^2. Untere Bildkante entspricht etwa 800 µm.

Bei $Ru(bpy)_3^{2+}$ sind in dem hier betrachteten pH-Bereich in Wasser mit Goldelektroden keine elektrochemischen Untersuchungen möglich, deshalb werden im folgenden Filme aus den an OMA adsorbierten isomorphen Komplexionen $Co(bpy)_3^{2+}$ und $Os(bpy)_3^{2+}$ betrachtet.

4.3.3 $Co(bpy)_3^{2+}$/ $Os(bpy)_3^{2+}$ und OMA an der Grenzfläche Gas/Wasser

Für elektrochemische Untersuchungen eignen sich bei unseren Versuchsbedingungen besonders die Tribipyridylkomplexe $Co(bpy)_3Cl_2$ und $Os(bpy)_3Cl_2$. Diese weisen bei gleichen physikalischen Diffusionskoeffizienten in der Volumenphase unterschiedliche Elektronenselbstausgeschwindigkeitskonstanten auf. Sie wurden schon erfolgreich bei der Untersuchung von Ladungstransportprozessen von redoxaktiven Molekülen in Polymerfilmen aus NAFION® (NAFION® ist ein Polymer, das anionische Sulfonatgruppen erhält) von Anson und Mitarbeitern eingesetzt [63]. Hierbei bieten sich die Redoxpaare

$Os(bpy)_3^{2+/3+}$ und $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ an, bei denen sich die Elektronenselbstaustausch-geschwindigkeitskonstanten in Lösung mit $k_{ex,\ Os(bpy)_3(2+/3+)}$=2.2 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ [64] und $k_{ex,\ Cobpy)_3(2+/3+)}$=2 $M^{-1}s^{-1}$ [48] um 7 Grössenordnungen unterscheiden. Zuerst wird der Einfluss der Adsorption der beiden sich in der Subphase befindenden Metallkomplexe auf die Isothermen von OMA untersucht.

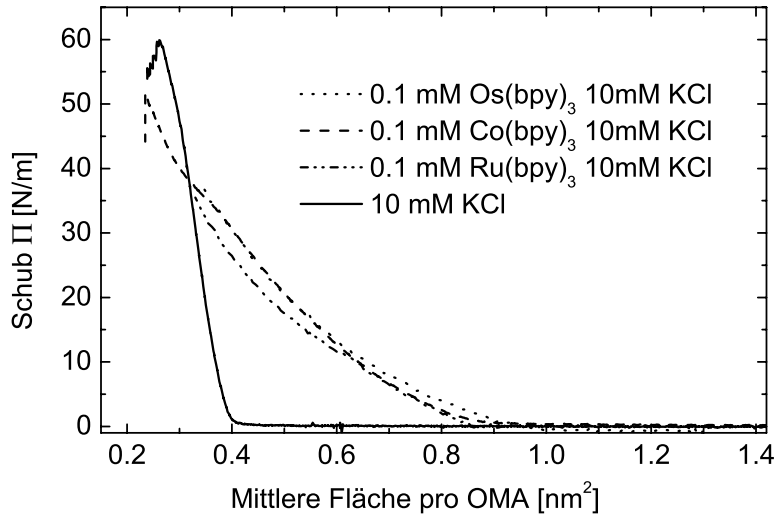


Abb. 4.28: Schub/Flächenisothermen von OMA auf 10 mM KCl mit 0.1 mM $Me(bpy)_3Cl_2$ (Me=Ru, Os, Co)

Wie in Abb. 4.28 zu erkennen ist, hat die Wahl des Metallkerns des Bipyridylkomplexes einen unwesentlichen Einfluss auf die Schub/Flächenisotherme der durch Adsorption an dem OMA Monofilm gebildeten Filme. Dies lässt auf gleiche Oberflächenkonzentrationen Γ für die verschiedenen am OMA Monofilm adsorbierten Komplexe bei konstanten Versuchsbedingungen schliessen. Dies kann in der Tat mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie gezeigt werden. Wegen der schwach ausgeprägten MLCT-Übergänge in den $Os(bpy)_3$/$Co(bpy)_3$ Komplexionen wird deren Bipyridylbande zur Bestimmung ihrer Oberflächenkonzentration Γ verwendet. Abb. 4.29 zeigt die Reflexionsspektren von $Co(bpy)_3^{2+}$ und Abb. 4.30 die von $Os(bpy)_3^{2+}$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm.

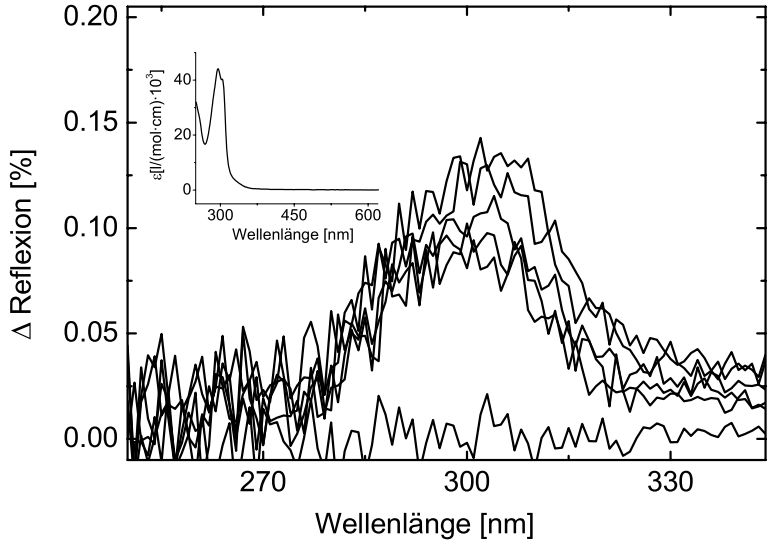


Abb. 4.29: Reflexionsspektren (Bipyridylbande) von $Co(bpy)_3^{2+}$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm in Gegenwart von 10 mM KCl bei 1.2, 1.0, 0.8 und 0.6nm^2 mittlerer Fläche pro OMA Molekül. Der eingefügte Graph zeigt das dazugehörige Absorptionsspektrum des Komplexes in Wasser.

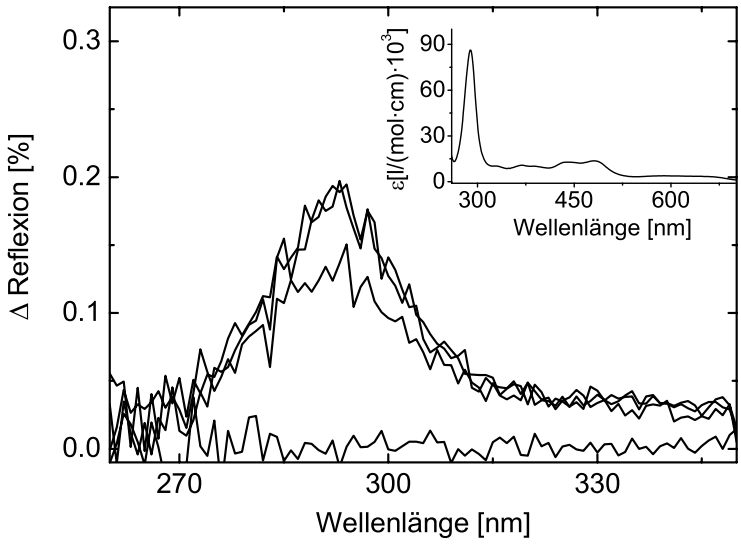


Abb. 4.30 Reflexionsspektren (Bipyridylbande) von $Os(bpy)_3^{2+}$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm in Gegenwart von 10 mM KCl bei 1.0, 0.8 und 0.6nm^2 mittlerer Fläche pro OMA Molekül. Der eingefügte Graph zeigt das dazugehörige Absorptionsspektrum des Komplexes in Wasser.

Die folgende Abbildung zeigt die Oberflächendichte Γ berechnet aus der Reflexion mit Hilfe von Gleichung (4-3) für die verwendeten Komplexe. Es zeigt sich sich, dass eine akzeptable Übereinstimmung der Werte vorliegt.

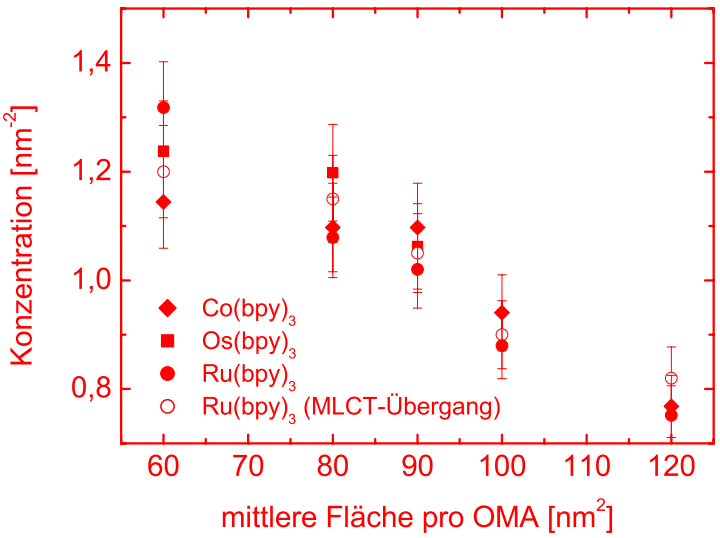


Abb. 4.31: Mit der Reflexionsspektroskopie aus der Höhe des Bipyridylpeaks der Komplexe bestimmte Oberflächenkonzentrationen der an OMA adsorbierten Komplexe als Funktion der mittleren Fläche pro OMA-Amphiphil.

Abb. 4.32 zeigt die zyklischen Differenzvoltammogramme von $Co(bpy)_3$ adsorbiert an einen OMA-Monofilm. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung des Potenzialdurchlaufs. Beim Potenzialrücklauf ist bei den Voltammogrammen nur ein schwach ausgeprägtes Strommaximum zu beobachten.

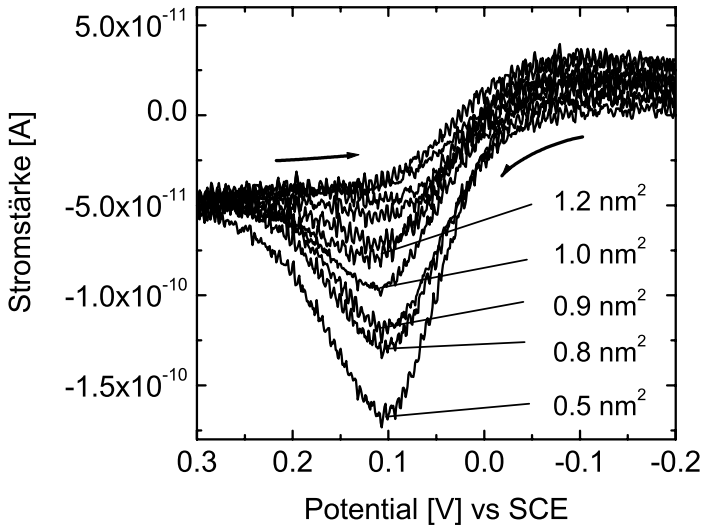


Abb. 4.32: Abhängigkeit der zyklischen Voltammogramme von der mittleren Fläche eines OMA Monofilms einer die Grenzfläche berührenden („touching“) Linienelektrode nach Abzug der Volumenkomponente. Sie weisen die für Makroelektroden typische Form auf. Potenzial gegen SCE, Flächen 1.2 bis 0.6 nm^2 variiert. Die Potenzialanstiegsgeschwindigkeit beträgt 50 mV/s, die Subphase enthält 0.1mM $Co(bpy)_3Cl_2$/10mM KCl.

Eine Erklärung für diesen Effekt liefert die stärkere Wechselwirkung des dreifach geladenen $Co(bpy)_3^{3+}$-Komplexions mit der negativ geladenen OMA Matrix und die damit verbundene stark beeinträchtigte Rückdiffusion des Komplexions zurück zur Elektrode. Abb. 4.33 zeigt die zyklischen Differenzvoltammogramme von $Os(bpy)_3^{2+}$ adsorbiert an einen OMA Monofilm. Anders als beim am OMA Monofilm adsorbierte $Co(bpy)_3^{2+}$ kann hier ein Rücklaufpeak beobachtet werden. Eine Erklärung bietet die Möglichkeit des Ladungstransportes durch Elektronenredoxleitung, der auch bei immobilisierten Molekülen möglich ist. Um das Diffusionsverhalten der adsorbierten Komplexionen $Co(bpy)_3^{2+}$ und $Os(bpy)_3^{2+}$ quantitativ zu charakterisieren, werden die beim Potenzialhinlauf bestimmten Strommaxima gegen die Konzentration der adsorbierten Komplexionen aufgetragen (Abb. 4.34).

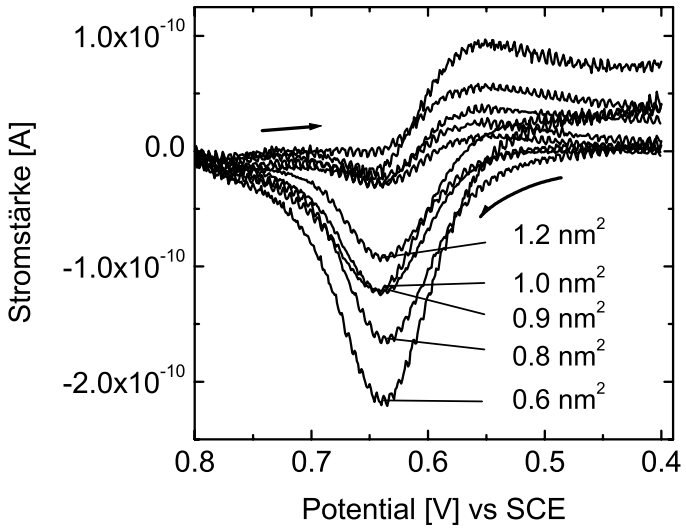


Abb. 4.33: Abhängigkeit der zyklischen Voltammogramme von der mittleren Fläche eines OMA Monofilms einer die Grenzfläche berührenden („touching“) Linienelektrode nach Abzug der Volumenkomponente. Sie weisen die für Makroelektroden typische Form auf. Potenzial gegen SCE, Flächen 1.2 bis 0.6 nm^2 variiert. Die Potenzialanstiegsgeschwindigkeit beträgt 50 mV/s, die Subphase enthält 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$/10mM KCl.

Die Strommaxima beim Potenzialhinlauf sind für $Co(bpy)_3^{2+}$ kleiner und steigen bei Konzentrationszunahme nicht so stark an wie beim $Os(bpy)_3^{2+}$. Mit Gleichung 2.6 lassen die lateralen Diffusionskoeffizienten der adsorbierten Komplexionen bestimmen. Im Falle des adsorbierten $Co(bpy)_3^{2+}$ verringert sich der laterale Diffusionskoeffizient mit Konzentrationszunahme geringfügig, während der Diffusionskoeffizient von $Os(bpy)_3^{2+}$ mit steigender Konzentration zunimmt. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten weichen von denen in der Volumenphase in wässriger Lösung ($6.0 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s) [65] [63] erheblich ab.

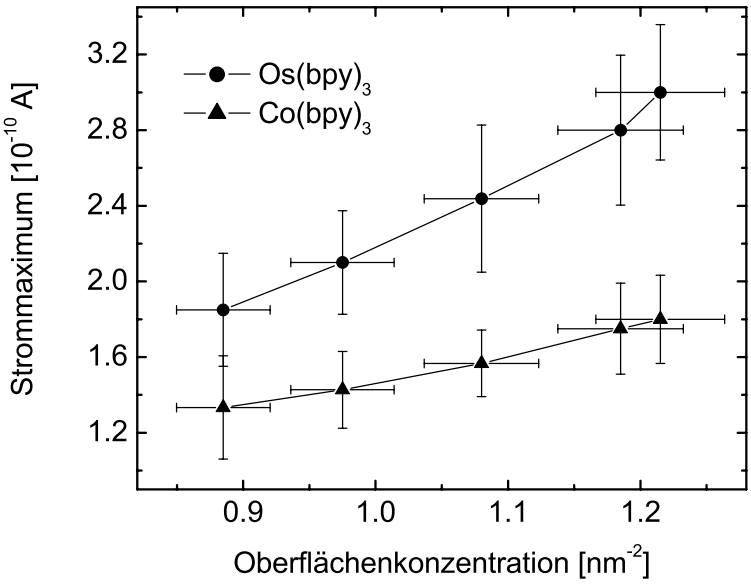


Abb. 4.34: Strommaxima der zyklischen Voltammogramme abhängig von der Konzentration der Osmium/Cobalt Komplexionen adsorbiert an einen OMA Monofilm auf 0.1mM $Os(bpy)_3Cl_2$ /$Co(bpy)_3Cl_2$ und 10 mM KCl.

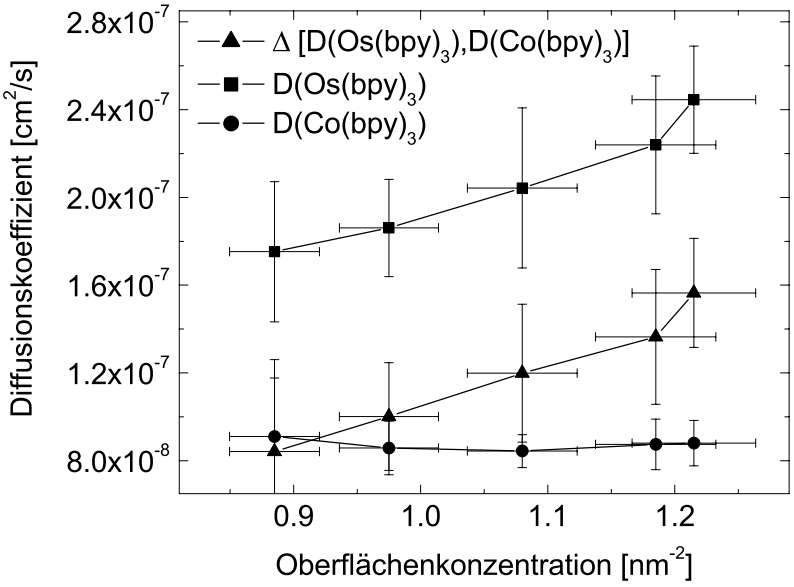


Abb. 4.35: Laterale Diffusionskoeffizienten abhängig von der Konzentration des Osmium/Cobalt Komplexionen adsorbiert an einen OMA Monofilm auf 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$ /$Co(bpy)_3Cl_2$ und 10 mM KCl.

Wie können die unterschiedlichen lateralen Diffusionskoeffizienten in der adsorbierten Schicht verstanden werden ? Einen Erklärungsansatz liefert die Dahms/Ruff Theorie [42, 66]. Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} aus dem Diffusionkoeffizienten für physikalische Diffusion D_{phys} und den für Elektronendiffusion D_e zusammen:

$$D_{app} = D_{phys} + D_e = D_{phys} + \frac{k_{et}\ \delta^2 \Gamma}{4} \qquad (4\text{-}15)$$

Dabei sind k_{et} der Elektronenselbstaustauschkoeffizient, δ der Abstand der Redoxzentren beim Elektronentransfer und Γ die Oberflächenkonzentration der redoxaktiven Komplexe. Bei $Co(bpy)_3^{2+}$ liegt wegen des vernachlässigbaren Elektronenaustauschkoeffizienten reine physikalische Diffusion vor. Der Diffusionskoeffizient ist um 2 Grössenordnungen kleiner als in Lösung. Dies weist auf starke ionische Wechselwirkung der Komplexionen mit der Matrix hin. Bei zunehmender Kompression verkleinert sich der Diffusionskoeffizient von $D_{app}(Co(bpy)_3^{2+})$ des OMA Monofilms geringfügig. Bei $Os(bpy)_3^{2+}$ hingegen ist Elektronenhopping (Elektronenredoxleitung) und physikalische Diffusion möglich. Die lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{app}(Os(bpy)_3^{2+})$ von der Oberflächenkonzentration Γ wird in Abb. 4.35 gezeigt. Differenzbildung ermöglicht es den lateralen Diffusionskoeffizienten für reines Elektronenhopping zu berechnen:

$$D_{Hopping,Os} = D_{Os(bpy)_3} - D_{Co(bpy)_3} \qquad (4\text{-}16)$$

Hieraus kann nun die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{ex} nach Gleichung (3-7) bestimmt werden.

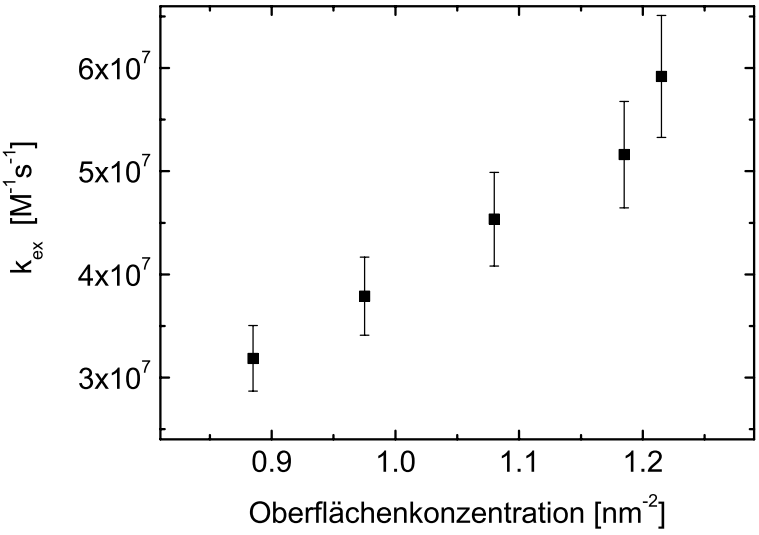


Abb. 4.36: Abhängigkeit des bimolekularen Selbstaustauschkoeffizienten k_{ex} von der Oberflächenkonzentration Γ.

Wie man in Abb. 4.36 zu sehen ist, erhöht sich der bimolekulare Elektronenselbstaustauschkoeffizient fast linear mit Zunahme der Oberflächenkonzentration. Diese Verstärkung des lateralen Elektronenhoppings an Monofilmen adsorbierten Schichten bei Erhöhung der Oberflächenkonzentration Γ an der Wasser/Luft Grenzfläche kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden:

1. Die geringeren Abstände der Osmiumzentren und eine engere Verzahnung der Bpy-Liganden im Film auf der Wasseroberfläche können zu einer stärkeren elektronischen Kopplung zwischen $Os(II)(bpy)_3$ und $Os(III)(bpy)_3$ führen, als wenn diese Ionen in Lösung miteinander kollidieren.

2. Die Reorganisationsenergie in der adsorbierten Schicht an der Wasser/Luft Grenzfläche sollte aufgrund erniedrigter Solvatation kleiner sein als in der Volumenphase.

4.4 Adsorbierte Filme von $Ru(bpy)_3$ an Dihexadecyphosphat (DHP)

Um ein genaueres Verständnis der Ladungstransportprozesse an Monofilmen adsorbierter Ionen zu bekommen, wollen wir in diesem Abschnitt den Einfluss der Monofilmmatrix weiter untersuchen. Im vorherigen Abschnitt sind laterale Ladungstransportprozesse von an einem flüssig-expandierten Film adsorbierten Komplex diskutiert worden. Nun wollen wir einen Matrixfilm verwenden, der kondensierte Aggregate an der Wasser/Luft Grenzfläche bildet. Wegen seiner bekannten Eigenschaften als ein an der Grenzfläche Wasser/Luft stabilen Monofilm bildendes Amphiphil wählen wir Dihexadecylphosphat (DHP) als Matrixmolekül. Abb. 4.37 zeigt die chemische Strukturformel von Dihexadecylphosphat.

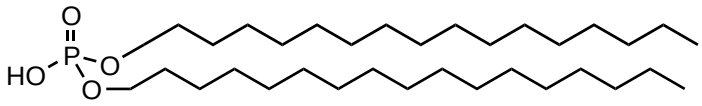


Abb. 4.37: Chemische Strukturformel von DHP (Dihexadecylphosphat).

Die Vorgehensweise der Untersuchungen erfolgt analog zum vorherigen Abschnitt: Zuerst werden die an DHP adsorbierten Filme von $Ru(bpy)_3$ charakterisiert. Danach werden die lateralen elektrischen Transporteigenschaften der adsorbierten Komplexionen $Co(bpy)_3^{2+}$ und $Os(bpy)_3^{2+}$ untersucht.

4.4.1 $Ru(bpy)_3^{2+}$ und DHP an der Grenzfläche Gas/Wasser

Eine Vielzahl von Untersuchungen über das Verhalten von DHP an der Grenzfläche Wasser/Luft ist in der Literatur zu finden [67-76]. Schub/Flächenisothermen von DHP auf KCl mit unterschiedlichen pH-Wert der Subphase sind bei Claessen et al. zu finden[75]. Auf feste Träger übertragene adsorptierte Filme von $Ru(bpy)_3$ an Dihexadecylphosphat wurden von Guerin et al. [76] spektroskopisch charakterisiert. Ebenfalls wurde der Einfluss von $Ru(bpy)_3$ in der Subphase auf Schub/Flächenisotherme DHP Monofilme an Grenzfläche Gas/Luft untersucht [76].

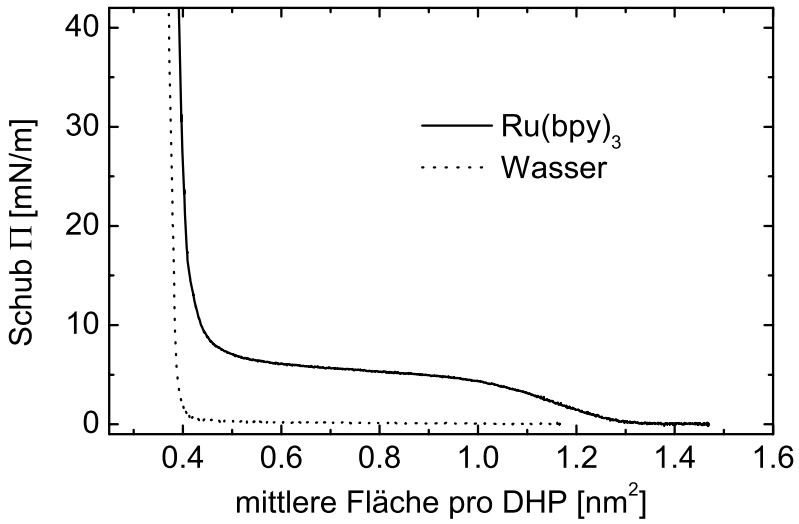


Abb. 4.38: Schub/Flächenisothermen von OMA auf Wasser bzw. 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ bei 22°C.

Die Schub/Flächenisotherme für das System DHP auf $Ru(bpy)_3$ zeigt, dass der Komplex einen erheblichen Einfluss auf die Fläche pro Matrixmolekül ausübt (Abb. 4.38). Die Flächenexpansion wird von einem Phasenübergang bei einer Fläche von 1.1 nm^2 pro DHP begleitet. Aus diesem Verhalten kann auf starke ionische Wechselwirkungen zwischen $Ru(bpy)_3^{2+}$ und dem Matrixmonofilm geschlossen werden Auch die Potenzial/Flächen-isotherme weisen auf eine Adsorption des Komplexes hin. Sie zeigt eine signifikante Erhöhung des mittleren Dipolmomentes pro DHP im Vergleich zu der Referenzisotherme von DHP auf Wasser.

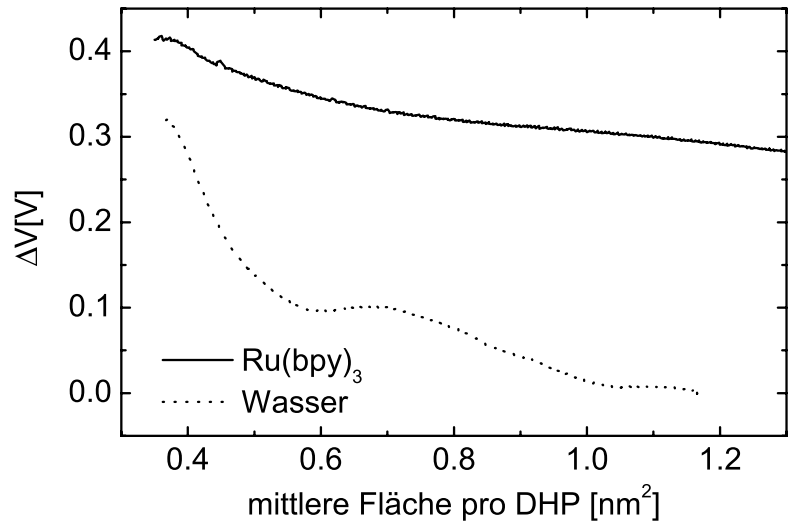


Abb. 4.39: Potenzial/Grenzflächenisothermen von DHP auf Wasser bzw. 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$.

Im folgenden wird der Einfluss von KCl in der Subphase auf die Isothermen und Potenzial/ Flächenisothermen von DHP untersucht. Wie in Abb. 4.40 zu sehen ist, bewirkt die Zugabe von KCl eine Flächenexpansion sowie das Auftreten einer kondensierten Phase.

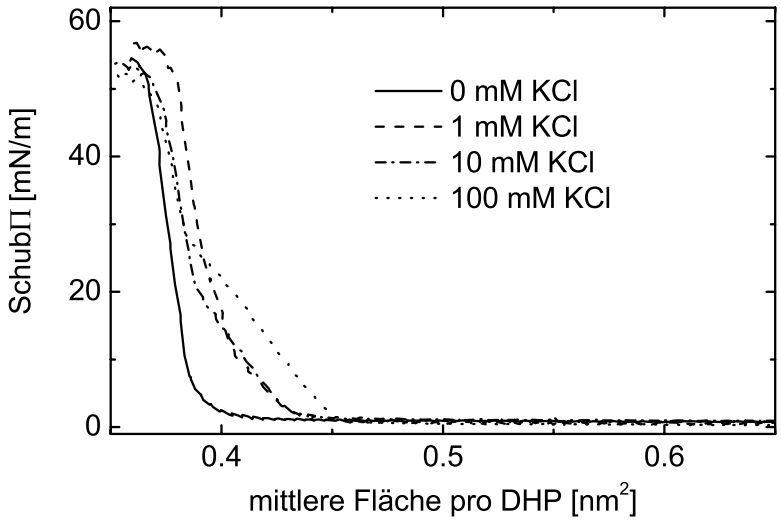


Abb. 4.40: Schub/Flächenisothermen von DHP auf einer Subphase mit unterschiedlicher Konzentration des Fremdsalzes KCl.

Auf den Grenzflächenpotenzialverlauf hat die Erhöhung der KCl Konzentraton in der Subphase keinen grossen Einfluss, wie man in Abb. 4.41 erkennen kann.

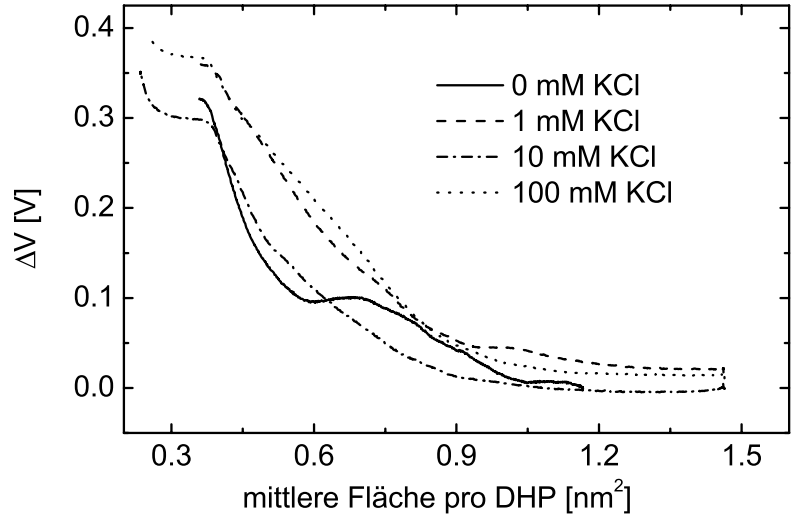


Abb. 4.41: Potenzial/Flächenisothermen von DHP einer Subphase mit unterschiedlicher KCl Konzentration.

Abb. 4.42 zeigt die Schub/Flächenisotherme für verschiedene Konzentrationen von KCl mit fest gewählter Konzentration von 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$.

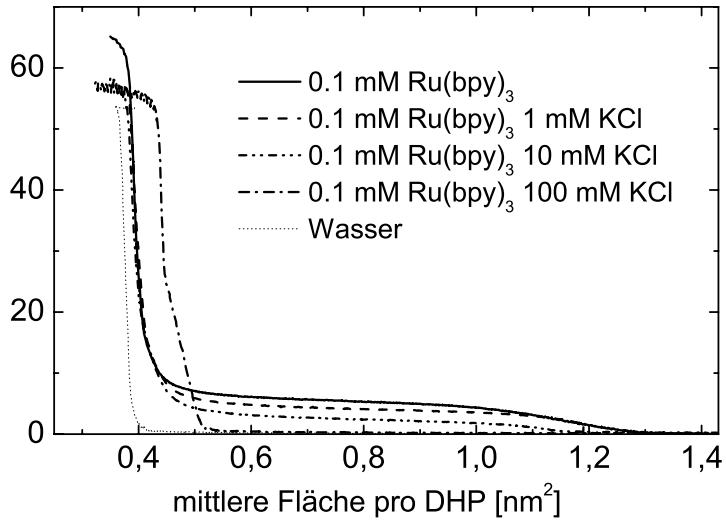


Abb. 4.42: Schub/Flächenisothermen von DHP auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ mit unterschiedlicher Konzentration des Fremdsalzes KCl.

Man erkennt deutlich die durch Adsorption von $Ru(bpy)_3$ verursachte Flächenänderung, die mit zunehmender KCl Konzentration abnimmt. Auch die Stabilität des Monofilms, erkennbar am Kollapspunkt, nimmt mit zunehmender KCl Konzentration ab. Ist der Schub bei reiner $Ru(bpy)_3$ Subphase noch bei 65 mN/m, so ist er bei 100 mM KCl auf 57 mN/m gesunken. Durch die Komplexierung mit $Ru(bpy)_3$ wird das DHP an der Grenzfläche stabiler, vermutlich weil die geladene Kopfgruppe an der Grenzfläche stabilisiert wird. Die Potenzial/Flächenisotherme zeigen eine Erhöhung des Dipolmomentes im Vergleich zu der Referenzisotherme von DHP auf Wasser. Mit zunehmender KCl Konzentration verkleinert sich der Betrag des Dipolmomentes und bei einer Konzentration von 100 mM entsprechen die erhaltenen Isothermen fast denen auf Wasser.

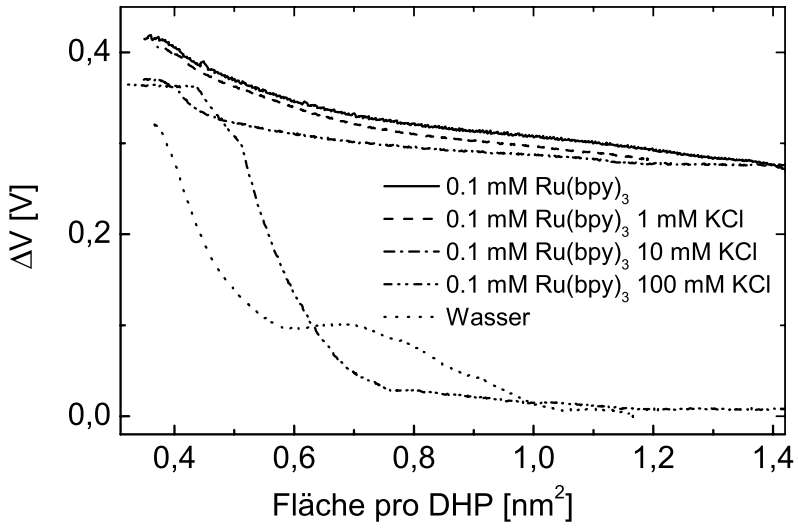


Abb. 4.43: Potenzial/Flächenisotherme von DHP auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ mit unterschiedlicher KCl Konzentration und als Referenz DHP auf Wasser

Neben der Ionenstärke der Subphase hat der pH-Wert einen grossen Einfluss auf die Adsorption von Ionen aus der Subphase, da er den Dissoziationsgrad des Monofilms verändert. Die Erhöhung des pH-Wertes der Subphase bewirkt eine Flächenexpansion wie man in Abb. 4.44 erkennen kann. Die Expansion wird für pH-Werte grösser als 5 von dem Auftreten einer flüssig-expandierte Phase begleitet. Aus diesem Verhalten kann auf eine starke ionische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Amphiphilen geschlossen werden.

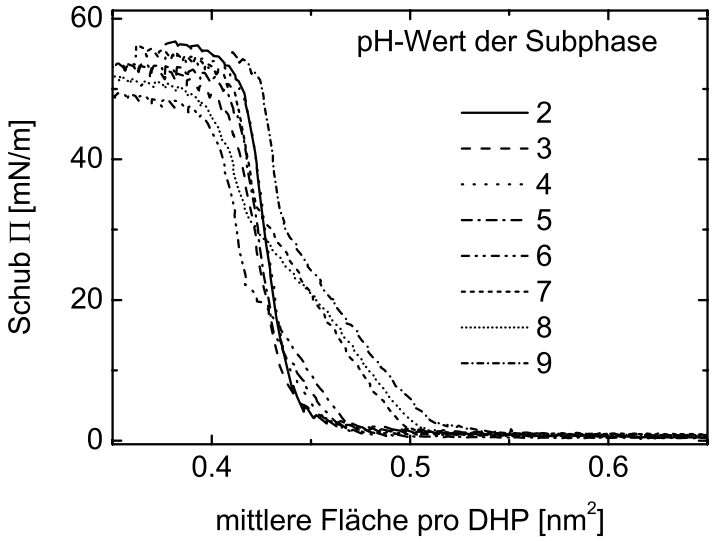


Abb. 4.44: Schub/Flächenisothermen von DHP auf Subphasen mit unterschiedlichem pH-Wert bei konstanter Ionenstärke von 0.01.

Das Grenzflächenpotenzial im komprimierten Zustand zeigt eine Erniedrigung bei Erhöhung des pH-Wertes wie man in Abb. 4.45 sehen kann.

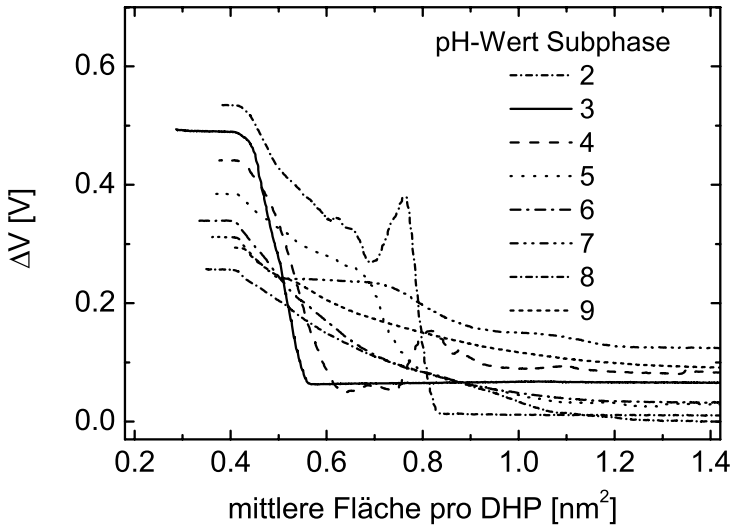


Abb. 4.45: Potenzial/Flächenisotherme von DHP auf auf Subphasen mit unterschiedlichem pH-Wert bei konstanter Ionenstärke von 0.01.

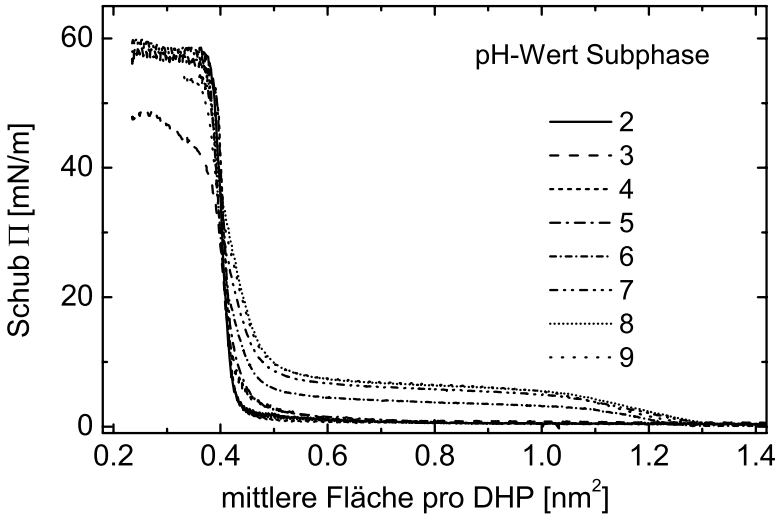
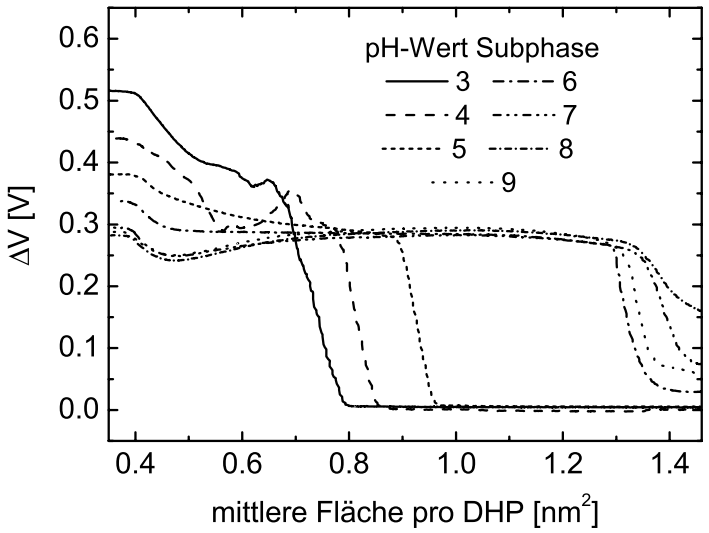


Abb. 4.46: Schub/Flächenisotherme von DHP auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3$ Cl_2 bei einer Subphase mit variierendem pH-Wert und konstanter Ionenstärke von 0.1.

Die Gegenwart von 0.1 mM $Ru(bpy)_3$ hat einen signifikanten Einfluss auf Schub/Flächen Isothermen von DHP bei Subphase mit unterschiedlichen pH-Wert. Deutlich ist die mit steigendem pH-Wert einhergehende Flächenexpansion zu erkennen. Ursache dafür ist der mit steigendem pH-Wert der Subphase erhöhte Dissoziationsgrad des



4.47: Potenzial/Flächenisotherme von DHP auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3$ Cl_2 bei einer Subphase mit variierendem pH-Wert und konstanter Ionenstärke von 0.1.

DHP Monofilms, was in einer höheren Oberflächenladung zeigt und und somit mehr Adsorption der $Ru(bpy)_3^{2+}$ Komplexionen aus der Subphase an den Monofilm erlaubt.

Die Oberflächendichte Γ des adsorbierten Komplexes wird in Abhängigkeit der mittleren Fläche pro DHP Amphiphil mit Hilfe der Reflexionspektroskopie bestimmt. Bei kontinuierlicher Flächenabnahme wird die Reflexion des DHP Monofilms auf einer Subphase von 0.1 mM $Ru(bpy)_3$ und 10 mM KCl beim MLCT Übergang (453 nm) gemessen.

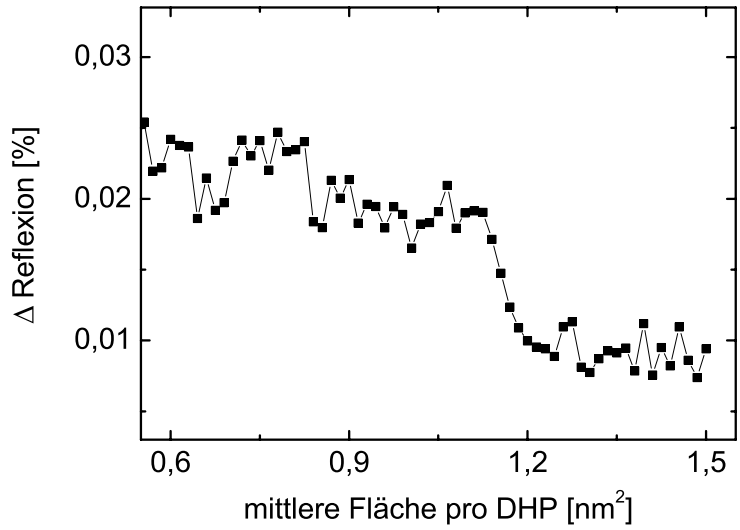


Abb. 4.48: Verstärkte Reflexion von $Ru(bpy)_3^{2+}$ als Funktion der Fläche des Matrixmonofilms DHP beim MLCT-Übergang (453 nm) auf einer Subphase von 10mM KCl und 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$.

Die gemessene Oberflächendichte Γ des adsorbierten Komplexionions erhöht sich bei Kompression abrupt bei etwa 1.1 nm^2 je DHP Molekül, danach bleibt die Oberflächendichte annähernd bei 0.7 nm^{-2} konstant (Abb. 4.49). Verglichen mit dem OMA Monofilm erhält man beim DHP Monofilm nur etwa 60% des bei der OMA Matrix gemessenen Wert der Oberflächendichte des adsorbierten Komplexes. Dies entspricht einer Fläche pro $Ru(bpy)_3^{2+}$ von 1.42 nm^2 verglichen mit dem in 4.3.2 berechneten theoretischen Flächenbedarf von 0.85 nm^2 je $Ru(bpy)_3$.

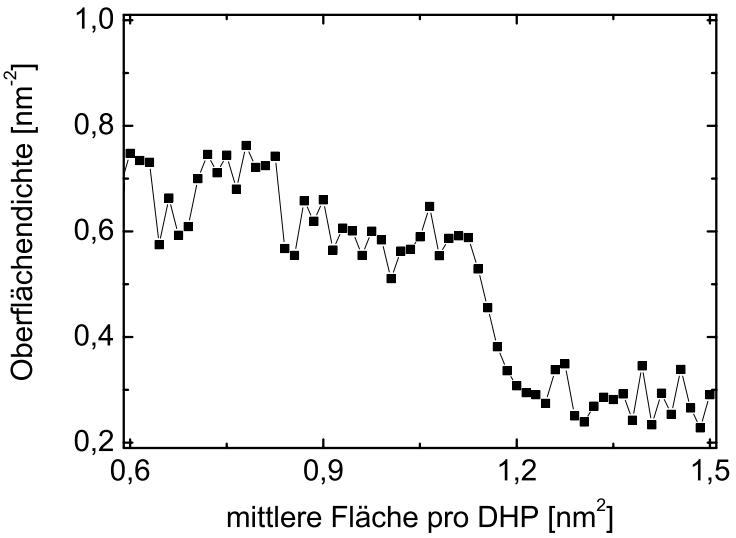


Abb. 4.49: Oberflächendichte Γ von $Ru(bpy)_3^{2+}$ als Funktion der Fläche des Matrixmonofilms DHP nach der Reflexionspektroskopie aus dem Übergang bei 453 nm auf einer Subphase von 10mM KCl und 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ berechnet.

Die Brewsterwinkelaufnahmen (Abb. 4.50) zeigen direkt nach dem Aufbringen der Amphiphile die Bildung zweidimensionaler kondensierter Aggregate. Die hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten zwischen den DHP Matrixmolekülen sind vermutlich verantwortlich für die Bildung dieser kondensierten Aggregate. Bei Kompression des Monofilms werden die Aggregate zusammengeschoben bis ein nahezu homogener Film zu beobachten ist. Das Vorhandensein der Aggregate erklärt auch die abrupte Änderung in der Reflektivität des adsorbierten Filmes bei Flächenabnahme.

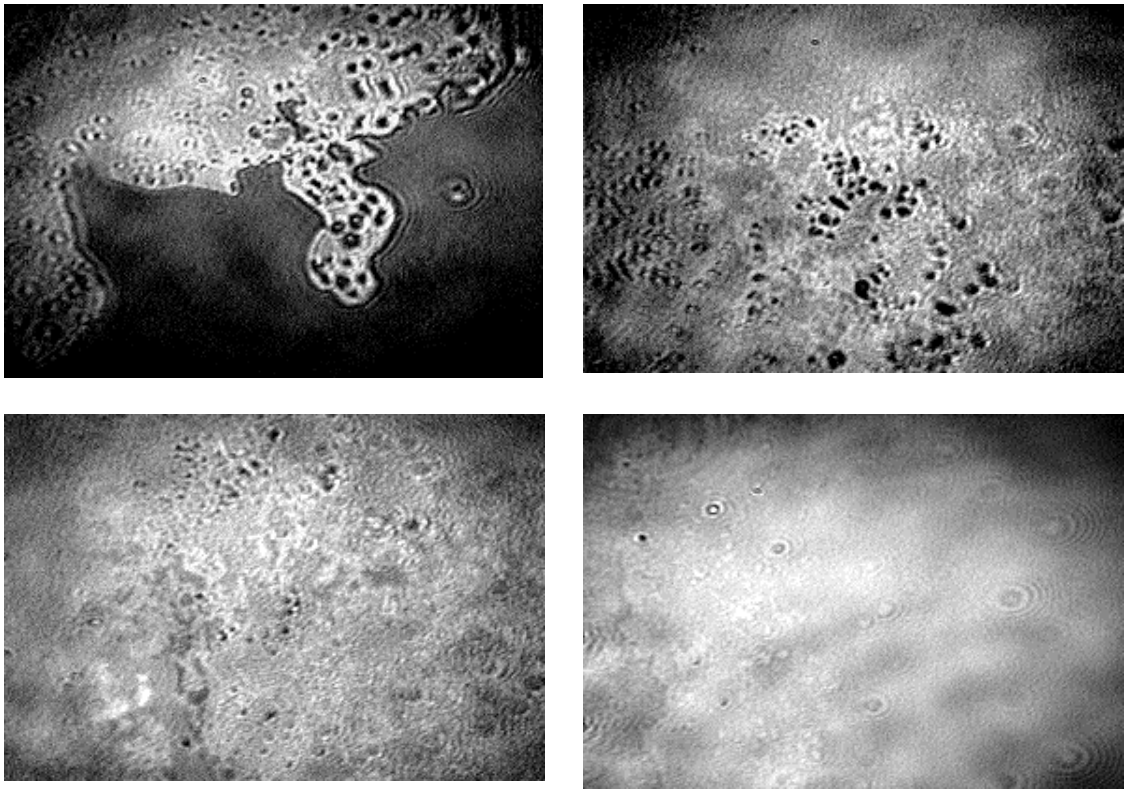


Abb. 4.50: Brewsterwinkelmikroskopische Aufnahme eines DHP Monofilmes auf 0.1 mM $Ru(bpy)_3$und 10 mM KCl bei unterschiedlicher mittlerer Fläche pro Molekül 1.2, 1.1, 1.0 und 0.9 nm^2. Untere Bildkante entspricht etwa 800 µm.

4.4.2 $Co(bpy)_3^{2+}$ /$Os(bpy)_3^{2+}$ und DHP an der Grenzfläche Gas/Wasser

Im vorherigen Abschnitt wurden an der DHP Matrix adsorbierte Filme von $Ru(bpy)_3$ charakterisiert. Im Gegensatz zu den in einem grossen Konzentrationsbereich im flüssig-expandierten Phasenzustand vorliegenden OMA Monofilmen, erhält man mit DHP/$Ru(bpy)_3$ Monofilme, die sich fast den gesamten Konzentrationsbereich in einem kondensierten Zustand befinden. Es soll nun überprüft werden, inwieweit die Matrixeigenschaften Einfluss auf laterale Ladungstransportprozesse nehmen. Hierzu verwenden wir wie schon zuvor die beiden dem $Ru(bpy)_3$ isomorphen Komplexe $Co(bpy)_3$ und $Os(bpy)_3$. Beide Komplexe zeichnen sich durch gleiche Diffusionskoeffizienten in der Volumenphase aus, unterscheiden aber in ihrer Fähigkeit zur Elektronenredoxleitung.

Zuerst soll der Einfluss der beiden unterschiedlichen Metallkomplexe, die sich in der Subphase befinden, auf die Isothermen von DHP untersucht werden. Wie in Abb. 4.51 dargestellt, unterscheiden sich die Schub/Flächenisothermen von DHP auf Subphasen mit mit den unterschiedlichen Komplexen nur geringfügig.

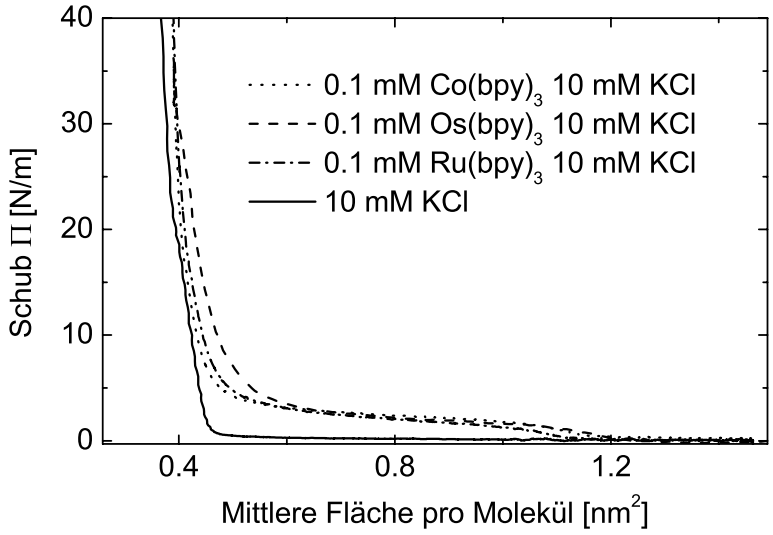


Abb. 4.51: Schub/Flächenisothermen von DHP auf 10 mM KCl mit 0.1 mM $Me(bpy)_3Cl_2$ (Me=Ru, Os, Co)

Wie man in Abb. 4.52 sehen kann, sind bei den zyklischen Differenzvoltammogrammen im Fall des adsorbierten Films von $Co(bpy)_3$ an DHP im Gegensatz zur denen an der OMA Matrix die Peaks beim Potenzialrücklauf gut ausgebildet. Dies bedeutet daß, das $Co(bpy)_3^{3+}$ zur Elektrode zurückdiffundieren kann.

Vergleicht man nun die Strommaxima der Zyklovoltammogramme mit $Co(bpy)_3$ in der Subphase beim Potenzialhinlauf bei unterschiedlichen mittleren Flächen pro DHP, so steigen diese mit abnehmender mittlerer Fläche bis etwa 0.9 nm^2/DHP-Amphiphil leicht an, bei weiterer Kompression verringern sich die gemessenen Strommaxima (siehe Abb. 4.54).

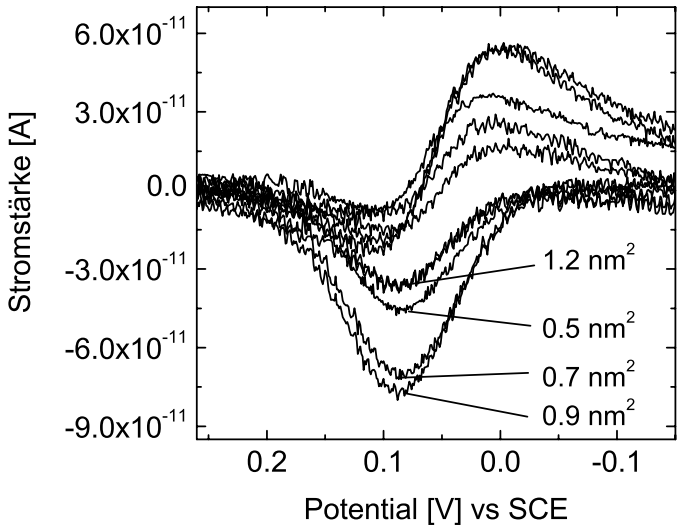


Abb. 4.52: Zyklischen Differenzvoltammogramme bei unterschiedlichen mittleren Flächen pro DHP Molekül (0.5 bis 1.2nm²) auf 0.1 mM $Co(bpy)_3Cl_2$ und 10 mM KCl.

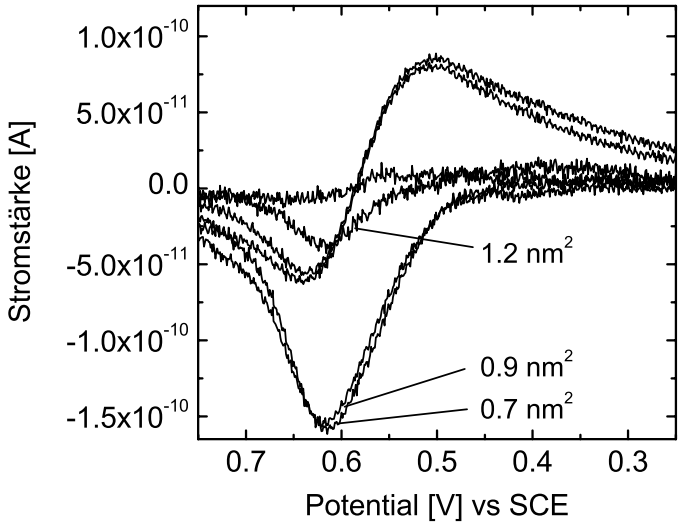


Abb. 4.53: Zyklische Differenzvoltammogramme bei unterschiedlichen mittleren Flächen pro DHP Molekül (0.7 bis 1.2nm²) auf 0.1 mM $Os(bpy)_3Cl_2$ und 10 mM KCl.

Die Voltammogramme des an DHP adsorbierten $Os(bpy)_3$ (siehe Abb. 4.53) zeigen bei Kompression ein gänzlich anderes Verhalten. Die Auftragung der Maxima der Zyklovoltammogramme aus dem Potenzialhinlauf zeigen mit abnehmender Fläche einen leichten Anstieg bis 0.8 nm^2 mittlerer Fläche je DHP Amphiphil, danach erhöht sich der

gemessene Peakstrom mit zunehmender Kompression des Filmes abrupt auf etwa das doppelte des Ausgangswertes.

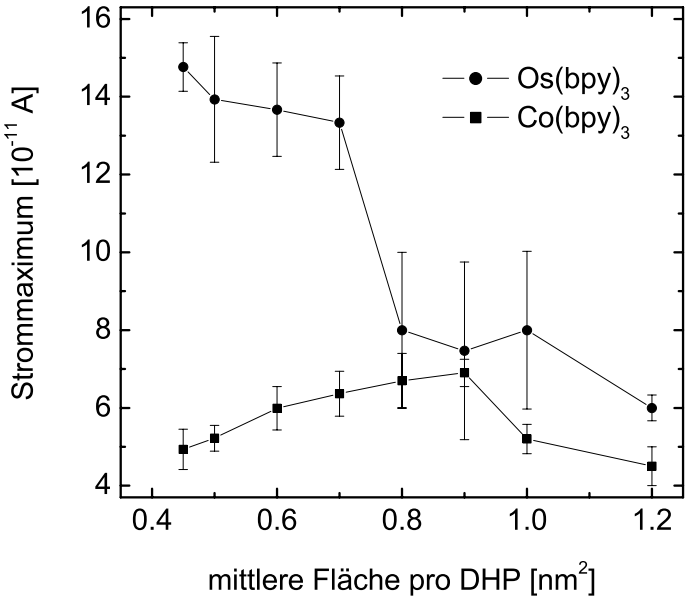


Abb. 4.54: Gemessene Peakströme der zyklischen Voltammogramme abhängig von der Konzentration der Osmium/Cobalt Komplexionen adsorbiert an einen DHP Monofilm auf 0.1 Co/Os(bpy)$_3$Cl$_2$ und 10 mM KCl.

Zur Bestimmung der lateralen Diffusionkonstanten der adsorbierten Komplexionen ist die Kenntnis der Oberflächenkonzentration Γ notwendig. Bei Monofilmen mit heterogener Morphologie ist die Bestimmung der Oberflächenkonzentration nur im komprimierten Zustand sinnvoll, d.h. wenn der Film im Brewsterwinkelmikroskop als homogen erscheint.
Die Oberflächenkonzentration erhält man mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben. Man erhält bei einer mittleren Fläche pro DHP-Amphiphil von A=0.6 nm^2 Oberflächenkonzentrationen von Os(bpy)$_3$ $\Gamma_{Os(bpy)3}$=0.62 nm^{-2} und von Co(bpy)$_3$ $\Gamma_{Co(bpy)3}$=0.65 nm^{-2}.
Im folgenden beschränken wir uns auf die qualitative Interpretation der beim Potenzialhinlauf gemessenen Strommaxima der Zyklovoltagramme (Abb. 4.54) bei Kompression der Monofilme. Im expandierten Zustand vollzieht sich der Ladungstransport fast ausschliesslich durch physikalische Diffusion der Redoxionen. Die gemessen Peakströme für Co(bpy)$_3$ und Os(bpy)$_3$ sind in dem Bereich von 0.8 bis 1.2 nm^2 mittleren Fläche pro DHP Amphiphil annähernd gleich. Das Auftreten der sprunghaften Änderung der gemessenen Strommaxima bei Os(bpy)$_3$/DHP kann mit Hilfe der Perkolationstheorie [43]

erklärt werden. Kompression des DHP/$Os(bpy)_3$ Systems unterhalb einer kritischen Fläche (Perkolationsschwelle) hat die Bildung eines leitendes Netzwerks von $Os(bpy)_3$ Redoxzentren zur Folge, in dem sich lateraler Ladungstransport durch Elektronenhopping vollziehen kann. Bei dem System DHP/$Co(bpy)_3$ ist kein Elektronenhopping möglich, hier verringern sich die gemessen Strommaxima mit abnehmender Fläche. Im komprimierten Zustand erhält man bei einer Oberflächenkonzentration von $0.7nm^{-2}$ der adsorbierten Komplexe folgende Diffusionkoeffizienten $D(Co(bpy)_3)=2.5\cdot10^{-8}$ cm^2/s und $D(Os(bpy)_3)=1.3\cdot10^{-7}$ cm^2/s. Vergleicht man dies mit OMA bei bei einer Oberflächenkonzentration von 0.9 nm^2 von $D(Co(bpy)_3)=8.5\cdot10^{-8}$ cm^2/s und $D(Os(bpy)_3)=1.7\cdot10^{-7}$ cm^2/s, so erkennt man den Einfluss der Matrixmonofilme auf das Diffusionsverhalten. Im Falle der im kondensierten Zustand vorliegenden Matrix (DHP) kann eine Verringerung des physikalischen Diffusionkoeffizienten D_{phys} der adsorbierten Komplexionen um den Faktor 2.5 gegenüber der im flüssig-expandierten Zustand vorliegenden OMA Matrix fest gestellt werden. Dagegen hat die Wahl der Matrix nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Diffusionkoeffizienten für Elektronenredoxleitung D_e.

Zusammenfassung: Aus dem elektrochemischen Signal von an Matrixmonofilmen adsorbierten redoxaktiven Komplexionen kann mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration der laterale Diffusionskoeffizient in der adsorbierten Schicht bestimmt werden. Es zeigt sich, dass im Falle des $Co(bpy)_3^{2+}$ Komplexions der laterale Diffusionkoeffizient in der adsorbierten Schicht um zwei Grössenordnungen kleiner als in wässriger Lösung ist. Im Falle des $Os(bpy)_3^{2+}$ Komplexions kann ein zusätzlicher Ladungstransportmechanismus, nämlich der der Elektronenredoxleitung (Elektronenhopping) nachgewiesen werden. Das Verhalten des Elektronenhoppings ist von der Wahl des Matrixmonofilms abhängig. Im Falle eines in flüssiger Phase vorliegenden Monofilms wie Octadecylmalonsäure (OMA) erhält man eine annähernd lineare Abhängigkeit des lateralen Diffusionkoeffizienten des Elektronenhoppings von der Oberflächendichte des adsorbierten Komplexes, während man bei kristallinen Monofilmen wie Dihexadecylphosphat (DHP) eine abrupte Änderung des lateralen Diffusionskoeffizienten für Elektronenhopping mit Kompression des Matrixmonofilms feststellt, die mit Hilfe der Perkolationstheorie verstanden werden kann.

5 Zusammenfassung

An lateral strukturierten bimolekularen Membranen laufen so verschiedenartige Prozesse wie Photosynthese, Signalumwandlung und –fortleitung ab. Monomolekulare Lipidfilme an der Wasser/Luft Grenzfläche dienen als Modellsysteme zur Untersuchung derartiger Phänomene. Im Rahmen dieser Arbeit wurden laterale Transportprozesse in und an Lipid-monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft untersucht.

Elektrochemische Flugzeitmessungen:

Zur Untersuchung des lateralen Ladungstransportes in einem Monofilm an der Grenzfläche Wasser/Luft wurde die elektrochemische Flugzeitmethode (Electrochemical-Time-of-Flight Methode: ETOF) angewendet. Bei einem Film aus Osmiumkomplexen erhält man einen bimolekularen Elektronenselbstaustauschkoeffizienten von k_{ex}=1.0 10^9 M^{-1} s^{-1}, ein um etwa eine Grössenordnung höherer Wert als in der Volumenphase gemessene.

Es wurde ein Film in einem kristalline Aggregatzustand, bei dem sich der laterale Ladungstransport durch Elektronenredoxleitung (Elektronenhopping) vollzieht, mit ETOF und Zyklischer Voltammetrie charakterisiert. Bei einem inhomogen Film liefert die ETOF etwa doppelt so hohe Diffusionskoeffzienten für das Elektronenhopping wie die Zyklische Voltammetrie. Dies konnte mit einer teilweisen Elektroinaktivität der Osmiumkomplexe erklärt werden, da in die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei der Zyklischen Voltammetrie die Oberflächenkonzentration eingeht. Zusammen mit den Ergebnissen von GIXD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) kann auf den Anteil der elektroaktiven Komplexe im Film geschlossen werden. Dies ermöglicht eine Bestimmung des bimolekularen Elektronenselbstaustauschkoeffizienten k_{ex}=1.0 10^9 M^{-1} s^{-1}, ein um etwa eine Grössenordnung höherer Wert als in der Volumenphase gemessene.

Die Verstärkung des Elektronenhoppings kann im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Die Organisation der Komplexe im Monofilm führt zu einer geringeren Abständen der Redoxzentren und somit zu einer stärkeren elektronischen Kopplung. Die Reorganisationsenergie in dem Monofilm sollte aufgrund erniedrigter Solvatation niedriger sein als in der Volumenphase.

Ladungstransport an adsorbierten Monofilmen:

Der Ladungstransport in adsorbierten Filmen an der Wasser/Luft Grenzfläche wurde elektrochemisch untersucht. Physikalische Diffusion der Redoxmoleküle wurde verglichen mit dem der Volumenphase stark verlangsamt, während Elektronredoxleitung mit zunehmender Kompression des Matrixmonofilms stark zunimmt.

Aus dem elektrochemischen Signal von an Matrixmonofilmen adsorbierten redoxaktiven Komplexionen kann mit Kenntnis der Oberflächenkonzentration der laterale Diffusionskoeffizient in der adsorbierten Schicht bestimmt werden. Die Oberflächen-konzentration der adsorbierten Komplexe erhält man mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie.

Es zeigt sich, dass im Falle des $Co(bpy)_3^{2+}$ Komplexions, das keine Elektronenredoxleitung zulässt, der laterale Diffusionkoeffizient in der adsorbierten Schicht um zwei Grössenordnungen kleiner als in wässriger Lösung ist. Im Falle des $Os(bpy)_3^{2+}$ Komplexions kann ein zusätzlicher Ladungstransportmechanismus, nämlich der der Elektronen-redoxleitung (Elektronenhopping) in der adsorbierten Schicht nachgewiesen werden.

Das Verhalten des Elektronenhoppings ist von der Wahl des Matrixmonofilms abhängig. Im Falle eines in flüssiger Phase vorliegenden Monofilms wie Octadecylmalonsäure (OMA) erhält man eine annähernd lineare Abhängigkeit des Diffusionkoeffizienten von der Oberflächendichte, während man bei kristallinen Monofilmen wie Dihexadecylphosphat (DHP) wie eine abrupte Änderung des Diffusionskoeffizienten mit Kompression des Matrixmonofilms feststellt, die mit Hilfe der Perkolationstheorie verstanden werden kann.

6 Anhang

6.1 Substanzenverzeichnis

Das für sämtliche Messungen verwendete Wasser wurde über eine MilliQ-Anlage (Millipore Corp.) gereinigt. Alle verwendeten Alkalichloride wurden von Fa. Merck "suprapur" bezogen.

Das $Ru(NH_3)_6Cl_2$ wurde von Strem Chemicals bezogen.

Das $Os(dpp)_3Cl_2$ und das $Os(bpy)_3Cl_2$ wurde von Deborah Charych synthetisiert.

Das $Ru(bpy)_3Cl_2$ wurde von der Fa. Sigma bezogen.

Das $Co(bpy)_3Cl_2$ wurde nach Burstall und Nyholm [77] synthetisiert , zweimal in Ethanol und Wasser umkristallisiert (Elementaranalyse : C 50.00 % (50.95 %) H 5.46 % (5.136 %) N 11.63 % (11.8 %)) und elektrochemisch in wässriger Lösung [78] charakterisiert.

OMA wurde von Dr. Praß (HOECHST AG) synthetisiert.

Die Lipide DHP, Stearinsäure wurden Sigma Chemicals bezogen.

6.2 Zyklische Voltammetrie (Dreiecksspannungsmethode) für reversible Elektrodenprozesse

Betrachtet wird folgende Redoxreaktion an der Elektrode:

$$O + ne \Leftrightarrow R \qquad (6\text{-}1)$$

Für reversible Elektrodenprozesse gilt die Nernst Gleichung:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} \qquad (6\text{-}2)$$

Umformung liefert :

$$\theta = \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp\left[\frac{RT}{nF}(E - E^{0'})\right] \qquad (6\text{-}3)$$

Das Elektrodenpotenzial wird mit der Zeit linear variiert:

$$E(t) = E_i - \upsilon t \qquad (6\text{-}4)$$

mit den Randbedingungen:

$$C_0(x,0) = C_0^* \qquad (6\text{-}5)$$

$$\lim_{x\to\infty} C_0(x,t) = C_0^* \qquad (6\text{-}6)$$

$$\lim_{x\to\infty} C_R(x,t) = 0 \qquad (6\text{-}7)$$

$$C_R(x,0) = 0 \qquad (6\text{-}8)$$

$$f(t) = \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp\left[\frac{RT}{nF}(E_i - \upsilon t - E^{0'})\right] \qquad (6\text{-}9)$$

Anwendung der Laplace Transformation auf Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \qquad (6\text{-}10)$$

mit obigen Randbedingungen liefert

$$C_0(0,t) = C_0^* - \left[nFA(\pi D_0)^{1/2} \right]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2}\, d\tau \qquad (6\text{-}11)$$

Numerische Rücktransformation liefert:

$$i = nFAC_0^*(\pi\, D_0\, \sigma)^{1/2}\, \chi(\sigma t) \qquad (6\text{-}12)$$

mit $\sigma = (\frac{nF}{RT})\upsilon$. Die Funktion $\chi(\sigma\tau)$ in z.B. in [23] zu finden.

Insbesondere gilt für den Peakstrom i_p:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5)\, n^{3/2} \left[\frac{A}{cm^2}\right]\left[\frac{D_O^{1/2}}{cm/s^{1/2}}\right]\left[\frac{C_O^*}{mol/cm^3}\right]\left[\frac{\upsilon^{1/2}}{V/s}\right] \qquad (6\text{-}13)$$

6.3 Resonante Lichtreflexion

Man teilt das zu berechnende System in "Nur Matrix" Reflexion und "Chromophor"-Reflexion. Die relative Amplitude des elektrischen Feldes im Falle der "Nur Matrix"-Reflexion ergibt sich aus:

$$E_{r,s} / E_0 = \sqrt{R_s} \qquad (6\text{-}14)$$

Die Phase des reflektierten Lichts ist hierbei um 180° gegenüber der einfallenden Lichtwelle verschoben. Benutzt man den klassischen Oszillatoransatz für die resonante Fluoreszenz des Chromophors, so erhält man für die Oszillatorstärke:

$$f = \frac{8\pi m_0 \upsilon_0 |M_{12}|^2}{3he_0^2} \qquad (6\text{-}15)$$

mit m_0 als Elektronenmasse, v_0 als Resonanzfrequenz des Oszillators, M_{12} als Übergangsmoment der Anregung, h als Plancksches Wirkungsquantum und e_0 als Masse des Elektrons. Die Reflexion für die Chromophorenschicht ist gegeben durch[82] :

$$R_D = \left(\frac{3fe_0^2}{2m_0c}\right)^2 N^2 \frac{\nu'^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2} \qquad (6\text{-}16)$$

N ist die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit, c die Lichtgeschwindigkeit, v die Frequenz des einfallenden Lichts und v die Dämpfung des Oszillators. Dabei wird ein geometrischer Faktor 3/2 eingeführt, der die statistische Orientierung in der Chromophorenebene berücksichtigt. Die Überlagerung der Wellen, die durch den Monofilm reflektiert werden, führt zu einer Phasenverschiebung von 90° gegenüber der einfallenden Welle. Die Gesamtreflexion von der Grenzfläche ist:

$$R_{d,s} = R_s + 2\sqrt{R_s R_d}\left(\frac{\nu\nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2) + \nu^2\nu'^2}\right) + R_d$$

(6-17)

Mit dem Ausdruck für die Lichtreflexion des Chromophor-Monofilms ergibt sich dann:

$$A_d = 2\left(\frac{3fe_0^2}{2m_0c}\right)^2 N\left(\frac{\nu\nu'}{(\nu_0^2-\nu^2)+\nu^2\nu'^2}\right) \qquad (6\text{-}18)$$

Dann erhält man für die verstärkte Reflexion ΔR des Chromophor Monofilms:

$$\Delta R = R_{d,s} - R_s = A_d\sqrt{R_s} + R_d \qquad (6\text{-}19)$$

Im Falle kleiner verstärkter Reflexion (ΔR <0.5 %) kann die Reflexion R_d der Chromophorenschicht vernachlässigt werden und man erhält [17]:

$$\Delta R = A_d\sqrt{R_s} \qquad (6\text{-}20)$$

7 Zeichenerklärung

Folgende Zeichen und Abkürzungen sind im Verlauf der Arbeit verwendet worden:

c	Lichtgeschwindigkeit
C	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_{phys}	Diffusionskoeffizient physikalische Diffusion
D_e	Diffusionskoeffizient Elektronenhopping
e	Elementarladung
E	Elektrodenpotenzial
E^0	Standardelektrodenpotenzial
$E^{0'}$	formales Elektrodenpotenzial
$E_{1/2}$	Halbwertselektrodenpotenzial
E_{max}	Elektrodenpotenzial bei Strommaximum
f	Oszillatorstärke
f_{orient}	Orientierungsfaktor
F	Faradaykonstante
h	Plancksches Wirkungsquantum
I_0	Intensität der eingestrahlten Welle
k_{et}	monomolekulare Geschwindigkeitskonstante
k_{ex}	bimolekulare Selbstaustauschgeschwindigkeitskonstante
k_B	Boltzmannkonstante
l	Länge
m	Masse
m_0	Masse Elektron
M_{12}	Übergangsmoment der Anregung
n_L	Brechungsindex Luft
n_W	Brechungsindex Wasser
n_i	Teilchendichte
N	Anzahl der Moleküle
O	oxidierte Form
R	allgemeine Gaskonstante

R	reduzierte Form
ΔR	verstärkte Reflexion einer monofilmbedeckten Wasseroberfläche
t	Zeit
T	absolute Temperatur
v	Frequenz
ΔV	Oberflächenpotenzial eines Monofilms
w	Länge
x	Ort
z	Ionenwertigkeit

α	Dissoziationsgrad
α_B	Brewsterwinkel
α_i	Einfallswinkel
α_f	Ausfallswinkel
δ	Minimalabstand Ionen zur Ebene
δR	charakteristische Länge bei Elektronentransferreaktionen
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ε	Dielektrizitätskonstante eines Dielektrikums
ε_D	molarer Extinktionskoeffizient
ϕ	Azimuthwinkel
κ	Debyelänge
γ	Oberflächenspannung, spezifische Oberflächenenergie
γ_M	Oberflächenspannung einer monofilmbedeckten Wasseroberfläche
γ_0	Oberflächenspannung einer reinen Wasseroberfläche
Γ	Oberflächenkonzentration
η	Viskosität
μ	Viskosität der Subphase
μ	Dipolmoment
ν	Frequenz

λ	Wellenlänge
π	Schub eines Monofilms
θ_{xy}	totaler Streuwinkel
Θ	Geometrischer Faktor
ρ	Raumladungsdichte
σ	Oberflächenladungsdichte
τ_{pss}	Pseudogleichgewichtszeit
υ	Potenzialanstiegsgeschwindigkeit
ψ_0	elektrisches Potenzial an der Grenzfläche

8 Literatur

1. Dauberosguthorpe, P., et al., *Structure and Energetics of Ligand-Binding to Proteins - Escherichia-Coli Dihydrofolate Reductase Trimethoprim, a Drug- Receptor System.* Proteins-Structure Function and Genetics, 1988. **4**(1): p. 31-47.
2. Lyklema, J., S. Rovillard, and J. De Coninck, *Electrokinetics: The properties of the stagnant layer unraveled.* Langmuir, 1998. **14**(20): p. 5659-5663.
3. Gaines, G., *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface*. 1966, New York: Wiley (Interscience).
4. Aveyard, R. and D.A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*. 1973, Cambridge: Cambridge University Press.
5. Overbeck, G.A., *Phasen, Phasenübergänge und Texturen in Langmuir-Filmen*. 1993, Georg-August-Universität: Göttingen.
6. Kaganer, V.M., H. Mohwald, and P. Dutta, *Structure and phase transitions in Langmuir monolayer.* Reviews of Modern Physics, 1999. **71**(3): p. 779-819.
7. Kinloch, C.D. and A.I. McMullen, *Improved Equipment for the Measurement of Interfacial Potentials.* J. Sci. Instr., 1959. **36**: p. 347.
8. Brewster, D., *On the Laws which regulate the Polarisation of Light by Reflexion from Transparent Bodies.* Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1815. **105**: p. 125.
9. Hönig, D. and D. Möbius, *Reflectometry at the Brewster Angle and Brewster angle Microscopy at the Air-Water Interface.* Thin Solid Films, 1992. **159**: p. 1.
10. Hönig, D. and D. Möbius, *Direct Visualisation of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy.* J.Phys.Chem., 1991. **95**: p. 4950.
11. Henon, S. and J. Meunier, *Microscope at the Brewster-Angle - Direct Observation of 1st- Order Phase-Transitions in Monolayers.* Review of Scientific Instruments, 1991. **62**(4): p. 936-939.
12. Henon, S. and J. Meunier, *Observation of 1st Order Phase-Transitions in Monolayers without Fluorescent-Probes.* Thin Solid Films, 1992. **210**(1-2): p. 121-123.
13. Overbeck, G.A., D. Hönig, and D. Möbius, *Visualization of 1st-Order and 2nd-Order Phase-Transitions in Eicosanol Monolayers Using Brewster-Angle Microscopy.* Langmuir, 1993. **9**(2): p. 555-560.

14. Overbeck, G.A. and D. Möbius, *A New Phase in the Generalized Phase-Diagram of Monolayer Films of Long-Chain Fatty-Acids.* Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(30): p. 7999-8004.
15. Overbeck, G.A., et al., *Observation of Bond-Orientational Order in Floating and Transferred Monolayers with Brewster-Angle Microscopy.* Thin Solid Films, 1994. **242**(1-2): p. 26-32.
16. Overbeck, G.A., D. Hönig, and D. Möbius, *Stars, Stripes and Shells in Monolayers - Simulation of the Molecular Arrangement in Schlieren Structures.* Thin Solid Films, 1994. **242**(1-2): p. 213-219.
17. Grüniger, H., D. Möbius, and H. Meyer, *Enhanced Light Reflection Dye Monolayers at the Air/Water Interface.* J.Chem.Phys., 1983. **79**: p. 3701.
18. Orrit, M., et al., *Reflection and transmission of light by dye monolayers.* J.Chem.Phys., 1986. **85**(9): p. 4966.
19. Kjaer, K., *Some Simple Ideas on X-Ray Reflection and Grazing-Incidence Diffraction from Thin Surfactant Films.* Physica B, 1994. **198**(1-3): p. 100-109.
20. Charych, D.H., E.M. Landau, and M. Majda, *Electrochemistry at the Air-Water-Interface - Lateral Diffusion of an Octadecylferrocene Amphiphile in Langmuir Monolayers.* Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(9): p. 3340-3346.
21. Charych, D.H. and M. Majda, *Electrochemical Investigations of the Lateral Diffusion and Electron Hopping in Langmuir Monolayers at the Air-Water- Interface.* Thin Solid Films, 1992. **210**(1-2): p. 348-351.
22. Charych, D.H., J.T. Orr, and M. Majda, *Lateral Diffusion and Electron Hopping in Langmuir Monolayers at the Air-Water-Interface.* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1992. **203**: p. 342-PHYS.
23. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. 2nd ed. 2001, New York: John Wiley & Sons.
24. Feldman, B.J., S.W. Feldberg, and R.W. Murray, *An Electrochemical Time-of-Flight Experiment.* Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(26): p. 6558-6560.
25. Licht, S., V. Cammarata, and M.S. Wrighton, *Direct Measurements of the Physical Diffusion of Redox Active Species - Microelectrochemical Experiments and Their Simulation.* Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(15): p. 6133-6140.
26. Johnson, M.J., et al., *Dynamic Properties of Supercritical C14TEMPO Monolayers at the Air/Water Interface.* Journal of Physical Chemistry B, 2000.

27. Rozantsev, E.G. and S. W.I., Akad.Nauk SSSR: Ivestiia; Ser.Khimicheskaia, 1969. **5**: p. 1191-1193.
28. Baur, J.E., S. Wang, and M.C. Brandt, *Fast-scan voltammetry of cyclic nitroxide free radicals.* Analytical Chemistry, 1996. **68**(21): p. 3815-3821.
29. Krzyczmonik, P. and H. Scholl, *Electrode-Reactions of Nitroxide Radicals .10. Kinetics and Mechanisms of the Redox Reactions of the 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl Derivatives in Acetonitrile Solutions on the Gold Electrode - Experiment and Simulation Analysis.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **335**(1-2): p. 233-251.
30. Tatistcheff, H.B., I. Fritschfaules, and M.S. Wrighton, *Comparison of Diffusion-Coefficients of Electroactive Species in Aqueous Fluid Electrolytes and Polyacrylate Gels - Step Generation Collection Diffusion Measurements and Operation of Electrochemical Devices.* Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(11): p. 2732-2739.
31. Zhang, X., J. Leddy, and A.J. Bard, *Dependence of Rate Constants of Heterogeneous Electron-Transfer Reactions on Viscosity.* Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(12): p. 3719-3721.
32. Kang, Y.S. and M. Majda, *Headgroup immersion depth and its effect on the lateral diffusion of amphiphiles at the air/water interface.* Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(9): p. 2082-2089.
33. Saffman, P.G. and M. Delbrück, *Brownian motion in biological membranes.* Proc.Natl.Acad.Sci. U.S.A., 1975. **72**: p. 3111.
34. Pohorille, A. and I. Benjamin, *Molecular-Dynamics of Phenol at the Liquid Vapor Interface of Water.* Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(8): p. 5599-5605.
35. Pohorille, A. and M.A. Wilson, *Molecular-Structure of Aqueous Interfaces.* Theochem-Journal of Molecular Structure, 1993. **103**(3): p. 271-298.
36. Miranda, P.B. and Y.R. Shen, *Liquid interfaces: A study by sum-frequency vibrational spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(17): p. 3292-3307.
37. Lee, W.Y., et al., *Structure and lateral electron hopping in osmium-tris-4,7-diphenylphenanthroline perchlorate monolayers at the air/water interface.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(33): p. 6950-6956.
38. Vonkitzing, E. and H. Kuhn, *Primary Electron-Transfer in Photosynthetic Reaction Centers.* Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(4): p. 1699-1702.

39. Kuhn, H., *Electron-Transfer Mechanism in the Reaction Center of Photosynthetic Bacteria.* Physical Review A, 1986. **34**(4): p. 3409-3425.
40. Kuhn, H., *Electron-Transfer in Monolayer Assemblies.* Pure and Applied Chemistry, 1979. **51**(2): p. 341-352.
41. Seefeld, K.P., D. Mobius, and H. Kuhn, *Electron-Transfer in Monolayer Assemblies with Incorporated Ruthenium(Ii) Complexes.* Helvetica Chimica Acta, 1977. **60**(8): p. 2608-2632.
42. Blauch, D.N. and J.M. Saveant, *Dynamics of Electron Hopping in Assemblies of Redox Centers - Percolation and Diffusion.* Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(9): p. 3323-3332.
43. Stauffer, D., *Introduction to Percolation Theory*. 1985, Philadelphia: Taylor and Francis.
44. Saveant, J.M., *Electron Hopping between Localized Sites - Coupling with Electroinactive Counterion Transport.* Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(5): p. 1011-1013.
45. Saveant, J.M., *Electron Hopping between Localized Sites - Effect of Ion- Pairing on Diffusion and Migration - General Rate Laws and Steady-State Responses.* Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(15): p. 4526-4532.
46. Marcus, R.A., *Theory of rates of S(N)2 reactions and relation to those of outer sphere bond rupture electron transfers.* Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(22): p. 4072-4087.
47. Marcus, R.A., *Electron-Transfer Reactions in Chemistry - Theory and Experiment.* Reviews of Modern Physics, 1993. **65**(3): p. 599-610.
48. Chan, M.S. and A.C. Wahl, J.Phys.Chem., 1978. **82**: p. 2542-2546.
49. Wightman, R.M., Analytical Chemistry, 1981. **53**: p. 1125A.
50. Aoki, K., et al., *Voltammetry at Microcylinder Electrodes .1. Linear Sweep Voltammetry.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1985. **182**(2): p. 267-279.
51. Kovach, P.M., et al., *Faradaic Electrochemistry at Microcylinder, Band, and Tubular Band Electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1985. **185**(2): p. 285-295.
52. Szabo, A., et al., *Chronoamperometric Current at Hemicylinder and Band Microelectrodes - Theory and Experiment.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987. **217**(2): p. 417-423.

53. Nagale, M.P. and I. Fritsch, *Individually addressable, submicrometer band electrode arrays. 2. Electrochemical characterization.* Analytical Chemistry, 1998. **70**(14): p. 2908-2913.

54. Davies, J.T. and E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*. 1963, Academic Press: New York. p. 237-240.

55. Dynarowicz-Latka, P., A. Cavalli, and O.N. Oliveira, *Dissociation constants of aromatic carboxylic acids spread at the air/water interface.* Thin Solid Films, 2000. **360**(1-2): p. 261-267.

56. Sanders, J.V. and J.A. Spink, Nature, 1955. **175**: p. 644.

57. Bernett, M.K. and W.A. Zisman, J.Chem.Phys., 1963. **67**: p. 1534.

58. Christen, R., *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. 1985, Frankfurt am Main: Salle + Sauerländer.

59. Weast, R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1974, Boca Raton: CRC Press.

60. Martin, M.T., et al., *Partial stacking of a water-soluble porphyrin in complex monolayers with insoluble lipid.* Langmuir, 1996. **12**(26): p. 6554-6560.

61. Mobius, D. and H. Gruniger, *Organization of Complex Monolayers by Matrix Controlled Adsorption.* Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1984. **12**(3-4): p. 375-392.

62. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. 1985, London: Academic Press.

63. Buttry, D.A. and F.C. Anson, *Electron Hopping vs. Molecular Diffusion as Charge Transfer Mechanisms in Redox Polymer Films.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **130**: p. 335-343.

64. Baker, R.B., F. Basolo, and H.M. Neumann, Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**: p. 371-378.

65. Rubenstein, I. and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 1981. **102**: p. 5007.

66. Fritschfaules, I. and L.R. Faulkner, *A Microscopic Model for Diffusion of Electrons by Successive Hopping among Redox Centers in Networks.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1989. **263**(2): p. 237-255.

67. Kurth, D.G., P. Lehmann, and M. Schutte, *A route to hierarchical materials based on complexes of metallosupramolecular polyelectrolytes and amphiphiles.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2000. **97**(11): p. 5704-5707.

68. Ravaine, S., et al., *Electrodeposition of two-dimensional silver films under dihexadecyl phosphate monolayers.* Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 1999. **8-9**: p. 437-444.
69. Gregory, B.W., et al., *Two-dimensional crystallization of phthalocyanine pigments at the air/water interface.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(3): p. 502-508.
70. Hall, R.A., et al., *Spectral properties of aggregates in adsorbed dye monolayer films.* Thin Solid Films, 1997. **295**(1-2): p. 266-270.
71. Gregory, B.W., et al., *Two-dimensional pigment monolayer assemblies for light-harvesting applications: Structural characterization at the air/water interface with x-ray specular reflectivity and on solid substrates by optical absorption spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(11): p. 2006-2019.
72. Lohner, K., et al., *Preparation and structural analysis of Langmuir-Blodgett films of acidic and zwitterionic phospholipids.* Thin Solid Films, 1996. **288**(1-2): p. 262-267.
73. Lin, H., et al., *Crystallization of hydroxyapatite under langmuir monolayers.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996. **104**(4): p. 291-295.
74. Baltes, H., et al., *Tail and head group interactions in phospholipid monolayers.* Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **178**(1): p. 135-143.
75. Claesson, P., A.M. Carmonaribeiro, and K. Kurihara, *Dihexadecyl Phosphate Monolayers - Intralayer and Interlayer Interactions.* Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(2): p. 917-922.
76. Guerin, F., Y.C. Tian, and J.H. Fendler, *Dihexadecyl phosphate monolayer supported [Ru(bpy)(3)](2+) crystallites investigated by near-field scanning optical microscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(37): p. 7882-7888.
77. Burstall, F.H. and R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1952: p. 3570-3579.
78. Paglia, E. and C. Sironi, Gazzetta Chimica Italiana, 1957. **87**: p. 1125-1132.
79. Nicholson, R.S. and I. Shain, Anal. Chem., 1964. **36**: p. 706.
80. Randles, J.E.B., Trans. Faraday. Soc., 1948. **44**: p. 327.
81. Sevick, A., Collect. Czech. Chem. Commun., 1948. **13**: p. 349.
82. Kuhn, W., *Physikalische Begründung und Deutung des optischen Drehungsvermögens*, in *Stereochemie*, H. Freudenberg, Editor. 1933: Deuticke. p. 340.

9 Lebenslauf

Michael Wittek

geboren am 5.12.1970 in Lich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1977-1981	Grundschule in Rockenberg
09/81-06/90	St. Lioba Gymnasium Bad Nauheim

Wehrdienst

1990–1991	Göttingen 1. Panzergrenadierbatallion 43

Studium

1991–1993	Studium der Physik Georg-August Universität Göttingen
06/1993	Vordiplom Physik Note: sehr gut
1993-1994	Studium Physik an der Universität von Kalifornien San Diego, U.S.A.
1994-1997	Studium der Physik und BWL an der Georg-August Universität Göttingen
06/1997	Diplomarbeit in Physik “Lateraler Ladungstransport in organisierten Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft” in der Arbeitsgruppe Molekular Organisierte Systeme am MPI f. biophysikalische Chemie bei Prof. Dr. Möbius Note: sehr gut

Promotion

10/ 1997-	Beginn der Promotion in Arbeitsgruppe Molekular Organisierte Systeme am MPI f.biophysikalische ChemieThema "Ladungstransportprozesse an organisierten Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft" bei Prof. Dr. D. Möbius
3/1998-7/2000	Visiting Scholar in der Arbeitsgruppe von Professor M. Majda an der Universität von Kalifornien, Berkeley, U.S.A
7/2000-	Fortsetzung der Promotion in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. D. Möbius