

Untersuchungen zum oberflächenverstärkten
Raman-Effekt auf Einzelmolekülebene

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Tim Vosgröne
aus Osnabrück

eingereicht beim Fachbereich 8

der Universität Siegen

Siegen, 2004

urn:nbn:de:hbz:467-757

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
an der Universität Siegen:

Referent:	Prof. Dr. Alfred J. Meixner
Korreferent:	Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
Tag der mündlichen Prüfung:	30.07.2004

ediss: Dieses Werk erscheint gleichzeitig in elektronischer Form unter
<http://www.ub.uni-siegen.de/epub/diss/vosgroene.htm>
urn:nbn:de:hbz:467-757

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen und Einzelmolekülexperimente unter Ausnutzung des oberflächenverstärkten Raman-Effektes durchgeführt. Hierzu wurden zunächst verschiedene Oberflächen dargestellt und charakterisiert, die anschließend auf ihre Eignung als Substrat für Messungen auf Einzelmolekülebene getestet wurden. Oberflächen, die aus Silberkolloidlösungen dargestellt wurden, zeigten eine hohe Aktivität und wurden für alle weiteren Messungen eingesetzt. Durch eine Optimierung der Probendarstellung konnte die Anzahl der Zielmolekülsignale mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich gesteigert werden.

Proben, die durch die elektrochemische Abscheidung von Silberpartikeln dargestellt wurden, zeigten hingegen keine ausreichende Aktivität für Einzelmolekülexperimente.

Es wurden mehrere Rhodamin-Farbstoffe sowie einige weitere Substanzen spektroskopiert. Durch den Einsatz von bestimmten Derivaten wurde bestimmt, welchen Einfluss die chemische Struktur eines Zielmoleküls auf den oberflächenverstärkten Raman-Effekt hat. Weiterhin wurde der Einfluss der Anregungswellenlänge eingehend untersucht.

Anhand der erhaltenen Daten konnten umfangreiche Aussagen über die Mechanismen des oberflächenverstärkten Raman-Effektes getroffen werden. Weiterhin wurden einige Experimente sowie Optimierungsmöglichkeiten formuliert, die zur Klärung von offenen Fragen beitragen können.

Messungen auf Einzelmolekülebene ermöglichten die Beobachtung von spektroskopischen Ereignissen, die bei Messungen im Ensemble nicht beobachtet werden können. Viele der eingesetzten Substanzen wurden zudem noch nie auf diesem Niveau untersucht.

Abstract

This paper is a report of measurements and single molecule experiments that were performed making use of the Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect. First, different surfaces were prepared and characterized, after having been tested as to whether or not they were suitable as substrates for measurements on the single molecule level. Surfaces prepared from colloidal solutions of silver showed a high level of activity and were used for all further experiments. A simple variation on the preparation procedure allowed for an increase in the number of target molecule signals with a high signal-to-noise ratio.

However, samples prepared using the electrochemical double pulse method for silver particle deposits did not show sufficient activity for single molecule experiments.

A variety of rhodamine dyes as well as a number of further compounds were examined spectroscopically. The application of various derivatives served to define the influence of the chemical structure of a target molecule on the SERS-effect. In addition, the influence of the excitation wavelength was examined in detail.

Generalizable statements concerning the mechanisms of the SERS effect could be made, based on the results obtained. Further, future experiments and optimization procedures are suggested, in order to address outstanding questions.

Making measurements on the single molecule level made it possible to look at spectroscopic events which are normally hidden under multiple molecules conditions. Of further significance is that most of the compounds investigated had never before been examined at this level.

Meiner Mutter, Christa Vosgröne, geb. Nienhüser, gewidmet.

Ihr verdanke ich, was ich bin...

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	8
0.1 Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt - Historisches und der Stand der Forschung	8
0.2 Ziel dieser Arbeit	7
1. Apparativer Aufbau	9
1.1 Aufbau des konfokalen Mikroskops	9
1.2 Sonstige Messapparaturen	12
1.3 Software	12
2. Theoretische Grundlagen	13
2.1 Molekülschwingungen	13
2.1.1 Allgemeines.....	13
2.1.2 Raman Streuung/Raman-Spektroskopie	15
2.1.3 Infrarot-Spektroskopie	17
2.2 Physikalische Grundlagen der Raman-Streuung	18
2.2.1 Voraussetzung für die Entstehung von Raman-Streulicht	18
2.2.2 Intensität des Raman-Streulichts	19
2.2.3 Polarisation des Raman-Streulichts.....	21
2.3 Besondere Methoden	22
2.3.1 Resonanz-Raman-Spektroskopie	22
2.3.2 Kohärente anti-Stokesche Raman-Spektroskopie (coherent anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS)	26
2.4 Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt	27
2.4.1 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung	27
2.4.2 Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Streuung	35
2.4.3 Spitzenverstärkte Raman-Streuung	37
2.5 Prinzipien der Einzelmolekülspektroskopie	38
2.5.1 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung.....	38
2.5.2 Lebensdauer des angeregten Zustandes	41
2.5.3 Kriterien für Einzelmolekülexperimente.....	42
3. Darstellung von SERS-aktiven Oberflächen	46
3.1 SERS-aktive Oberflächen	46
3.2 Stukturierte Silberfilme	46
3.2.1 Präparation	46
3.2.2 Spektroskopische Experimente	48
3.3 Elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel	50
3.3.1 Präparation	52
3.3.2 Spektroskopische Experimente	55
3.4 Silberkolloide / Silbersole	60
3.4.1 Silberkolloide nach Lee/Meisel.....	60
3.4.1.1 Präparation	60
3.4.1.2 Charakterisierung	61

3.4.2 Silberkolloide nach Leopold/Lendl	69
3.4.3 Silberkolloide nach Creighton	72
3.4.4 Goldkolloide nach Lee/Meisel	74
3.4.5 Spektroskopische Experimente	76
3.4.5.1 Experimente mit reinen Kolloiden (Blindproben)	77
3.4.5.2 Erste Experimente mit beladenen Kolloiden	84
4. SERS-Experimente mit Rhodamin-Farbstoffen	91
4.1 Zur Schwingungsspektroskopie der Rhodamin-Farbstoffe	92
4.2 Die SERR-Spektren des Rhodamin 6G	94
4.3 SERS-Experimente mit Rhodamin-Farbstoffen	99
4.3.1 Allgemeine Beobachtungen	99
4.3.2 Der Einfluss der Ladung des Moleküls	101
4.3.3 Adsorptionsverhalten der Rhodamine	110
4.3.4 Der Einfluss der Resonanz auf den oberflächenverstärkten Raman-Effekt von Rhodamin-Farbstoffen	112
4.3.5 Die Funktion der Aminogruppen	117
4.4 Weitere Farbstoffe	119
4.5 Experimente zur Charakterisierung des inelastischen Untergrunds	120
5. SERS-Experimente auf Einzelmolekülniveau	128
5.1 Einzelmolekülmessungen mit Rhodaminen	128
5.1.1 Allgemeine Beobachtungen	128
5.1.2 Ausgewählte Beispiele von Einzelmolekül-SERR-Spektren	134
5.1.3 Einfluss der Anregungswellenlänge	139
5.1.4 Optimierung der Probendarstellung	141
5.1.5 Oberflächenstruktur der aktiven Zentren ("hot spots")	144
5.1.6 Der inelastische Untergrund auf Einzelmolekülebene	148
5.2 Experimente mit nichtresonanten Molekülen	151
6. Zusammenfassung und Ausblick	159
Veröffentlichungen	164
Tagungsbeiträge	164
<i>I Experimentalteil</i>	<i>165</i>
1. Darstellung von Kolloidlösungen	165
1.1 Darstellung des Lee/Meisel-Silberkolloids	165
1.2 Darstellung des Leopold/Lendl-Silberkolloids	165
1.3 Darstellung des Creighton-Silberkolloids	166
1.4 Weitere Darstellungsmethoden	166
1.4.1 Darstellung des Lee/Meisel-Goldkolloids	166
1.4.2 Darstellung eines Kupferkolloids	166
2. Darstellung von SERS-Proben	166
2.1 Reinigung von Deckgläsern	166
2.2 Darstellung von Proben mit elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln	167
2.2.1 Darstellung des Elektrolyten	167
2.2.2 Abscheidung von Silber	167
2.3 Darstellung von Proben mit Silberkolloiden	168
<i>II Spektrenanhang</i>	<i>169</i>

Rhodamine	170
Rhodamin 110	170
Rhodamin 123	171
Rhodamin 19	173
Rhodamin 6G	174
Rhodamin DR 11	177
Rhodamin JA 295	179
Rhodamin B	180
Rhodamin B-Ethylester	182
Rhodamin MH 5	184
Rhodamin 101	185
Rhodamin DR 25 (Rhodamin 630)	186
Pyronine	187
Pyronin G	187
Thiopyronin	188
Terrylen-Farbstoffe	189
Terrylen	189
9-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perrylen-3,4-dicarboximid (API)	190
Andere Farbstoffe	191
Methylorange (Helianthin)	191
Fluorescein	192
Sonstige Substanzen	193
4-Methylthiophenol	193
4-Aminothiophenol (4-Mercaptoanilin)	194
III Literaturverzeichnis	195

Die gemeine Annahme, dass große und kleine Maschinen gleich ausdauernd seien, ist offenbar irrig.

Galilei, Discorsi

0. Einleitung

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung bzw. der oberflächenverstärkte Raman-Effekt. Die Literatur zu diesem Thema ist mit wenigen Ausnahmen in englischer Sprache verfasst, weshalb man im Allgemeinen vom SERS-Effekt (Surface Enhanced Raman Scattering) bzw. vom SERRS-Effekt (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering) spricht.

0.1 Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt - Historisches und der Stand der Forschung

Der SERS-Effekt wurde 1974 von Fleischmann, Hendra und McQuillan eher beiläufig bei der Untersuchung von an einer rauen Silberoberfläche adsorbiertem Pyridin entdeckt [1,2]. Sie erklärten die gefundenen Intensitäten der Raman-Signale damit, dass die durch die Rauigkeit entsprechend größere Oberfläche eine erhöhte Adsorption von Pyridin-Molekülen ermöglicht und somit höhere Signalintensitäten bedingt, weshalb sie ihrer Entdeckung keine angemessene Bedeutung beimäßen.

Fleischmann war es auch, der 1989 zusammen mit Pons und Hawkins einen den sog. Fleischmann-Pons-Effekt veröffentlichte [3,4]. Die von ihnen publizierte kalte Fusion von Deuteriumkernen im Kristallgitter des Palladiums konnte jedoch von niemandem - die Autoren eingeschlossen - reproduziert werden. Was man allerdings nachweisen konnte, war, dass Fleischmann und Pons in Bezug auf die Messmethodik und den experimentellen Aufbau unwissenschaftlich gearbeitet und die Ergebnisse zu früh veröffentlicht hatten. So geschah es, dass sie innerhalb der Naturwissenschaftswelt außerordentlich bekannt wurden und sich gleichzeitig ihren wissenschaftlichen Ruf vollständig ruinierten.

Jeanmarie und van Duyne [5] sowie Albrecht und Creighton [6] nahmen Fleischmanns Experimente 1977 wieder auf und entdeckten unabhängig voneinander, dass sich die verstärkten Intensitäten der gefundenen Pyridin-Ramanspektren nicht allein durch eine erhöhte Konzentration des Moleküls an bestimmten Stellen der Oberfläche erklären ließen, da die beobachteten Intensitäten um einige Zehnerpotenzen größer waren als die, die man bei klassischen Experimenten fand. Als Ursache kam von daher nur eine echte Verstärkung der

Signale in Frage. Die korrekte Deutung der Ergebnisse kann als die eigentliche Geburtsstunde des SERS angesehen werden.

Jeanmaire und Van Duyne führten ihre Beobachtungen auf eine elektromagnetische Verstärkung des Raman-Signals zurück, während Albrecht und Creighton die Ursache in einem Resonanz-Raman-Effekt sahen, der durch die Verbreiterung bzw. Verschiebung von elektronischen Zuständen durch die Wechselwirkung des Pyridins mit dem Metall zustande kam, so dass der Oberflächenkomplex über elektronische Zustände verfügt, die keine der Einzelkomponenten aufweist.

Wie sich später herausstellen sollte, lagen beide Gruppen richtig (siehe unten und Kap. 2.4). In den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche Experimente mit unterschiedlichen Substanzen durchgeführt; ebenso wurden einige Metalle auf ihre Eignung als SERS-Substrat hin überprüft. Das primäre Ziel dieser Untersuchungen war dabei die Aufklärung der Ursache des Effekts. Einen Überblick über die frühen Jahre des SERS findet man in der Literatur [7] und [8].

Während dieser ersten Experimente wurde sehr schnell klar, dass nicht ein Effekt allein für die Verstärkung der Raman-Signale verantwortlich war. So fand man gewissermaßen eine „molekulare Selektivität“ des Effekts, d.h. nicht alle eingesetzten Substanzen zeigten auch eine Verstärkung, was auf eine chemische Ursache hinwies. Weiterhin spielte die Art und die Beschaffenheit der SERS-aktiven Oberfläche sowie die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts eine große Rolle, was auf physikalische Ursachen schließen ließ. Die Diskussion um den chemischen und um den elektromagnetischen Effekt ist von daher fast so alt wie der SERS-Effekt selbst. Obwohl man heute über eine umfangreiche Sammlung von Experimentaldaten und Publikationen zu diesem Thema verfügt, werden die einzelnen Effekte und ihr Beitrag zur Gesamtverstärkung immer noch kontrovers diskutiert, und ein häufiger Bestandteil der Veröffentlichungen ist der Ausdruck „not yet complete understood“.

1984 untersuchten zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander sehr ausführlich ein System, das auch heute noch Gegenstand intensivster Forschung ist: Rhodamin 6G in Kombination mit wässrigen Silberkolloiden. Hildebrandt und Stockburger [9,10] sowie Pettinger und Gerolymatou [11,12] kombinierten dabei den SERS-Effekt mit dem Resonanz-Raman-Effekt und konnten so Empfindlichkeiten erreichen, die zuvor mit keiner anderen Spektroskopietechnik erreicht worden war. Vermutlich arbeiteten diese zwei Gruppen bereits damals auf einer Empfindlichkeitsebene, die Einzelmolekülexperimente ermöglicht hätte, allerdings wurde ausschließlich in Lösung und mit hohen Integrationszeiten gearbeitet, so dass entsprechend nur gemittelte Signale detektiert wurden. Weiterhin hätte wahrscheinlich die Empfind-

lichkeit der damals verfügbaren optischen Detektoren nicht für Einzelmolekülexperimente ausgereicht.

1997 publizierten schließlich zwei Gruppen unabhängig voneinander Ergebnisse, die zeigten, dass die Verstärkung der Raman-Signale solche Dimensionen annehmen kann, dass quasi Schwingungsspektroskopie auf Einzelmolekülebene möglich wurde. Die Gruppe um Shuming Nie [13] benutzte dafür immobilisierte Silberpartikel, die aus einer Silberkolloid-Lösung dargestellt wurden und mit einer sehr geringen Konzentration von Rhodamin 6G-Molekülen belegt waren, während die Gruppe um Kathrin Kneipp [14] eine wässrige Silberkolloid-Lösung untersuchte, die mit einer sehr geringen Konzentration von Kristallviolett-Molekülen versetzt war. Nie folgerte aus dem beobachteten „blinking“, d.h. dem plötzlichen Verschwinden und Wiederauftauchen des Signals innerhalb verschiedener Messintervalle, dass es sich um das Signal einzelner Moleküle handelte. Kneipp wiederum folgerte dies aus einer statistischen Analyse ihrer Messergebnisse.

Die Möglichkeit, den SERS-Effekt auf Einzelmolekülebene zu beobachten, eröffnete völlig neue Möglichkeiten, die Ursachen des Effekts aufzuklären, da eine Ausmittelung von spektroskopischen Signalen dazu führt, dass einzelne spektroskopische Ereignisse und daraus bestimmbare Eigenschaften von Molekülen in einem Ensemble-Spektrum durch inhomogene Verbreiterung verdeckt sind.

Weiterhin legt das Erreichen dieses Empfindlichkeitsniveaus neue Anwendungen nahe, da das einzelne Molekül das ultimative Ziel der Spurenanalytik darstellt. Neben dem einfachen Nachweis von Verbindungen wäre man zusätzlich in der Lage, Reaktionen, Wirkungen, oder einfach nur den Weg bestimmter Moleküle zu beobachten, was insbesondere auf den Gebieten der Biologie und der Medizin von entscheidender Bedeutung wäre. Etablierte Methoden in diesem Bereich arbeiten heutzutage mit Markern oder Labeln, dies sind für gewöhnlich Fluoreszenzfarbstoffe, die an einem Zielmolekül verankert werden und anschließend anhand ihres Emissionsspektrums oder ihrer Fluoreszenzlebensdauer detektiert werden können. Graham et al. zeigten 1999, dass die Detektion des Zielmoleküls auch anhand von SERRS möglich ist [15]. So konnten sie mit Rhodamin 6G markierte DNA-Moleküle bis zu einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-12}$ M eindeutig anhand des SERR-Spektrums des Farbstoffs nachweisen.

Ein Nachteil all dieser Methoden ist jedoch der Punkt, dass man mit dem Marker immer einen weiteren Parameter in das System einbringt, der bei dem natürlichen Prozess nicht vorhanden ist. So ist es z.B. vorstellbar, dass die Aktivität eines Enzyms durch die Anwesenheit eines, nicht besonders kleinen, Farbstoffmoleküls sehr stark gestört wird. Es wäre von daher vorteil-

haft, wenn man die relevanten Moleküle nur anhand ihres intrinsischen Schwingungsspektrums identifizieren könnte, was den Einsatz eines Markers überflüssig machen würde. Ein weiterer Vorteil läge darin, dass das Schwingungsspektrum strukturelle Informationen über das Zielmolekül liefert, wie z.B. die Orientierung oder die molekulare Umgebung. Bei der Arbeit mit Fluoreszenzfarbstoffen ist dies nur in sehr geringem Umfang oder bei Tieftemperaturmessungen möglich.

Abschließend kann man sagen, dass die Entdeckung der SERS-Einzelmolekülspektroskopie und die sich daraus ergebenden potentiellen Anwendungen dazu geführt haben, dass das Interesse an dieser Methode deutlich zugenommen hat und sich immer mehr Arbeitsgruppen mit dieser Thematik befassen. Entsprechend groß ist inzwischen die Zahl der Publikationen. Ein Problem ist jedoch bis heute, dass der SERS-Effekt kein universelles Phänomen ist, mit anderen Worten, nicht jede beliebige Substanz kann mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie untersucht bzw. detektiert werden. Noch größer sind die Einschränkungen bei Experimenten auf Einzelmolekülebene, hier gelangen entsprechende Experimente erst mit weniger als 10 verschiedenen Verbindungen (vgl. Kapitel 5). Die Ursache für diese molekulare Selektivität ist immer noch zum größten Teil unklar und eine Klärung dieses Sachverhalts würde es möglich machen, das Potential der Methode abzuschätzen.

0.2 Ziel dieser Arbeit

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es zunächst, die bereits publizierten Experimente zur Einzelmolekül-Raman-Spektroskopie unter Ausnutzung des SERS- bzw. SERRS-Effekts nachzuvollziehen und eine universell einsetzbare Methode zu etablieren. Da ein hochempfindliches, konfokales Mikroskop, das zuvor für Einzelmolekülexperimente auf der Basis von Fluoreszenz eingesetzt wurde, bereits zur Verfügung stand und mit geringfügigen Änderungen übernommen werden konnte, lag der Schwerpunkt dieses Arbeitsabschnitts auf der Entwicklung von SERS-aktiven Oberflächen bzw. der Präparation von entsprechenden Proben.

Nachdem die Entwicklung der Methode abgeschlossen wurde, lag es nahe, mittels der SERS-Einzelmolekülspektroskopie Beiträge zur Aufklärung des/der SERS-Mechanismus/en zu leisten. Die folgenden Fragen sollten zu diesem Zweck beantwortet werden:

- Welchen Einfluss hat die Struktur, welchen Einfluss hat die chemische Beschaffenheit einer Oberfläche auf den SERS-Effekt bzw. auf die Höhe des Verstärkungsfaktors?
- Welchen Einfluss hat die chemische Struktur eines Zielmoleküls auf den SERS-Effekt?
- Gibt es ein optimales System Oberfläche/Molekül, das eine maximale Verstärkung aufweist?

- Wie hoch ist der Beitrag einzelner Verstärkungsfaktoren, inwieweit können diese noch zusätzlich optimiert werden?
- Welchen Einfluss hat die gewählte Laserwellenlänge, welchen Einfluss hat die Intensität der Bestrahlung?

Als abschließender Punkt ergibt sich die Frage, ob es sowohl theoretisch als auch praktisch überhaupt möglich ist, die Einzelmolekül-SER-Spektroskopie als universelle Methode einzusetzen: Kann man jedes beliebige Molekül mit dieser Methode untersuchen oder beschränkt sie sich auf ein paar ausgewählte Systeme?

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Fragen im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten beantwortet werden. Dazu erfolgen zunächst eine Beschreibung des optischen Aufbaus (Kapitel 1) und eine Darstellung der theoretischen Grundlagen (Kapitel 2). Die Basis für alle Experimente stellen die SERS-aktiven Oberflächen dar, deren Entwicklung daher relativ umfangreich beschrieben wird (Kapitel 3). Um die Abhängigkeit der SERS-Aktivität von der chemischen Struktur des Zielmoleküls zu untersuchen, wurden zahlreiche Messungen mit Rhodamin 6G sowie mit Derivaten dieses Farbstoffs durchgeführt (Kapitel 4). Anschließend erfolgt eine Beschreibung ausgewählter Experimente auf Einzelmolekülniveau (Kapitel 5). Die einzelnen Ergebnisse werden zusammengefasst und im Hinblick auf weitere Perspektiven beurteilt (Kapitel 6).

Im Anhang findet sich eine Zusammenstellung der chemischen Präparationsvorschriften (I), ein Spektrenanhang, der ausgewählte SER(R)-Spektren aller Substanzen enthält, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden (II) sowie eine Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Literatur (III).

1. Apparativer Aufbau

1.1 Aufbau des konfokalen Mikroskops

Das im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendete konfokale Mikroskop auf der Basis eines Zeiss Axiovert 135 TV ist im Detail in [16] beschrieben. An dieser Stelle sollen nur kurz der optische Aufbau, die verwendeten Komponenten sowie eventuelle Veränderungen im Vergleich zum Originalaufbau beschrieben werden.

In Abbildung 1.1 ist der schematische Aufbau des Mikroskops wiedergegeben:

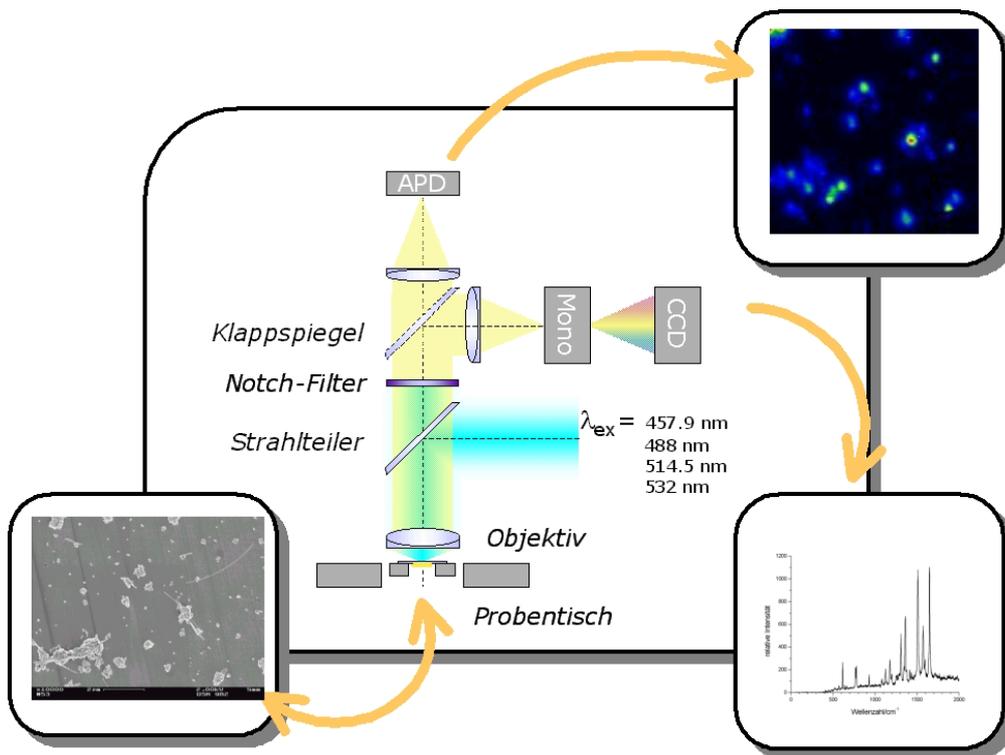


Abb. 1.1: Aufbau des konfokalen Mikroskops

Als Lichtquelle wurde entweder ein Argon-Ionen-Laser¹ für die Wellenlängen 457,9, 488,0 und 514,5 nm oder ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser² für die Wellenlänge 532,4 nm eingesetzt. Ein Klappspiegel ermöglichte es, die jeweilige Linie beider Laser in das Mikroskop einzukoppeln, ohne dass eine erneute Justage desselben nötig war. Auf diese Weise konnte eine bestimmte Stelle der Probenoberfläche immer mit zwei Anregungswellenlängen nacheinander untersucht werden. Das Anregungslicht wurde durch einen akustooptischen

¹ Argon-Ionen Laser 60X-200, American Laser Corporation, USA

² Nd: YVO₄-Festkörperlaser, frequenzverdoppelt, GCL-025L, Crystal Laser, Reno, USA

Modulator³ (AOM) geschaltet, dieser hatte gleichzeitig die Funktion, die Lichtintensität zu stabilisieren. Die Schaltung durch den AOM hat den Vorteil, dass die Probe nicht permanent, sondern immer nur dann bestrahlt wird, wenn mögliche Signale auch detektiert werden. Das Anregungslicht wird über ein Glasfaser in das Mikroskop geführt. Vor der Einkopplung in die Faser kann die Lichtintensität durch verschiedene Graufilter abgeschwächt werden. Falls es nicht anders angegeben wird, betrug die Anregungsleistung bei jeder Messung $2 \pm 0,3 \mu\text{W}$ (vor dem Objektiv gemessen). Vor der Einkopplung in das Mikroskop wurde ein Interferenzfilter⁴ in den Strahlengang eingebracht, der nur Licht der gewählten Laserwellenlänge passieren lässt, während z.B. das Raman-Streulicht aus der Glasfaser blockiert wird. Das Laserlicht wird über einen Strahlteiler in ein Objektiv⁵ geführt, dieses fokussiert den Lichtstrahl auf der Probenoberfläche. Die Probe selbst befindet sich auf einem geregelten Rastertisch⁶, der es erlaubt, die Probe auf 5 nm Genauigkeit in x- und y-Richtung zu positionieren.

Das von der Probe emittierte Licht wird durch das Mikroskopobjektiv eingesammelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich das zuvor erwähnte Luft-Objektiv benutzt. Die Verwendung eines Öl-Objektivs ist prinzipiell möglich, erlaubt jedoch keine Abbildung der Partikelverteilung auf der Oberfläche.

Für jede Wellenlänge wurde ein entsprechender holografischer Bandsperfilter⁷ (Notch-Filter) in den Detektions-Strahlengang eingebaut, dieser schwächt die Anregungswellenlänge um den Faktor 10^6 ab. Das frequenzverschobene Licht hingegen fällt auf einen Klappspiegel, der es ermöglicht, die Detektion entweder über eine Avalanche Photo-Diode⁸ oder über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera⁹ auszuführen. Der Aufbau enthielt insgesamt zwei Photodioden, von denen jeweils eine so justiert war, dass sie für eine der zwei verwendeten Laserlinien das von der Probe abgestrahlte Licht optimal detektierte.

Vor der CCD-Kamera ist ein Gittermonochromator¹⁰ angebracht, der das frequenzverschobene Licht spektral zerlegt. Dabei kann zwischen zwei Gittern gewählt werden, die sich in der Anzahl der Linien pro mm unterscheiden (300/mm oder 1200/mm). Mit dem 1200er-Gitter kann eine maximale Auflösung des spektralen Signals von ca. 4 cm^{-1} erreicht werden.

³ AOM, Brimrose TEM-85-10

⁴ L.O.T.-Oriol GmbH

⁵ Luftobjektiv, Epiplan, 100x/0,75, Zeiss

⁶ PI-Instruments P-517.K008

⁷ Kaiser Optical Systems

⁸ (SPCM 200, EG&G)

⁹ LN/CCD-1340PB, S&I GmbH

¹⁰ SpectraPro 300i, Acton

Eine Messung mit diesem Aufbau verlief routinemäßig so, dass zunächst ein sog. Rayleigh-Scan der Probe aufgenommen wurde, dazu wurde die Anregungsleistung etwa um einen Faktor von 10^5 abgeschwächt und der Notch-Filter aus dem Strahlengang entfernt. Auf diese Weise wurde dann das Rayleigh-gestreute Licht der Probe durch die APD detektiert und die Oberfläche abgebildet.

Bei einer genügend hohen Anzahl von Partikeln auf der Oberfläche wurde der Notch-Filter wieder in den Strahlengang eingefügt und die Abschwächung des Lasers wurde reduziert. Mit dieser Anordnung wurde der selbe Bereich erneut vermessen. Auf diese Weise erhält man ein Bild, das die integrale Intensität der frequenzverschobenen Strahlung zeigt, Abbildung 1.2 zeigt die entsprechenden Bilder. Bei den intensiven Signalen handelt es sich um Silberpartikel auf einer Glasoberfläche.

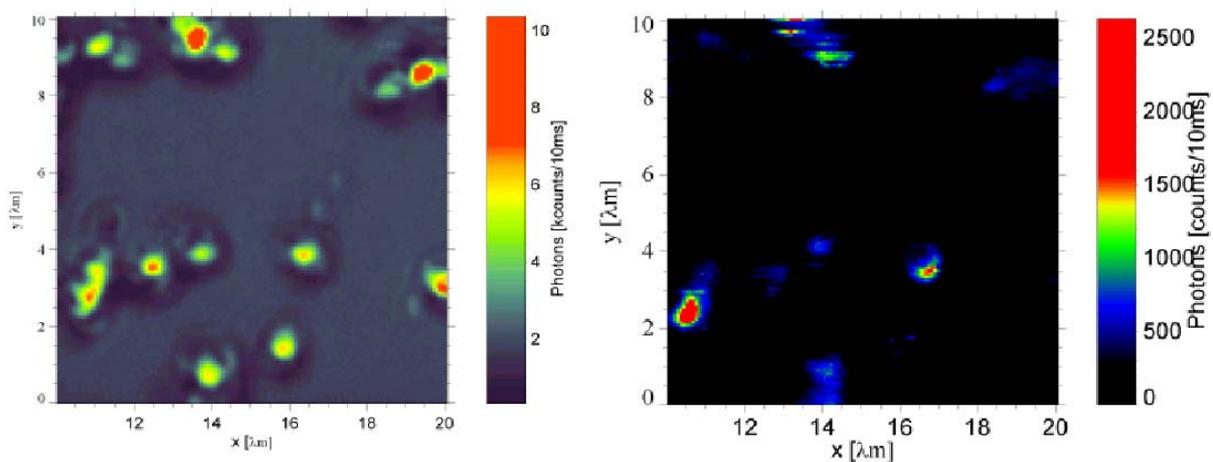


Abb. 1.2: Rayleigh-Scan (links) und Raman-Scan (rechts) eines $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen Bereichs einer Probe ($\lambda\text{m} \equiv \mu\text{m}$)

Um die einzelnen Signale spektral aufzulösen, wurde die Position auf der Probe in den Focus gebracht und der Klappspiegel umgelegt, so dass das Signal auf den Monochromator bzw. die CCD-Kamera fiel. Alle Signale, die ein bestimmtes Signal zu Rausch-Verhältnis aufwiesen, wurden anschließend spektroskopisch charakterisiert.

Vor der Untersuchung der intensiven Signale wurde ein dunkler Bereich der Probe angefahren und ein Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 1.3). Dieses wurde bei allen nachfolgenden Aufnahmen automatisch von allen Spektren abgezogen. Ansonsten sind alle in dieser Arbeit dargestellten Spektren unverändert dargestellt, d.h. es wurde keine Glättung o.ä. durchgeführt. Lediglich dann, wenn einzelne Spektren miteinander verglichen werden sollten, wurden die entsprechenden Spektren auf die Intensität einer Schwingungsbande normiert.

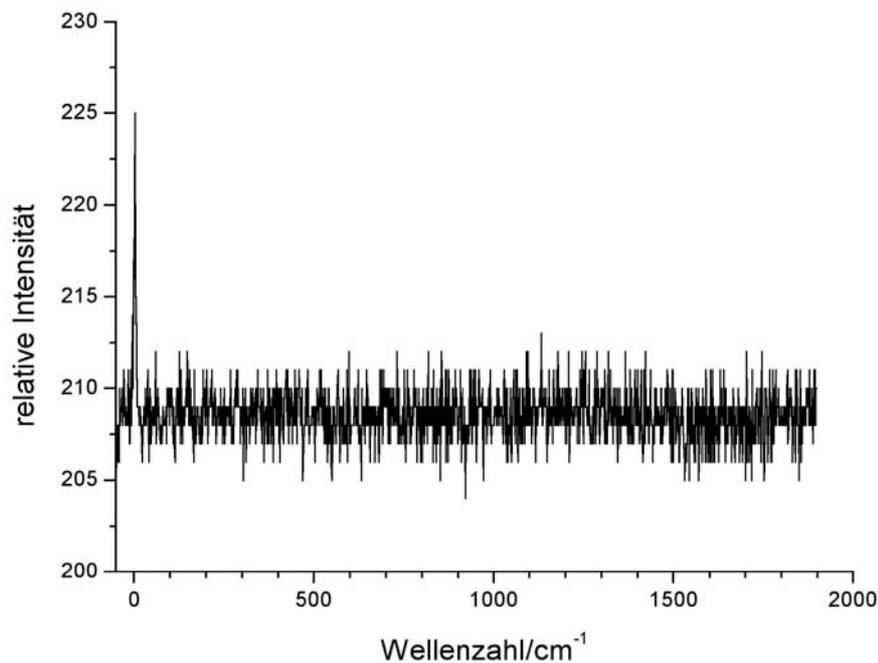


Abb. 1.3: Spektrum eines dunklen Bereichs auf einer Probe. Man erkennt das Grundrauschen der CCD-Kamera sowie die stark abgeschwächte Laserlinie

1.2 Sonstige Messapparaturen

Alle Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Kolloid- und Farbstofflösungen wurden an kommerziellen Spektrometern der Firma Varian durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden an einem Spektrometer des Typs Varian Cary 50 Bio gemessen, die Fluoreszenzspektren an einem Spektrometer des Typs Varian Cary Eclipse.

1.3 Software

Die erhaltenen Rohdaten wurden mit dem Programm PV-Wave, Version 6.21, in ascii-Daten überführt. Mit diesem Programm wurden ebenfalls die Scan-Bilder erzeugt und bearbeitet.

Die Auswertung sämtlicher Daten erfolgte mit dem Programm MagicSERS 3, das von Marcus Sackrow programmiert wurde.

Die Darstellung und gegebenenfalls die Umrechnung sämtlicher Daten wurde mit dem Programm Microcal Origin 6.0G durchgeführt.

2. Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen des oberflächenverstärkten Raman-Effekts sind sehr umfangreich, da neben der Schwingungsspektroskopie einige weitere (photo)physikalische Phänomene sehr relevant sind.

Dieses Kapitel beschäftigt sich sehr ausführlich sowohl mit den Grundlagen der Raman-Spektroskopie als auch mit den Ursachen und Anwendungen des SERS-Effekts, wobei natürlich kein Anspruch auf Vollständigkeit besteht. Weiterhin sind im Hinblick auf das Thema dieser Arbeit die wesentlichen photophysikalischen Aspekte und die experimentellen Prinzipien der Einzelmolekülspektroskopie erwähnt.

2.1 Molekülschwingungen

2.1.1 Allgemeines

Moleküle können durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zu Schwingungen angeregt werden. Im einfachsten Fall, dem zweiatomigen Molekül, kann man zur Beschreibung der Schwingungen das Modell des harmonischen Oszillators anwenden. Bei diesem betrachtet man zwei Atomkerne, die um einen Gleichgewichtsabstand oszillieren. Diese Schwingung wird durch eine zur Auslenkung proportionale Kraft aufrecht erhalten:

$$F = -kx = \mu \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.1)$$

F = Kraft
k = Kraftkonstante
x = Auslenkung

$$\mu = \text{reduzierte Masse, } \mu = \left(\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

Die Lösung von (2.1) lautet:

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu_s t) \quad (2.2)$$

x_0 = Amplitude der Schwingung

$$\nu_s = \text{klassische Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators, } \nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Die potentielle Energie ergibt sich zu

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \mu v_s^2 x^2 \quad (2.4)$$

Wie man aus (2.4) ersehen kann, folgt E_{pot} einer parabolischen Funktion, deren Minimum beim Gleichgewichtsabstand der Atomkerne liegt.

Das Modell des harmonischen Oszillators stellt allerdings eine Vereinfachung dar, die einige Erscheinungen nicht erklären kann:

- Das Auftreten von Oberschwingungen
- Die Dissoziation von Molekülen bei großen Schwingungsamplituden

Bei mehratomigen Molekülen ist der Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern zudem nicht mehr so einfach wie in den Gleichungen (2.1-4) beschrieben. Weiterhin resultiert aus der erhöhten Anzahl von Atomen eine erhöhte Anzahl von Schwingungen. Ein zweiatomiges Molekül lässt sich durch die Bestimmung von sechs Bewegungsgleichungen (drei Raumrichtungen pro Atom) beschreiben. Allgemein gilt, dass N Atome die Beschreibung von $3N$ Bewegungsgleichungen erfordern. Von diesen Gleichungen entfallen 3 auf die Translation und 3 auf die Rotation (2 für lineare Moleküle). Übrig bleiben $3N - 6$ ($3N - 5$ für lineare Moleküle) Bewegungsgleichungen der Schwingungen. Man spricht üblicherweise nicht von Bewegungsgleichungen, sondern von Freiheitsgraden. Ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül hat entsprechend drei Translationsfreiheitsgrade sowie drei Rotationsfreiheitsgrade, übrig bleiben $9 - 6 = 3$ Freiheitsgrade, die die Bewegungen der Atome zueinander, also die Schwingungen, beschreiben. Die Bestimmung der den jeweiligen Schwingungsfreiheitsgraden zugeordneten Frequenzen ermöglicht es, Aussagen über die Struktur eines Moleküls zu treffen und stellt die Basis jeder Form der Schwingungsspektroskopie dar. Allerdings wird die Auswertung eines Schwingungsspektrums umso komplizierter, je mehr Atome ein Molekül enthält. So besitzt z.B. der in dieser Arbeit sehr intensiv untersuchte Farbstoff Rhodamin 6G (64 Atome) 186 mögliche Normalschwingungen.

Etwas einfacher wird die Zuordnung, wenn das Zielmolekül eine hohe Symmetrie aufweist, in diesem Fall treten zwei oder mehrere Schwingungen bei der gleichen Frequenz auf, man spricht in diesem Fall von entarteten Schwingungen. Oft vereinfachen sich viele Spektren auch dadurch, dass viele Schwingungen nur eine sehr geringe Intensität aufweisen oder außerhalb des Messbereichs liegen.

2.1.2 Raman Streuung/Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie stellt, die speziellen Methoden einbezogen, die am häufigsten angewendete Form der Schwingungsspektroskopie dar. Lediglich die Infrarot(IR)-Spektroskopie kommt entsprechend oft zur Anwendung. Diese beiden Methoden ergänzen sich wiederum sehr gut und werden deshalb häufig parallel angewendet.

Der indische Physiker Chandrasekhara Vankata Raman (Nobelpreis für Physik 1930) entdeckte 1928 [17] den nach ihm benannten Effekt, der bereits 1923 vom deutschen Physiker Adolf Smekal [18] vorhergesagt worden war. Raman konnte beobachten, dass eine Probe, die man mit monochromatischem Licht bestrahlt, nicht nur die bekannte Rayleigh-Streuung zeigt, sondern auch zusätzliche spektrale Komponenten emittiert, die eine höhere oder niedrigere Frequenz als die des eingestrahnten Lichts aufweisen. Weiterhin ergab sich, dass die Differenz zwischen diesen Nebenbändern und der eingestrahnten Frequenz vom Material der Probe abhängig war, was eine Anwendung in der Spektroskopie ermöglichte.

Der Raman-Effekt wurde praktisch zeitgleich auch von Landsberg und Mandelstam [19] beobachtet. Sie sollen ihre Experimente sogar früher durchgeführt haben [20], jedoch wurden die Ergebnisse zuerst von Raman publiziert.

Die Erklärung des Raman-Effekts kann, in einfacher Form, anhand von einigen wenigen Formeln erfolgen. Trifft Licht auf eine nichtabsorbierende Substanz, wird ein kleiner Teil der Strahlung gestreut. Die gestreute Strahlung hat fast ausschließlich die gleiche Frequenz wie die Ursprungsstrahlung, es handelt sich um elastische Streuung, deren Intensität man mit der Rayleigh-Gleichung beschreiben kann:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{2\pi^2}{N \cdot \lambda^4} (n(\lambda) - 1)^2 \cos^2 \Phi \quad (2.5)$$

N = Teilchendichte

Φ = Streuwinkel

$n(\lambda)$ = Brechungsindex des streuenden Mediums

λ = Wellenlänge des Lichts

Gleichung (2.5) gilt allerdings nur für polarisiertes Licht. Bei Verwendung von unpolarisiertem Licht gilt:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{2\pi^2}{N \cdot \lambda^4} (n(\lambda) - 1)^2 (1 + \cos^2 \Phi) \quad (2.6)$$

Die Streuung ist jedoch nicht vollständig elastisch, ein sehr geringer Teil des eingestrahnten Lichts regt innerhalb der Probe Molekülschwingungen an und lediglich der Rest wird als Streulicht emittiert. Entsprechend hat dann dieser Teil eine geringere Frequenz als das eingestrahlte Licht. Hierbei handelt es sich um die Raman-Streuung. Die auftretenden Nebenbanden werden als Stokes-verschobene Raman-Banden bezeichnet.

Weiterhin können im Molekül bereits Schwingungen angeregt sein, die Lichtstreuung ist dann mit einer Abgabe von Schwingungsenergie verbunden, wodurch das emittierte Licht eine höhere Frequenz als das eingestrahlte Licht hat. Die auftretenden Nebenbanden werden als anti-Stokes-verschobene Raman-Banden bezeichnet. Bei Raumtemperatur ist die Wahrscheinlichkeit P , dass bereits Schwingungen angeregt sind, allerdings sehr gering, ihre Berechnung erfolgt mittels der Boltzmann-Verteilung:

$$P = \exp\left(-\frac{h(\nu_0 - \nu_{aS})}{kT}\right) \quad (2.7)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum
 ν_0 = Rayleigh-Frequenz
 ν_{aS} = Frequenz des anti-Stokes-Signals
 k = Boltzmann-Konstante
 T = Temperatur

Bei Raumtemperatur liegt die Anregungswahrscheinlichkeit für eine typische Molekülschwingung bei etwa $5 \cdot 10^{-4}$, weshalb in der Praxis hauptsächlich die Stokes-Raman-Streuung benutzt wird (Ausnahme: vgl. Kap. 2.3.2).

Einen Überblick über die erwähnten Vorgänge gibt Abbildung 2.1

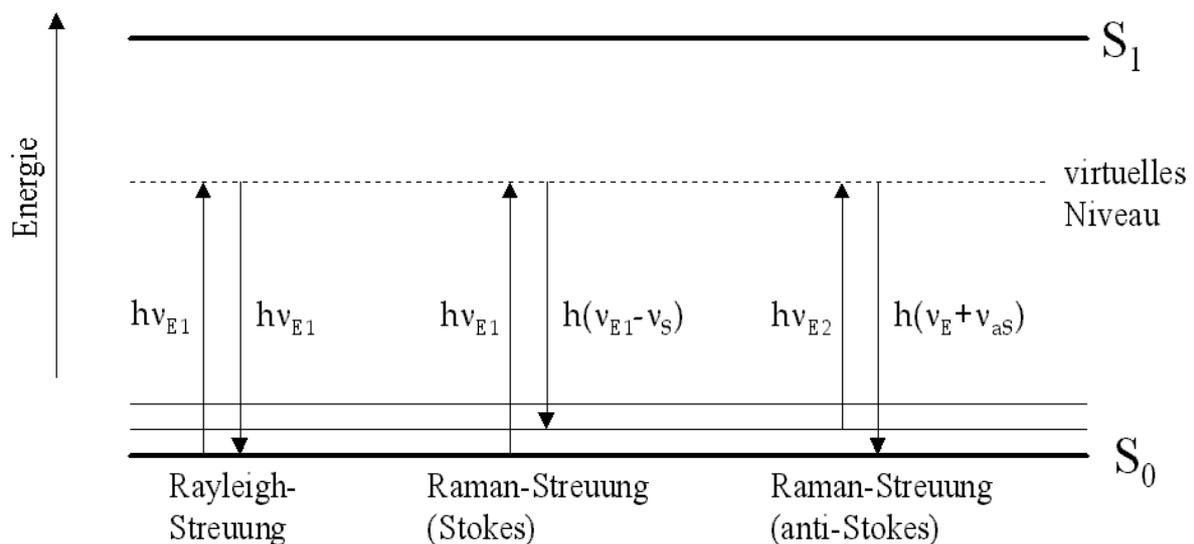


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Lichtstreuung bei einem Molekül

Auch die Stokes-Raman-Streuung ist im Vergleich zur Rayleigh-Streuung relativ schwach; das Verhältnis von I_0 zu I_S beträgt etwa $1 : 10^6$. Von daher ist es notwendig, relativ intensive Lichtquellen zur Anregung zu benutzen. Diese sind seit der Entwicklung des Lasers allerdings universell verfügbar, was dazu führte, dass die Raman-Spektroskopie eine Standardmethode der Strukturuntersuchung wurde.

Man darf jedoch nicht unberücksichtigt lassen, dass der Raman-Effekt ein sehr ineffizienter Prozess ist; zur Aufnahme von Raman-Spektren bedarf es hoher Integrationszeiten und intensiver Bestrahlung mit hoher Leistung, was zur photochemischen Zerstörung der Probe führen kann.

Die Abhängigkeit der Streuintensität von der vierten Potenz der reziproken Wellenlänge (vgl. Gl. 2.5) gilt auch für die Raman-Streuung (nicht jedoch für die Resonanz-Raman-Streuung, hier kommt es zur Abweichung von dieser Proportionalität). Von daher wäre es zweckmäßig, bei möglichst niedriger Anregungswellenlänge zu arbeiten. In der Praxis arbeitet man jedoch meist bei den Frequenzen des sichtbaren Lichts, da die Laser dieser Frequenz leichter zu justieren sind als z.B. UV-Laser. Weiterhin absorbieren viele Substanzen Licht im nahen UV-Bereich, wodurch die Lichtstreuung unterbunden wird und die Substanzen evtl. photochemisch zerstört werden.

2.1.3 Infrarot-Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie handelt es sich um eine Form der Absorptionsspektroskopie. Die Absorption von Strahlung aus dem infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt bei bestimmten Molekülen zur Anregung von Schwingungen. Damit überhaupt eine Absorption erfolgt, muss sich das Dipolmoment eines Moleküls während der Schwingung ändern, d.h. $\partial\mu / \partial x \neq 0$. Aus diesem Grund zeigen z.B. symmetrische Moleküle wie Sauerstoff keine IR-Absorption, da die einzige mögliche Schwingung, die symmetrische Valenzschwingung, nicht mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden ist.

Für das Auftreten von IR-Absorption ist es allerdings nicht notwendig, dass das Molekül ein permanentes Dipolmoment aufweist, jedoch ist die Änderung des Dipolmoments bei den Bindungen besonders groß, die von vornherein ein hohes Dipolmoment besitzen, weshalb man im Allgemeinen bei polaren Bindungen sehr intensive IR-Banden beobachtet.

2.2 Physikalische Grundlagen der Raman-Streuung

2.2.1 Voraussetzung für die Entstehung von Raman-Streulicht

Bestrahlt man eine Probe mit Licht, wird innerhalb der Moleküle ein Dipolmoment induziert. Die Größe des induzierten Dipolmoments hängt von der Stärke des elektrischen Feldes E ab, das auf die Moleküle wirkt, und von der Polarisierbarkeit α der Moleküle:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (2.8)$$

Das elektrische Feld einer Lichtwelle mit der Frequenz ν verändert sich nach folgender Gleichung:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.9)$$

E_0 = Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$

Eingesetzt in Gl. (2.8) ergibt sich:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.10)$$

Der induzierte Dipol führt demnach Schwingungen mit der Frequenz ν aus. Das von ihm emittierte Licht hat ebenfalls diese Frequenz, dabei handelt es sich um die Rayleigh-Streuung.

Tritt jetzt eine zusätzliche Schwingung mit der Frequenz ν_x auf, die die Geometrie und gleichzeitig die Polarisierbarkeit des Dipols bzw. des Moleküls periodisch verändert, kann man die Änderung der Polarisierbarkeit wie folgt ausdrücken:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_x \cos 2\pi \nu_x t \quad (2.11)$$

α_0 = Polarisierbarkeit in der Gleichgewichtslage

α_x = Amplitude der Polarisierbarkeitsänderung

Eingesetzt in Gl. (2.10) ergibt sich:

$$\mu = (\alpha_0 + \alpha_x \cos 2\pi \nu_x t) \cdot E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.12)$$

Nach Umformung und unter Verwendung der trigonometrischen Beziehung

$$\cos x \cdot \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x-y) + \cos(x+y)] \quad (2.13)$$

ergibt sich:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha_x E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_x)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_x)t] \quad (2.14)$$

Nach Gl. 2.14 oszilliert das Dipolmoment μ mit den drei überlagerten Frequenzen ν , $\nu-\nu_x$ und $\nu+\nu_x$, was dem Rayleigh-Signal und den beiden Raman-Signalen (Stokes und anti-Stokes) entspricht. Die Konsequenz aus Gl. 2.14 ist weiterhin, dass die Raman-Streuung nur dann auftritt, wenn $\alpha_x \neq 0$, d.h. wenn sich die Polarisierbarkeit während der Molekülschwingung ändert.

Bei der Herleitung von Gl. 2.14 wurde angenommen, dass die Polarisierbarkeit eine skalare Größe ist. In der Realität kann sie jedoch in verschiedenen Raumrichtungen unterschiedliche Werte annehmen, aus diesem Grund stellt die Darstellung als Tensor ein besseres Modell dar. Gl. 2.8 ergibt sich dann zu:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Aus der Kenntnis der Symmetrie eines Moleküls lässt sich durch die Ausmultiplikation von symmetriespezifischen Charaktertafeln ableiten, ob eine spezielle Schwingung Raman-aktiv oder –inaktiv bzw. IR-aktiv oder- inaktiv ist.

Bei der quantenmechanischen Betrachtung des Raman-Prozesses geht man davon aus, dass die Polarisierbarkeitsänderung durch eine Störung der Elektronendichteverteilung im Grundzustand durch ein elektrisches Feld verursacht wird. Die zugrundeliegende Theorie wird in Kap. 2.3.1 bei der Besprechung des Resonanz-Raman-Effektes dargestellt, da für die Anregung unter Resonanzbedingungen einige erhebliche Vereinfachungen für die Bestimmung des Polarisierbarkeitstensors gemacht werden können, so dass die sehr umfangreiche Theorie auf einige Aspekte beschränkt werden kann, die im Hinblick auf Ergebnisse dieser Arbeit sehr wichtig sind. Eine vollständige Einführung in die Theorie des Raman-Effekts findet man in der Literatur [21] und [22].

2.2.2 Intensität des Raman-Streulichts

Als Maß für die Intensität der Raman-Streuung kann das Verhältnis von eingestrahelter Intensität zur Intensität der Raman-Streuung dienen. Im Allgemeinen gibt man die Streuintensität eines Prozesses in absoluten Einheiten des Streuquerschnitts σ an, dieser hat die Dimension einer Fläche und gibt unmittelbar die Größe der wirksamen Querschnittsfläche der streuenden Teilchen an:

$$\sigma = \frac{P_S}{I_0} \quad (2.16)$$

P_S = gestreute Energie pro Zeit [W]
 I_0 = eingestrahlte Intensität [W/cm^2]

Üblicherweise wird jedoch der differentielle Streuquerschnitt angegeben, der Streuquerschnitt pro Raumwinkel, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Die Einheit des differentiellen Streuquerschnitts ist $cm^2 sr^{-1}$. Der integrale Streuquerschnitt ergibt sich aus der Integration über den gesamten Winkelbereich:

$$\sigma = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2.17)$$

Für die klassische Raman-Streuung liegt der differentielle Streuquerschnitt im Bereich von $10^{-30} cm^2 sr^{-1}$ (für $\lambda = 500 nm$) [23], was einen sehr geringen Wert darstellt. Als Vergleich kann man den Absorptionsquerschnitt der Infrarot-Spektroskopie heranziehen, dieser liegt im Bereich von $10^{-19} cm^2$ [24] und ist damit um 11 Größenordnungen höher. Ebenso kann man den Streuquerschnitt der Fluoreszenz betrachten, die sich ebenfalls als inelastische Streuung auffassen lässt. Auf diese Weise kann man eine Beziehung zwischen diesen beiden Formen der Lichtemission herstellen. Der Streuquerschnitt der Fluoreszenz ergibt sich aus dem Produkt des Absorptionsquerschnitts und der Fluoreszenzquantenausbeute τ :

$$\sigma_S = \sigma_A \cdot \tau \quad (2.18)$$

Der Absorptionsquerschnitt lässt sich näherungsweise aus dem experimentell zugänglichen Extinktionskoeffizienten ε berechnen:

$$\sigma_A = \varepsilon \cdot 10^3 \cdot \frac{\ln 10}{N_A} \quad (2.19)$$

N_A = Avogadro-Konstante

Für Rhodamin 6G beträgt der Extinktionskoeffizient beim Absorptionsmaximum in ethanolscher Lösung etwa $1,2 \cdot 10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, daraus errechnet sich ein Absorptionsquerschnitt von $4,6 \cdot 10^{-16} cm^2$ pro Molekül. Nimmt man eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,9 an, ergibt sich mit Gl. 2.19 ein Streuquerschnitt von $4,1 \cdot 10^{-16} cm^2$ pro Molekül. Der Unterschied zum Streuquerschnitt der Raman-Streuung beträgt danach etwa 14 Größenordnungen.

Man kann sich diese Dimension des Streuquerschnitts auch verdeutlichen, indem man die Zahl der Photonen abschätzt, die innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls von einem Molekül emittiert bzw. frequenzverschoben gestreut werden.

Die abgestrahlte Energie pro Zeiteinheit ist die Leistung P . Diese ergibt sich aus dem Produkt der Anregungsintensität I_{ex} und dem Streuquerschnitt:

$$P_M = I_{ex} \cdot \sigma_S \quad (2.20)$$

Eine übliche Anregungsintensität für einen Argon-Ionen-Laser beträgt 10^8 Watt pro cm^2 . Nimmt man einen Streuquerschnitt von 10^{-30} cm^2 pro Molekül an, ergibt sich daraus mit Gl. (2.20):

$$P = 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \cdot 10^{-30} \text{cm}^2 = 10^{-22} \text{W} = 10^{-22} \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (2.21)$$

Die in einer Sekunde abgestrahlte Energie beträgt dementsprechend 10^{-22} Joule. Die Energie eines Photons der grünen Linie des Argon-Ionen-Lasers ($\lambda=514,5$ nm) beträgt beispielsweise $3,9 \cdot 10^{-19}$ Joule, d.h. die in einer Sekunde abgestrahlte Energie entspricht etwa $2,6 \cdot 10^{-4}$ Photonen. Konkret bedeutet dies, dass man selbst mit den empfindlichsten Messgeräten, die in etwa eine Detektionseffizienz von 10 % haben, ca. zehn Stunden messen muss, um ein einziges Photon detektieren zu können.

Bei der klassischen Raman-Spektroskopie kompensiert man den geringen Streuquerschnitt damit, dass man relativ große Substanzmengen einsetzt. Berücksichtigt man die Anzahl N der Moleküle im untersuchten Volumen, verändert sich Gl. 2.20 zu

$$P_{ges} = I_{ex} \cdot \sigma_S \cdot N \quad (2.22)$$

2.2.3 Polarisation des Raman-Streulichts

Regt man Moleküle mit linear polarisiertem Licht an, ist auch die Raman-Streustrahlung polarisiert. Um Aussagen darüber zu machen, in welchem Verhältnis eine Schwingungsbande polarisiert ist, definiert man den Depolarisationsfaktor oder -grad:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (2.23)$$

I_{\perp} = Intensität des Streulichts senkrecht zur Polarisationsrichtung

I_{\parallel} = Intensität des Streulichts parallel zur Polarisationsrichtung

Für totalsymmetrische Schwingungen von optisch isotropen Molekülen ist $\rho = 0$, die entsprechende Bande im Schwingungsspektrum ist vollständig polarisiert. Für totalsymmetrische Schwingungen von optisch anisotropen Molekülen nimmt ρ Werte zwischen 0 und 0,75 an,

die entsprechende Bande ist polarisiert. Depolarisierte Schwingungsbanden treten bei nicht totalsymmetrischen Schwingungen auf, in diesem Fall ist $\rho = 0,75$.

Durch die Messung des Depolarisationsgrades kann man auf die räumliche Anordnung von Molekülen auf einer Oberfläche schließen.

2.3 Besondere Methoden

2.3.1 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Die Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde ca. 20 Jahre nach der Entdeckung des Raman-Effektes zum ersten Mal erwähnt. Die erste Veröffentlichung hierzu wurde von P.P. Shorygin¹¹ 1947 publiziert [25].

Der Resonanz-Raman-Effekt (kurz: RR-Effekt) tritt dann auf, wenn die Frequenz des eingestrahnten Lichts in der unmittelbaren Nähe eines elektronischen Übergangs des Zielmoleküls liegt. In diesem Fall nimmt die Intensität bestimmter Banden des Spektrums um mehrere Größenordnungen zu (oft im Bereich von 10^2 - 10^4 , in Einzelfällen bis 10^6 , abhängig von der Art des elektronischen Übergangs). Der Grund hierfür ist zum einen die erhöhte Wechselwirkung des Lichts mit dem Molekül bzw. seinen Schwingungszuständen, zum anderen eine mit dem elektronischen Übergang einhergehende Erhöhung der Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls. Die Intensität eines RR-Übergangs ist durch die Frank-Condon-Faktoren der Schwingung bestimmt. Damit ergeben sich die größten Streuquerschnitte für Schwingungsmoden, deren Potentialkurve sich im angeregten Zustand stark von der im Grundzustand unterscheidet.

Wird das Anregungslicht nur von einem bestimmten Teil des Moleküls absorbiert, werden nur die Raman-Banden verstärkt, die von diesem Chromophor ausgehen, was u.a. ermöglicht, nur die Schwingungsmoden des Chromophors, unabhängig von der molekularen Umgebung, selektiv zu untersuchen. Dies ist vor allem im Hinblick auf den später beschriebenen „Oberflächenverstärkten Resonanz-Raman-Effekt“ (vgl. Kap. 2.4.2) wichtig.

Die Änderung der Auswahlregeln bewirkt zusätzlich, dass Übergänge höherer Ordnungen (Obertöne und Kombinationsbanden) sichtbar werden, die bei „klassischer“ Raman-Spektroskopie für gewöhnlich nicht auftreten.

¹¹ Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass dieser noch im Alter von 91 Jahren an der „XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy“ (ICORS XVIII, vom 25.-30. August 2002 in Budapest) teilnahm.

Das Energiediagramm für den Resonanz-Raman-Effekt ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben:

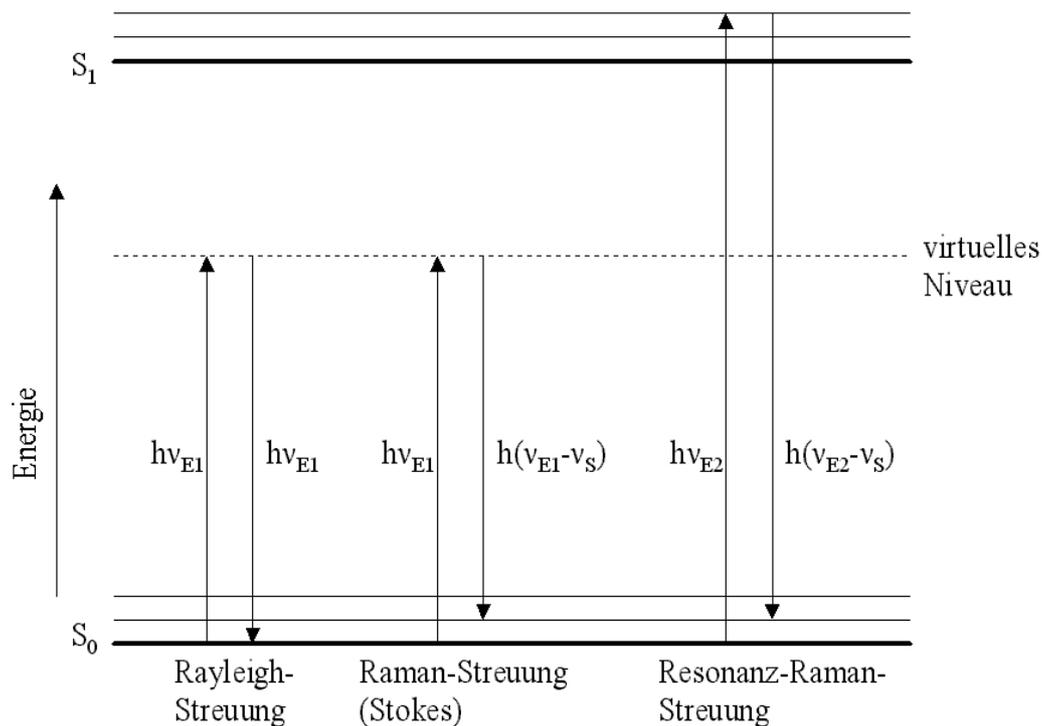


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Lichtstreuung

Die Anregung in die Hauptabsorptionsbande eines Chromophors bringt allerdings Nachteile mit sich, die die Anwendung der Resonanz-Raman-Spektroskopie stark einschränken. Die durch die Absorption aufgenommene Energie führt in den meisten Fällen zur Erwärmung der untersuchten Substanz und schließlich zur photochemischen Umwandlung bzw. Zerstörung. Handelt es sich bei der Probe um eine fluoreszierende Substanz, wird das Raman-Spektrum vom Fluoreszenzspektrum überlagert, da letzteres um einige Größenordnungen intensiver ist, selbst bei Verbindungen mit einer extrem kleinen Fluoreszenzquantenausbeute. Für $\eta = 10^{-4}$ und $\varepsilon(\lambda) = 10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ergibt sich mit Gl. 2.18 bzw. 2.19 ein Streuquerschnitt von $3,8\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, dieser Wert liegt immer noch 4 Größenordnungen über dem maximalen Streuquerschnitt der Resonanz-Raman-Streuung. In der Praxis arbeitet man deshalb entweder mit konzentrierten Lösungen, um die Fluoreszenzlöschung durch Selbstabsorption auszunutzen, oder unter Zusatz von Fluoreszenzlöschern (Quenchern), wie z.B. Iodid.

Der Depolarisationsgrad einer Schwingungsbande kann innerhalb des Resonanz-Raman-Experiments andere Werte annehmen, als in Kap. 2.2.3 angegeben. Für bestimmte, nicht total-symmetrische Schwingungen kann er Werte $> 0,75$ annehmen, man spricht in diesem Fall von anomaler Polarisation. Bei bestimmten Symmetrieeigenschaften der Schwingung kann sogar

inverse Polarisation auftreten ($\rho = \infty$), d.h. die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts ist senkrecht zu der des Erregerlichts.

Bei totalsymmetrischen Schwingungen kann in besonderen Fällen ebenfalls anomale Polarisation auftreten, jedoch nie inverse Polarisation.

Eine ausführliche Beschreibung der Resonanz-Raman-Spektroskopie findet man in der Literatur [26].

Für einen Raman-Übergang zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ eines Systems, der über einen Zwischenzustand $|r\rangle$ erfolgt, ist die Intensität der entsprechenden Schwingungsbande proportional zum Betragsquadrat der Übergangspolarisierbarkeit und zur vierten Potenz der Raman-Frequenz ν_{Ra} :

$$I_{fi} \propto I_0 \cdot \nu_{Ra}^4 \cdot \sum_{\rho\sigma} \left| (\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \right|^2 \quad (2.24)$$

I_0 = Intensität der Anregungsstrahlung

$\alpha_{\rho\sigma}$ = Tensor der Übergangspolarisierbarkeit

(ρ und σ kennzeichnen die molekülfesten Koordinaten, $\rho, \sigma = (x, y, z)$)

Die Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit lassen sich aus den Komponenten der elektrischen Dipolmomentoperatoren $[\mu_\rho]_{fr}$ bestimmen:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{fi} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{\nu_{ri} - \nu_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\sigma]_{fr} [\mu_\rho]_{ri}}{\nu_{rf} + \nu_0 + i\Gamma_r} \right) \quad (2.25)$$

$i\Gamma_r$ = Dämpfungskonstante, die sich auf die Lebensdauer des Zustands $|r\rangle$ bezieht

Die Summe läuft über alle Zustände $|r\rangle$ des Systems.

Gemäß der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung werden die Schwingungszustände $|i\rangle$, $|f\rangle$ und $|r\rangle$ aus den Produkten der reinen Schwingungs- und reinen Elektronenzuständen gebildet. Mit der Annahme, dass sich das System zu Beginn und am Ende im elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ befindet, kann man schreiben:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |gm\rangle = |g\rangle |m\rangle \\ |f\rangle &= |gn\rangle = |g\rangle |n\rangle \\ |r\rangle &= |ev\rangle = |e\rangle |v\rangle \\ |e\rangle &= \text{angeregter Elektronenzustand} \\ |m\rangle, |n\rangle, |v\rangle &= \text{Schwingungszustände des Moleküls} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Eingesetzt in Gl. 2.25 ergibt sich:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{h} \sum_{ev} \left(\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\nu_{ev, gm} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\nu_{ev, gn} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \quad (2.27)$$

Hierbei ist $[\mu_{\rho}]_{ge}$ das Übergangsmoment für den elektronischen Übergang $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$.

Liegt die Anregungsfrequenz weit entfernt von der Resonanz mit einem elektronischen angeregten Zustand, trägt eine große Anzahl von intermediären Zuständen zur Summe in Gl. 2.27 bei. Im Resonanzfall, d.h. wenn die Anregungsenergie $h\nu_0$ der Energie eines elektronischen Übergangs $h\nu_{eg}$ entspricht, vereinfacht sich Gl. 2.27, da in diesem Fall der entsprechende angeregte Zustand die Summe über alle Zustände dominiert:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{h} \sum_v \left(\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\nu_{ev, gm} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \quad (2.28)$$

Die elektronischen Anteile und die Schwingungsanteile der Integrale in Gl. 2.28 können zur Vereinfachung separiert werden:

$$\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle = [\mu_{\rho}]_{ge} \langle n | v \rangle \quad (2.29)$$

Die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments $[\mu_{\rho}]_{ge}$ von den k Kernkoordinaten (Q_k) lässt sich als Taylor-Reihe darstellen:

$$[\mu_{\rho}]_{ge} = [\mu_{\rho}]_{ge}^0 + \sum_k \frac{\partial [\mu_{\rho}]_{ge}}{\partial Q_k} Q_k + \dots \quad (2.30)$$

Die Terme höherer Ordnung dieser Reihe sind vernachlässigbar klein.

Nach Clark und Dines [27] spaltet sich $[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm}$ in vier Summanden auf, von denen hier lediglich zwei (A+B) relevant sind. Der wichtigste Beitrag zur Übergangspolarisierbarkeit ist durch den A-Term gegeben:

$$A = \frac{1}{h} [\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{eg} \sum_v \left(\frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\nu_{ev, gm} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \quad (2.31)$$

Dieser ist dann ungleich Null, wenn die elektrischen Übergangsmomente $[\mu_{\rho}]_{ge}$ und $[\mu_{\sigma}]_{eg}$ ungleich Null sind, was gewährleistet ist, wenn die Anregung in einer intensiven Absorptionsbande (z.B. $\pi \rightarrow \pi^*$) erfolgt. Weiterhin müssen die Produkte der Schwingungsüberlappungsintegrale $\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$, die Frank-Condon-Faktoren, ebenfalls ungleich Null sein. Dies ist dann der Fall, wenn sich, wie bereits unter 2.3.1.1 erwähnt, die Molekülgeometrie im

angeregten Zustand deutlich von der Geometrie des Grundzustands unterscheidet. Ist die Molekülgeometrie im Grundzustand und angeregten Zuständen gleich, sind lediglich die Frank-Condon-Faktoren von vollsymmetrischen Schwingungen ungleich Null.

Die Frank-Condon-Überlappungsintegrale können sehr große Werte annehmen, wenn die Verschiebung des Potentialminimums des angeregten Zustands relativ groß ist. Im RR-Spektrum können in diesem Fall mehrere Oberschwingungsbanden auftreten, die man im "normalen" Raman-Spektrum für gewöhnlich nicht beobachtet.

Wenn der elektronische Übergang schwach ist, gewinnt der sog. B-Term an Bedeutung. Der B-Term-Beitrag zur Übergangspolarisierbarkeit resultiert aus der Schwingungskopplung des Resonanzzustandes $|e\rangle$ mit einem zweiten angeregten Zustand $|s\rangle$. Dies tritt insbesondere dann auf, wenn ein intensiver elektronischer Übergang vorliegt, die Anregungswellenlänge jedoch weit entfernt von diesem Übergang liegt. Ein konkretes Beispiel hierzu wird in Kapitel 4 dargestellt.

2.3.2 Kohärente anti-Stokessche Raman-Spektroskopie (coherent anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS)

Bei der CARS-Methode benutzt man zwei Laserstrahlen, von denen einer durchstimmbare sein muss. Diese werden gleichzeitig durch eine Probe geschickt und überlagern sich, was zur Erzeugung einer Vielzahl von Frequenzen führt, darunter auch die Frequenz

$$\nu_i = 2\nu_E - \nu_S \quad (2.32)$$

ν_E = Frequenz des ersten Lasers

ν_S = Frequenz des durchstimmbaren Lasers

Wenn man jetzt ν_S so variiert, bis sie einer Stokes-Linie der Probe entspricht ($\nu_E - \Delta\nu$), ergibt sich die Frequenz der emittierten Strahlung nach

$$\nu_i = 2\nu_E - (\nu_E - \Delta\nu) = \nu_E + \Delta\nu, \quad (2.33)$$

was genau der Frequenz der anti-Stokes-Bande entspricht. Durch Variation von ν_S erhält man so ein komplettes Spektrum.

Die kohärente anti-Stokessche Raman-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass ein Monochromator nicht nötig ist. Gleichzeitig ist die Auflösung von CARS-Spektren viel höher als die von herkömmlichen Raman-Spektren, da die Linienbreite eines Lasers viel schmäler als das Auflösungsvermögen eines Monochromators ist. Weiterhin ist auch die Untersuchung von stark fluoreszierenden Proben möglich, da die Frequenz, bei der man misst, höher als die des Anregungslichts ist.

Ein Nachteil der CARS-Spektroskopie ist allerdings der hohe experimentelle Aufwand.

Eine Übersicht zur CARS-Spektroskopie findet man in der Literatur [28].

2.4 Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt

2.4.1 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Unabhängig davon, dass der oberflächenverstärkte Raman-Effekt ein sehr komplexes Phänomen darstellt und in vielfältiger Form von den experimentellen Parametern abhängt, wurden in den letzten 20 Jahren einige Theorien entwickelt, die die beobachteten Phänomene zu einem großen Teil relativ gut erklären. Im Folgenden werden zwei Verstärkungseffekte beschrieben, die man als allgemein akzeptiert ansehen kann und die man als die wesentlichen Verstärkungsmechanismen betrachtet. Aus Gl. 2.8 kann man ersehen, dass die Größe des induzierten Dipolmoments μ von der Größe des elektromagnetischen Feldes E und der Größe der Polarisierbarkeit α abhängt. Dementsprechend tritt dann eine Verstärkung auf, wenn mindestens einer dieser beiden Faktoren erhöht wird. Im Fall der Erhöhung des elektromagnetischen Feldes spricht man vom elektromagnetischen (EM-) Effekt, während man bei der Erhöhung der Polarisierbarkeit vom chemischen Effekt spricht.

Für das Auftreten der oberflächenverstärkten Raman-Streuung müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Zuerst tritt der Effekt nur bei bestimmten Metallen auf, diese sind Silber, Kupfer, Gold, Rubidium, Platin, Rhodium sowie die Elemente der 1. und 3. Hauptgruppe des Periodensystems. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass auch Kobalt und Iridium sowie Rhodium und Ruthenium in geringem Maße geeignet sind, allerdings nur für Lichtwellenlängen im UV-Bereich [29]. Eine weitere Bedingung ist die Existenz einer rauen Oberfläche, wobei der Begriff Rauigkeit für Abmessungen der auf der Oberfläche enthaltenen Strukturen im Bereich von 5 - 100 nm steht.

Die frei beweglichen Leitungselektronen dieser Metallstrukturen können durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht von geeigneter Wellenlänge zu kollektiven Schwingungen, den sog. Oberflächenplasmonen, angeregt werden. Hierdurch entstehen nicht kompensierte Oberflächenladungen und somit hohe lokale Felder an der Oberfläche. Sind die Abstände zwischen den einzelnen Strukturen klein ($d < 10$ nm), wie z.B. bei aggregierten Kolloiden oder Inseln, kommt es zur Kopplung der elektromagnetischen Felder und entsprechend zu einer weiteren Erhöhung der Feldverstärkung.

Die physikalische Grundlage dieses Phänomens kann anhand eines relativ einfachen, elektromagnetischen Modells erklärt werden. Für die Polarisierbarkeit α einer Metallkugel mit dem Radius r ($r \ll \lambda$) in einem elektromagnetischen Wechselfeld ergibt sich nach [30]:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_0} \quad (2.34)$$

Danach sind die optischen Eigenschaften eines Metalls von seiner dielektrischen Funktion $\varepsilon(\nu)$ abhängig. Diese ist eine komplexe Größe, deren Realteil $\varepsilon_1(\nu)$ die Polarisation durch das äußere Feld und deren Imaginärteil $\varepsilon_2(\nu)$ die Absorption ausdrückt. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums, das nichtabsorbierend ist, weshalb ε_0 als reell und konstant angenommen wird.

Bei der Erklärung des elektromagnetischen Effekts geht man von einem Streuzentrum, also einem Raman-aktiven Molekül aus, das sich in der unmittelbaren Nähe eines Metallpartikels befindet. Die Bestrahlung des betrachteten Metallpartikels mit Licht der Frequenz ν_0 führt zu kollektiven Schwingungen der Oberflächenelektronen, wenn diese in Resonanz zu ν_0 stehen. In dem als kugelförmig angenommenen Partikel wird hierdurch im Mittelpunkt der Kugel mit dem Radius r ein Dipolmoment induziert, dem ein elektrisches Feld $E_{ind}(\nu_0)$ entspricht.

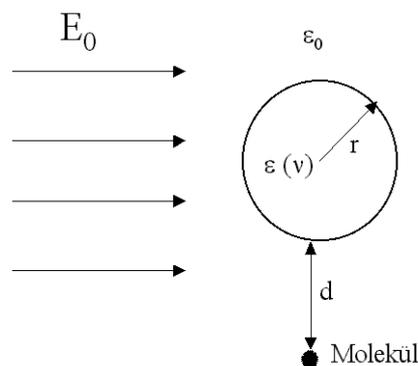


Abb. 2.3: Schema zur Erklärung des elektromagnetischen Effekts

$E_{ind}(\nu_0)$ ist dabei eine Funktion des eingestrahlten Feldes $E_0(\nu_0)$, dessen Betrag analog einem Dipolfeld mit der dritten Potenz des Abstands vom Mittelpunkt der Kugel abnimmt.

$$E_{ind}(\nu_0) = r^3 \cdot \frac{\varepsilon(\nu_0) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_0) + 2\varepsilon_0} \cdot E_0(\nu_0) \cdot \frac{1}{(r + d)^3} \quad (2.35)$$

Auf ein Molekül in der unmittelbaren Umgebung des Metallpartikels wirkt die Summe aus beiden Feldern, $E_{ind}(\nu_0) + E_0(\nu_0)$, wodurch das Molekül zu Schwingungen angeregt wird. Die vom Molekül emittierte Strahlung ist frequenzverschoben und entspricht der Raman-Streuung. Das entsprechende Feld $E_M(\nu_R)$ wiederum induziert innerhalb des Metallpartikels

ebenfalls ein Dipolmoment und damit ein elektrisches Feld $E_{\text{ind}}(\nu_R)$, sofern die Oberflächenplasmonen ebenfalls in Resonanz zu ν_R stehen. Der Betrag dieses Feldes ergibt sich analog zu Gl. 2.35:

$$E_{\text{ind}}(\nu_R) = r^3 \cdot \frac{\varepsilon(\nu_R) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_R) + 2\varepsilon_0} \cdot E_M(\nu_R) \cdot \frac{1}{(r + d)^3} \quad (2.36)$$

Das Metallpartikel hat in beiden Fällen die Funktion einer Antenne und verstärkt dementsprechend sowohl das elektrische Feld der Anregungsstrahlung als auch das der Raman-Streuung.

Aus Gl. 2.35 bzw. 2.36 erkennt man, dass die induzierten elektrischen Felder dann eine Verstärkung gegenüber $E_0(\nu_0)$ bzw. $E_M(\nu_R)$ erfahren, wenn der Nenner $\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_0$ minimal wird, sehr große Felder ergeben sich also für den Fall $\varepsilon \rightarrow -2\varepsilon_0$. Für die bereits erwähnten Metalle, insbesondere Silber, ist diese Bedingung im sichtbaren Spektralbereich relativ gut erfüllt. Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf des Real- und des Imaginärteils der Dielektrizitätsfunktion gegen die Wellenlänge für Silber. Der Realteil der Dielektrizitätsfunktion ist oberhalb von 330 nm negativ, während der Imaginärteil sehr kleine Werte annimmt.

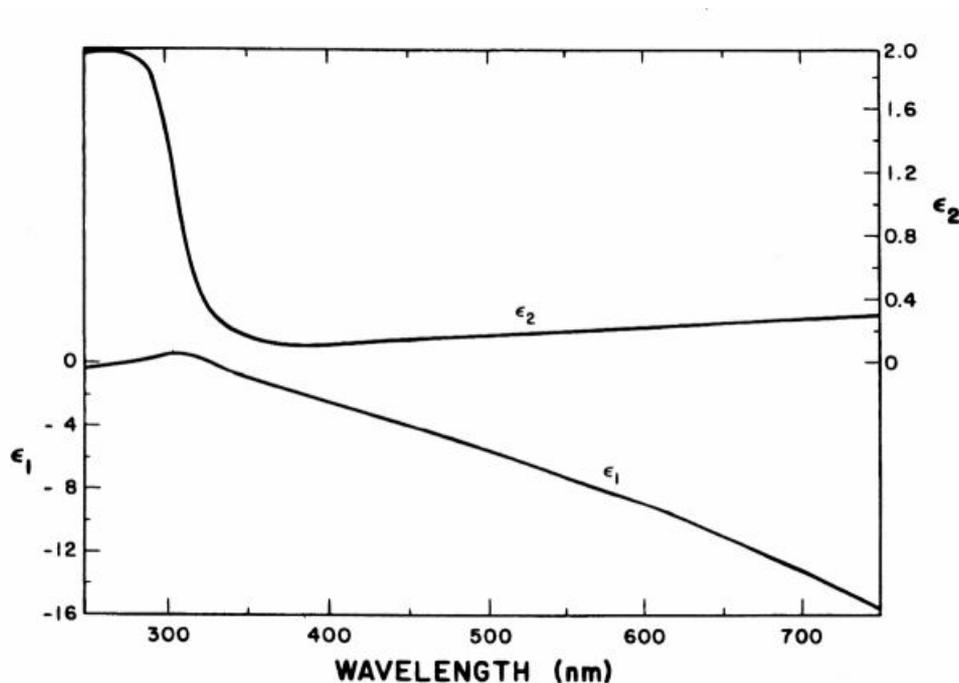


Abb. 2.4: Verlauf der Dielektrizitätsfunktion gegen die Lichtwellenlänge für Silber [31]

Eine ausführliche Beschreibung dieser Zusammenhänge findet man in der Literatur [32].

Nimmt der Betrag von E_{ind} sehr große Werte an, so dass gilt $E_{ind}(\nu_0) \gg E_0(\nu_0)$ bzw. $E_{ind}(\nu_S) \gg E_M(\nu_S)$, kann man einen Feldverstärkungsfaktor Φ definieren:

$$\Phi(\nu_0) = \frac{E_0(\nu_0) + E_{ind}(\nu_0)}{E_0(\nu_0)} \approx \frac{E_{ind}(\nu_0)}{E_0(\nu_0)} \quad (2.37)$$

Mit Gl. 2.35 ergibt sich Gl. 2.37 zu:

$$\Phi(\nu_0) = \frac{\varepsilon(\nu_0) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_0) + 2\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad (2.38)$$

Der Verstärkungsfaktor für die Raman-Streustrahlung, Φ_S , ergibt sich analog mit Gl. 2.36.

Nach Kerker et al. [33] ergibt sich der absolute elektromagnetische Verstärkungsfaktor Ω_{em} aus dem Produkt der Betragsquadrate der einzelnen Feldverstärkungsfaktoren:

$$\Omega_{em} = |\Phi(\nu_0)|^2 \cdot |\Phi(\nu_S)|^2 = \left| \frac{\varepsilon(\nu_0) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_0) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \cdot \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \cdot \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (2.39)$$

Aus Gl. (2.39) kann man erkennen, dass die elektromagnetische Verstärkung für ein einzelnes Molekül mit dem Abstand von der Oberfläche mit $[1/d]^{12}$ abnimmt. Für eine Monolage von Molekülen nimmt die Verstärkung hingegen mit $[1/d]^{10}$ ab [34]. Daraus resultierend ist der SERS-Effekt hauptsächlich ein sogenannter “first layer“-Effekt, d.h. die Moleküle in der ersten absorbierten Schicht erfahren die maximale Verstärkung. Aus diesem Grund eignen sich Substanzen, die sich stark an die Oberfläche adsorbieren bzw. chemisorbieren, besonders gut als Zielmolekül.

Eine weitere Konsequenz daraus, dass sich die Gesamtverstärkung aus dem Feldverstärkungsfaktor für die Anregungsstrahlung und dem für die Raman-Streustrahlung zusammensetzt, ist die, dass beide Felder nur in einem sehr schmalen Frequenzbereich in Resonanz zu den Oberflächenplasmonen des Metallpartikels stehen können. Aus diesem Grund zeigen hochfrequente Schwingungen, z.B. C-H-Streckschwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} im SER-Spektrum deutlich geringere Intensitäten als niederfrequente Schwingungen.

Die Intensitätsverhältnisse im SER-Spektrum können sich weiterhin sehr stark von denen im klassischen Raman-Spektrum unterscheiden, da sich durch die Adsorption eines Moleküls an eine Oberfläche die Raman-Auswahlregeln ändern können. Daraus resultiert, dass das SER-Spektrum eines Moleküls kein gleichmäßig verstärktes Raman-Spektrum des freien, nichtadsorbierten Moleküls ist, vielmehr zeigen die Banden völlig unterschiedliche Intensitätsverhältnisse [35]. Die jeweiligen Auswahlregeln resultieren aus der Orientierung der Moleküle

zur Oberfläche sowie den Verstärkungsfaktoren, die an der Oberfläche wirksam sind. Allgemein gilt, dass Molekülschwingungen, die mit Komponenten des Polarisierbarkeitstensors senkrecht zur Oberfläche verknüpft sind, größere Verstärkungen erfahren als parallel ausgerichtete. So kann man z.B. aromatische C-H-Streckschwingungen nur dann im SER-Spektrum beobachten, wenn der aromatische Ring senkrecht bzw. annähernd senkrecht zur lokalen Oberfläche orientiert ist [36].

Zusätzlich kann, wie schon erwähnt, die Symmetrie eines Moleküls durch die Adsorption gestört sein. Dadurch kann eine für das nichtabsorbierte Molekül Raman-verbotene Schwingung im oberflächenverstärkten Spektrum vorhanden sein.

Der beschriebene Verstärkungsmechanismus wird in der Literatur als „elektromagnetischer Effekt“ oder als „elektromagnetische Verstärkung“ bezeichnet. Zur quantitativen Abschätzung der Verstärkung definiert man den Verstärkungsfaktor, dies ist der Quotient der Streuquerschnitte der an der Oberfläche adsorbierten und der freien Moleküle. Es wird angenommen, dass der Verstärkungsfaktor der elektromagnetischen Verstärkung bis 10^6 betragen kann. Nach neueren Berechnungen von Shalaev et al. [37,38] können die Intensitäten der lokalen elektromagnetischen Felder zwischen den sog. "hot spots" und den Stellen der Oberfläche mit normaler Aktivität um den Faktor 10^5 differieren, dies impliziert einen maximalen Verstärkungsfaktor von 10^{10} - 10^{11} , in Abhängigkeit von der Mikro- bzw. Nanostruktur der Oberfläche.

Die elektromagnetische Theorie beschreibt viele experimentelle Ergebnisse richtig, jedoch vernachlässigt sie einige Punkte. Zum einen geht sie von isolierten, kugelförmigen Metallteilchen aus, die im realen Experiment praktisch nie vorliegen, zum anderen vernachlässigt sie die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Metallteilchen. Aus diesem Grund ist es auch relativ schwierig, Modellrechnungen aufzustellen, die ein entsprechendes System beschreiben, da bei diesen entweder genau diese Annahmen gemacht werden oder der Rechenaufwand sehr groß ist.

Ein entscheidender Nachteil der elektromagnetischen Theorie ist jedoch, dass sie eine identische Verstärkung für alle adsorbierten Moleküle voraussagt, so dass die SERS-Aktivität im Wesentlichen vom Streuquerschnitt des freien Moleküls abhängen würde. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass für verschiedene Moleküle unterschiedliche Verstärkungsfaktoren existieren, so dass ein zusätzlicher chemischer Effekt in Betracht gezogen werden muss.

Ein weiterer Verstärkungsfaktor, den man unbedingt berücksichtigen muss, ist der sogenannte „chemische Effekt“. Während der elektromagnetische Effekt weitgehend verstanden ist und

lediglich noch seine Größe diskutiert wird, ist der chemische Effekt immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen. Die Existenz dieses Effekts kann jedoch nicht in Frage gestellt werden. So unterscheiden sich z.B. die SERS-Signalintensitäten von Kohlenmonoxid und Stickstoff ungefähr um den Faktor 200 [39] bei identischen experimentellen Bedingungen. Die Polarisierbarkeiten bzw. die Raman-Streuquerschnitte dieser beiden Moleküle sind annähernd identisch, und eine stark voneinander abweichende Adsorptionsgeometrie kann nicht allein für einen so großen Unterschied verantwortlich sein. Als Ursache kommt deshalb nur ein Effekt in Frage, der seine Ursache in der chemischen Struktur bzw. in den elektronischen Zuständen des Zielmoleküls hat.

Zur Beschreibung des chemischen Effekts soll an dieser Stelle eine von Lombardi [40] bzw. Otto [41,42,43] entwickelte Theorie vorgestellt werden, die im Allgemeinen favorisiert wird. Nach dieser existieren auf der SERS-aktiven Oberfläche Metallatome bzw. Cluster, die atomare Dimensionen aufweisen und sich insbesondere an Stufen oder Versetzungen bilden. In diesen sog. "active sites" treten lokalisierte Zustände auf, deren Energie oberhalb des Ag-4d-Bandes und unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Diese Zustände stellen einen Ausgangspunkt für einen photoinduzierten Elektronentransfer in ein Molekülorbital des adsorbierten Moleküls dar, wobei dieses die thermodynamisch instabilen Metallatome stabilisiert. In Abhängigkeit von der chemischen Natur des adsorbierten Moleküls bildet sich also ein Oberflächen- bzw. Charge-Transfer-Komplex, der über Energieniveaus verfügt, die weder im Metall noch im freien Molekül vorhanden sind, die aber im Energiebereich der verwendeten Laserlinie liegen können.

Bei Charge-Transfer-Übergängen, die man u.a. häufig bei anorganischen Komplexen beobachtet, wird das Elektron räumlich sehr weit verschoben, das Übergangsdipolmoment ist dementsprechend groß. Die Intensität des Übergangs ist von daher mit einem elektronischen Übergang vergleichbar, so dass praktisch ein Resonanz-Raman-Effekt vorliegen kann.

Der mit diesem Ladungstransfer gekoppelte Vorgang ist in Abbildung 2.5 dargestellt:

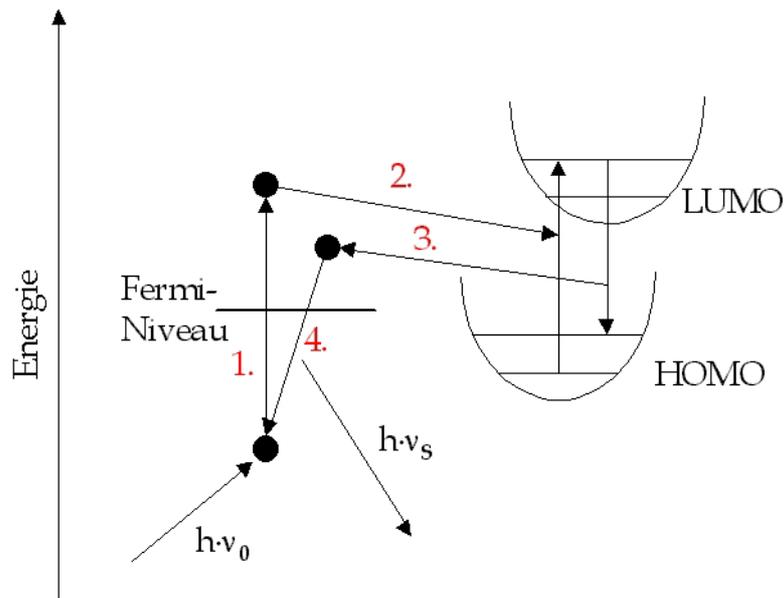


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Elektronentransfers beim chemischen Effekt

Das Anregungsphoton mit der Frequenz ν_0 erzeugt im Metallpartikel ein angeregtes Elektron (1.) bzw. ein Elektron-Loch-Paar. Dieses Elektron wird in das LUMO des adsorbierten Moleküls transferiert, dadurch wird ein negativ geladener Komplex erzeugt (2.). Das Elektron wird unter Energieverlust in das Metallpartikel zurücktransferiert, das Adsorbat verbleibt dadurch in einem angeregten Schwingungszustand (3.). Relaxation des Elektrons, dadurch wird ein Lichtquant mit der Energie $h\nu_s$ emittiert, was der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Schwingungszustand und dem Schwingungsgrundzustand entspricht (4.).

Für die Richtigkeit dieses Modells sprechen zwei experimentelle Ergebnisse:

Avouris und Demuth beobachteten bereits 1981 unter Verwendung von Elektron-Energieverlustspektroskopie (EELS) einen Charge-Transfer-Übergang für Pyridin und Pyrazin auf einer Silberoberfläche, der im Bereich von 2,0-2,5 eV lag [44].

Ein weiterer, sehr deutlicher Hinweis für diesen Mechanismus ist die Potentialabhängigkeit der SERS-Signalintensität bestimmter Verbindungen. Durch die Veränderung des an der Oberfläche vorliegenden Potentials, entweder durch Variation der anliegenden Spannung oder durch den Zusatz von Elektrolyten, lässt sich die Intensität der Raman-Spektren bestimmter Moleküle erhöhen, was durch verschiedene Experimente nachgewiesen wurde [45,46]. So lässt sich z.B. der Raman-Streuquerschnitt des Pyridins, das an eine Silberelektrode adsorbiert ist, durch die Verschiebung des Elektrodenpotentials in kathodischer Richtung um mehrere Größenordnungen verstärken.

Dieser Ladungstransfer kann auch in anderer Richtung erfolgen; so kann auch ein Elektron des Moleküls aus dem HOMO in einen intermediären Zustand des Metalls oberhalb des Fermi-Niveaus transferiert werden. Die Richtung des Elektronentransfers lässt sich anhand des SERS-Intensitätsprofils einer Verbindung in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bestimmen: Eine Zunahme der Intensität bei Verschiebung des Potentials hin zu anodischen Werten ist durch einen Elektronentransfer vom HOMO des adsorbierten Moleküls in das Fermi-Niveau des Metalls verursacht und umgekehrt. Durch die Verschiebung des Elektrodenpotentials lässt sich dementsprechend die Energie des Elektronenübergangs so verändern, dass sie der Energie des Anregungslichts entspricht. Man muss allerdings erwähnen, dass sich das Potential nicht beliebig verändern lässt, da es bei bestimmten Werten zu elektrochemischen Reaktionen oder zur Desorption des jeweiligen Moleküls kommen kann.

Der in Schritt 2 beschriebene Transfer des Elektrons konkurriert noch mit einem weiteren Prozess. Bei diesem können sowohl das Elektron als auch das Loch durch verschiedene Elektron-Phonon-Wechselwirkungen Energie verlieren, anschließend kommt es zur strahlenden Elektron-Loch-Rekombination. Dieser Prozess führt zu einem inelastischen Untergrund, der bei allen SERS- bzw. SERRS-Experimenten beobachtet wird und unterschiedliche Intensitäten aufweist. In Kapitel 4 und 5 wird dieser inelastische Untergrund anhand von Experimenten näher beschrieben.

Es wird angenommen, dass die Größe des chemischen Verstärkungsfaktors im Bereich von 100-1000 liegt. Im Allgemeinen berücksichtigt man den chemischen Verstärkungsfaktor dadurch, dass man einen erhöhten Streuquerschnitt des adsorbierten Moleküls, $\sigma_{S,ads}$, im Vergleich zum Streuquerschnitt des freien Moleküls angibt. Für die Intensität der oberflächenverstärkten Raman-Streuung gilt dann mit Gl. 2.22 sowie mit Gl. 2.39:

$$P_{ges,SERS} = I_{ex} \cdot \sigma_{S,ads} \cdot N^* \cdot \left| \frac{\epsilon_0(\nu_0) - \epsilon_0}{\epsilon(\nu_0) + 2\epsilon_0} \right|^2 \cdot \left| \frac{\epsilon_0(\nu_S) - \epsilon_0}{\epsilon(\nu_S) + 2\epsilon_0} \right|^2 \quad (2.40)$$

N^* = Zahl der adsorbierten Moleküle, $N^* \ll N$

Die Abschätzung des chemischen Verstärkungsfaktors ist jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet, da die Veränderung des elektrochemischen Potentials auch zu einer erhöhten Adsorption des Zielmoleküls an der Oberfläche führen kann, der Verstärkungseffekt würde in diesem Fall nur aus der erhöhten Anzahl der Moleküle resultieren. Weiterhin kann die Potentialänderung, zusätzlich noch die gleichzeitige Adsorption von Anionen, auch zu einer Veränderung der Adsorptionsgeometrie führen, so dass sich die beobachtete Verstärkung zu einem

unbestimmten Teil auf eine Zunahme der elektromagnetischen Verstärkung zurückführen lässt.

Es gibt zudem noch experimentelle Hinweise darauf, dass der CT-Effekt sehr stark von der Anregungswellenlänge abhängt, was ja anhand des zuvor vorgestellten Modells nachvollziehbar ist. So konnten Grochala et al. [47] zeigen, dass der CT-Effekt bei resonanter Anregung von Rhodamin 6G nur etwa eine Größenordnung ausmacht, so dass sich der Resonanz-Raman-Effekt viel deutlicher auswirkt. Hildebrandt et al. hingegen konnten mit präresonanter Anregung des gleichen Farbstoffs im Bereich des nahen Infrarot Spektren von stark verdünnten Lösungen ($\approx 10^{-8}$ mol/l) aufnehmen [48], was darauf schließen lässt, dass der CT-Effekt bei dieser Anregungswellenlänge die Größenordnung der Resonanzverstärkung erreichen kann.

Die Diskussion über den Einfluss und die Auswirkungen des CT-Effekts werden bei der Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse (Kap. 4, Kap. 5) fortgesetzt, da sich dann einige Aussagen an konkreten Beispielen erläutern lassen. Umfangreiche Arbeiten zu diesem Effekt sind in den Publikationen von Adrian [49] und Arenas et al. [50] zu finden. Ein relativ umfangreicher Beitrag ist ebenfalls in dem von Campion und Kambhampati verfassten Übersichtsartikel "Surface Enhanced Raman scattering" zu finden [51].

Abschließend bleibt jedoch zu sagen, dass eine absolute Bestimmung der jeweiligen Verstärkungsfaktoren generell schwierig ist, da der Verstärkungsfaktor an verschiedenen Stellen der Oberfläche unterschiedliche Werte annehmen kann. Weiterhin ist unbekannt, wie viele Moleküle zum Raman-Signal beitragen. Die Angabe eines Verstärkungsfaktors ist von daher immer eine Abschätzung. In der vorliegenden Arbeit werden aus diesem Grund keine Verstärkungsfaktoren genannt, statt dessen wird jeweils die geringste Konzentration eines Zielmoleküls angegeben, mit der qualitativ zufriedenstellende Raman-Spektren erhalten werden konnten. Selbstverständlich ist auch diese Methode mit einem Fehler behaftet, allerdings erlaubt sie zumindest den Vergleich von Substanzen mit einer ähnlichen chemischen Struktur.

2.4.2 Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Streuung

Hat das Zielmolekül innerhalb des SERS-Experiments einen elektronischen Übergang, der mit der Wellenlänge des Anregungslasers zusammenfällt, kommt es zur Kombination von SER-Spektroskopie und Resonanz-Raman-Spektroskopie. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass sich ein Verstärkungsfaktor ergibt, der das Produkt aus den Verstärkungsfaktoren der beiden Einzelmethoden ist. Die SERR-Spektroskopie stellt somit neben der Fluoreszenzspek-

roskopie das empfindlichste optische Detektionsverfahren für einzelne Moleküle dar. Abbildung 2.6 zeigt die Streuquerschnitte der bislang besprochenen Methoden:

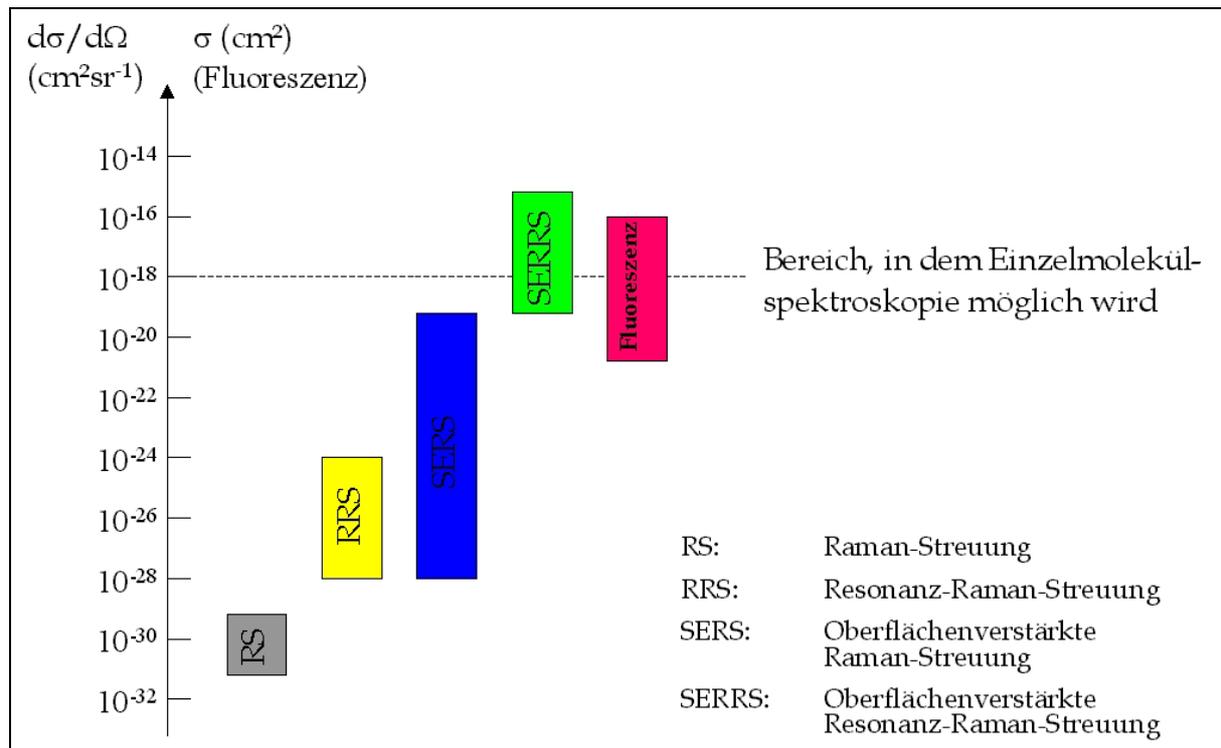


Abb. 2.6: Streuquerschnitte für optische Prozesse

Man erkennt aus der Abbildung, dass für die Detektion von Einzelmolekül-Ramanspektren mindestens ein Verstärkungsfaktor von 10^{12} vorliegen muss. Innerhalb der SER(R)S-Literatur werden aktuell maximal mögliche Verstärkungsfaktoren von 10^{14} - 10^{16} diskutiert.

Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Kombination der beiden Methoden ergibt, ist die effiziente Löschung von Fluoreszenz an der Silberoberfläche:

Ein Ereignis, das die Anwendung der RR-Spektroskopie stark einschränkt, ist die Fluoreszenz der Probe; diese ist für gewöhnlich um einige Größenordnungen intensiver als das Ramansignal und überdeckt dieses meist völlig. Adsorbiert man jedoch, wie im SERR-Experiment, die Probenmoleküle an eine Silberoberfläche, wird die Fluoreszenz durch einen Förster-Energietransfer fast vollständig gelöscht [52,53], während die Ramansignale ihre (verstärkte) Intensität beibehalten. Weitz et al. konnten jedoch auch feststellen, dass auf der Silberoberfläche zwei gegenläufige Prozesse auftreten, von denen einer die Fluoreszenz verstärkt, während der andere sie löscht. Dies führt dazu, dass die Fluoreszenz von stark fluoreszierenden Verbindungen effektiv abnimmt, während die von schwach fluoreszierenden Verbindungen zunimmt [54].

Aus der Fluoreszenzlöschung resultiert weiterhin, dass die Zielmoleküle eine viel höhere Stabilität gegen Photoreaktionen aufweisen, da eine Photoreaktion in den meisten Fällen über

den ersten angeregten Singulettzustand (S_1) verläuft und dieser sehr schnell entvölkert wird. Diese Stabilität der Raman-Signale gegenüber den Fluoreszenz-Signalen bzw. gegenüber dem Fluoreszenz-Untergrund wurde tatsächlich sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch von anderen Gruppen beobachtet, als Beispiel sei hier die Literatur [55] genannt.

Unabhängig davon gelten für die SERR-Spektroskopie die gleichen Auswahlregeln wie für die RR-Spektroskopie, was dazu führt, dass auch im SERR-Experiment nur die Schwingungsmoden des Chromophors selektiv verstärkt werden. So ist es z.B. für Rhodamin 6G nicht möglich, die Streckschwingung der Carboxylgruppe im Bereich von 1700 cm^{-1} oder die aromatischen C-H-Streckschwingungen zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} zu beobachten, da diese RR-inaktiv sind.

2.4.3 Spitzenverstärkte Raman-Streuung

Eine der neuesten Techniken der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie ist die sogenannte Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (**Tip Enhanced Raman Scattering, TERS**) [56]. Dabei wird nicht mit den zuvor besprochenen SERS-Substraten gearbeitet, sondern mit einer Metallspitze, die mit Laserlicht bestrahlt und an eine Probe angenähert wird. Hierbei macht man sich den "lightning-rod"-Effekt zunutze, der auf der Konzentration der elektromagnetischen Feldlinien in Oberflächenbereichen mit hoher Krümmung beruht.

Der apparative Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem modifizierten AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscope) oder STM (**S**canning **T**unneling **M**icroscope), wobei die Probenmoleküle beim STM-Aufbau auf einer leitfähigen Oberfläche liegen müssen. Durch die Bestrahlung der Metallspitze wird in ihrer unmittelbaren Umgebung ein erhöhtes elektromagnetisches Feld erzeugt, das wiederum die Raman-Signale der Moleküle verstärkt, die sich im Bereich unterhalb der Spitze befinden. Durch die relativ zum Fokus eines konfokalen Mikroskops sehr geringen Ausmaße dieses Bereichs ist es möglich, das Raman-Signal von nur sehr wenigen Moleküle selektiv zu verstärken.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, Verstärkungsfaktoren exakt bestimmen zu können. Hierzu wird einfach die Intensität eines Raman-Signals mit und ohne angenäherte Spitze gemessen.

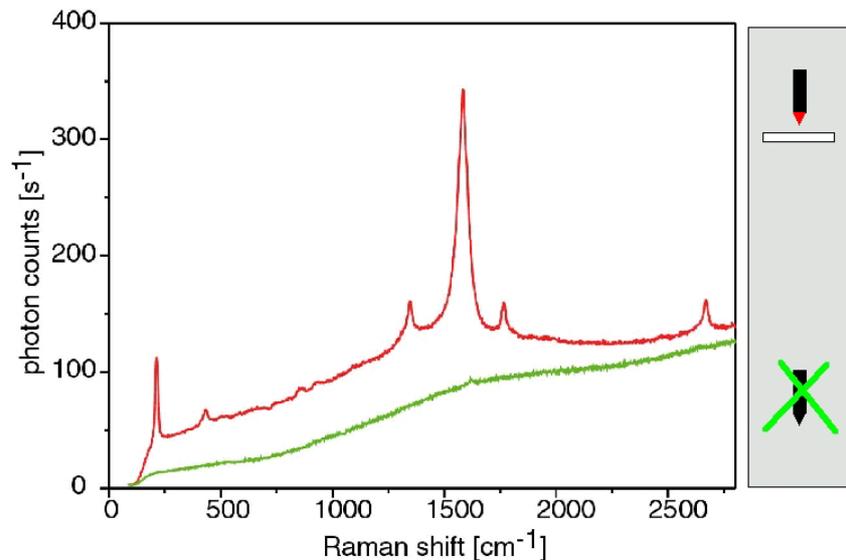


Abb. 2.7: Raman-Signal von Kohlenstoff-Nanoröhren mit (rote Kurve) und ohne (grüne Kurve) angenäherter Goldspitze
[vielen Dank an Dr. A. Hartschuh für das freundliche Überlassen der Zeichnung]

Ein weiterer Vorteil ist die räumliche Auflösung des Signals, die im Wesentlichen von der Dimension der Spitze abhängt. Hartschuh und Nowotny [57] konnten bei TERS-Messungen an Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer Goldspitze von etwa 22 nm Durchmesser eine bis dahin unerreichte Ortsauflösung von 20 nm erreichen.

Bisher liegen die mit TERS erreichten Verstärkungsfaktoren nur im Bereich von 10^3 - 10^4 . Eine Steigerung dieser Verstärkungsfaktoren ist Gegenstand momentaner Forschung.

2.5 Prinzipien der Einzelmolekülspektroskopie

Im Gegensatz zur SER-Einzelmolekülspektroskopie existieren zur Fluoreszenz-Einzelmolekülspektroskopie, bereits einige Lehrbücher [58,59] oder Übersichtsartikel [60,61]. Prinzipiell gibt es nur wenige Unterschiede zwischen diesen beiden Techniken. Aus diesem Grund wird hier auf eine ausführliche Darstellung der Methoden und theoretischen Prinzipien verzichtet, es werden lediglich die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Sachverhalte erwähnt.

2.5.1 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung

Eine Emissionsbande ist durch ihre Frequenz oder Wellenlänge am Emissionsmaximum und durch ihre Halbwertsbreite, i.e. die Breite der Bande bei der Hälfte der maximalen Intensität, charakterisiert. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ einer Emissionsbande hat die Dimension einer Frequenz und ist direkt mit der natürlichen Lebensdauer τ des entsprechenden emittierenden Zustands verknüpft:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi\tau} = \Delta\nu_n \quad (2.41)$$

Man nennt den so definierten Wert der Halbwertsbreite auch die natürliche Linienbreite, $\Delta\nu_n$. (Gl. 2.41) ergibt sich unmittelbar aus der Heisenbergschen Unschärferelation. Bei einem System, das sich nur eine endliche Zeit Δt in einem angeregten Energiezustand befindet, kann die Energie dieses Zustands nur mit einer Unschärfe ΔE bestimmt werden:

$$\Delta E \times \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.42)$$

Entsprechend ergibt sich für die Frequenz des Übergangs in den stabilen Grundzustand eine Unschärfe bzw. eine Linienbreite:

$$\Delta\nu_n = \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (2.43)$$

Ersetzt man Δt durch die natürliche Lebensdauer eines angeregten Zustands, τ , gelangt man wieder zu Gl. (2.41).

Üblich ist auch die Angabe in reziproken Zentimetern:

$$\Delta\tilde{\nu}_n = \frac{1}{2\pi\tau c} \quad (2.44)$$

c = Lichtgeschwindigkeit

Beträgt die natürliche Lebensdauer eines angeregten Zustands beispielsweise 10^{-8} s, beträgt die natürliche Linienbreite $1,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ oder $5,33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die Linienbreite nimmt entsprechend zu, wenn sich die Lebensdauer verkürzt.

Die natürliche Linienbreite von elektronischen oder Schwingungsübergängen ist relativ klein; die während einer Messung beobachteten Linienbreiten sind deutlich größer und entsprechend in weit stärkerem Ausmaß durch andere Prozesse beeinflusst als durch die Energieunschärfe. Konkrete Beispiele hierfür werden in den folgenden Unterkapiteln genannt.

Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption oder Emission von elektromagnetischer Strahlung für alle Moleküle einer Probe gleich ist, die sich in ein und demselben Ausgangszustand befinden, wird das spektrale Linienprofil dieses Übergangs als homogen verbreitert bezeichnet.

Abbildung 2.8 zeigt eine Beispielskizze für eine homogene Verbreiterung. Die Linie hat ein sog. Lorentz-Profil, und es ändert sich nur ihre Amplitude, nicht aber ihre Form:

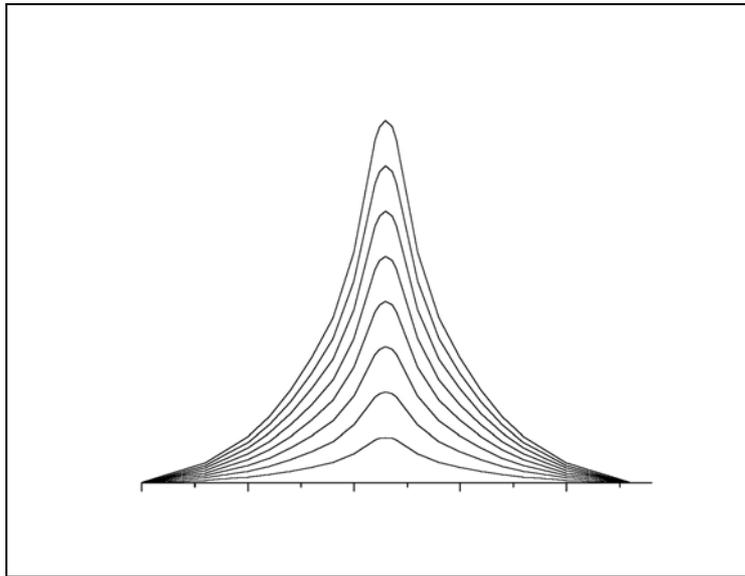


Abb. 2.8: Homogene Verbreiterung einer Spektrallinie

Die Voraussetzung, dass alle Moleküle von ein und demselben Zustand aus angeregt werden können, trifft oft nicht zu. Weisen die Zielmoleküle unterschiedliche molekulare Umgebungen auf, kann dies zu einer Beeinflussung der Grund- und Anregungszustände führen, woraus wiederum unterschiedliche Anregungsenergien resultieren. Ein einzelner, diskreter Übergang hat dann zwar ein homogen verbreitertes Linienprofil, die Gesamtheit aller Übergänge ergibt jedoch ein inhomogen verbreitertes Linienprofil. Abbildung 2.9 zeigt hierzu ein konkretes Beispiel:

Das SERR-Spektrum von Rhodamin 6G weist bei 774 cm^{-1} eine Bande auf, die zwei C-H-Biegeschwingungen zugeordnet wird, diese Schwingungen sind für gewöhnlich entartet. In manchen Fällen kann man jedoch eine Verbreiterung der Bande beobachten, als Ursache hierfür kommen unterschiedliche molekulare Umgebungen der jeweiligen Bindungen in Frage. In diesem Fall sind die Schwingungen nicht mehr entartet, und es kommt zu einer inhomogenen Verbreiterung. Die tatsächlichen Positionen der Banden sowie weitere spektrale Informationen sind unter der inhomogen verbreiterten Bande verborgen.

Im Einzelmolekülspektrum und bei entsprechender spektraler Auflösung kann man wiederum erkennen, dass es sich um zwei verschiedene Banden handelt:

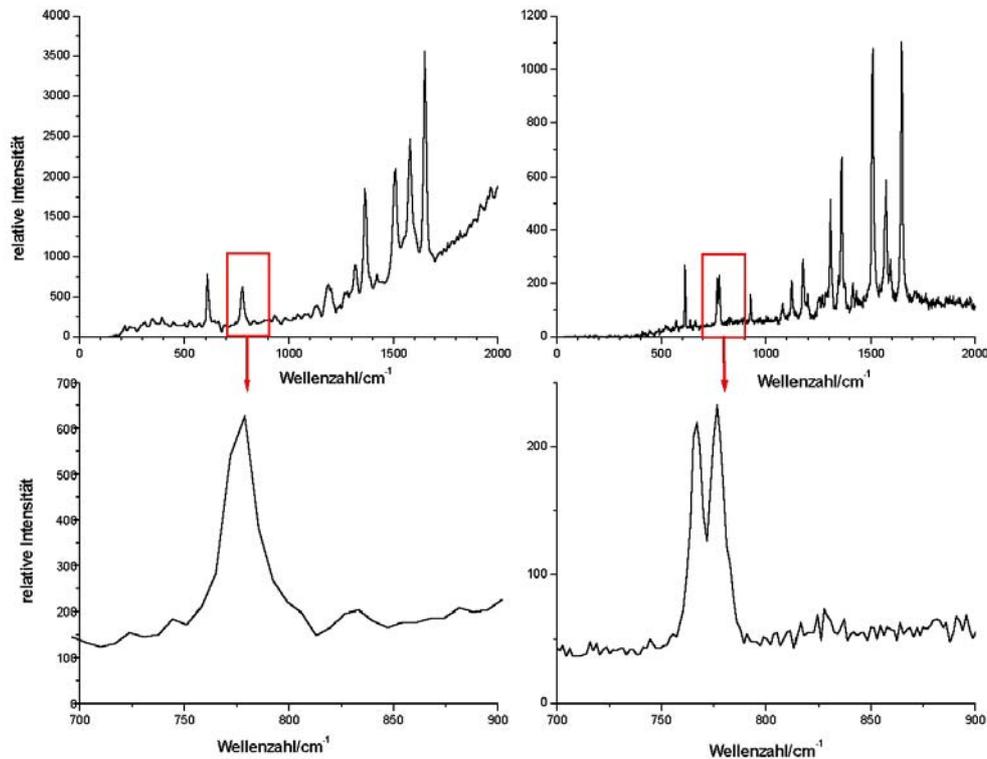


Abb. 2.9: Inhomogene Verbreiterung einer Spektrallinie innerhalb eines Rhodamin 6G-SERR-Spektrums (links) und Einzelmolekülspektrum-SERR-Spektrum von Rhodamin 6G mit aufgespaltener C-H-Schwingungsbande (rechts).

Für SER- oder SERR-Spektren auf Einzelmolekülniveau gilt in den meisten Fällen, dass die Linienbreiten im Wesentlichen durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers bedingt sind.

2.5.2 Lebensdauer des angeregten Zustandes

Die Lebensdauer eines elektronisch angeregten Zustands liegt bei fluoreszierenden Farbstoffmolekülen im Bereich einer Nanosekunde. Ein angeregter Schwingungszustand ist hingegen deutlich kurzlebiger, hier liegt die Lebensdauer im Bereich von Picosekunden. Die Konsequenz daraus ist, dass ein Molekül innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls theoretisch die tausendfache Menge an Raman-Photonen emittieren kann [62]. Die Zahl der emittierten Photonen ist also invers proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustandes. Um dies allerdings ausnutzen zu können, benötigt man sehr hohe Laserleistungen, was wiederum dazu führen kann, dass das Molekül photochemisch zerstört wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem aus diesem Grund nur mit geringen Laserleistungen im Mikrowattbereich ge-

arbeitet, die Anzahl der emittierten Photonen ist dann proportional zur Anzahl der Anregungsphotonen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands spielt dann nur eine untergeordnete Rolle und trägt nicht wesentlich zur Verstärkung des Raman-Signals gegenüber dem Fluoreszenzsignal bei. Interessant wird dieser Effekt jedoch, wenn man mit Anregungswellenlängen im NIR arbeitet. In diesem Fall tritt keine photochemische, sondern höchstens eine thermische Zerstörung des Zielmoleküls auf, was dazu führt, dass man mit deutlich höheren Leistungen (im Milliwattbereich) arbeiten und den oben beschriebenen Effekt ausnutzen kann. Eine Einschränkung ergibt sich jedoch aus der bereits beschriebenen $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit (vgl. Gleichung 2.5) der Streuung.

2.5.3 Kriterien für Einzelmolekülexperimente

Eine zentrale Frage innerhalb der Einzelmolekülspektroskopie ist die, ob das gemessene Signal von einem Molekül oder von einer Gruppe von Molekülen verursacht wird. Im Bereich der Fluoreszenzspektroskopie gibt z.B. die zeitliche Verfolgung eines Signals sehr deutliche Hinweise darauf, ob ein einzelnes Molekül vorliegt oder nicht. Ebenso lässt sich die Konzentration des Zielmoleküls mit der Probenoberfläche bzw. mit dem Probenvolumen korrelieren. Die möglichen Kriterien sind im Folgenden kurz aufgeführt:

- Niedrige Konzentrationen

Anhand der gewählten Konzentration einer Probenlösung kann man die Anzahl von Zielmolekülen innerhalb eines definierten Volumens bestimmen. Ferner kann man anhand der chemischen Struktur und aus der Kenntnis von Bindungslängen ausrechnen, welche Fläche und somit welchen Platzbedarf ein Molekül hat. Gibt man nun ein definiertes Volumen auf eine definierte Fläche und sorgt für eine schnelle, gleichmäßige Verteilung (beispielsweise durch "spin-coaten"), kann man sehr gut abschätzen, wie viele Moleküle auf z.B. innerhalb von einem Quadratmikrometer liegen.

Im hier hauptsächlich vorliegenden System Silberkolloid/Rhodaminfarbstoff kann man durch Abschätzen des durchschnittlichen Partikelradius und anhand der bekannten Konzentrationswerte das Verhältnis von Farbstoffmolekülen und Silberpartikeln bestimmen. Ein sphärischer Silberpartikel mit einem Durchmesser von 70 nm enthält ungefähr $1 \cdot 10^7$ Silberatome. Bei einer Silberkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l ergibt sich damit eine Partikelkonzentration von $6,023 \cdot 10^{13}$ /l. Beträgt die Konzentration des Farbstoffs in der Kolloidlösung 10^{-11} mol/l, ergibt sich somit ein Verhältnis von 10:1, d.h. ein Silberpartikel trägt im Durchschnitt 0,1 Farbstoffmoleküle.

- Reversibles Ausbleichen

Ein einzelnes Fluoreszenzspektrum wird für gewöhnlich mit einer definierten Integrationszeit, z.B. einer Sekunde, aufgezeichnet. Es ist jedoch auch möglich, sehr viele dieser Sekundenspektren hintereinander zu messen, dabei wird die Blende des Spektrometers bzw. der CCD-Kamera zwischen zwei Spektren für den Bruchteil einer Sekunde (etwa 25 ms) geschlossen. Innerhalb einer solchen spektralen Sequenz kommt es vor, dass die Intensität des Signals abrupt auf Null zurückgeht und nach einer gewissen Zeit ebenso plötzlich wieder die ursprüngliche Intensität aufweist. Als Ursache für dieses Verhalten kommen mehrere Reaktionen bzw. Vorgänge in Betracht, wobei die jeweiligen Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse im Nano- bzw. Picosekundenbereich liegen, so dass eine zeitliche Auflösung nur mittels Ultrakurzzeit-Spektroskopie erfolgen könnte. Dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, dass ein Signal, das von mehreren Molekülen emittiert wird, seine Intensität innerhalb von Sekundenbruchteilen vollständig verliert, vielmehr würde man eine stufenförmige Änderung des Intensitätsprofils um einen Mittelwert herum beobachten.

Abbildung 2.10 zeigt die chemische Struktur des Perrylen-Farbstoffs 9-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perrylen-3,4-dicarboxylimid (API), Abbildung 2.11 zeigt ein reversibel ausbleichendes Fluoreszenzspektrum dieses Farbstoffs

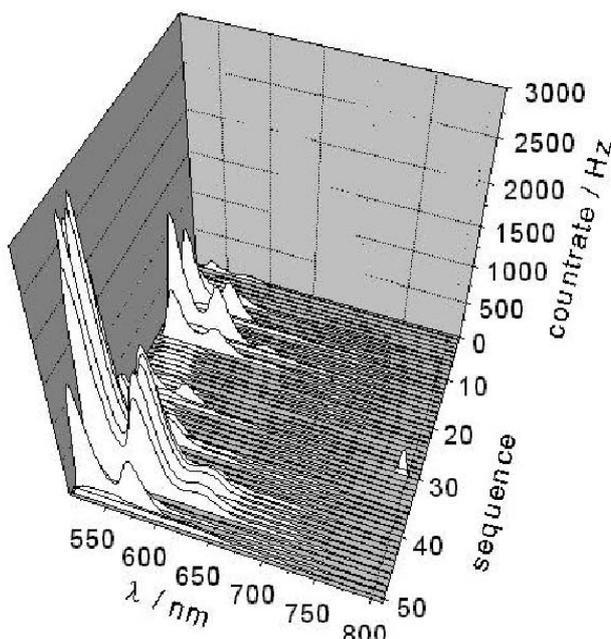
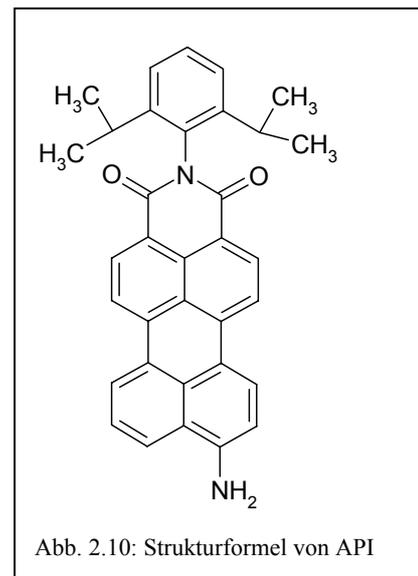


Abb. 2.11: Reversibel ausbleichendes Fluoreszenzspektrum von API, aus [63]

▪ Spektrale Sprünge

Bei der zeitlichen Verfolgung eines Signals ist es ebenfalls möglich, dass nicht die Intensität von einem Spektrum zum anderen auf Null zurückgeht, sondern dass sich die spektrale Position einer Emissionsbande verändert. In Abbildung 2.12 ist dies anhand eines SERR-Spektrums eines einzelnen Rhodamin 6G-Moleküls gezeigt, bei dem der zeitliche Verlauf gegen die spektrale Position aufgetragen ist, während die Intensität farblich dargestellt wird. Man erkennt u.a., dass sich die Position der Schwingungsbande, deren spektrale Verschiebung anfangs 1511 cm^{-1} beträgt, abrupt zu höheren Wellenzahlen verschiebt und später wieder zurückspringt.

Bei einer Gruppe von Molekülen würde man, analog zum reversiblen Ausbleichen, einen stufenweisen Übergang erwarten, also ein allmähliches Ansteigen der Intensität einer Bande und relativ dazu eine allmähliche Intensitätsabnahme der anderen Bande.

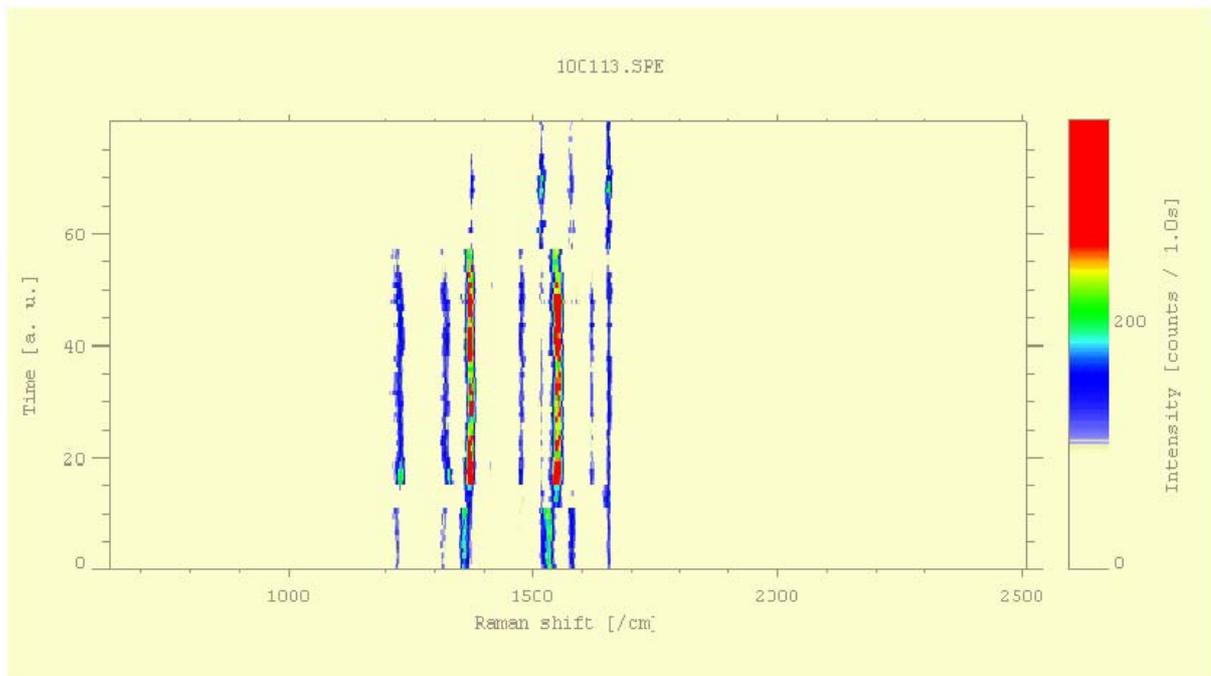


Abbildung 2.12: Zeitliche Verfolgung eines SERR-Spektrums von Rhodamin 6G
(vielen Dank an Andreas Lieb für die Darstellung der Daten)

Die hier genannten Aspekte stellen lediglich Hinweise auf das Vorliegen eines einzelnen Moleküls dar. Auch wenn diese sehr deutlich sind, können sie letztlich jedoch nicht als Beweise betrachtet werden, da z.B. das simultane Verhalten einer Gruppe von Molekülen oder die Konzentration von Molekülen an bestimmten Stellen der Probe zwar sehr unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich ist. Für die in dieser Arbeit behandelte SER- bzw. SERR-Spektroskopie ergibt sich weiterhin das Problem, dass es sich bei der jeweiligen Probe um ein sehr komplexes System handelt und man deshalb den Einfluss bestimmter

Parameter nie vollständig bestimmen kann. So könnte z.B. das oft beobachtete reversible Ausbleichen eines SERRS-Signals auch dadurch verursacht sein, dass die Bestrahlung der Oberfläche eine Veränderung oder Reaktion bewirkt, die sich auf alle Moleküle auf der Oberfläche bzw. innerhalb des Laserfokus gleichzeitig auswirkt und zur zeitweiligen Löschung des Signals führt.

Einige der hier diskutierten Punkte werden in Kapitel 5 bei der Besprechung der Experimente auf Einzelmolekülniveau erneut angesprochen und konkreten Ergebnissen bzw. Beobachtungen gegenübergestellt. Spezielle Aspekte der Einzelmolekülspektroskopie auf der Basis des oberflächenverstärkten Raman-Effekts werden im folgenden Kapitel besprochen.

3. Darstellung von SERS-aktiven Oberflächen

3.1 SERS-aktive Oberflächen

Die ersten SERS-Experimente wurden an Silberelektroden durchgeführt, die durch wiederholte Oxidations-Reduktions-Cyklen elektrochemisch aufgeraut waren[2]. In der Praxis haben sich Silber und Gold sowie mit Einschränkungen Kupfer als die besten Substrate erwiesen.

Weiterhin lässt sich auch die Darstellungsmethode variieren. Zum Einsatz kommen chemisch erzeugte Kolloide, elektrochemisch abgeschiedene Metallfilme und -partikel sowie durch verschiedene Aufdampfverfahren dargestellte Metallfilme. Innerhalb dieser Arbeit wurden drei Methoden angewandt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Als Substrat wurde in fast allen Experimenten Silber eingesetzt; lediglich in ein paar Fällen wurde auch Gold verwendet.

3.2 Stukturierte Silberfilme

3.2.1 Präparation

Die erste Oberfläche, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung des oberflächenverstärkten Raman-Effekts dargestellt wurde, war ein strukturierter Silberfilm. Hierbei geht man so vor, daß man auf einem Deckglas eine dicht gepackte Monolage von Latex- oder Polystyrolkugeln erzeugt. Diese sog. „Microspheres“ haben relativ konstante Durchmesser und sind im Bereich von 300 Nanometer bis zu 5 Mikrometer kommerziell erhältlich. Anschließend wird diese Monolage mit einem dünnen Silberfilm bedampft. Durch Ablösen der Kugeln entfernt man daraufhin den größten Teil des Silbers, nur an den Stellen, an denen sich Zwischenräume befanden, verbleibt es. Das Ergebnis sind dreieckartige Strukturen, die wiederum in einer Sechseckstruktur angeordnet sind. Abb. 3.1 verdeutlicht den Zusammenhang:

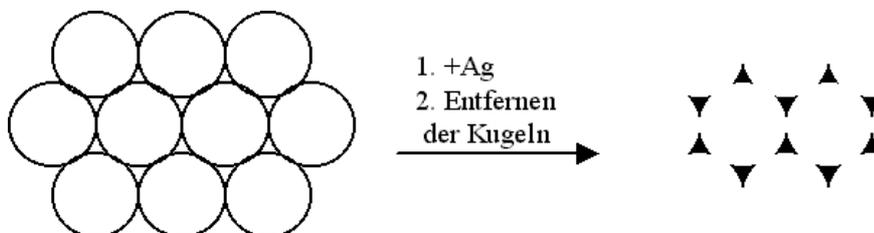


Abb. 3.1: Darstellung von strukturierten Silberfilmen

Im Experiment wurden Polystyrolkugeln vom Durchmesser 1 μm benutzt. Die daraus dargestellten Monolagen sind vom Lichtmikroskop bei maximaler Vergrößerung gerade noch aufzulösen, so dass man sie bezüglich ihrer Qualität beurteilen kann. Die nach Ablösung der

Polystyrolkugeln resultierende Oberfläche kann man noch relativ gut mit dem konfokalen Mikroskop im Reflektionsmodus abbilden, allerdings erscheinen die dreieckartigen Strukturen nur als helle Punkte. Abbildung 3.2 zeigt zwei Beispiele; links eine Aufnahme eines 10x10 μm großen Ausschnitts, rechts die Vergrößerung des gekennzeichneten Bereichs (5x5 μm).

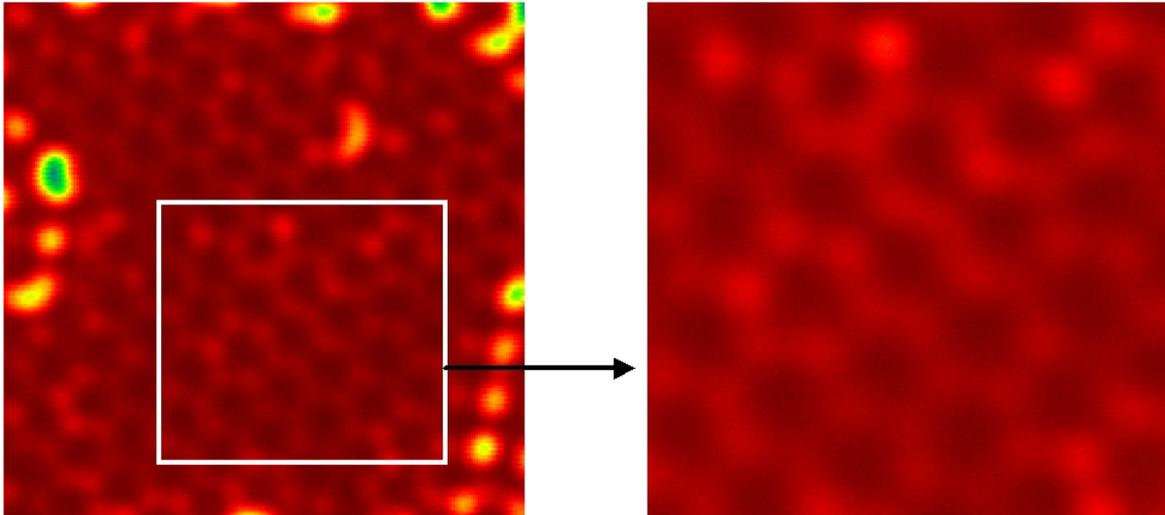


Abbildung 3.2: Reflektionsbild der Silberstrukturen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop lässt sich erkennen, dass die Strukturen der vorhergesagten Form entsprechen:

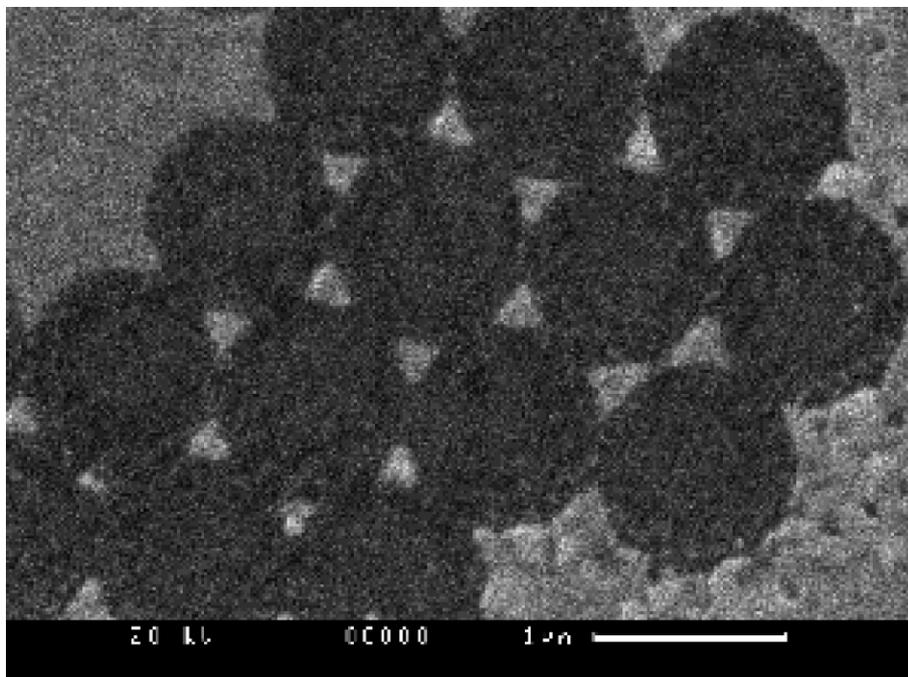


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Silberstrukturen

3.2.2 Spektroskopische Experimente

Die Proben wurden mit einer stark verdünnten methanolischen Lösung eines Zielmoleküls versetzt, die Konzentration der Lösung lag im Bereich von 10^{-9} M. 50 μl dieser Lösung wurden auf die Probe gegeben, nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde sie in das Mikroskop eingebaut.

Abbildung 3.4 zeigt die Reflektionsaufnahme sowie die Raman-Aufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereichs, das Zielmolekül war in diesem Fall Rhodamin 6G.

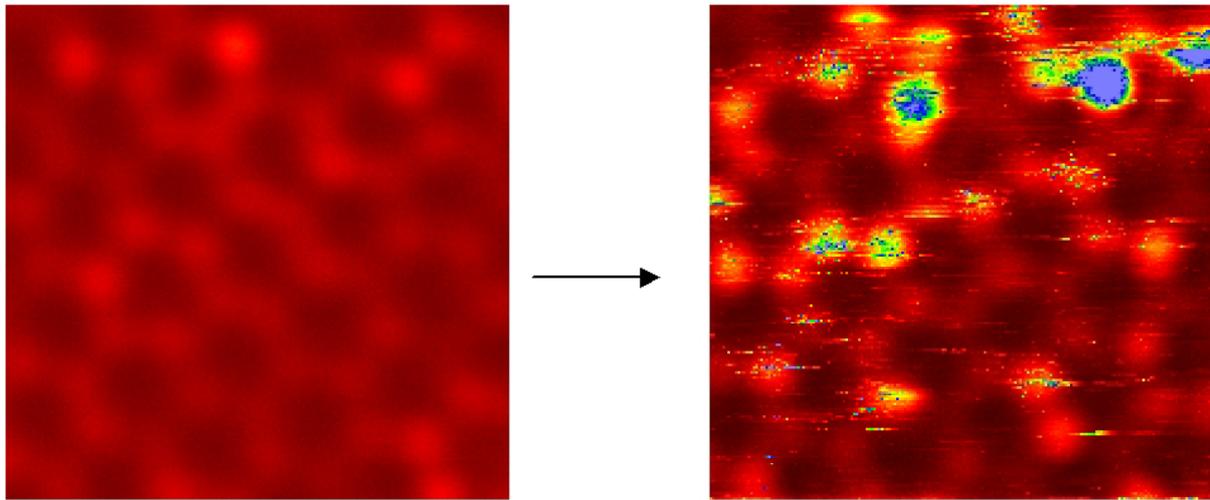


Abbildung 3.4: Reflektions- und Raman-Aufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereichs

Die Raman-Spektren, die bei der orts aufgelösten Messung an den Stellen erhöhter Intensität erhalten wurden, entsprachen jedoch in keiner Form den aus der Literatur bekannten Rhodamin 6G-SERS-Spektren. Auch die anderen Zielmoleküle, die nach ihrer Verfügbarkeit im Labor ausgesucht wurden (Benzoesäure, Phenol, 2-Aminoanthracen, 4-Methyl-thiophenol), konnten im gleichen Konzentrationsbereich nie eindeutig identifiziert werden. Stattdessen wurde in ca. 50 % aller Fälle das Raman-Signal von amorphem Kohlenstoff detektiert (amorph bedeutet hier, dass sowohl sp^2 als auch sp^3 -Kohlenstoff vorliegt), das man sehr leicht an zwei sehr breiten, intensiven Banden im Bereich von 1340 und 1580 cm^{-1} erkennen kann (vgl. Abbildung 3.5),

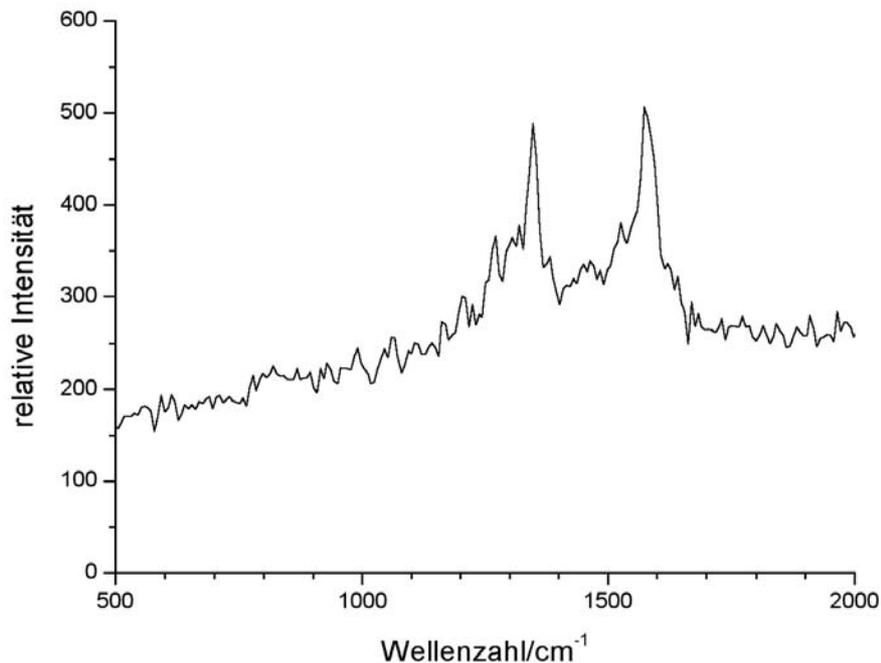


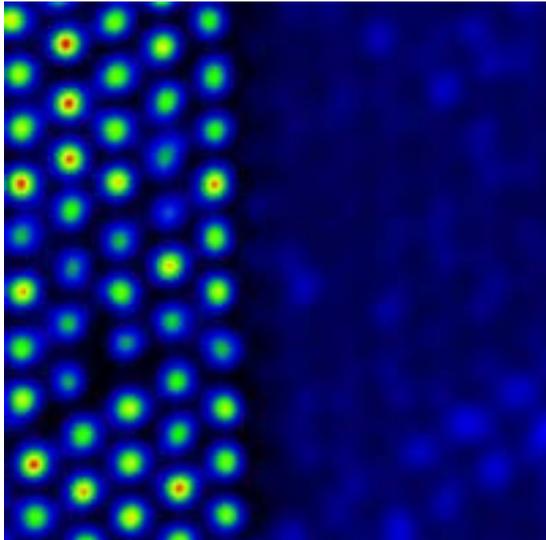
Abb.3.5: SER-Spektrum von amorphem Kohlenstoff

die restlichen gemessenen Spektren zeigten keinerlei Systematik und waren keiner Molekülstruktur eindeutig zuzuordnen.

Als Ursache für die Kontamination der Oberflächen wurde eine Kontamination der Bedampfungsapparatur angenommen. Gelangt Pumpenöl der Vakuumpumpe in die Apparatur, wird dieses durch den eingesetzten Elektronenstrahl in die unterschiedlichsten Fragmente gespalten, was auch die Vielzahl der Signale erklären würde. Da eine Behebung dieser Ursache nicht ohne Weiteres möglich war, wurde diese Methode der Oberflächendarstellung verworfen.

Unabhängig davon gibt es sehr wohl Arbeitsgruppen, die mit derartig dargestellten Oberflächen erfolgreich arbeiten, die wohl bekannteste ist die des SERS-Pioniers R. van Duyne [64,65]. Der Vorteil dieser „nanosphere lithography“ liegt darin, dass man die Struktur der Oberfläche sehr definiert variieren kann, in dem man einfach Mikrokugeln mit unterschiedlichen Radien einsetzt.

Eine andere Variante dieser Form der Oberflächendarstellung ist die, die Kugeln nach dem Bedampfen mit Silber nicht abzulösen. Daraus ergibt sich eine Struktur, die ebenfalls die für die SERS-Spektroskopie notwendige Mikrorauigkeit der Oberfläche aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode ebenfalls angewandt. Abbildung 3.6 zeigt die Reflektionsaufnahme einer solchen Struktur, bei der die Polystyrolkugeln nur teilweise abgelöst sind.



Allerdings waren auch auf den nicht abgelösten Kugeln die zuvor gefundenen Kontaminationen zu finden.

Abbildung 3.6: Oberfläche mit nur teilweise abgelösten Polystyrolkugeln; Reflektionsaufnahme, $10 \times 10 \mu\text{m}$

Für eine nähere Beschreibung dieser Technik und damit durchgeführten SERS-Experimenten sei auf die Literatur [66] verwiesen.

3.3 Elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel

Das ursprüngliche Thema dieser Arbeit sollte die Untersuchung eines Effekts sein, der in der Arbeitsgruppe von Professor W. Plieth an der Technischen Universität Dresden zuerst beobachtet wurde. Ziel der dort durchgeführten Experimente war es, die SERS-Spektroskopie als in-situ-Methode zur Beobachtung der elektrochemischen Abscheidung von Silber auf Oberflächen zu entwickeln. Die Abscheidung sollte mittels eines Doppelpulsverfahrens aus einer Silbercyanidlösung erfolgen, während der Abscheidung sollte insbesondere die Entwicklung der Cyanid-Streckschwingung im Bereich von 2100 cm^{-1} untersucht werden. Eine genaue Beschreibung der Experimente findet man in der Literatur [67].

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden jedoch auch Signale gemessen, die keine Bande im Bereich von 2100 cm^{-1} aufwiesen. Stattdessen fand man Spektren, die denen von amorphem Kohlenstoff entsprachen [68]. Diese zunächst unerwünschten Kontaminationen wiesen jedoch einige Charakteristika auf, die es interessant erscheinen ließ, sie näher zu untersuchen:

- Die Spektren traten nur an Kontaktstellen zwischen zwei oder mehreren Clustern auf.
- Spektrale Sequenzen zeigten ein Verhalten, das stark an Fluoreszenzspektren einzelner Moleküle erinnerte (spektrale Fluktuationen, reversibles Ausbleichen, sog. blinking).

Abbildung 3.7 zeigt übereinandergelegte Scanbilder des konfokalen und des Rasterelektronenmikroskops. Man erkennt deutlich, dass nur an den Kontaktstellen zwischen zwei oder mehr Silberpartikeln ein Signal auftritt. In Abbildung 3.8 ist eine spektrale Sequenz eines solchen Signals abgebildet.

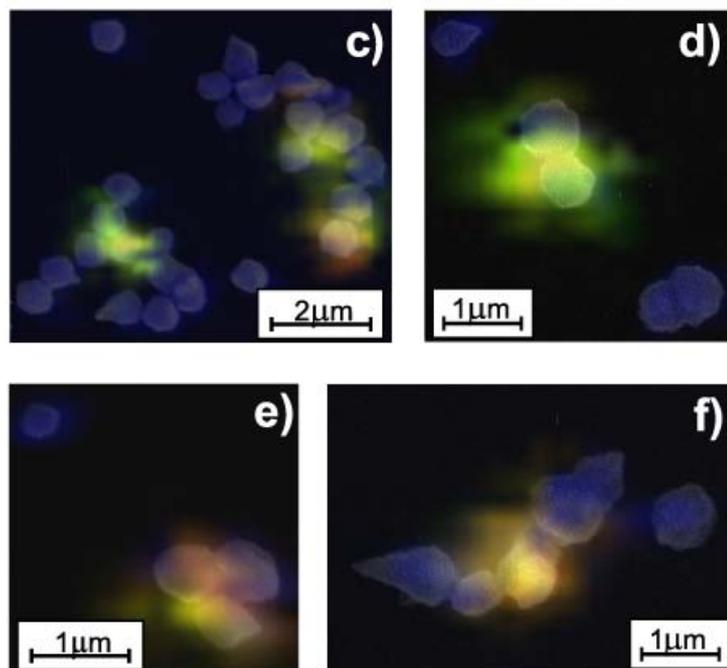
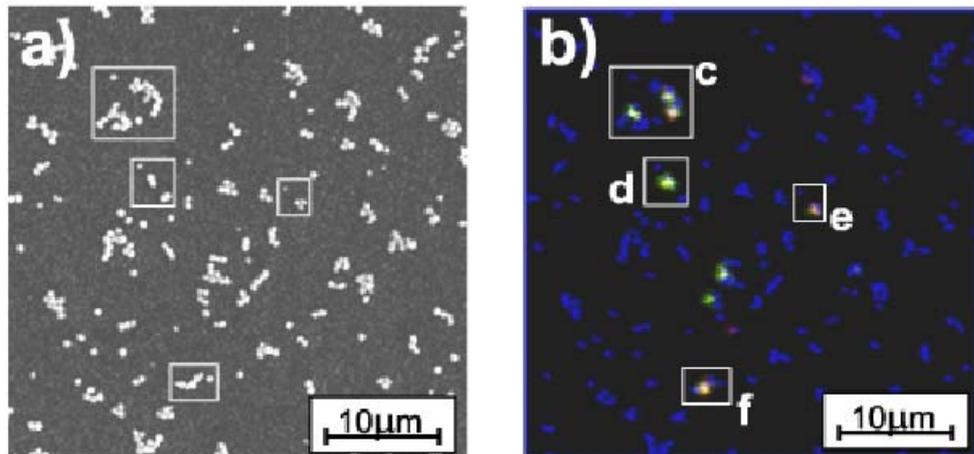


Abbildung 3.7: Kombinationen von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und konfokalen Scans von elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln auf einer ITO-Oberfläche.

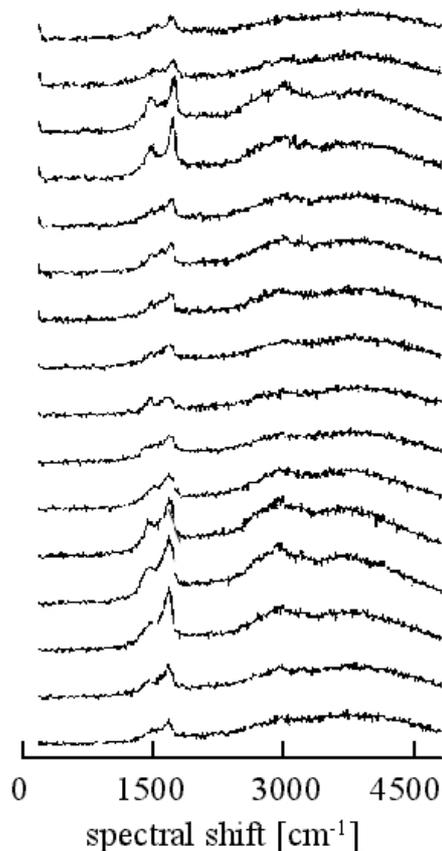


Abb. 3.8: Spektral aufgelöste Sequenz eines Signals, das von den in Abb. 3.7 gezeigten Silberpartikeln emittiert wurde.

Verunreinigungen mit Kohlenstoff ziehen sich wie ein roter Faden durch die SERS-Publikationen der letzten 20 Jahre, obwohl solche eigentlich unerwünschten Ergebnisse oft keine Erwähnung finden. Selbst unter extremen Bedingungen, beispielsweise im Ultrahochvakuum (UHV), wurden noch Kohlenstoff-typische SERS-Spektren gefunden. Nach Savinova et al. [69] ist es nicht möglich, Kohlenstoffverbindungen vollständig von einer Elektrodenoberfläche zu entfernen.

Während die Quelle der Verunreinigungen in den meisten Fällen mit einiger Sicherheit angegeben werden kann, ist es immer noch unklar, warum gerade Kohlenstoff im Vergleich zu anderen Elementen bzw. Verbindungen eine so extrem hohe Signalverstärkung aufweist. Vermutlich liegt die Ursache für den hohen Raman-Streuquerschnitt der verschiedenen Verbindungen bzw. Fragmente darin, dass sie in Abhängigkeit von

der Größe des Kohlenstoff-Fragments einen elektronischen Übergang im Bereich des sichtbaren Lichts aufweisen und daraus resultierend ein RR-Effekt auftritt. Aufgrund der Dimension des Fokus ist es naheliegend, dass immer mindestens ein Teilchen angeregt wird, dessen erhöhter Streuquerschnitt groß genug ist, um ein intensives Raman-Signal zu emittieren. Bei den Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon-Nanotubes), die z. Zt. Gegenstand intensiver Forschung sind, wird der hohe Raman-Streuquerschnitt ebenfalls auf einen RR-Effekt zurückgeführt [70].

3.3.1 Präparation

Eine ausführliche Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit angewandten elektrochemischen Doppelpulsverfahrens findet man in der Literatur [71] und [72].

Alle Präparationen erfolgten in einem standardisierten Drei-Elektroden-Aufbau. Als Arbeitselektroden dienten mit Indium/Zinnoxid (ITO) beschichtete Glasplättchen, diese sind im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent, weisen jedoch eine elektrische Leitfähigkeit auf.

Die Dicke der ITO-Schicht betrug 180 nm, die Fläche der Elektrode betrug 1,32 cm². Vor der Abscheidung wurden diese mit Aceton und anschließend mit tridestilliertem Wasser gereinigt. Als Gegenelektrode diente ein Platinplättchen der Fläche 1 cm². Alle Potentiale wurden gegen eine Referenzelektrode gemessen (gesättigte Kalomelektrode, $E_{\text{SCE}}^0 = + 0,244$ mV gegen die Normalwasserstoffelektrode). Als Elektrolyt diente eine wässrige Lösung, die 0,1 M KNO₃, 0,1 M NaCN sowie 0,01 M AgNO₃ (alle Lösungen bzw. Substanzen z.A.) enthielt, die Lösungen wurden jeweils unter Verwendung von tridestilliertem Wasser hergestellt.

Die Abscheidungen wurden mit einem computergesteuerten Potentostat/Galvanostat (HEKA PG 310; Potpulse-Software) durchgeführt.

Abbildung 3.9 zeigt das Cyclovoltogramm einer ITO-Elektrode in dem verwendeten Elektrolyt:

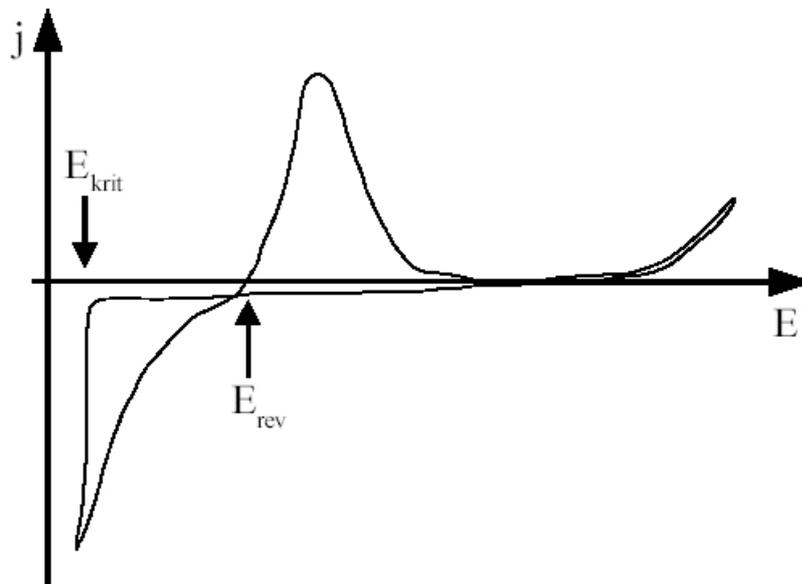


Abb. 3.9: Cyclovoltogramm einer ITO-Elektrode in einem AgCN/KNO₃-Elektrolyten

Unterhalb eines Potentials von $-1,155$ V kommt es zur spontanen Abscheidung von Silber auf der Elektrode. Dieser Wert wird als das kritische Nukleationspotential (E_{Krit}) bezeichnet. Oberhalb eines Potentials von $-0,685$ V (E_{rev}) kommt es wiederum zur Auflösung der zuvor gebildeten Silberkeime.

Das Doppelpulsverfahren ist durch das jeweilige Potential der zwei Pulse sowie durch deren Dauer charakterisiert. Der erste Puls E_1 , kathodischer als E_{Krit} , mit der Pulsdauer t_1 dient zur Bildung von Silberkeimen auf der Elektrode, der zweite Puls E_2 , anodischer als E_{Krit} , aber kathodischer als E_{rev} , mit der Pulsdauer t_2 , dient zur Kontrolle des Wachstums der Silberkeime. Dadurch, dass E_2 anodischer als E_{Krit} ist, kommt es während dieses Pulses nicht mehr zur Bildung von neuen Silberkeimen. Durch Variation des Potentials oder der Pulsdauer des

jeweiligen Pulses kann die Verteilungsdichte (über E_1 , t_1) und die Größe (über E_2 , t_2) der gebildeten Silberpartikel kontrolliert werden.

Innerhalb der von G. Sandmann durchgeführten Messreihen erwiesen sich folgende Parameter als optimal [73]:

$$E_1 = -1,55 \text{ V}, t_1 = 200 \text{ ms}$$

$$E_2 = -0,75 \text{ V}, t_2 = 50 \text{ s}$$

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit diesen Parametern dargestellt.

Nach der Präparation wurden die Elektroden mit tridestilliertem Wasser abgespült und in einer Laminar-Flow-Box getrocknet.

Abbildung 3.10 zeigt eine Rasterelektronenaufnahme einer ITO-Elektrode mit abgeschiedenen Silberpartikeln.

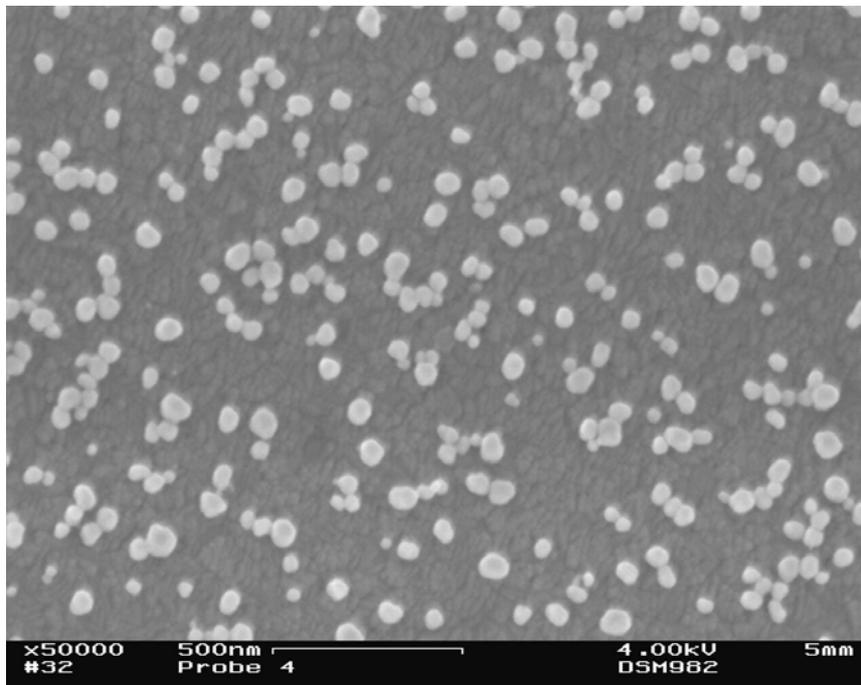


Abb. 3.10: Elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel auf einer ITO-Elektrode

Nach der Literatur [72] lassen sich mit den folgenden Parametern Proben darstellen, bei denen die Partikelgröße eine noch größere Homogenität aufweist:

$$E_1 = -1,55 \text{ V}, t_1 = 100 \text{ ms}$$

$$E_2 = -0,7 \text{ V}, t_2 = 180 \text{ s}$$

Es konnte jedoch kein Unterschied zwischen den mit den unterschiedlichen Parametern dargestellten Proben bezüglich der SERS-Aktivität festgestellt werden.

Eine weitere Methode zur Darstellung von SERS-aktiven Silberfilmen durch Elektrokristallisation findet man in der Literatur [74].

3.3.2 Spektroskopische Experimente

Die spektroskopischen Experimente mit den elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln verliefen zunächst relativ enttäuschend. Die zuvor gefundenen Kohlenstoffsignale konnten praktisch nie gefunden werden, stattdessen wurde häufig das Signal der Cyanid-Streckschwingung mit einem sehr intensiven Signal im Bereich von 2130 cm^{-1} detektiert:

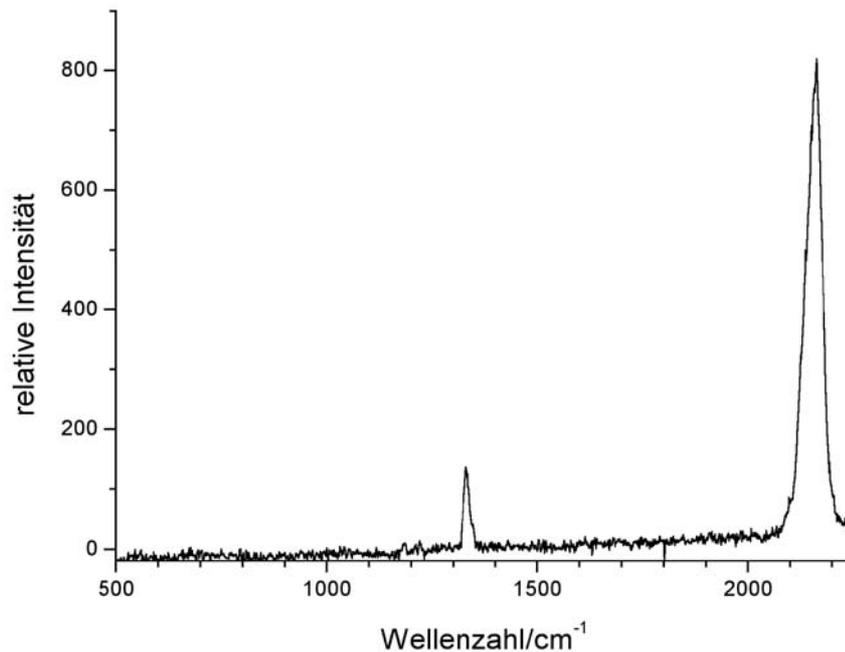


Abb. 3.11: SER-Spektrum von Silbercyanid

Für die Tatsache, dass keine Kohlenstoffsignale gemessen werden konnten, kommen zwei Ursachen in Betracht:

1. Bei den ersten Darstellungen der Silberpartikel lag eine Kontamination der Elektrolytlösung, z.B. mit Carbonationen, vor, die bei der Reproduktion nicht vorlag.
2. Bei den ersten Messungen wurde mit hohen Laserleistungen gearbeitet [73], die zu einer thermischen oder eventuell auch photochemischen Umwandlung des Cyanids führten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber generell mit sehr geringen Laserleistungen gearbeitet, um eben diese Zerstörung von Zielmolekülen zu vermeiden.

Unabhängig davon erwiesen sich die elektrochemisch dargestellten Silberpartikel dennoch als ausreichend aktiv, um SERS-Experimente mit ihnen durchzuführen, gleichzeitig war es nicht schwer, sie kontaminationsfrei darzustellen. Wurde der Silbercyanidelektrolyt unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel hergestellt, konnte als einzige Kontamination in wenigen Fällen Cyanid detektiert werden. Durch großzügiges Spülen der Elektrode nach der Abschei-

dung mit dreifach destilliertem Wasser konnte schließlich auch diese Kontamination eliminiert werden.

Abbildung 3.12 zeigt das SERRS-Spektrum einer 10^{-7} molaren Rhodamin 6G-Lösung. Zur Präparation wurden 50 μl der methanolischen Farbstofflösung auf die Oberfläche gegeben, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe in das Mikroskop eingebaut. Ein einfaches Tauchen der Elektrode in die Farbstofflösung und anschließendes Trocknen reichte dagegen nicht aus.

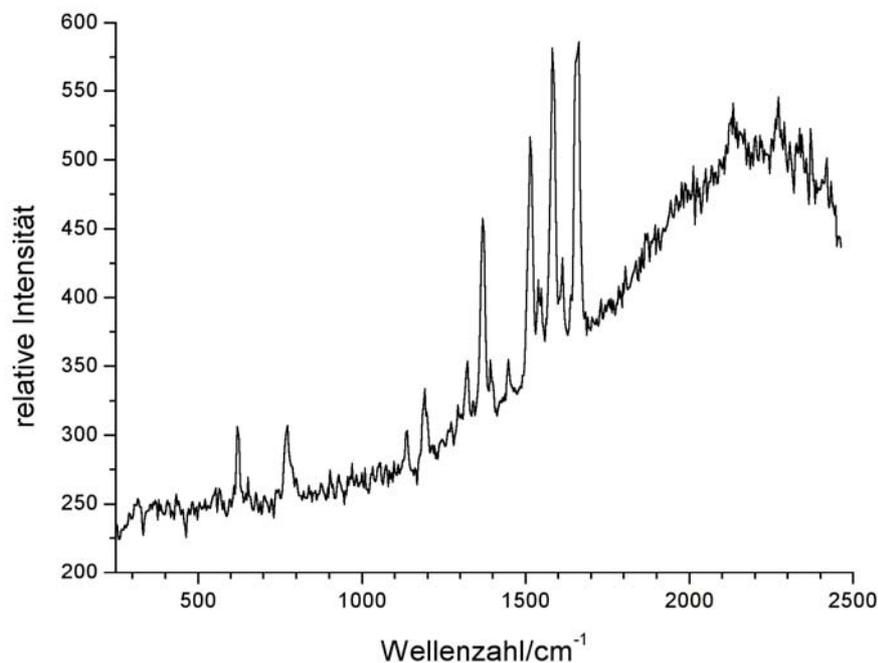


Abb. 3.12: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G auf elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln ($c = 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm)

Man erkennt deutlich die Rhodamin 6G-typischen SERS-Signale, allerdings auch einen sehr hohen Fluoreszenzuntergrund. In einigen seltenen Fällen wurde auch bei diesem Konzentrationsniveau ein Phänomene beobachtet, die auf das Vorliegen eines einzelnen Moleküls hinweisen und die ansonsten nur bei deutlich geringeren Konzentrationen und mit Silberkolloiden beobachtet wurden (vgl. das nächste Kapitel sowie Kapitel 5). Abbildung 3.13 zeigt ein entsprechendes Beispiel, bei dem das SERR-Spektrum des Rhodamin 6G innerhalb von 1-2 Sekunden aus dem Untergrund auftaucht. Allerdings wurden derartige Sequenzen zu selten beobachtet, so dass eine systematische Untersuchung nicht möglich war.

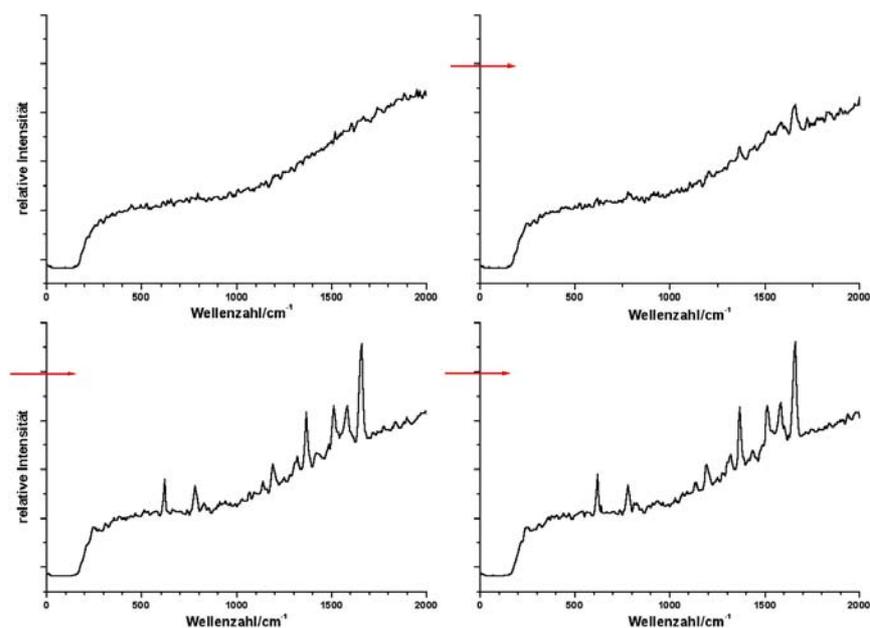


Abb. 3.13: Spektrale Fluktuationen auf elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln

Es war nicht möglich, die Konzentration der Farbstofflösung so weit zu verringern, dass der Fluoreszenz-Untergrund eliminiert wurde, da in diesem Fall auch die Ramansignale verschwanden. Durch die Wahl einer anderen Anregungswellenlänge (514,5 nm) konnte die Empfindlichkeit noch etwas gesteigert werden, die geringste Konzentration, mit der qualitative gute Signale erhalten wurden, lag für diese Wellenlänge im Bereich von 10^{-8} M. Auch wenn dies bereits einen sehr geringen Wert darstellt, ist dieser Konzentrationsbereich noch etwa um den Faktor 10^3 zu hoch, um Messungen auf Einzelmolekülebene zu ermöglichen.

Unabhängig von dieser etwas eingeschränkten Empfindlichkeit erwiesen sich die auf diese Art dargestellten Oberflächen als hervorragend geeignet, um Referenz-SERS-Spektren von verschiedenen Substanzen zu messen, da die Proben, wie schon erwähnt, praktisch kontaminationsfrei und weiterhin in hohem Maße reproduzierbar darzustellen waren. Gleichzeitig waren sie universeller einsetzbar, da das Zielmolekül direkt auf die Oberfläche gegeben wurde und entsprechend nicht wasserlöslich sein musste. Im Rahmen seiner Schwerpunktarbeit [75] wurden von Marcus Sackrow verschiedene Substanzen vermessen. Einige von diesen sowie im Rahmen dieser Arbeit gemessene Spektren auf elektrochemisch dargestellten Oberflächen sind im Spektrenanhang abgebildet.

Die Tatsache, dass man die Partikeldichte und -verteilung relativ gut kontrollieren kann, lassen die elektrochemisch dargestellten Proben weiterhin attraktiv erscheinen, auch wenn ihre Empfindlichkeit im Moment noch nicht ausreichend ist. Das Problem bei vielen für den

SERS-Effekt verwendeten Oberflächen ist deren stochastische Strukturierung, wodurch die Reproduzierbarkeit der Experimente eingeschränkt wird. Sollte es möglich sein, die Empfindlichkeit zu steigern, ließe sich ein großes Problem der SER-Spektroskopie lösen. Ein diesbezüglich sehr vielversprechender Ansatz leitet sich aus einer Publikation von Grochala et al. ab [47]. Im Rahmen dieser Publikation wurden SERR- und SER-Spektren von Rhodamin 6G auf einer aufgerauhten Silberelektrode gemessen. Dabei zeigte sich, dass sich die Intensität der Raman-Signale steigern ließ, indem das an die Elektrode angelegte Potential zu negativeren Werten hin verschoben wurde. Für $E_{SCE} = -0,4 \text{ V}$ ergab sich ein maximaler, zusätzlicher Verstärkungsfaktor von 160 (SERS) bzw. 300 (SERRS) im Vergleich zur Verstärkung bei $E_{SCE} = 0 \text{ V}$.

Diese Ergebnisse werfen jedoch die Frage auf, welchen Effekt die Änderung des Potentials hat, da zwei Ursachen in Frage kommen. Zum einen könnte sie zu einer Verstärkung eines bereits vorhandenen Charge-Transfer-Effekts führen, wie es bereits für Pyridin und andere Moleküle beobachtet wurde (vgl. Kap. 2.4.1.2). Eine andere Erklärung könnte eine erhöhte Adsorption des positiv geladenen Rhodamin 6G an der negativ geladenen Elektrode sein, wodurch eine größere Konzentration des Farbstoffs an der Oberfläche vorläge, oder aber eine veränderte Adsorptionsgeometrie, die zu einer Zunahme der elektromagnetischen Verstärkung führen könnte.

In diesem Zusammenhang wurde ein relatives einfaches Experiment durchgeführt. Die Elektrode wurde nach der Abscheidung und dem Abspülen des Elektrolyten nicht mit einer Farbstofflösung versetzt, sondern erneut in den elektrochemischen Aufbau eingebaut. Gleichzeitig wurde der Elektrolyt zur Silberabscheidung gegen eine Lösung ausgetauscht, die Kaliumnitrat (0,1 mol/l) und Rhodamin 6G (10^{-8} mol/l) enthielt. Anschließend wurde für 60 Sekunden ein Potential von $E_{SCE} = -300 \text{ mV}$ angelegt. Daraufhin wurde die Lösung entfernt und die Elektrode an der Luft getrocknet. Bei der anschließenden Messung mit dem konfokalen Mikroskop konnten zwar nur sehr wenige Signale gefunden werden, allerdings unterschieden sich die gemessenen Spektren deutlich von denen, die auf herkömmlichen Weg (siehe Abbildung 3.12) erhalten wurden; der Fluoreszenzuntergrund war nur noch sehr schwach ausgeprägt, und die Linienbreiten der einzelnen Signale war deutlich verringert. Abbildung 3.14 zeigt ein entsprechendes Beispiel:

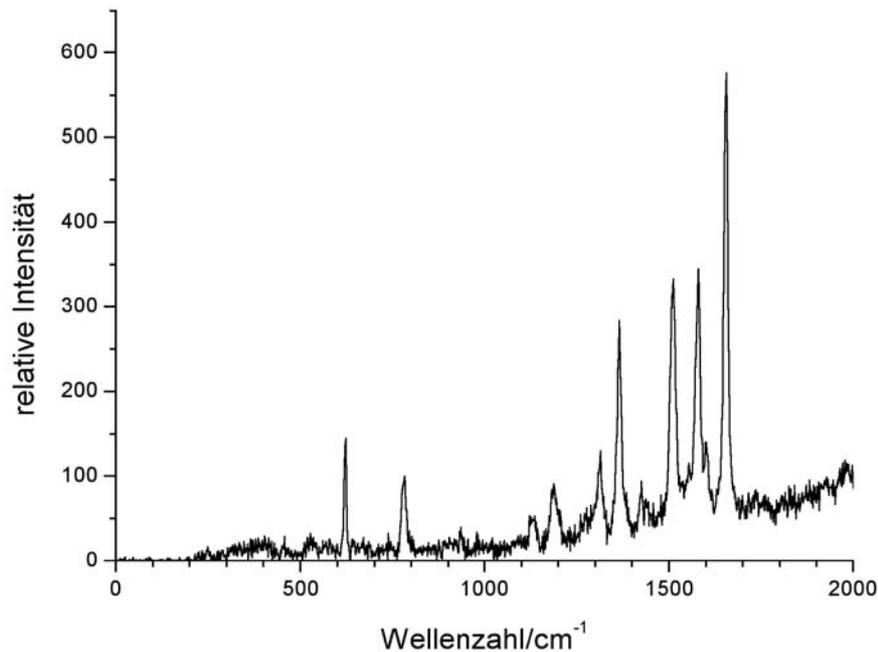


Abb. 3.14: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G auf elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln ($c = 10^{-8}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm). Während des Eintauchens in die Farbstofflösung wurde eine kathodische Spannung an die Elektrode angelegt.

Es sollte vielleicht noch einmal darauf hingewiesen werden, dass ohne Anlegen einer Spannung, also durch einfaches Tauchen der Elektrode in die Farbstofflösung, unabhängig von der Dauer dieses Vorgangs, keine entsprechenden Raman-Spektren gemessen werden konnten. Der Einfluss der angelegten kathodischen Spannung ist von daher deutlich zu erkennen. Die Tatsache, dass diese Spannung während der Messung nicht mehr angelegt war, weist dabei auf Änderungen im Adsorptionsverhalten des Farbstoffs hin. Allerdings lassen sich keine Aussagen darüber machen, welchen Einfluss dieser Parameter auf die Qualität der Spektren hat. Überhaupt ist die Aussagekraft eines solchen "quick and dirty"-Experiments sehr stark eingeschränkt. Für eine genauere Untersuchung dieses Vorgangs müsste man diesen Versuch mit unterschiedlichen Parametern reproduzieren. Weiterhin könnte man eine *in situ*-Zelle entwickeln, bei der es möglich ist, auch während der Messung ein Potential anzulegen und dieses definiert zu verändern. Der Einsatz einer solchen Zelle ließ sich jedoch mit dem hier verwendeten Aufbau nicht realisieren, weshalb entsprechende Messungen nicht durchgeführt wurden. Allerdings sollen diese Experimente und ebenso die Frage, ob durch diese Potentialveränderung eine für Einzelmolekül-SERRS ausreichende Empfindlichkeit der elektrochemisch dargestellten Oberflächen erreicht werden kann, in naher Zukunft in der Arbeitsgruppe von Prof. Plieth an der TU Dresden bearbeitet werden.

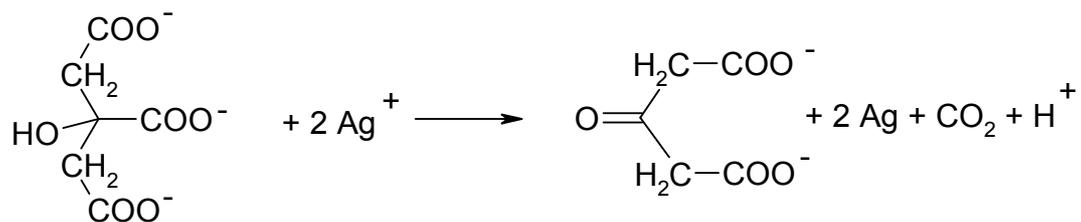
3.4 Silberkolloide / Silbersole

Die ersten SERS-Experimente mit extrem verdünnten Farbstofflösungen ($< 10^{-10}$ M) wurden mit kolloidalem Silber durchgeführt [10]. Auch die Arbeitsgruppen, die die ersten Experimente über SERRS auf Einzelmolekülebene publizierten [13,14], arbeiteten mit Kolloidlösungen bzw. daraus erstellten Proben. Bis heute sind die „magic colloids“ [76] das Mittel der Wahl, wenn es darum geht, Experimente auf Einzelmolekülebene durchzuführen. Die Synthesemethode, die weltweit am häufigsten zur Darstellung von Silberkolloiden bzw. -solen Anwendung findet (evtl. mit geringen Veränderungen), wurde 1982 von P.C. Lee und D. Meisel publiziert [77]. Auch im Rahmen dieser Arbeit waren durch die Lee/Meisel-Methode dargestellte Silberkolloide das am häufigsten angewandte SERS- bzw. SERRS-Substrat. Experimente mit anderen Darstellungsmethoden führten zwar zu präparativ befriedigenden Ergebnissen, im Hinblick auf die spektroskopischen Experimente erwiesen sie sich jedoch als nur bedingt geeignet. Lediglich das sogenannte Creighton-Sol erwies sich als in etwa gleich gut geeignet [78]. Die möglichen Ursachen hierfür werden im Folgenden behandelt.

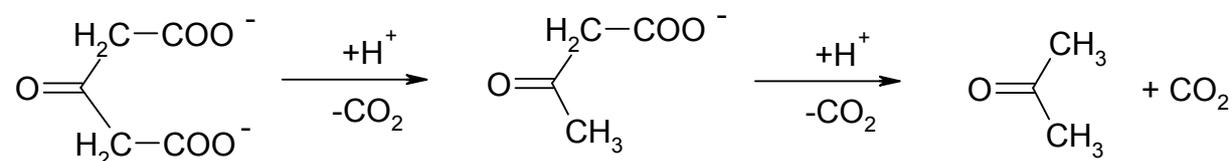
3.4.1 Silberkolloide nach Lee/Meisel

3.4.1.1 Präparation

Die Lee/Meisel Methode geht von Silbernitrat aus, das durch Trinatriumcitrat zu elementarem, kolloidalem Silber reduziert wird. Das Trinatriumcitrat wird dabei zu Acetondicarbonsäure (β -Ketoglutaratsäure) oder zu den entsprechenden Salzen oxidiert, als weiteres Reaktionsprodukt entsteht Kohlendioxid:



Acetondicarbonsäure ist wie alle β -Ketosäuren eine relativ instabile Verbindung, die unter Decarboxylierung in Acetessigsäure übergehen kann, diese wiederum zerfällt leicht in Aceton und Kohlendioxid:



Die vollständige Synthesevorschrift ist im Experimentalteil, Anhang I, aufgeführt.

Die Kolloidlösung ist durch die freigesetzten H^+ -Ionen leicht sauer, der pH-Wert liegt etwa im Bereich von 5. Eine wässrige Trinatriumcitrat-Lösung reagiert hingegen leicht basisch und wird deshalb in der Medizin auch als Säurepuffer eingesetzt.

Die Reduktion gelingt im Übrigen nicht, wenn man statt Trinatriumcitrat reine Citronensäure als Reduktionsmittel einsetzt. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die für die Reaktion notwendige Decarboxylierung des Citrats bzw. des Citronensäurerestes nur erfolgt, wenn es in deprotonierter Form vorliegt.

3.4.1.2 Charakterisierung

Eine sehr umfangreiche Charakterisierung des Lee/Meisel-Kolloids wurde von Munro et al. publiziert [79]. Ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Arbeit war die Beobachtung, dass das im Überschuss eingesetzte Citrat an der Silberoberfläche adsorbiert ist, was einerseits aus den gemessenen SER-Spektren, andererseits daraus gefolgert wurde, dass die Kolloidlösung nach Abschluss der Reaktion kein NMR-Signal des Citrats mehr zeigte, sondern nur noch die Signale der Reaktionsprodukte. Von diesen zeigte in einem anderen Experiment nur die β -Ketoglutarsäure ein ausgeprägtes SER-Spektrum.

Das an der Oberfläche adsorbierte Citrat bedingt, dass diese nach außen hin negativ geladen ist, während die Silberoberfläche selbst positiv geladen ist. Die negativen Ladungen auf der Oberfläche sind die Ursache dafür, dass das Silber kolloidal vorliegt und nicht etwa ausfällt, da die elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Partikeln eine Aggregation verhindern.

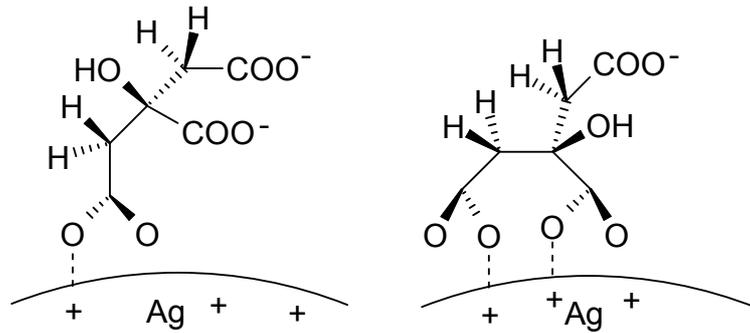


Abb. 3.15: Idealierte Darstellung der Adsorption von Citrat-Anionen an die Silberoberfläche

Die spezifisch an die Oberfläche adsorbierten Citrat-Anionen bilden die sog. innere oder starre Helmholtz-Ebene der elektrochemischen Doppelschicht, diese verläuft durch die Schwerpunkte der Ionen. Daran schließt sich die äußere Helmholtz-Ebene an, die sich aus unspezifisch adsorbierten Ionen zusammensetzt, z.B. Citrat-Anionen, die noch über eine Hydrathülle verfügen. An diese schließt sich wiederum die diffuse oder Gouy-Chapman-Doppelschicht an, die aus positiv geladenen Ionen sowie Wassermolekülen besteht, die Wasserstoffbrückenbindungen mit den Säuregruppen des Citrats eingehen. Die Potentialdifferenz zwischen der äußeren Helmholtz-Fläche und dem Lösungsinnern wird als ζ -Potential bezeichnet, dieses ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen, das für deren elektrokinetische Erscheinungen verantwortlich ist.

Das Potential des Kolloidpartikels wird durch die entgegengesetzt geladene diffuse Doppelschicht exponentiell abgeschwächt. Als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht nimmt man die Entfernung χ von der äußeren Helmholtz-Fläche, bei der die Potentialdifferenz zwischen dieser und dem Lösungsinnern auf $1/e$ ihres Gesamtbetrages abgefallen ist, so dass gilt $\zeta = \chi$. Da das ζ -Potential eine experimentell zugängliche Größe darstellt, kann man entsprechend Aussagen über die Dimension der diffusen Doppelschicht treffen.

Abbildung 3.16 verdeutlicht den Zusammenhang:

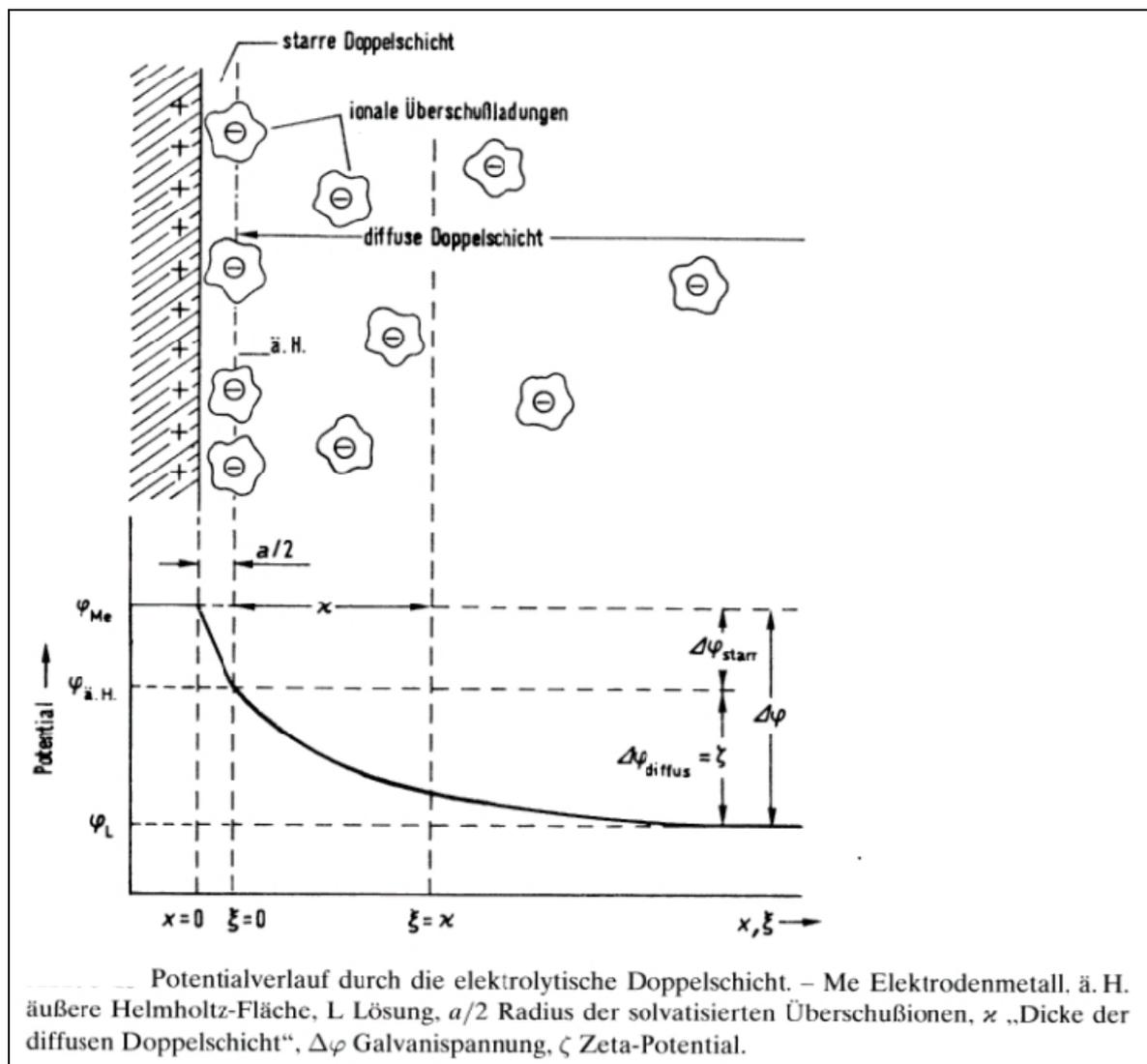


Abb. 3.16: Potentialverlauf durch die elektrolytische Doppelschicht, aus [80]

Die Existenz der organischen Anionen (vgl. Abbildung 3.15) auf der Oberfläche begünstigt natürlich die Annäherung von Kationen und verhindert die von Anionen, was aufgrund des bereits erwähnten "first layer"-Effekts die Verwendbarkeit des Lee/Meisel-Kolloids entsprechend einschränkt. Man muss hier noch zusätzlich zwischen spezifisch und nicht spezifisch adsorbierenden Ionen unterscheiden. Nichtspezifische Adsorption gibt das Verhalten von Ionen wider, die stark an ihre Hydrathülle gebunden sind, z.B. Na^+ und NO_3^- . Die äußere Helmholtz-Ebene stellt für diese Ionen die Grenze der maximalen Annäherung an die Oberfläche dar. Anders verhält es sich bei spezifisch adsorbierenden Ionen, die eine stärkere Bindung zum Metall als zu ihrer Hydrathülle aufbauen, z.B. I^- , Br^- , Cl^- und OH^- . Der Zusatz dieser Anionen zu einer Kolloidlösung bewirkt u.a. die Substitution der ursprünglich adsorbierten Anionen.

Fügt man dem Kolloid neutrale Adsorbate wie etwa Thiole hinzu, die bedingt durch die Thiolgruppe eine hohe Affinität zum Silber haben, kommt es zur Substitution der Anionen und zur Reduzierung der Ladung der Partikel. Die Diffusionsbewegung der Partikel führt dann zu Kollisionen, und sie werden durch Anziehungskräfte mit geringer Reichweite zusammengehalten, was zur Aggregation und, bei hoher Konzentration des zugesetzten Adsorbats, Koagulation und schließlich Ausfällung des Kolloids führt.

Den gleichen Effekt erzielt man durch den Zusatz von Elektrolyten; werden diese in hohen Konzentrationen ($>10^{-2}$ mol/l) zugesetzt, kommt es zu Modifikationen der elektrischen Doppelschicht, was zur Instabilität und schließlich zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Partikeln führt, das Ergebnis ist das gleiche wie zuvor beschrieben. Insbesondere Ionen, die sich spezifisch an die Oberfläche adsorbieren, verursachen diesen Effekt.

Die Stabilität von Kolloidlösungen lässt sich jedoch beträchtlich erhöhen, wenn man der Lösung sogenannte Schutzkolloide zusetzt, die durch Adsorption die Annäherung der Metallpartikel verhindern [81].

Die Charakterisierung eines Kolloids erfolgt für gewöhnlich durch eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Eine schnellere und weniger aufwendige Möglichkeit besteht jedoch darin, das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Kolloidlösung aufzunehmen. Das Absorptionsmaximum sowie die Breite der Absorptionsbande ermöglichen Aussagen über den Durchmesser und die Größenverteilung der Partikel innerhalb der Lösung. Abbildung 3.17 zeigt ein Absorptionsspektrum eines wässrigen Lee/Meisel-Silberkolloids. Das Kolloid ist gräulich gelb gefärbt, in der Literatur findet man mitunter die Bezeichnung „grünes Kolloid“, dies kommt jedoch der Realität nicht unbedingt sehr nah. Vermutlich ist die Ursache für ein grünes Kolloid eine zusätzliche, langwellige Absorptionsbande, die durch die Koagulation eines Teils der Kolloidteilchen zustande kommt.

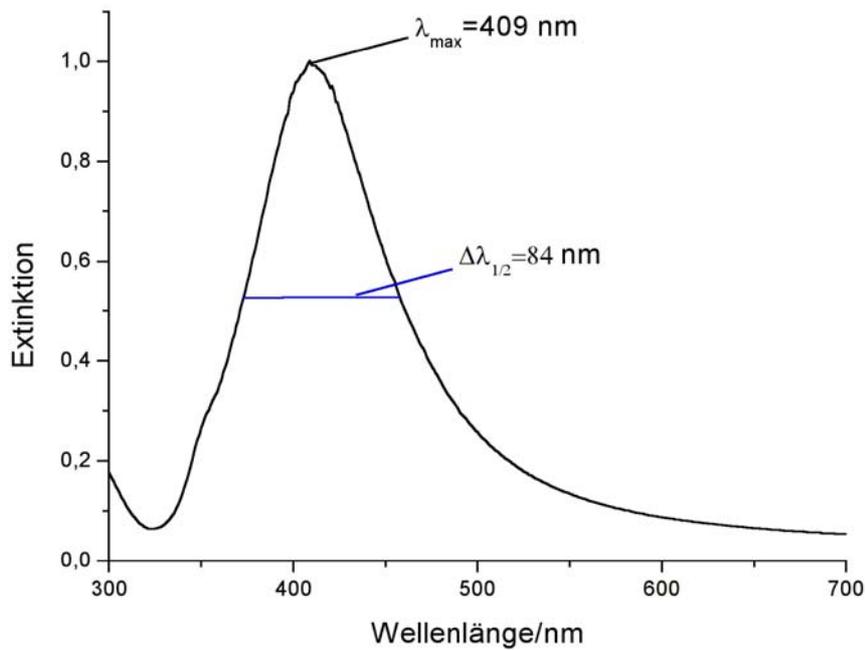


Abb. 3.17: Absorptionsspektrum eines wässrigen Lee/Meisel-Silberkolloids

Dass einige Metallsole überhaupt eine Absorption im Sichtbaren zeigen, begründet sich in der bereits erwähnten Plasmonenanregung bei den entsprechenden Metallen.

Gustav Mie, Professor für Physik an der Universität Greifswald, entwickelte 1908 durch vollständige Lösung der Maxwell'schen Differentialgleichungen eine allgemeine Theorie, die die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit sphärischen Partikeln beschreibt und die es ermöglicht, Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitte zu berechnen [82]. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die quasistatische Näherung betrachtet, die sich anwenden lässt, wenn der Durchmesser der betrachteten Metallpartikel deutlich kleiner als die eingestrahlte Lichtwellenlänge ist ($r/\lambda \ll 1$):

Nach Mie lassen sich die optischen Eigenschaften eines sphärischen Metallteilchens durch den Absorptionsquerschnitt und den Streuquerschnitt beschreiben. Der Extinktionsquerschnitt ist die Summe aus Absorptionsquerschnitt und Streuquerschnitt:

$$\sigma_{Ext} = \sigma_{Abs} + \sigma_{Str} \quad (3.1)$$

Die einzelnen Querschnitte lassen sich unter Einbeziehung des sogenannten Wirkungsfaktors Q berechnen, der aus Tabellenwerken entnommen werden kann. Der gesamte Wirkungsfaktor Q_{Ext} setzt sich analog zu Gl. 3.1 aus dem Wirkungsfaktor der Streuung (Q_{Str} , auch Streueffizienz) und dem Wirkungsfaktor der Absorption (Q_{Abs} , auch Absorptionseffizienz) zusammen:

$$Q_{\text{Ext}} = Q_{\text{Abs}} + Q_{\text{Str}} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{\text{Abs}} = \pi \cdot r^2 \cdot Q_{\text{Abs}} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{\text{Str}} = \pi \cdot r^2 \cdot Q_{\text{Str}} \quad (3.4)$$

Für Q_{Ext} und Q_{Str} lassen sich exakte Ausdrücke angeben:

$$Q_{\text{Ext}} = \frac{2}{\gamma^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) [\text{Re}(a_j + b_j)] \quad (3.5)$$

$$Q_{\text{Str}} = \frac{2}{\gamma^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) [|a_j|^2 + |b_j|^2] \quad (3.6)$$

$$\gamma = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

Die sog. Mie-Koeffizienten a_j und b_j geben den Beitrag der j -ten elektrischen bzw. magnetischen Multipolschwingung an und hängen vom Größenparameter γ und vom komplexen Brechungsindex des Metalls ab.

Für sehr kleine Partikel ($r/\lambda \ll 1$) ist es ausreichend, nur den Beitrag des elektrischen Dipolmoments, a_1 zu berücksichtigen. In diesem Fall lassen sich Streu- und Absorptionsquerschnitt nach Kerker [83] näherungsweise wie folgt darstellen:

$$\sigma_{\text{Abs}} = \frac{8\pi^2 r^3}{\lambda} \cdot \left| \text{Im} \left(\frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_0} \right) \right|, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\text{Str}} = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \cdot \left| \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \quad (3.8)$$

$\varepsilon(\lambda)$ = Komplexe Dielektrizitätsfunktion des Metalls
 ε_0 = Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums

In beiden Gleichungen ist die bereits in Gl. (2.34) eingeführte Polarisierbarkeit α enthalten. Gl. (3.8) zeigt neben der bekannten λ^{-4} -Abhängigkeit des Streuquerschnitts (siehe Gl. (2.1)) auch, dass der Beitrag des Streuquerschnitts zum Extinktionsquerschnitt sehr stark mit dem Partikelradius zunimmt.

Liegt der Partikelradius oberhalb von 100 nm, trägt im Wesentlichen der Streuquerschnitt zum Extinktionsquerschnitt bei. Eine weitere Konsequenz aus der Radiusvergrößerung ist, dass das Absorptionsspektrum sehr breit wird und kaum noch eine spezifische Absorptionsbande zeigt.

Abbildung 3.18 zeigt die Absorptionsspektren von sechs Silberkolloidlösungen mit verschiedenen Partikelgrößen:

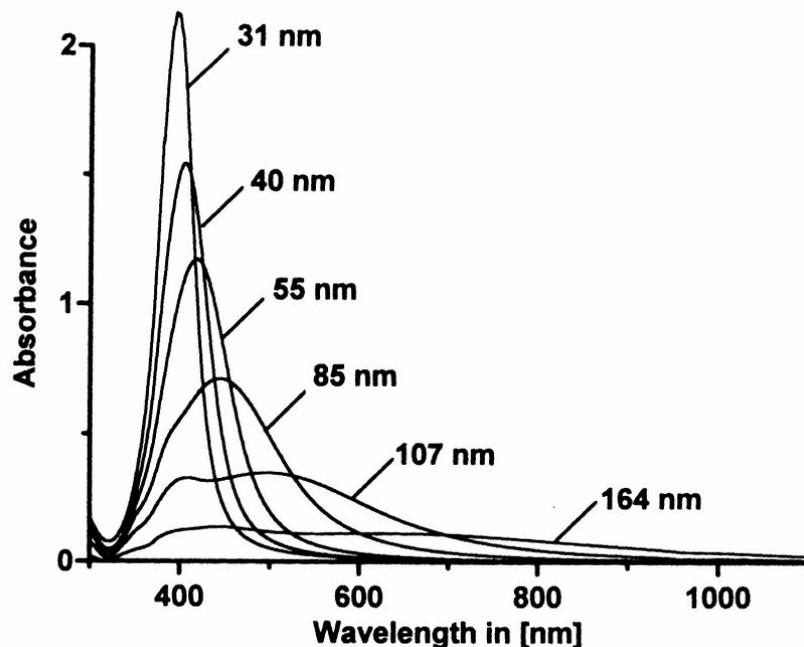


Abbildung 3.18: Absorptionsspektren von Silberkolloidlösungen mit verschiedenen Partikelgrößen, aus [84]

Ein breites Absorptionsspektrum kann jedoch auch vorliegen, wenn einzelne Partikel aggregieren und Cluster bilden, oder wenn die Partikel nicht kugelförmig sind. In diesem Fall muss man für die Berechnung des Streu- und Absorptionsquerschnitts die longitudinale und transversale Polarisierbarkeit berücksichtigen. Die explizite Darstellung der notwendigen Formeln und Berechnungen würde jedoch zu weit führen, hier sei auf die Literatur [85] verwiesen.

Ein weiterer Punkt, den man berücksichtigen muss, ist der Einfluss des umgebenden Mediums. Anhand von Gleichung (3.7) und (3.8) kann man erkennen, dass die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 des Mediums einen Einfluss auf das Resonanzverhalten der Kolloidlösung hat. Durch die Wahl eines bestimmten Lösungsmittels für die Präparation lässt sich die Absorptionswellenlänge der Kolloidlösung entsprechend verändern.

Eine andere Situation ergibt sich, wenn man eine geringe Menge der Kolloidlösung auf einer Glasoberfläche eintrocknen lässt. In diesem Fall befinden sich die Kolloidpartikel auf der Glasoberfläche und stehen in Kontakt mit der Raumluft. Für diesen Fall nimmt man eine gemittelte Dielektrizitätskonstante aus den Werten für Luft und Glas an, wobei man allerdings berücksichtigen muss, dass es bei Eintrocknung der Kolloide zur Clusterbildung kommt und die quasistationäre Näherung der Mie-Theorie ohnehin nicht mehr gilt.

Eine Möglichkeit, die Plasmonenresonanz dennoch zu beeinflussen, besteht darin, gemischte Silber/Goldkolloide, also quasi eine Legierung darzustellen. Durch die unterschiedlichen

optischen Eigenschaften dieser Metalle kann man die Plasmonenresonanz durch Variation der prozentualen Anteile zu einem gewissen Grad verschieben.

Abbildung 3.19 zeigt zwei Rasterelektronenaufnahmen eines Lee/Meisel-Silberkolloids. Man erkennt deutlich, dass die Annahme von kugelförmigen Teilchen keineswegs gerechtfertigt ist, ein Großteil der Partikel ist stäbchenförmig, weiterhin liegt eine sehr heterogene Größenverteilung vor.

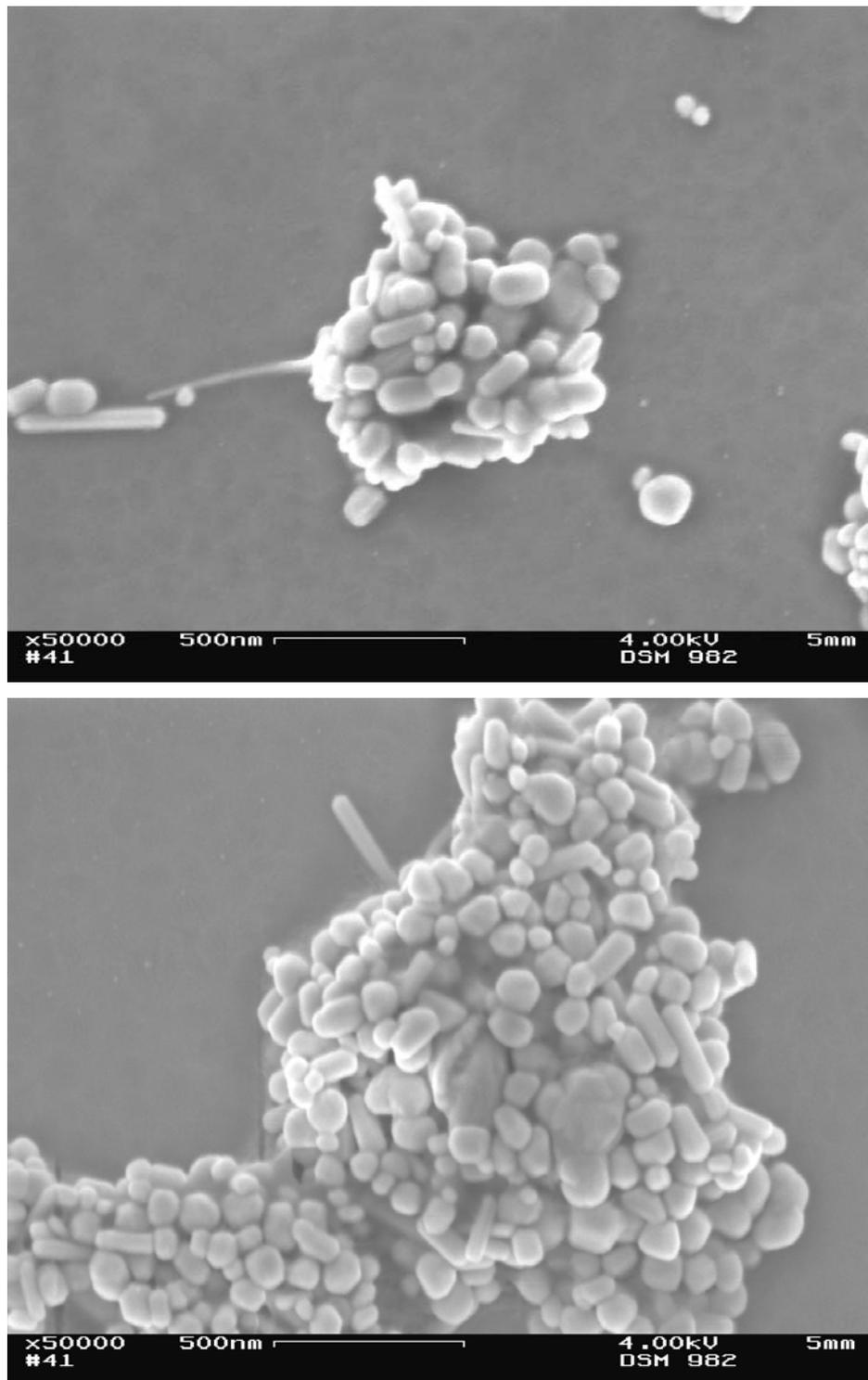


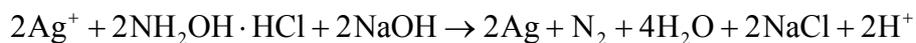
Abb. 3.19: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines aggregierten Silberkolloids

Diese heterogene Größen- und Formverteilung ist jedoch kein Nachteil, im Gegenteil. Das Vorliegen von stäbchenförmigen Kolloiden führt zu einer bathochromen Verschiebung der Resonanzwellenlänge. Weiterhin führt die Bildung von Aggregaten auf der Oberfläche zur Verbreiterung der Absorptionsbande. Diese beiden Effekte ermöglichen, dass man für die Plasmonenanregung des Silbers nicht nur auf eine, relativ kurzwellige Laserwellenlänge angewiesen ist, die mit der Absorptionswellenlänge der Plasmonenbande übereinstimmt, sondern z.B. die gebräuchlichen Wellenlängen des Argon-Ionenlasers (457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm) benutzen kann.

Ein Nachteil, der sich aus dieser heterogenen Größenverteilung ergibt, ist jedoch die eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Messungen. Für vollständig vergleichbare Messungen wäre es notwendig, dass die Oberfläche einheitlich strukturiert ist und immer die gleiche elektromagnetische Verstärkung aufweist. Die zufällige Anordnung der Aggregate sowie die heterogene Größenverteilung machen dies jedoch nahezu unmöglich.

3.4.2 Silberkolloide nach Leopold/Lendl

In der Literatur finden sich einige Vorschriften, die die Darstellung von Kolloidlösungen mit definierter Größe der Partikel und geringer Abweichung von dieser beschreiben [86,87,88]. Der Literatur zufolge sind die so dargestellten Kolloide mit wenigen Ausnahmen sphärisch und weisen einen definierten Radius auf. Abb. 3.20 zeigt zwei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Silberkolloids, das mit Hydroxylamin als Reduktionsmittel dargestellt wurde. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass bei der Darstellung nur anorganische Verbindungen als Nebenprodukte entstehen, so dass die Oberfläche der Kolloide nicht mit organischen, sondern nur mit anorganischen Anionen bedeckt ist, die einen sehr kleinen Raman-Streuquerschnitt aufweisen und nur eine geringe Oberflächenverstärkung erfahren:



In der Literatur finden sich keine Hinweise, welche Anionen auf den Partikeloberflächen des Leopold/Lendl-Sols adsorbiert sind. Da keine entsprechenden Analysemöglichkeiten zur Verfügung standen, können diesbezüglich nur Annahmen gemacht werden; vermutlich handelt es sich um Nitrat (aus dem Silbernitrat) und um Chlorid (aus dem Hydroxylamin-Hydrochlorid). Die gleiche Situation liegt beim Creighton-Sol vor, das im nächsten Kapitel beschrieben wird.

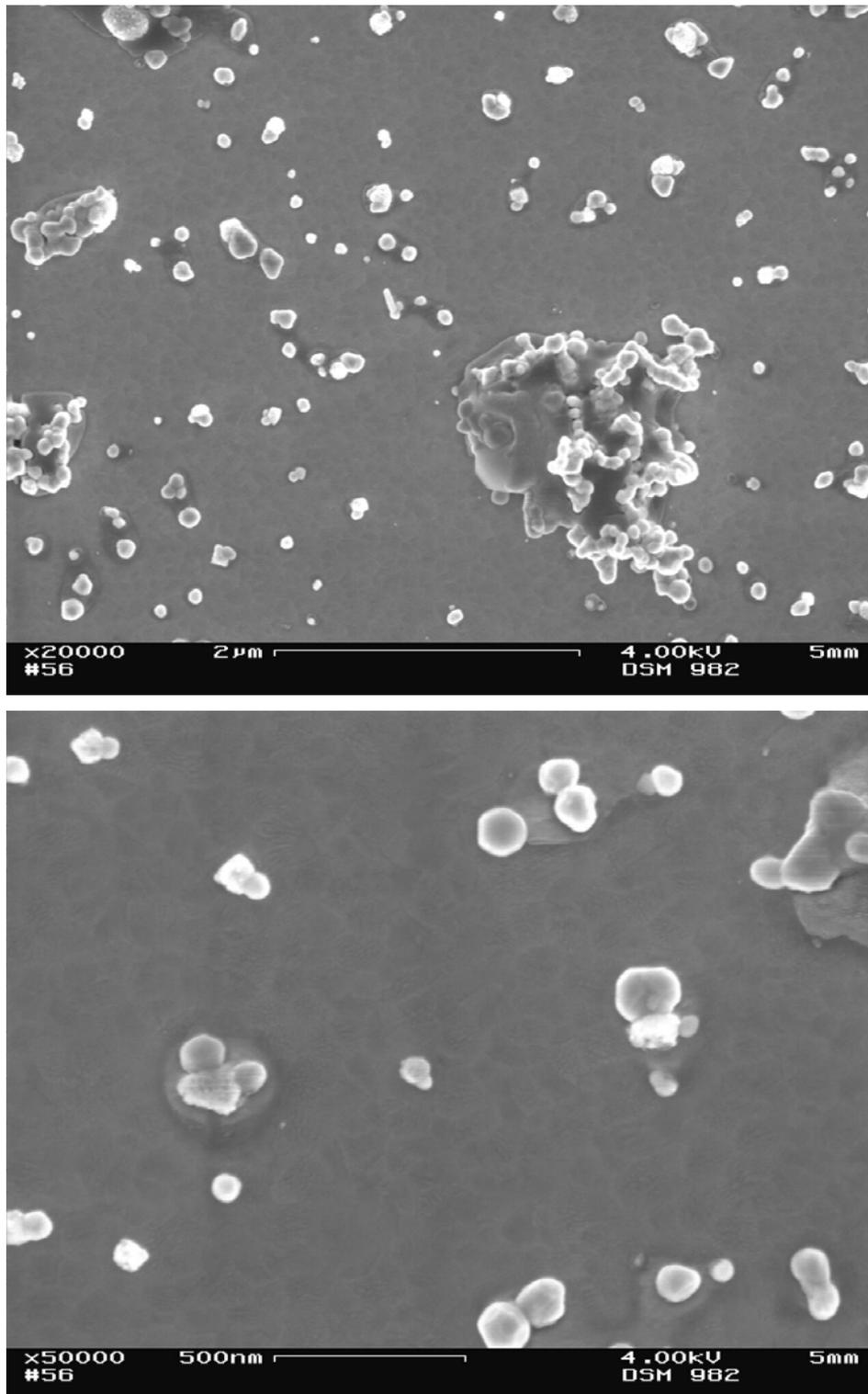


Abb. 3.20: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines mit Hydroxylamin dargestellten Silberkolloids

Man kann aus den Abbildungen erkennen, dass zwar praktisch keine stäbchenförmigen Moleküle mehr vorhanden sind, jedoch noch immer eine sehr heterogene Größenverteilung vorliegt.

Das Absorptionsspektrum dieses Kolloids bestätigt diese Beobachtung; die Halbwertsbreite des Absorptionsspektrums ist deutlich größer als die des Lee/Meisel-Kolloids (vgl. Abb. 3.21):

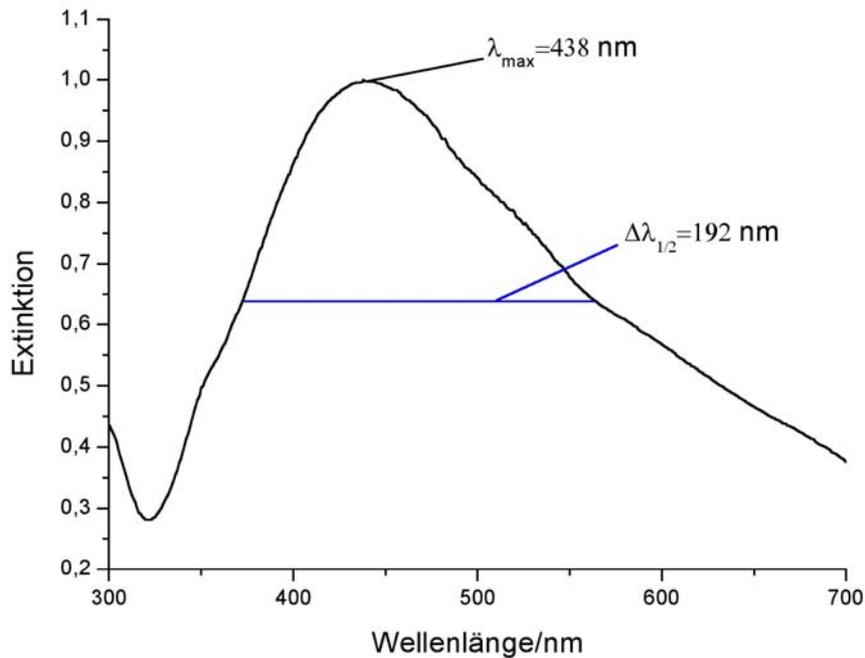


Abb. 3.21: Absorptionsspektrum eines mit Hydroxylamin dargestellten Silberkolloids (nach Leopold/Lendl, [88])

Anhand der oberen REM-Aufnahme in Abbildung 3.20 kann man weiterhin erkennen, dass man die ursprüngliche Form der Kolloide nach der Aggregation zu einem größeren Cluster kaum noch erkennen kann. Die einzelnen Kolloidteilchen sind hier quasi zusammengesintert, was auf eine gewisse Instabilität des Sols hinweist. Diese Beobachtung bestätigt sich, wenn man die Stabilität der jeweiligen Sole miteinander vergleicht: Während man ein Lee/Meisel-Kolloid wochenlang aufbewahren kann, zeigen sich beim Leopold/Lendl-Kolloid bereits nach ein paar Tagen erste Ausflockungen des Silbers und kurze Zeit später eine fast vollständige Aggregation. Ebenso zeigte das Leopold/Lendl-Sol eine stark eingeschränkte SERS-Aktivität, weshalb es für spektroskopische Experimente nicht eingesetzt wurde. Leopold und Lendl berichten zwar von einer vergleichbaren Aktivität des Sols gegenüber dem LeeMeisel-Sol, allerdings nur für Experimente in Lösung.

3.4.3 Silberkolloide nach Creighton

Das Creighton-Sol [89,90,91] wird mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel in der Kälte dargestellt. Auch hier ist die Oberfläche der Kolloide frei von organischen Anionen, jedoch entstehen durch die Nebenreaktionen des intermediär gebildeten Borans bzw. des Natriumborhydrids selbst mit Wasser verschiedene Borate bzw. Hydroborate.

Das SER-Spektrum einer Blindprobe, die mit dem Creighton-Sol dargestellt wurde, ähnelt sehr dem des Lee/Meisel-Kolloids. Die beobachteten Banden konnten jedoch vollständig den Schwingungen der auf der Oberfläche vorhandenen Borate bzw. Hydroborate zugeordnet werden [78].

Das Absorptionsspektrum (Abb. 3.22) zeigt eine etwas blauverschobene Bande mit einer deutlich verringerten Halbwertsbreite:

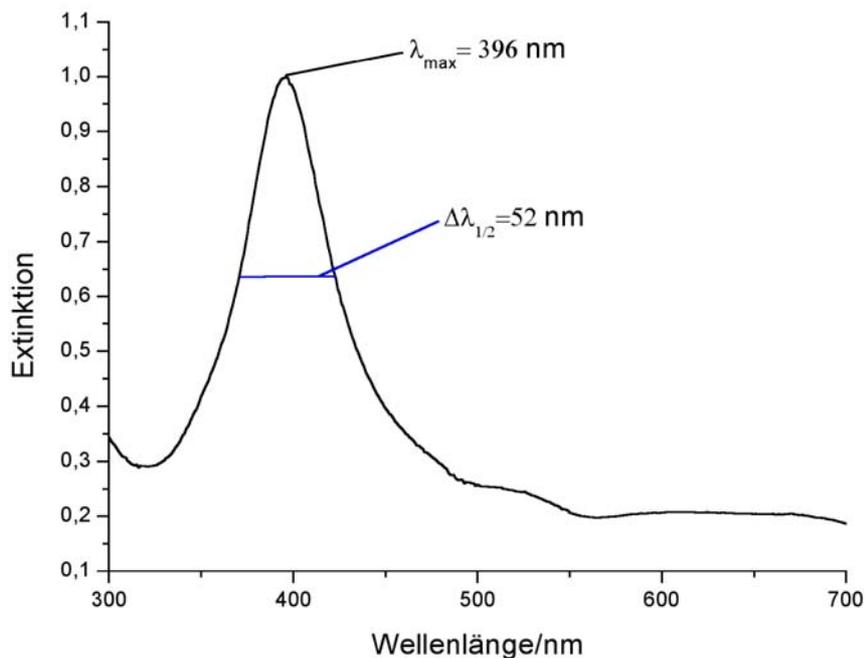


Abb. 3.22: Absorptionsspektrum eines mit Natriumborhydrid dargestellten Silberkolloids (nach Creighton)

Abbildung 3.23 zeigt zwei entsprechende Rasterelektronenmikroskopaufnahmen:

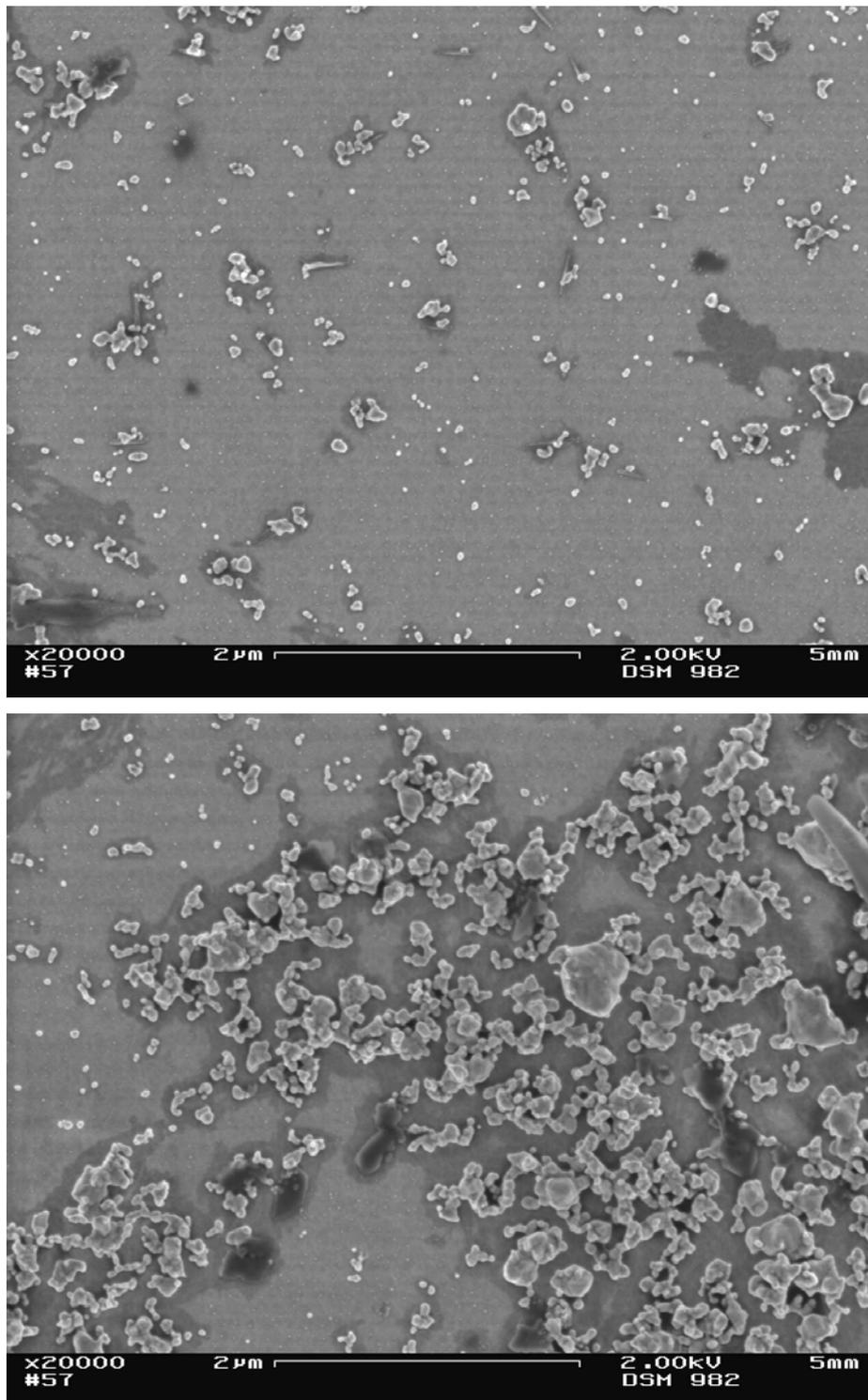


Abb. 3.23: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines mit Natriumborhydrid dargestellten Silberkolloids

Wie man aus den REM-Aufnahmen erkennen kann, enthält das Creighton-Sol tatsächlich deutlich kleinere Partikel. Die untere Aufnahme in Abb. 3.23 zeigt jedoch auch, dass sich die Kolloidteilchen bei Eintrocknung zusammenlagern und die ursprüngliche Form teilweise nicht mehr zu erkennen ist, analog zum Leopold/Lendl-Sol. Unabhängig davon weist das

Creighton-Sol eine ähnliche Stabilität wie das Lee/Meisel-Sol auf und kann nach mehreren Wochen noch ohne Einschränkungen benutzt werden.

3.4.4 Goldkolloide nach Lee/Meisel

Die Präparationsvorschrift nach Lee/Meisel enthält auch eine Darstellungsmethode für Goldkolloide. Die Synthese verläuft nahezu analog (siehe Kap. 3.4.1.1), als Goldsalz wird Tetrachlorgoldsäure, HAuCl_4 , eingesetzt. Das so dargestellte Kolloid hat eine weinrote Farbe, das Absorptionsspektrum ist entsprechend zu höheren Wellenlängen verschoben, siehe Abbildung 3.24:

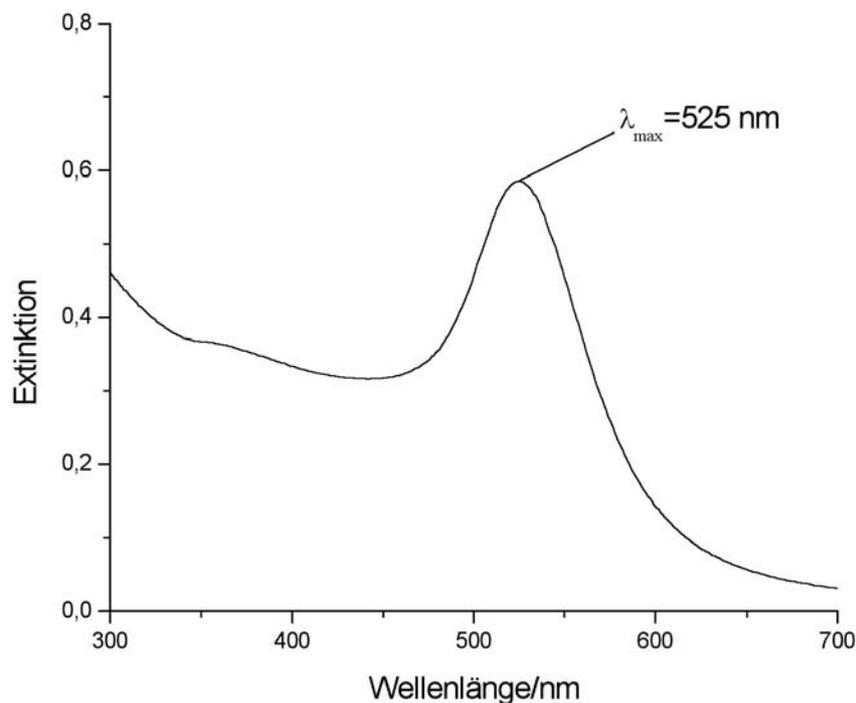


Abb. 3.24: Absorptionsspektrum eines wässrigen Lee/Meisel-Goldkolloids

Die kontinuierliche Absorption im kurzwelligen Bereich des Absorptionsspektrums ist auf einen elektronischen Übergang vom 5d-Orbital in das 6s-Orbital zurückzuführen. Die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen ist aufgrund der relativistischen Kontraktion des 6s-Orbitals von Gold relativ gering und liegt im Bereich oberhalb von 2 eV ($\cong 620 \text{ nm}$), weshalb Gold allgemein eine Absorption im Sichtbaren zeigt [92]. Die Energiedifferenz des entsprechenden Übergangs im Silber (4d \rightarrow 5s) ist deutlich größer (oberhalb von 3,5 eV), somit absorbiert Silber im UV-Bereich und die Absorptionsbande überlagert sich nur sehr schwach mit der Plasmonenbande.

Abbildung 3.25 zeigt zwei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines auf einer ITO-Oberfläche aggregierten Goldkolloids:

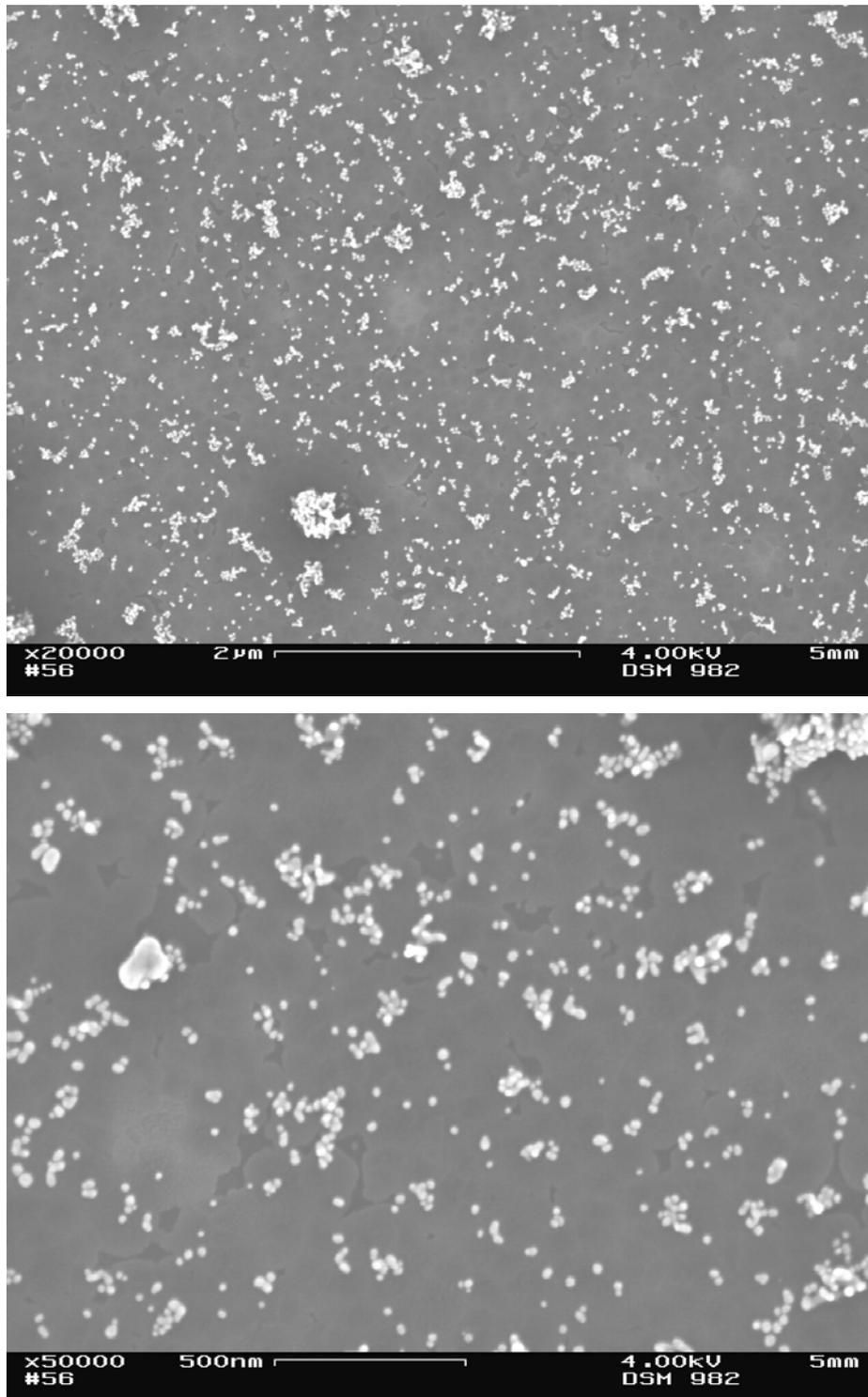


Abb. 3.25: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Lee/Meisel-Goldkolloids

Die Goldteilchen sind deutlich kleiner und zeigen eine nicht ganz so ausgeprägte Größenverteilung wie das Silberkolloid, letzteres kann man auch aus der geringen Halbwertsbreite des Absorptionsbande ersehen.

Die Plasmonenresonanz der Goldkolloide ist, wie aus dem Absorptionsspektrum erkennbar, zu höheren Wellenlängen verschoben. Aggregierte Kolloide zeigen, analog zum Silber, eine zusätzliche bathochrome Verschiebung, so dass man zur Erzeugung von Oberflächenplasmonen Anregungswellenlängen oberhalb von 600 nm braucht, etwa die 633 nm-Linie des Helium-Neon-Lasers. Gleichzeitig weist Gold jedoch generell eine geringere Oberflächenverstärkung als Silber auf, weshalb im Rahmen dieser Arbeit keine SERS-spektroskopischen Experimente mit Goldkolloiden durchgeführt wurden.

3.4.5 Spektroskopische Experimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Experimente mit einzelnen Molekülen werden in einem separaten Kapitel (siehe Kapitel 5) ausführlich besprochen, ebenso die umfangreichen Messungen mit Rhodamin-Farbstoffen (siehe Kapitel 4). An dieser Stelle werden hauptsächlich Experimente beschrieben, die allgemeingültige Aussagen zulassen und die die einzelnen Kolloide im Hinblick auf ihre SERS-Empfindlichkeit charakterisieren. Die explizite Beschreibung der Probenpräparation erfolgt im Experimentalteil (Anhang I)

Generell muss man bei der Auswertung von spektroskopischen Experimenten unterscheiden, ob die Messungen in Lösung (in Küvetten oder Kapillaren) oder an Oberflächen durchgeführt werden, die in Kontakt mit der Laborluft oder einem speziellen Gas stehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich orts aufgelöste Messungen an Oberflächen durchgeführt, die der Laborluft ausgesetzt waren, auf Einsatz eines Schutzgases wurde verzichtet. Diese Technik wird erst seit einigen Jahren für SERS-Messungen eingesetzt. Viele Aussagen über die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie und zahlreiche Spektren diverser Substanzen wurden jedoch anhand von Messungen an Lösungen erhalten, da diese Technik schon deutlich länger etabliert ist. Man muss deshalb genau abwägen, inwieweit man bestimmte Ergebnisse übertragen oder die mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Spektren miteinander vergleichen kann.

Ein spezielles Beispiel ist die Aktivierung des Lee/Meisel-Silberkolloids durch Halogenide und diverse andere Anionen. P. Hildebrandt zeigte in seiner Dissertation [10] sowie in weiteren Publikationen [48,113], dass der Zusatz von Chlorid oder anderen Halogeniden zu einer Kolloidlösung eine zusätzliche Verstärkung des gemessenen Ramansignals bewirkt. Der Zusatz von Halogeniden führt in erster Hinsicht zur Destabilisierung des Silbersols und somit zur Bildung von Aggregaten. Die Lokalisierung eines oder mehrerer Moleküle innerhalb des Bereichs zwischen den einzelnen Partikeln (in den sog. "junction sites") eines Aggregats würde dazu führen, dass die Moleküle einem entsprechend höheren elektromagnetischen Feld

ausgesetzt wären (vg. Kap. 2.4.1.1), was eine zusätzliche Verstärkung erklären würde. Führt man die Messungen jedoch nicht in Lösung durch, kommt es während des Eintrocknens automatisch zur Bildung von Aggregaten, weshalb man auf den Zusatz einer Aktivierungskemikale verzichten kann. Bis heute wird jedoch ein zusätzlicher Verstärkungseffekt diskutiert, der aus dem Halogenidzusatz resultieren soll, und die Erklärungsansätze sind vielfältig. Ein sehr ausführlicher Übersichtsartikel, der sich ausschließlich mit der Aktivierung durch Chlorid auseinandersetzt, wurde erst kürzlich von Otto verfasst [93] (Innerhalb dieser Publikation wurde auch die Literatur [94] zitiert, die Ergebnisse dieser Arbeit enthält. Die Aussage, dass diese Ergebnisse unter Zusatz von Chlorid gewonnen wurden, ist jedoch nicht richtig).

Hildebrandt et al. gaben einen ungefähren Verstärkungsfaktor des CT-Effekts für Rhodamin 6G bei Anregung im Sichtbaren von 70 an, während sie für Anregung im NIR einen Faktor von 3300 abschätzten, in beiden Fällen unter Zusatz von Chlorid [48]. Grochala et al [47] interpretierten ihre Ergebnisse, die sie anhand von SER- und SERR-Messungen von Rhodamin 6G in Kombination mit einer aufgerauten Silberelektrode erhielten, dahingehend, dass der Effekt des Halogenid-Zusatzes im Wesentlichen auf eine Umorientierung des Farbstoffmoleküls auf der Oberfläche zurückzuführen ist.

Eine sehr umfangreiche Arbeit wurde von Schneider et al. [95] erstellt, die den Einfluss von unterschiedlichen Anionen auf die Bandenlage und –intensität der SER-Spektren verschiedener Farbstoffe untersuchte. Auch hier zeigte sich als ein wesentliches Ergebnis, dass die Intensität einzelner Schwingungsbanden für verschiedene Anionen sehr stark differierten, was wiederum auf eine Veränderung der Adsorptionsgeometrie des Farbstoffs unter Einfluss des jeweiligen Anions zurückgeführt wurde. Weiterhin zeigte sich, dass bestimmte Gruppen von Anionen mit speziellen Farbstoffen eine erhöhte Intensität zeigten, d.h. es existieren im Hinblick auf die SERS-Aktivität sozusagen optimale Farbstoff/Anion-Systeme.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde, unabhängig von diesen Ergebnissen, nahezu völlig auf den Zusatz von Anionen verzichtet, nichtsdestotrotz wurden sehr hohe Empfindlichkeiten erreicht. Die mögliche Ursache hierfür wird in Kap. 5.1.3 diskutiert.

3.4.5.1 Experimente mit reinen Kolloiden (Blindproben)

Die Untersuchung von sog. Blindproben ist eine unverzichtbare Voruntersuchung innerhalb der Einzelmolekülspektroskopie. Die Überprüfung der eingesetzten Materialien und Chemikalien auf Sauberkeit bzw. Signalfreiheit ist notwendig, damit man sicher sein kann, dass ein gemessenes Signal tatsächlich vom Zielmolekül und nicht von irgendeiner Verunreinigung

stammt. Insbesondere im Bereich von sm-SERS-Messungen ist dies besonders wichtig, da eine Vielzahl von Molekülen, die sich in der Nähe der Oberfläche befinden, ein Signal liefern kann. Zwar ist es möglich, anhand einer spektroskopischen Charakterisierung eine Unterscheidung zwischen Ziel- und Fremdmolekülen zu treffen, allerdings ist dies sehr zeitaufwendig, da innerhalb einer Messung deutlich mehr Signale berücksichtigt und spektroskopisch untersucht werden müssten.

Eine Probe, die aus einer reinen Kolloidlösung dargestellt wurde, d.h. ohne Zusatz von Zielmolekülen, enthält nach Munro et al. [79] im Falle des Lee/Meisel-Kolloids nur überschüssiges Citrat sowie Natriumnitrat. Die Konzentrationen dieser beiden Komponenten betragen $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l (Citrat) bzw. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (Natriumnitrat). Beide Konzentrationswerte sind (für SERS) relativ hoch, weshalb es möglich sein sollte, diese beiden Komponenten anhand ihres Ramanspektrums detektieren zu können. Im Fall von Natriumnitrat gelang dies ohne Probleme, Abbildung 3.26 zeigt zwei entsprechende SER-Spektren. Das obere Spektrum zeigt eine sehr intensive Schwingungsbande bei 1050 cm^{-1} , hierbei handelt es sich um die symmetrische Valenzschwingung des Nitrat-Anions. Es lassen sich noch zwei weitere Banden beobachten, die durch die antisymmetrische Deformationsschwingung im Bereich von 690 cm^{-1} sowie durch die antisymmetrische Valenzschwingung im Bereich von 1355 cm^{-1} verursacht sind. Diese Banden sind jedoch nicht sehr intensiv und werden vom Hintergrundrauschen bzw. anderen Signalen verdeckt, die sich vermutlich auf Citratmoleküle zurückführen lassen, die in verschiedenen Konfigurationen an der Oberfläche adsorbiert sind. Der Großteil der Nitrat-Spektren zeigte nur diese eine, intensive Bande. Betrachtet man konventionelle Raman-Spektren von kristallinen oder gelösten Nitraten, sieht man ein ähnliches Bild [96]: Die symmetrische Valenzschwingung erzeugt die intensivste Bande, während die anderen zwei Banden nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. In den SERS-Spektren könnte eine spezielle Adsorption des Nitrat-Anions an die Silberoberfläche und entsprechend eine bestimmte Orientierung des Polarisierbarkeitstensors zur Oberfläche diesen Effekt noch verstärken.

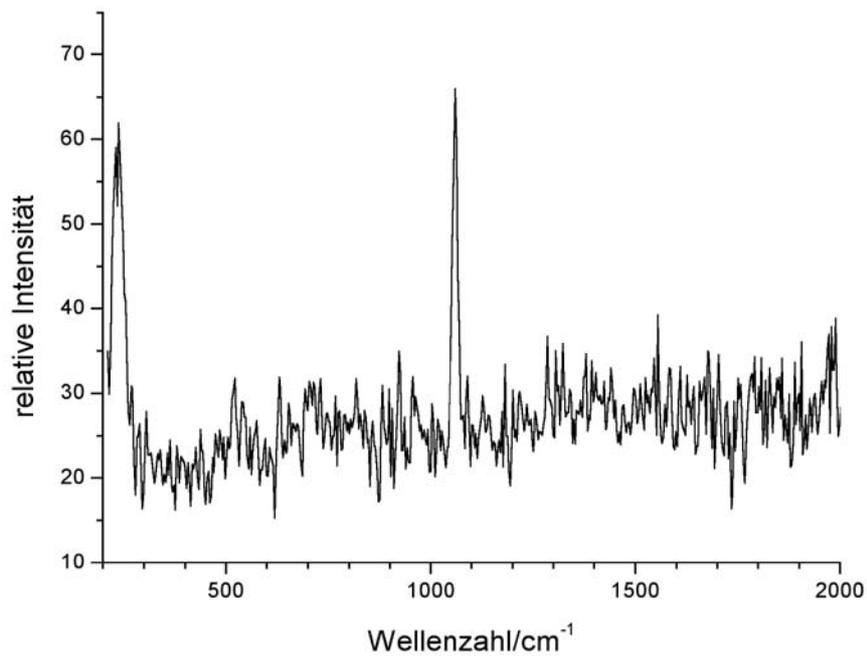
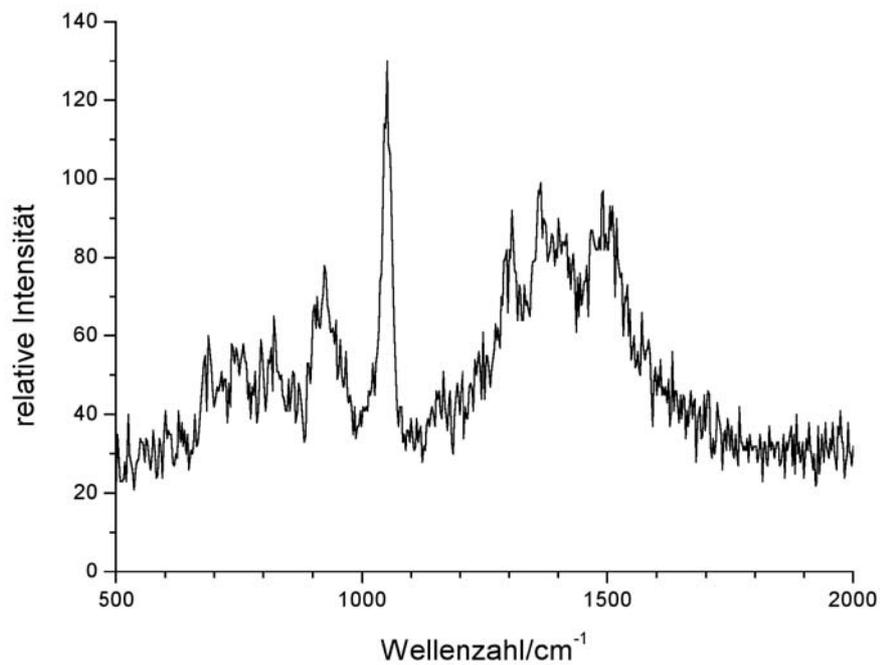


Abb. 3.26: SER-Spektren des Nitrat-Anions auf der Blindprobe

Das untere Spektrum in Abbildung 3.26 wurde mit einem Notch-Filter aufgenommen, der eine relativ geringe spektrale Breite aufwies, so dass Signale bis 220 cm^{-1} detektiert werden konnten. Man erkennt neben der Schwingungsbande der symmetrischen Valenzschwingung bei 1050 cm^{-1} eine weitere Bande im Bereich von 235 cm^{-1} . In der Literatur wird dieses Signal

allgemein auf eine Ag-N-Streckschwingung zurückgeführt, was wiederum auf eine Chemisorption des Nitrat-Anions an die Silberoberfläche hinweist.

Auffallend ist, dass die Banden des Nitrats bisher von keiner Arbeitsgruppe in irgendeiner Form erwähnt wurden; zumindest die Gruppen, die mit dem Lee/Meisel-Sol und nicht in Lösung arbeiten, hätten diese Signale aufgrund der hohen Konzentration sehen müssen. Höchstwahrscheinlich fielen diese Spektren als unerwünschte Ergebnisse unter den Tisch. Bei Messungen in Lösungen ist es indes möglich, dass die Nitrat-Ionen gelöst bleiben und sich nicht an die Silberpartikel adsorbieren, entsprechend erfahren sie dann auch keine Verstärkung. Hildebrandt und Stockburger [9] konnten die 1050 cm^{-1} -Bande allerdings beobachten, jedoch erst nach Erhöhung der Konzentration auf $3 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$.

Um wirklich sicherzugehen, dass es sich bei den beobachteten Signalen tatsächlich um Nitrat handelt, wurde die Lee/Meisel-Methode variiert und Silberacetat statt Silbernitrat eingesetzt. Bei den aus dieser Kolloidlösung dargestellten Proben konnten Spektren gemessen werden (vgl. Abbildung 3.27), die in keiner Form den zuvor beschriebenen entsprachen, sie ließen sich jedoch mit guter Übereinstimmung den Raman-Spektren des Acetats zuordnen, wobei allerdings auch hier zusätzliche Banden beobachtet wurden, die vermutlich durch Citrat- bzw. durch an die Oberfläche adsorbierte Acetat-Anionen verursacht wurden.

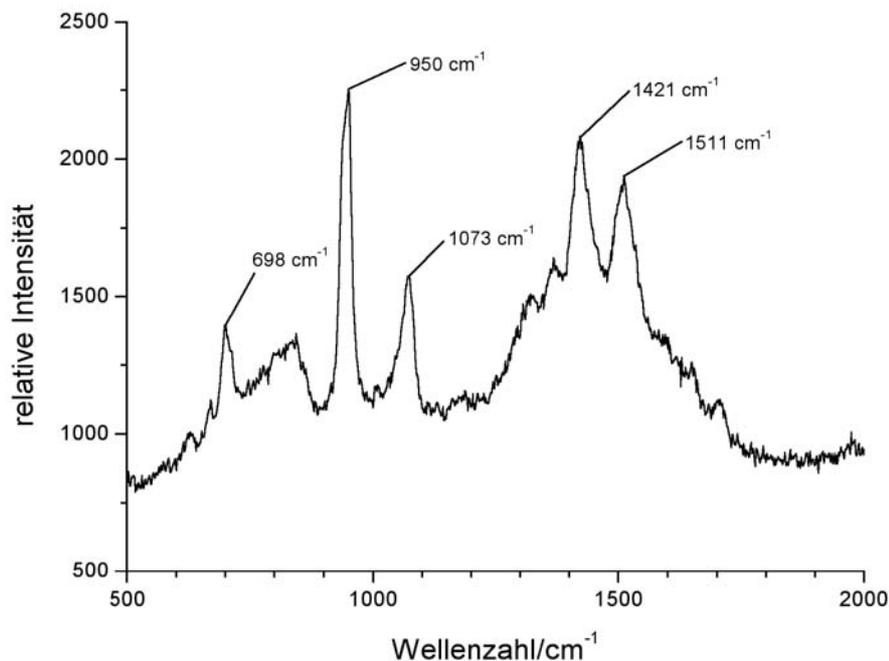


Abb. 3.27: SER-Spektrum des Acetat-Anions auf der Blindprobe

Eine etwas andere Situation liegt bei der zweiten adsorbierten Substanz auf der Oberfläche, dem Citrat vor. Während Munro et al. relativ gut aufgelöste SER-Spektren des Citrats messen konnten, gelang dies im Rahmen dieser Arbeit nur selten und immer nur mit Einschränkungen, in den meisten Fällen wurden relativ unspezifische Spektren gemessen.

Die Abbildungen 3.28a+b zeigen zwei Beispiele. Im ersten Spektrum lässt sich die sehr intensive Bande im Bereich von 1400 cm^{-1} beobachten, die nach Munro die intensivste Bande im SER-Spektrum des Citrats darstellt und einer Streckschwingung der Carboxylgruppe zugeordnet wurde. Für gewöhnlich war diese Bande jedoch sehr stark inhomogen verbreitert, weshalb eine eindeutige Zuordnung nur sehr selten möglich war. Das zweite Beispiel zeigt hingegen ein Spektrum, das deutlich häufiger beobachtet wurde. Neben der bereits erwähnten Streckschwingung des Nitrat-Anions konnte insbesondere die Bande bei 930 cm^{-1} , die der Streckschwingung der C-COO-Bindung zugeordnet wird, immer detektiert werden.

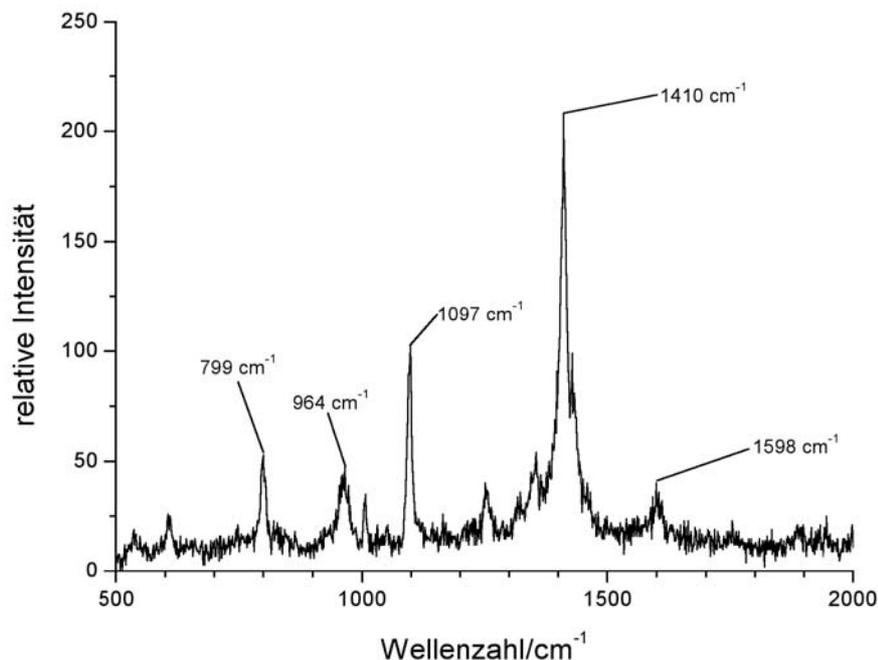


Abb. 3.28a: SER-Spektrum von organischen Säureresten auf der Blindprobe

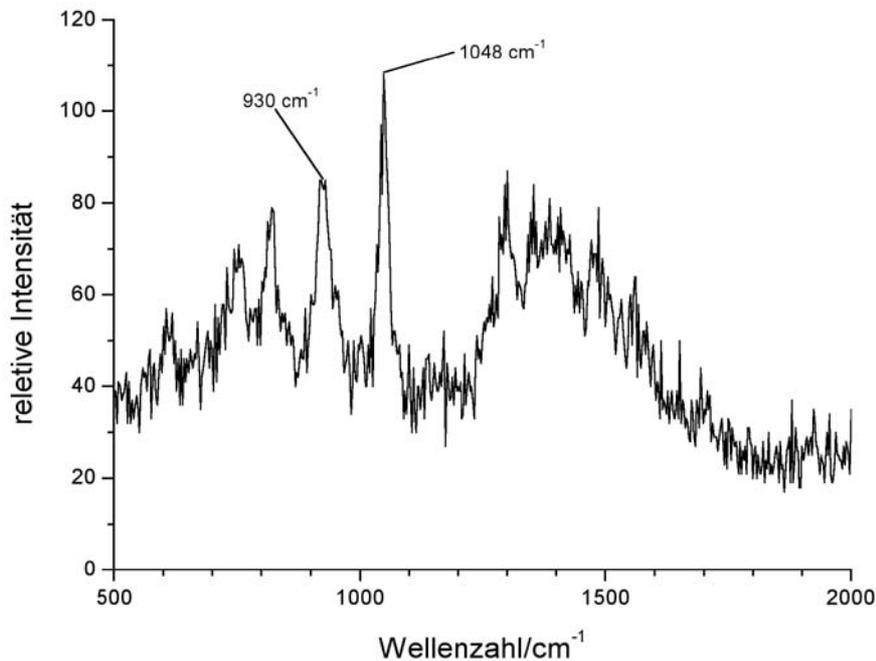


Abb. 3.28b: SER-Spektrum von organischen Säurereste auf der Blindprobe

Eine Erklärung dafür könnten erneut die unterschiedlichen Messverfahren sein. Bei Messungen mit isolierten Partikeln wäre es vorstellbar, dass eine abweichende Adsorption des Citrats an der Oberfläche oder eine zusätzliche Adsorption des Reaktionsnebenprodukts, der β -Ketoglutarsäure, zu den veränderten bzw. zusätzlichen Signalen führt. Die β -Ketoglutarsäure wurde von Munro et al. in der Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen, weiterhin konnte in Zusatzexperimenten das SER-Spektrum dieser Verbindung gemessen werden. β -Ketoglutarsäure zeigt etwa doppelt so viele SER-Signale wie Citrat. Eine Kombination der beiden Spektren führt zu einem einzigen, breiten Signal im Bereich von 1200 bis 1650 cm^{-1} , wie man es in Abbildung 3.28b auch erkennen kann.

Einer etwas früher publizierten Arbeit von Kerker et al. [97] zufolge können diese Abweichungen auch durch andere Effekte verursacht sein. Die Autoren fanden bei ihren Arbeiten zwar auch die von Munro gezeigten SER-Spektren des Citrats, jedoch auch deutliche Abweichungen von diesen. Insbesondere ältere Kolloidlösungen (1-2 Wochen nach der Präparation) zeigten Spektren, die keinerlei Ähnlichkeiten mit denen von frisch präparierten Lösungen hatten. Eventuell bewirkt das Eintrocknen der Kolloide auf der Glasoberfläche genau diesen Alterungseffekt, nur deutlich schneller.

Vergleicht man weiterhin SER-Spektren von Citrat, die in den Publikationen [98] und [99] abgebildet sind und ebenfalls nicht in Lösung, sondern an isolierten Partikeln aufgenommen

wurden, kann man erkennen, dass auch hier deutliche Abweichungen gefunden wurden. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen wird in Kapitel 5.2 besprochen.

Die Citrat-Anionen auf der Oberfläche können durch den Zusatz von Chlorid vollständig substituiert werden. Chlorid bindet sich im Gegensatz zu Nitrat oder Citrat spezifisch an Silber. Eine Probe, die aus einer Kolloidlösung dargestellt wurde, der man zuvor Chlorid zugesetzt hat, zeigt den typischen Untergrund nicht mehr, lediglich die 1050 cm^{-1} -Bande des Nitrats ist noch vorhanden, allerdings deutlich abgeschwächt, siehe Abb. 3.29:

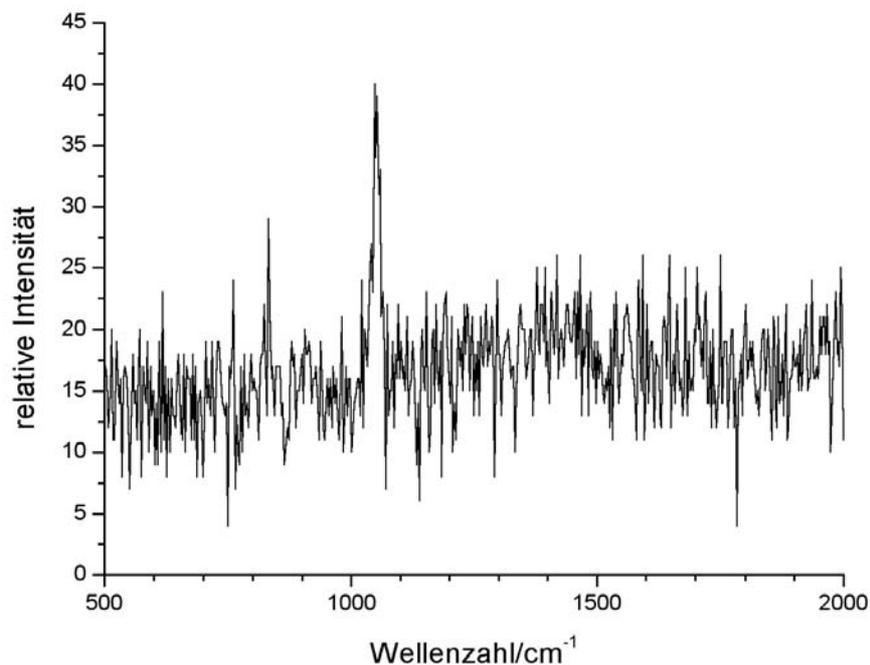


Abb. 3.29: SER-Spektrum des Lee/Meisel-Kolloids nach Chlorid-Zusatz

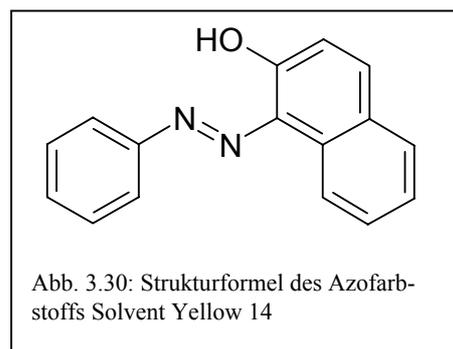
Chlorid wurde hier in Form von Natriumchlorid zugesetzt, die Konzentration in der Kolloidlösung betrug etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Man würde eigentlich die Entwicklung einer neuen Schwingungsbande erwarten, nämlich die der Ag-Cl-Streckschwingung, die für gewöhnlich im Bereich von 220 cm^{-1} zu beobachten ist. Alle verwendeten Notch-Filter hatten jedoch eine zu hohe spektrale Breite und ermöglichten nur die Beobachtung von Signalen oberhalb von 400 cm^{-1} bzw. oberhalb von 230 cm^{-1} für $\lambda_{\text{ex}}=488\text{ nm}$.

Ein zu Abbildung 3.29 analoges Spektrum zeigte im Übrigen auch eine Blindprobe, die mit einem Leopold/Lendl-Sol dargestellt wurde.

Munro et al. führten noch ein weiteres Experiment durch, bei dem die Intensität einer oberflächenverstärkten Raman-Bande des Azofarbstoffs Solvent Yellow 14 in Abhängigkeit vom Maximum und der Halbwertsbreite der UV/VIS-Absorptionsbande des Silberkolloids gemes-

sen wurde. Diese zwei Parameter sind wiederum sehr stark mit einer Änderung der Reaktionsbedingungen verknüpft.

Es zeigte sich, dass die SERS-Intensität der 1235 cm^{-1} -Schwingungsbande des Solvent Yellow 14 für ein gegebenes Wertepaar maximal wurde und bereits geringste Abweichungen von einem dieser Werte zu einer deutlichen Abnahme der Intensität führten. Aus diesem Grund gaben Munro et al. bei der Formulierung

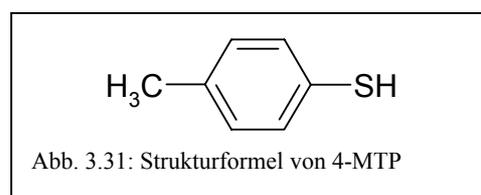


von Reaktionsparametern zur Darstellung eines optimalen Silbersols sogar die Rührgeschwindigkeit der Reaktionslösung an.

Die Abhängigkeit der SERS-Aktivität von der Struktur der Absorptionsbande deutet auf einen direkten Zusammenhang mit der geometrischen Form der Kolloidpartikel hin. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann ein sehr schnell durchführbares Absorptionsexperiment eine große Hilfe bei der Bestimmung von Aktivitätsparametern eines Silberkolloids sein. Allerdings führten Munro et al. ihre Experimente in Lösung durch, weshalb die Übertragbarkeit zu den im Rahmen dieser Arbeit benutzten Oberflächen nicht unbedingt gegeben ist. Allerdings zeigte sich auch bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kolloidlösungen eine sehr große Schwankung der entsprechenden Proben im Bezug auf ihre SERS-Aktivität, wobei jedoch festgestellt wurde, dass zusätzliche Faktoren ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Diese Faktoren werden im nächsten Kapitel bei den Experimenten mit Farbstoffen besprochen.

3.4.5.2 Erste Experimente mit beladenen Kolloiden

Das allgemeine Thema dieser Arbeit sollte Raman-Spektroskopie auf Einzelmolekülebene sein. Das zum Datum dieser Themenstellung am besten untersuchte System, das Einzelmolekülempfindlichkeit aufwies, war Rhodamin 6G in Kombination mit Lee/Meisel-Kolloiden. Es lag von daher nahe, zunächst einmal zu versuchen, Messungen mit diesem System durchzuführen und die Methode selbst mit den zur Verfügung stehenden Mitteln zu reproduzieren und zu etablieren. Aufgrund der Erfahrungen mit den aufgedampften Silberoberflächen und den bei diesen beobachteten Kontaminationen sollte jedoch zunächst versucht werden, eine Substanz zu untersuchen, dessen SER-Spektrum eindeutiger zu identifizieren ist. Hierfür wurde 4-Methylthiophenol (4-MTP, vgl. Abbildung



3.31) gewählt, dass im Bereich von $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ nur zwei intensive Signale bei 1081 und 1598 cm^{-1} zeigt. Die Messung wurde in Kombination mit dem Lee/Meisel-Sol durchgeführt, Abbildung 3.32 zeigt das entsprechende SER-Spektrum, die Konzentration des 4-MTPs betrug innerhalb der zur Probendarstellung verwendeten Kolloidlösung $1 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$.

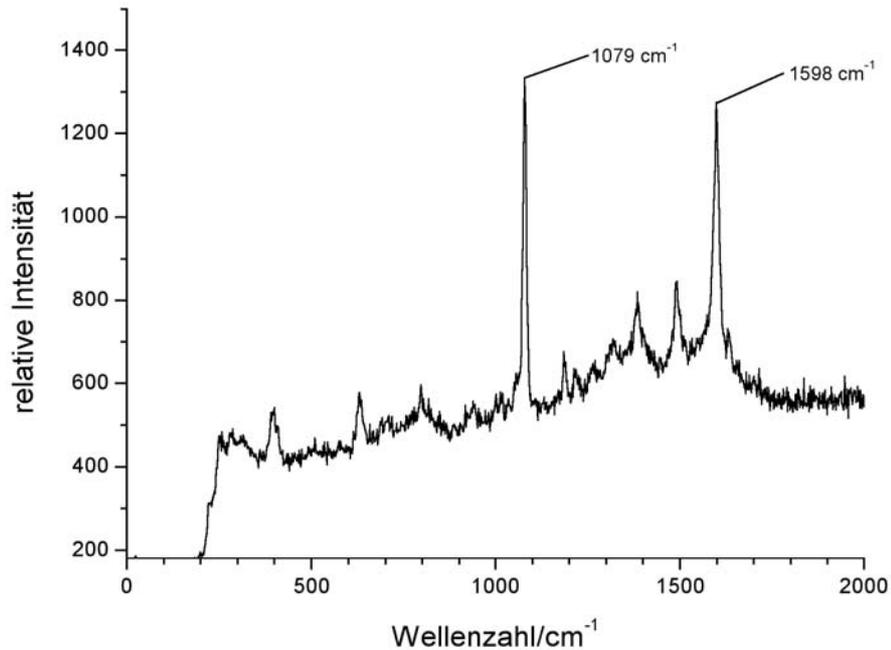


Abb. 3.32: SER-Spektrum von 4-Methylthiophenol ($\lambda_{\text{ex}}=488\text{ nm}$)

Innerhalb dieser Messreihe wurden noch weitere Spektren detektiert, die zwar die Banden des 4-MTPs enthielten, allerdings auch zusätzliche Signale. Diese konnten nach einem Vergleich mit der Literatur als das SERR-Spektrum des Rhodamin 6G identifiziert werden.

Abbildung 3.33 zeigt ein solches Spektrum, zusammen mit einer Abbildung aus der Literatur [13], das gemessene Spektrum wurde entsprechend angepasst:

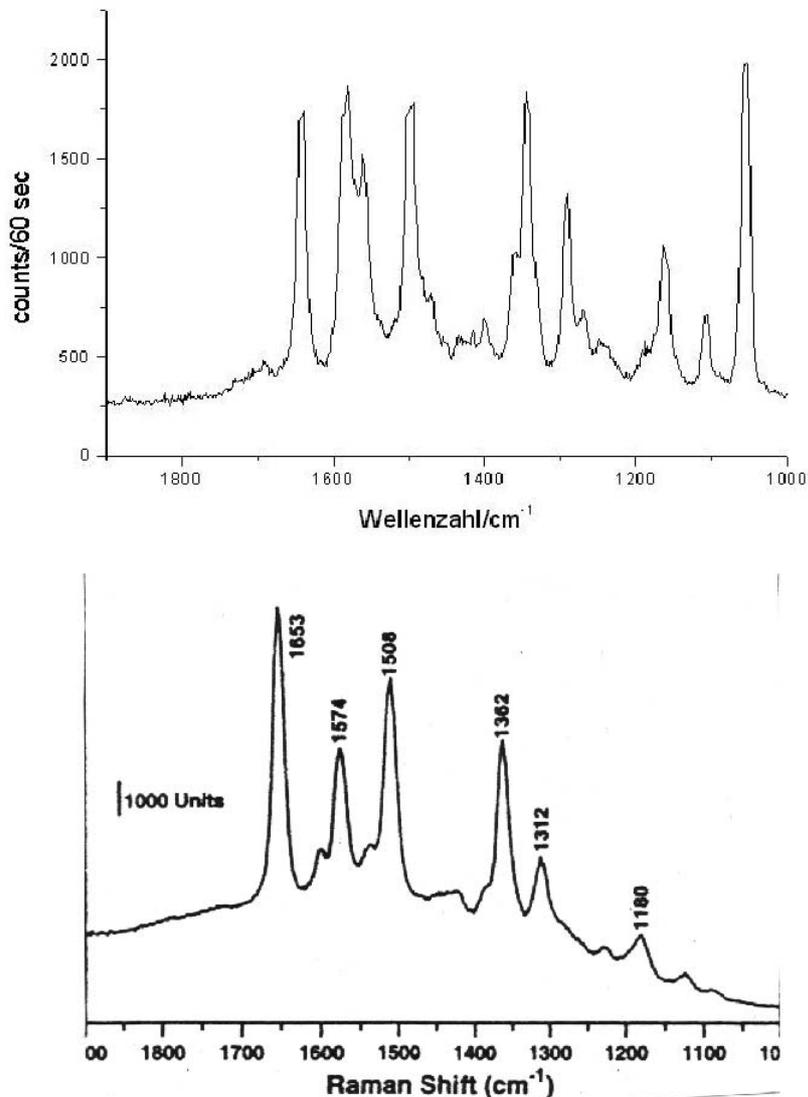


Abb. 3.33: Kontaminiertes 4-MTP-Spektrum (oben) + Rhodamin 6G-Spektrum aus der Literatur [13] (unten)

Dieses Ergebnis überraschte umso mehr, als dass Thiophenole für gewöhnlich sämtliche an die Silberoberfläche adsorbierten Moleküle vollständig substituieren.

Die Quelle dieser Rhodamin-Kontamination konnte nicht aufgeklärt werden, da zu viele Quellen in Betracht kamen. Bei allen nachfolgenden Messungen zeigte sich zudem, dass sehr häufig Verunreinigungen mit einem Rhodamin-Farbstoff auftraten, so dass die bereits erwähnte Überprüfung von Blindproben eine unerlässliche Voruntersuchung wurde.

Nichtsdestotrotz zeigte dieses Experiment, dass es möglich war, Rhodamin 6G in sehr geringer Konzentration SERR-spektroskopisch zu untersuchen. Kurze Zeit später durchgeführte Experimente bestätigten dies; es wurden mehrere Messungen innerhalb einer Verdünnungs-

reihe durchgeführt, der Farbstoff konnte bis zu einer Konzentration von 10^{-13} mol/l einwandfrei detektiert werden. Abbildung 3.34 zeigt ein Spektrum aus dieser Messreihe:

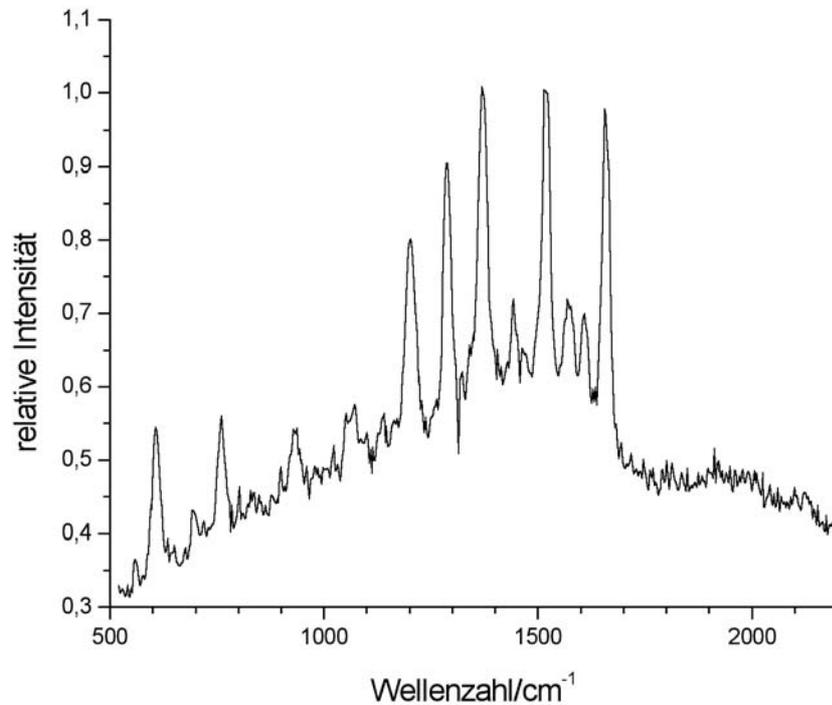


Abb. 3.34: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G ($c = 10^{-13}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm)

Innerhalb dieser Messreihe wurde in Einzelfällen auch reversibles Ausbleichen des SERR-Spektrums beobachtet (siehe Abbildung 3.35), was innerhalb der Fluoreszenzspektroskopie als Beweis für das Vorliegen eines einzelnen Moleküls bewertet wird (vgl. Kap. 2.5.3). Diese Messungen erwiesen sich als vollständig reproduzierbar, so dass sie bereits als Versuch im Physikalisch-Chemischen Praktikum von Studenten durchgeführt wurden. Die einzigen Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, sind ein optimal justiertes konfokales Mikroskop sowie eine "aktive" Kolloidlösung. Jedoch, während die Jus-

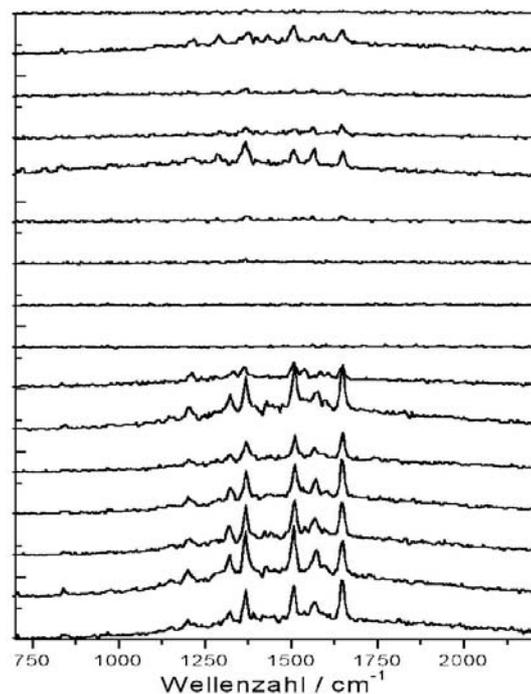


Abb. 3.35: Reversibles Ausbleichen eines Rhodamin 6G-SERR-Spektrums

tage des Mikroskops im Prinzip nur eine Frage der Erfahrung und der investierten Zeit ist, erwies sich die Präparation eines aktiven Kolloids als deutlich schwieriger. Obwohl die Darstellungsmethode nicht verändert wurde, zeigten Proben, die aus einigen Kolloidlösungen dargestellt wurden, keine SERR-Spektren des Rhodamin 6G, sondern lediglich solche, wie eines in Abbildung 3.36 dargestellt ist:

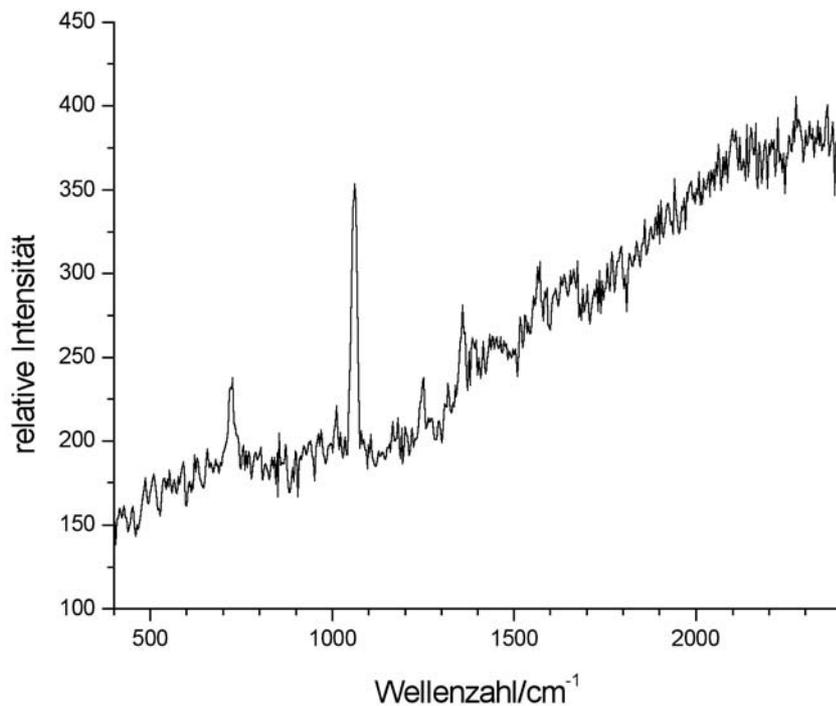


Abb. 3.36: Darstellung eines Spektroms, das mit inaktiven Kolloiden gemessen wurde

Das Spektrum zeigt nur die bereits beschriebenen Banden des Nitrats sowie einen Fluoreszenzuntergrund, der durch das zuvor zugesetzte Rhodamin 6G verursacht wurde. Man kann daraus mit hoher Sicherheit schließen, dass die Farbstoffmoleküle nicht an die Oberfläche adsorbiert worden sind, da in diesem Fall, wie bereits erwähnt die Fluoreszenz sehr effektiv gelöscht wird.

Solche Fälle traten relativ häufig auf und waren ein konkreter Hinweis darauf, dass die verwendete Kolloidlösung für SERS-Experimente mit Rhodaminen unbrauchbar war. Sobald das gezeigte Nitrat-Spektrum gemessen wurde, war die Präparation einer neuen Kolloidlösung notwendig, da ansonsten nur noch sehr wenige SERR-Spektren von Rhodaminen mit geringer Qualität gemessen werden konnten. Als Ursache hierfür wird angenommen, dass sich in dem beschriebenen Fall die innere Helmholtz-Ebene nicht aus Citrat-, sondern hauptsächlich aus Nitrat-Anionen zusammensetzt. Die Adsorption eines Rhodamin-Moleküls wird hierdurch zwar nicht unterbunden, jedoch wäre in diesem Fall eine bevorzugte Adsorption von anorga-

nischen Kationen (Natrium- und Silber-Kationen aus der Kolloiddarstellung) wahrscheinlich, so dass es nicht zur Bildung der relevanten Oberflächenkomplexe kommt. Vorstellbar wäre es im Übrigen auch, dass Nitrat-Anionen die Oberflächenkomplexe nicht ausreichend stabilisieren, was dazu führt, dass sie nur in einer sehr geringen Anzahl gebildet werden.

Beide Vermutungen werden dadurch bestätigt, dass diese, für Messungen mit Rhodaminen ungeeigneten Kolloide, sich sehr wohl für Messungen mit Substanzen eignen, von denen man weiß, dass sie sich sehr stark an die Oberfläche adsorbieren, wie z.B. das bereits erwähnte 4-Methylthiophenol. Von dieser Substanz weiß man, dass sie sich unter Substitution von vorhandenen Molekülen und entsprechend unter Auflösung der elektrochemischen Doppelschicht an Silber- und Goldoberflächen adsorbiert. Die Messungen von SER-Spektren dieser Substanz mit den "Nitrat-Kolloiden" verliefen bis zu einer gewissen Konzentrationsgrenze immer erfolgreich.

Dies ist ein Beweis dafür, dass die Ursache für die in einigen Fällen gefundene Inaktivität des Kolloids in Bezug auf Rhodamin-Farbstoffe nicht in einer generellen Inaktivität begründet ist, sondern dass die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht den entscheidenden Faktor darstellt.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass Silberkolloide, die unter Einsatz von Silberacetat dargestellt wurden, in Kombination mit Rhodamin-Farbstoffen nie inaktive Proben ergaben. Die SERR-Spektren, die mit diesen Oberflächen gemessen werden konnten, zeigten im Gegenteil immer eine hervorragende Qualität. Dies ist ein erneuter Hinweis auf den Einfluss des Nitrats und die Bedeutung der elektrochemischen Doppelschicht für die SERS-Aktivität. Weiterhin legen diese Ergebnisse nahe, Silberkolloide generell nur noch mit Silberacetat darzustellen oder zumindest die Präparation an das jeweilige Zielmolekül anzupassen. In naher Zukunft sollen deshalb Serienexperimente durchgeführt werden, die diesen Sachverhalt näher untersuchen. Weiterhin soll versucht werden, Silberkolloide für ein spezifisches Zielmolekül zu optimieren, insbesondere im Hinblick auf die Anionen, die innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht enthalten sind.

Abschließend kann man sagen, dass die vorliegenden Ergebnisse einen deutlichen Hinweis darauf geben, dass die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht des Kolloids einen entscheidenden Einfluss auf seine SERS-Aktivität in Kombination mit bestimmten Substanzen hat. Die von Munro et al. beschriebene Abhängigkeit der Aktivität von der Struktur der Absorptionsbande und entsprechend von den Reaktionsparametern ist sicherlich gegeben, scheint aber eher für Experimente in Lösung zuzutreffen, da sie hier nicht beobachtet wurde. Stattdes-

sen zeigen die hier dargestellten Ergebnisse, dass die SERS-Aktivität eines Systems sehr stark von den Ionen abhängt, die die elektrochemische Doppelschicht aufbauen.

Diese Diskussion wird im nächsten Kapitel fortgesetzt, da sich bei den Experimenten mit den Rhodaminfarbstoffen einige weitere, interessante Gesichtspunkte ergeben.

4. SERS-Experimente mit Rhodamin-Farbstoffen

Von den vielen bekannten Rhodamin-Farbstoffen sind bisher nur wenige SER(R)-spektroskopisch untersucht. Eine Aussage über eventuelle Einflüsse von bestimmten Strukturparametern ist aufgrund der relativ geringen Datenmenge, die die Literatur bereitstellt, nur in Ansätzen möglich.

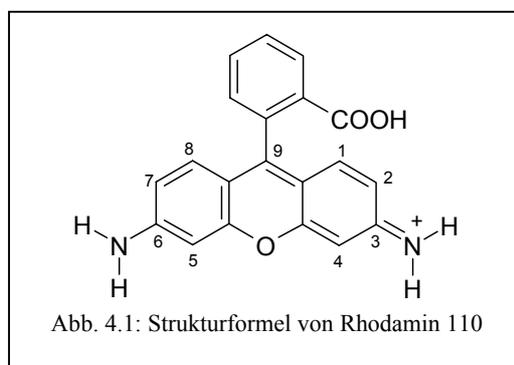
Bevor die Einzelmolekülexperimente besprochen werden, sollen in diesem Kapitel zunächst die für die Rhodamin-Farbstoffe relevanten schwingungsspektroskopischen Grundlagen dargestellt werden. Weiterhin soll in diesem Kapitel versucht werden, anhand von Strukturvariationen Aussagen über den Einfluss von bestimmten Molekülgruppen auf die SERS-Aktivität zu treffen. Hierzu wurde eine Vielzahl von Farbstoffen SERR-spektroskopisch untersucht, von denen ein Teil kommerziell erhältlich war, der Großteil wurde jedoch von Prof. Dr. Drexhage und seinen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt.

Innerhalb dieses und des nächsten Kapitels finden sich sehr viele Konzentrationsangaben, hauptsächlich im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-12} mol/l. Diese Werte beschreiben nur die durchgeführten Verdünnungsreihen und weichen in einigen Fällen vermutlich sehr stark von den tatsächlich vorliegenden Konzentrationswerten ab. Insbesondere beim Rhodamin 6G, aber auch bei den anderen verwendeten Farbstoffen, konnte bereits mit bloßem Auge eine starke Adsorption des Farbstoffs an den Wänden der Reaktionsgefäße beobachtet werden. Eine Überprüfung der tatsächlich vorliegenden Konzentrationen mit den zur Verfügung stehenden, klassischen optischen Methoden bzw. Geräten war nur bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-7} mol/l möglich (anhand des Absorptions- bzw. Emissionsspektrums). Die Konzentrationsangaben sind von daher immer mit einem Fehler behaftet, der aufgrund der vielen zu berücksichtigenden Faktoren nur schwer oder überhaupt nicht abzuschätzen ist. Man kann jedoch mit einiger Sicherheit davon ausgehen, dass die tatsächlichen Konzentrationswerte immer nur unterhalb und nicht oberhalb von den angegebenen Werten liegen, die vorliegenden Konzentrationen sind also immer niedriger oder entsprechen den angegebenen Werten.

4.1 Zur Schwingungsspektroskopie der Rhodamin-Farbstoffe

Der Grundkörper der Rhodamin-Farbstoffe ist das Rhodamin 110, dessen chemische Struktur in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die korrekte chemische Bezeichnung lautet 3,6-Diamino-9-(2-carboxyphenyl)-dibenzopyran. Dibenzopyran wird auch als Xanthen bezeichnet, weshalb die Rhodamine eine Untergruppe der sog. Xanthen-Farbstoffe bilden. Die Rhodamine sind kationische Farbstoffe, das Gegenanion ist üblicherweise Chlorid, man findet jedoch auch Perchlorat oder andere konjugierte Basen starker Säuren. Die Anionen haben zwar keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, wohl aber auf die Löslichkeit der Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

Rhodamin 110 besteht aus 40 Atomen, daraus resultieren $3N - 6 = 114$ Normalschwingungen. Bedingt durch die relativ geringe Symmetrie des Moleküls (C_1 bzw. C_s bei orthogonaler Stellung des Carboxyphenylrings) kann man davon ausgehen, dass die meisten Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind.



Zum Rhodamin 110 existiert zur Zeit noch keine

Veröffentlichung, die eine Zuordnung der Schwingungsbanden beinhaltet, jedoch für den Methylester, das Rhodamin 123 [100]. Abbildung 4.2 zeigt ein im Rahmen dieser Arbeit gemessenes SERR-Spektrum des Rhodamin 123 in Kombination mit Silberkolloiden sowie ein SERR-Spektrum von Rhodamin 110, das in Kombination mit elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln aufgenommen wurde ($\lambda_{\text{ex}}=488$ nm).

Tabelle 4.1 zeigt die Zuordnung der Schwingungsbanden nach [100]:

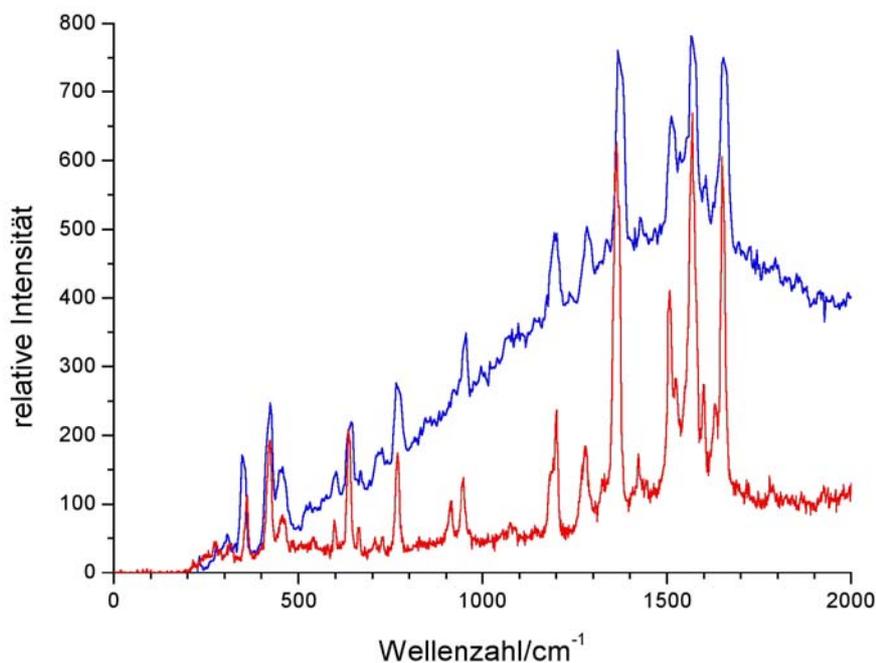


Abb. 4.2: Bulk-SERR-Spektrum von Rhodamin 110 (blau) und Einzelmolekül-SERR-Spektrum von Rhodamin 123 (rot), $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zuordnung
421	Deformationsschwingung des Xanthen-Gerüsts
634	C-C-C-Ringschwingung in der Ebene des Xanthen- Gerüsts (C-C-C-in-plane bend)
766	C-H-Biegeschwingung aus der Ebene des Xanthen- Gerüsts (C-H-out-of-plane bend)
1277	C-O-C-Streckschwingung (C-O-C-stretching)
1359	Streckschwingung des Xanthen- Gerüsts
1506	"
1563	"
1652	"

Tab. 4.1: Zuordnung der SERR-Banden des Rhodamin 123, nach [100]

Auffällig ist, dass man keine Bande beobachten kann, die durch die Carboxyphenylgruppe verursacht wird. Es ist bekannt, dass der Carboxyphenyl-Substituent senkrecht zur Ebene des Xanthen-Systems steht und den Chromophor nur aufgrund eines induktiven Effekts beeinflusst [101]. Analog würde man erwarten, dass der Substituent Resonanz-Raman-inaktiv ist und man im RR-Spektrum keine entsprechenden Banden beobachten kann, was auch von Hil-

debrandt anhand von Messungen mit Rhodamin 6G experimentell belegt wurde [9]. Aus diesem Grund findet man in den SERR-Spektren der Rhodamine keine Signale, die man einem Benzoessäurerest oder analogen Verbindungen zuordnen könnte. So wurden z.B. nie intensive Signale bei 840 und 1002 cm^{-1} beobachtet, die nach Kwon et al. [102] im SER-Spektrum der Benzoessäure charakteristisch sind. Wie sich noch zeigen wird, können einzelne Atome der Carboxyphenylgruppe fast beliebig substituiert oder verändert werden, ohne dass dies im SERR-Spektrum zu erkennen ist.

Generell gilt weiterhin, dass die Adsorption an die Oberfläche den Raman-Streuquerschnitt erhöht, ohne die relativen Intensitäten der einzelnen Raman-Banden zu verändern, d.h. ohne Störung der RR-Auswahlregeln.

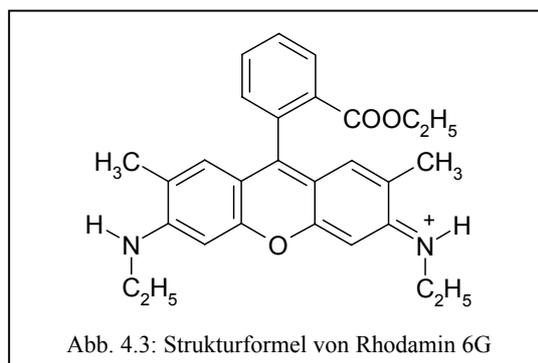
Ein weiterer Effekt der selektiven Anregung des Chromophors ist der, dass das SERR-Spektrum des Rhodamin 110 bzw. 123 immer noch relativ übersichtlich erscheint, was man bei 114 bzw. 123 möglichen Normalschwingungen nicht unbedingt erwarten würde. Allerdings ist die Zuordnung der einzelnen Banden relativ unsicher, da der Chromophor kaum funktionelle Gruppen mit charakteristischen Frequenzen aufweist. Viele der intensiven Banden liegen im Bereich unterhalb von 1600 cm^{-1} , diese Schwingungen resultieren zumeist aus der gekoppelten Bewegung mehrerer Atome und lassen sich nur bedingt einzelnen Bindungen zuordnen.

4.2 Die SERR-Spektren des Rhodamin 6G

Der Rhodamin-Farbstoff, der innerhalb der SERS-Literatur am umfangreichsten charakterisiert ist, ist das Rhodamin 6G. Dieser über 100 Jahre alte Farbstoff, der heutzutage hauptsächlich in Farbstofffasern Verwendung findet, stellt gleichzeitig neben Pyridin das wohl am besten und intensivsten untersuchte Molekül innerhalb der SER-/SERR-Spektroskopie dar.

Bereits 1982 wurden von Baranov und Bobovich [103] erste Ergebnisse über SERR-Messungen von Rhodaminen an Silberkolloiden publiziert. 1984 folgte die bereits in der Einleitung erwähnte,

sehr umfangreiche Veröffentlichung von Hildebrandt und Stockburger [9], deren Schwerpunkt auf dem System Rhodamin 6G-Lee/Meisel-Kolloid lag. Majoube und Henry erweiteren und verglichen diese Datensätze schließlich mit Ergebnissen, die sie durch Anwendung



der Fourier-Transform-Infrarot- (FT-IR) und Raman-Spektroskopie (FT-Raman) erhalten hatten [104].

Alle weiteren Publikationen auf diesem Gebiet, auch diejenigen, die sich mit Einzelmolekül-SERR-Spektroskopie befassen, bezogen sich bei der Interpretation der Schwingungsbanden auf die oben genannten Arbeiten, weshalb sie an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang nur noch quantenmechanische Rechnungen, die von I. Gregor im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt wurden und eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zeigten [105]. Diese ermöglichten eine genauere Zuordnung einzelner Raman-Banden zu den jeweiligen Schwingungen.

Abbildung 4.4 zeigt ein SERR-Spektrum von Rhodamin 6G ($\lambda_{\text{ex}}=488 \text{ nm}$):

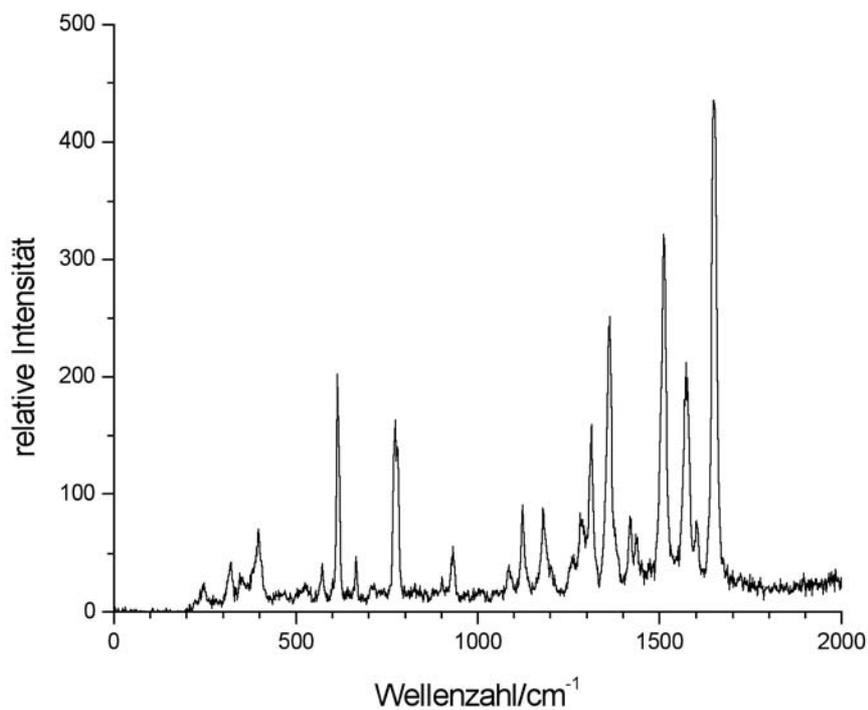


Abb. 4.4: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G ($c = 10^{-12} \text{ mol/l}$, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$)

Man erkennt deutlich die Ähnlichkeit mit dem SERR-Spektrum des Rhodamin 123, bei einer genaueren Betrachtung erkennt man jedoch einige Unterschiede, insbesondere im Bereich niedriger Wellenzahlen.

Tabelle 4.2 zeigt die Zuordnung der einzelnen Banden des Spektrums nach Lit. [9], wobei nur die intensivsten Banden betrachtet werden:

SERR-Bande/cm⁻¹	Zuordnung
397	Deformationsschwingung des Xanthen- Gerüsts
615	C-C-C-Ringschwingung in der Ebene des Xanthen- Gerüsts (C-C-C-in-plane bend)
774	C-H-Biegeschwingung aus der Ebene des Xanthen- Gerüsts (C-H-out-of-plane bend)
1129	C-H-Biegeschwingung in der Ebene des Xanthen- Gerüsts (C-H-out-of-plane bend)
1271 (Schulter)	C-O-C-Streckschwingung
1365	aromatische C-C-Streckschwingung
1511	"
1575	"
1652	"

Tab. 4.2: Zuordnung der Schwingungsbanden des Rhodamin 6G nach [9]

Majoube und Henry konnten diese Daten bei ihren SER- bzw. SERR-Messungen mit geringen Abweichungen im Bereich von ± 3 Wellenzahlen bestätigen, die FT-Spektren zeigten etwas größere Abweichungen. Das SER-Spektrum sowie die jeweiligen FT-Spektren zeigten jedoch deutlich veränderte Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden untereinander, zusätzlich konnte eine Bande im Bereich von 1720 cm^{-1} beobachtet werden, die Majoube und Henry der C=O-Streckschwingung der Carboxylgruppe zuordneten.

In Tabelle 4.3 sind einige der experimentell gefundenen Banden den berechneten Frequenzen nach [105] gegenübergestellt.

SERR-Bande/cm⁻¹	$\nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1129	1130	Asymmetrische Streckschwingung des Xanthen- Gerüsts
1271 (Schulter)	1256	Asymmetrische in-plane Biegeschwingung der Wasserstoffatome in 4- und 5-Position
1365	1406	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in- plane Biegeschwingungen fast aller Wasserstoffatome
1652	1653	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in- plane Biegeschwingungen fast aller Wasserstoffatome

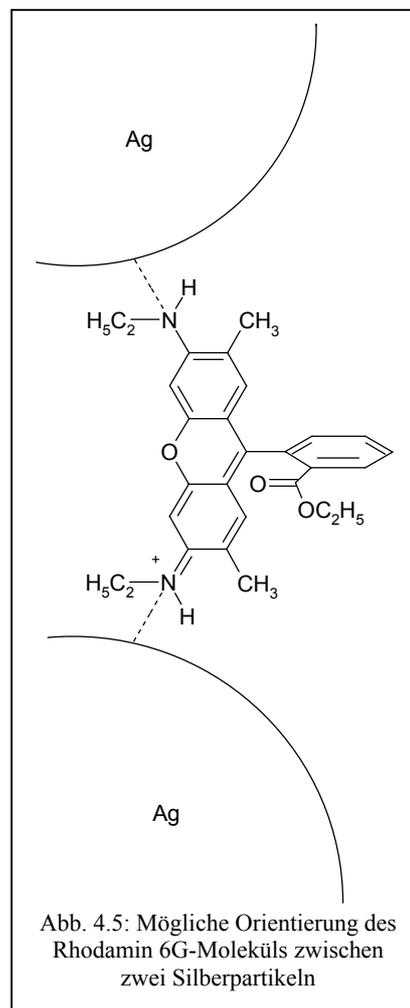
Tab. 4.3: Berechnete Schwingungsbanden des Rhodamin 6G und Zuordnung nach [105]

Interessant erscheint bei diesen Zuordnungen die Abweichung der Bande bei 1271 cm^{-1} , die ansonsten der C-O-C-Streckschwingung, in diesem Fall aber den in-plane-Biegeschwingungen zweier Wasserstoffatome zugeordnet wird. Allerdings ergibt sich hier auch eine deutliche Abweichung von 25 Wellenzahlen.

Abschließend bleibt zu sagen, dass, obwohl das Rhodamin 6G das neben Pyridin am häufigsten untersuchte System innerhalb der SER- bzw. SERR-Spektroskopie darstellt, immer noch sehr viele Sachverhalte ungeklärt sind, insbesondere die Wechselwirkung des Farbstoffs mit der Oberfläche, seine daraus resultierende Orientierung und ihr Einfluss auf den effektiven Verstärkungsfaktor. Aus diesem Grund sollte ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit die Untersuchung des Einflusses der chemischen Struktur der Rhodamine bzw. anderer Farbstoffmoleküle auf den SERR-Effekt bzw. auf die Verstärkungsfaktoren sein. Alle im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Farbstoffe sind im Spektrenanhang aufgeführt, zusammen mit einem oder mehreren Spektren des jeweiligen Farbstoffs.

Bevor die Ergebnisse der Strukturvariationen beschrieben werden, sollen hier kurz die charakteristischen Merkmale der SERR-Spektren der Rhodamine aufgelistet werden, um eine Diskussionsgrundlage zu schaffen:

- Bei Anregung eines elektronischen Übergangs der Rhodamin-Farbstoffe ist die Raman-Intensität durch die Frank-Condon-Faktoren einer Normal-schwingung bestimmt, das SERR-Spektrum wird entsprechend durch die Streckschwingungen in der Ebene des Xanthen-Gerüsts dominiert; diesen Schwingungen entsprechen die vier Banden bei 1367 , 1510 , 1575 und 1650 cm^{-1} , die man bei fast allen Rhodaminen findet und die in ihrer spektralen Position maximal um 10 Wellenzahlen differieren. Die Dominanz der RR-Verstärkung bewirkt auch, dass das SERR-Spektrum in diesem Wellenzahlenbereich nur schwach auf Veränderungen der lokalen Umgebung oder der chemischen Struktur reagiert.
- Aufgrund der Tatsache, dass die positive Ladung der Rhodamin-Moleküle größtenteils in den Ami-



nogruppen lokalisiert ist [106], ergibt sich eine mögliche Orientierung der Moleküle zur Oberfläche, bei der sie quasi auf der Oberfläche stehen (innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht). Bei dieser Konfiguration ist die Richtung des elektromagnetischen Feldes parallel zur langen Achse des Xanthen-Gerüsts orientiert; dies ist gleichzeitig die Richtung des Übergangsdipolmoments des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs. Durch diese Orientierung ergibt sich eine maximale elektromagnetische Verstärkung (vgl. auch Kapitel 2.4.1.1). Wenn sich einzelne Partikel zusammenlagern, ist dann eine Orientierung möglich, wie sie in Abbildung 4.5 idealisiert dargestellt ist. Bei dieser Konfiguration ist das Molekül in einem Bereich erhöhter Feldstärke lokalisiert und hat gleichzeitig eine SERS-optimale Orientierung. [107]

- Die Schwingungsbanden unterhalb von 1000 cm^{-1} resultieren nicht aus dem elektronischen Übergang, sondern gewinnen ihre Intensität aus der sog. "vibronischen Kopplung" (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Insbesondere die Schwingungsmoden, die besonders effektiv mit den elektronischen Zuständen koppeln, werden hierbei in ihrer Intensität verstärkt, hier seien insbesondere die Banden bei 615 und 774 cm^{-1} (für Rhodamin 6G) erwähnt, bei Veränderung der chemischen Struktur kommt es hier zu deutlich größeren Abweichungen von den Schwingungsfrequenzen, ebenso zeigen diese Banden stärkere Fluktuationen.
- Der Einfluss des Resonanz-Raman-Effektes auf die Struktur der SERR-Spektren zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Intensitäten einzelner Raman-Banden des Rhodamin 6G von der Anregungswellenlänge. Entsprechende Experimente wurden von Hildebrandt und Stockburger [9] durchgeführt. Die Auftragung der Intensitäten der Streckschwingungsbanden gegen die Wellenlänge ergab ein Anregungsprofil, das eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des freien Rhodamin 6G in Lösung zeigte. Lediglich die Biegeschwingungen im kurzwelligen Bereich zeigten unterschiedliche Intensitätsprofile.
- Die SERR-Spektren der Rhodamine (und anderer Substanzen) sind für gewöhnlich von einem breiten Untergrund begleitet, dessen Ursache fortwährend diskutiert wird. In vielen Fällen resultiert ein Teil dieses Untergrunds aus Fluoreszenz von nichtadsorbierten Farbstoffmolekülen, jedoch ist er auch bei nichtfluoreszierenden Verbindungen und bei extremen Verdünnungen präsent.

4.3 SERS-Experimente mit Rhodamin-Farbstoffen

Die hier beschriebenen Experimente wurden fast ausschließlich mit Farbstofflösungen bzw. daraus erstellten Proben durchgeführt, deren Konzentrationen so gering waren, dass in den meisten Fällen bereits das Einzelmolekülniveau erreicht war. Die Mehrzahl der hier gezeigten Spektren sind von daher höchstwahrscheinlich Einzelmolekülspektren. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt jedoch darauf, grundsätzliche Aussagen über die SERS-Aktivität der Rhodamine und über den Einfluss der chemischen Struktur auf diese zu machen. Insofern, als dass die gemessenen Spektren stabil und reproduzierbar waren, wurden sie in die Auswertung einbezogen, die Darstellung von Einzelmolekülexperimenten erfolgt jedoch erst im nächsten Kapitel.

4.3.1 Allgemeine Beobachtungen

Die meisten kommerziell erhältlichen Rhodamin-Farbstoffe weisen jedoch die Grundstruktur des Rhodamin 110 auf. Aus diesem Grund war das erste Derivat, das untersucht wurde, der in der Arbeitsgruppe von Prof. Drexhage dargestellte Farbstoff DR 11. Dieser unterscheidet sich vom Rhodamin 6G nur dadurch, dass die Methylgruppen am Xanthen-Chromophor durch Wasserstoffe ersetzt sind. Um jedoch Derivate zu untersuchen, deren Grundstruktur das Rhodamin 110 ist, war es zunächst notwendig, den Einfluss dieser Methylgruppen zu klären.

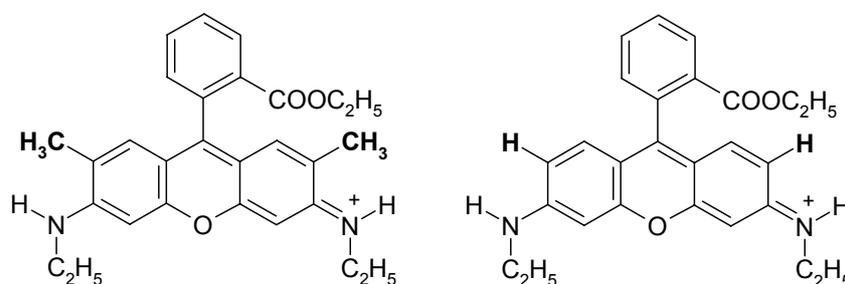


Abb. 4.6: Strukturformel von Rhodamin 6G (links) und DR 11 (rechts)

Das SERR-Spektrum des DR 11 zeigte nur äußerst geringe Unterschiede zu dem des Rhodamin 6G, lediglich die Intensitäten der Schwingungsbanden bei 614 und 774 cm⁻¹ wiesen eine leicht geringere Intensität auf und die in einigen Fällen zu beobachtende Aufspaltung der 774 cm⁻¹-Bande nahm etwas zu. Ebenso konnte der Farbstoff bei einer Konzentrationen von 10⁻¹¹ mol/l ohne Probleme detektiert werden. Damit konnte zunächst ein entscheidender Einfluss der terminalen Methylgruppen auf das Spektrum bzw. die SERRS-Aktivität ausgeschlossen werden. Allerdings werden diese Gruppen zu einem Teil für das Adsorptionsverhalten des Rhodamin 6G verantwortlich gemacht (vgl. die Besprechung der Adsorption in diesem Kapitel).

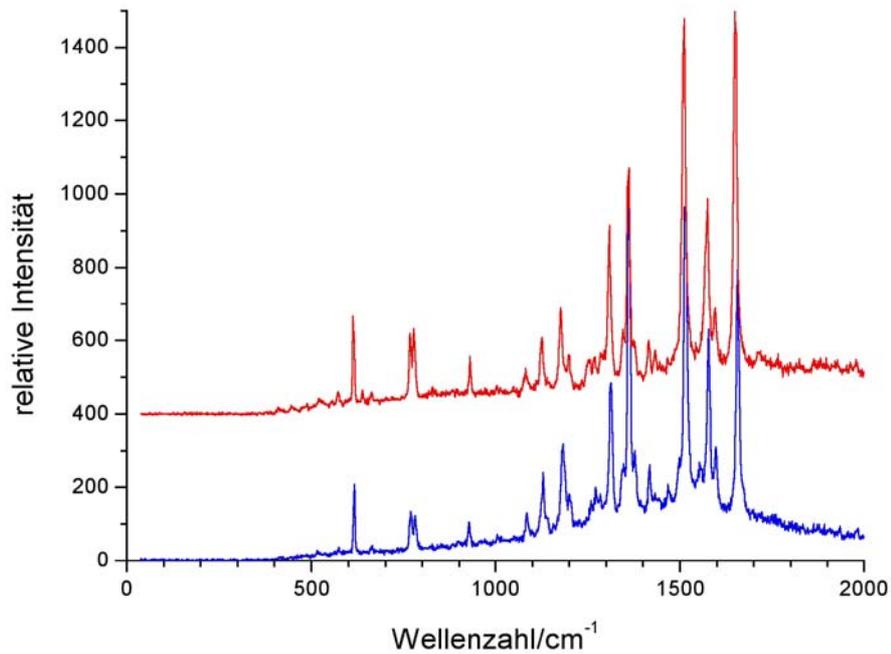
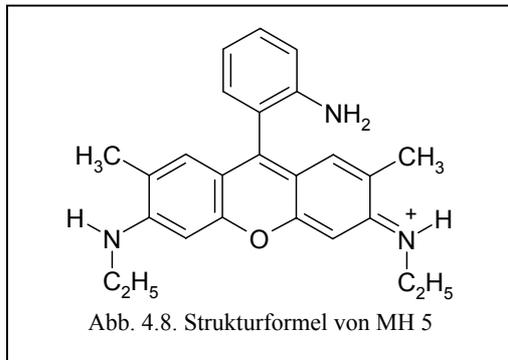


Abb. 4.7: SERR-Spektrum von DR 11 (blau) und Rhodamin 6G (rot), $c = 10^{-11}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5$ nm

Das nächste Rhodamin 6G-Derivat, das untersucht wurde, war der Farbstoff MH 5. Dieser wurde deshalb gewählt, weil die Carboxyphenylgruppe durch eine Aminophenylgruppe substituiert ist und somit überprüft werden konnte, in-



wieweit direkte Substituenten an der Phenylgruppe Veränderungen im Spektrum bewirken. Abbildung 4.9 zeigt das SERR-Spektrum dieses Farbstoffs. Es konnte keine wesentlichen Unterschiede zum SERR-Spektrum des Rhodamin 6G gefunden werden.

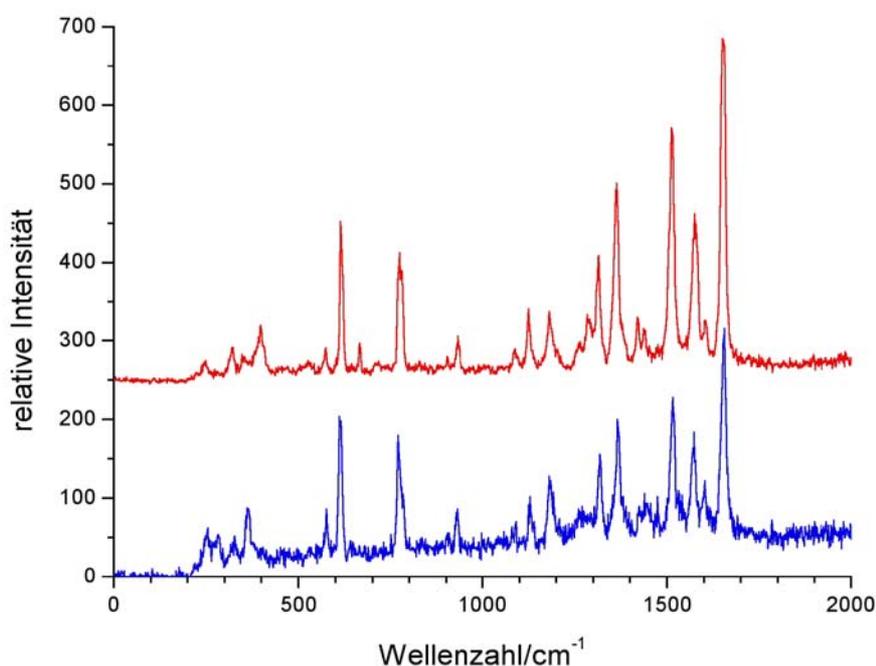


Abb. 4.9: SERR-Spektrum von MH 5 (blau) und Rhodamin 6G (rot), $c = 10^{-11}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm

4.3.2 Der Einfluss der Ladung des Moleküls

Weitere Messungen mit den Farbstoffen Rhodamin B, 110, und 123 erbrachten aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren zunächst keine neuen Ergebnisse, jedoch erwies es sich in einigen Fällen als schwierig, bei der üblicherweise gewählten Konzentration an Farbstoff ($\approx 10^{-11}$ mol/l) SERR-Spektren zu messen bzw. genügend viele Spektren mit guter Auflösung und hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Dies war insbesondere beim Rhodamin B und beim Rhodamin 110 der Fall, während Experimente mit Rhodamin 123 immer erfolgreich verliefen. Die beiden erstgenannten Farbstoffe haben gemeinsam, dass sie über eine freie Säurefunktion verfügen, die Carboxylgruppe der Carboxyphenylgruppe ist nicht verestert (vgl. Abbildung 4.10):

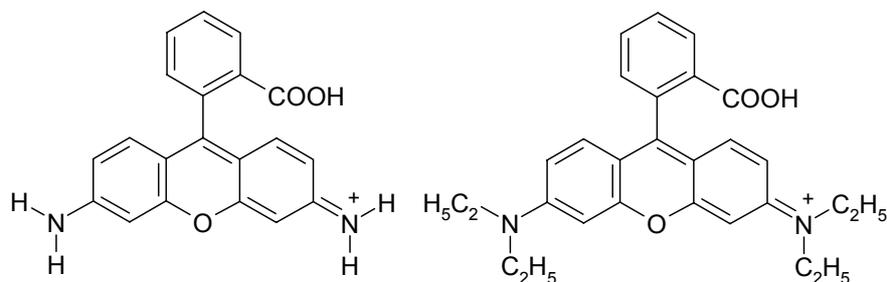


Abb. 4.10: Strukturformeln von Rhodamin 110 (links) und Rhodamin B (rechts)

Es schien von daher naheliegend, dass dieser strukturelle Unterschied die Ursache für die eingeschränkte SERRS-Aktivität dieser Farbstoffe war. Wird die Carboxylgruppe deprotoniert,

beispielsweise durch schwach basisch reagierende organische Säurereste auf der Oberfläche, können die Reaktionsprodukte die untenstehende Folgereaktion eingehen, die zur Bildung eines Lactons und zur Aufhebung der Resonanz führt:

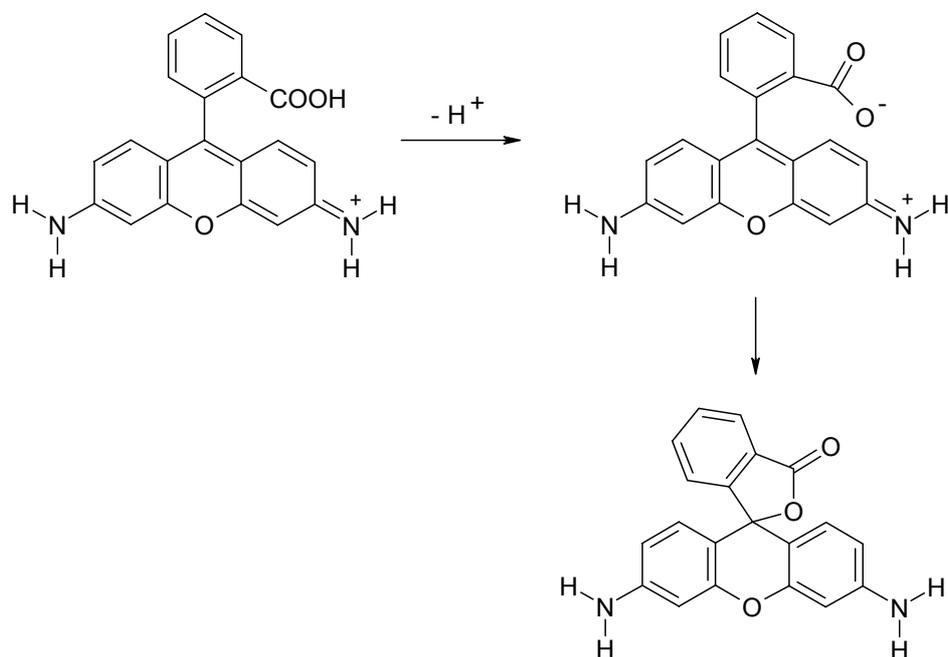


Abb. 4.11: Mögliche Reaktion eines deprotonierten Rhodamin 110 (Rhodamin B zeigt eine analoge Reaktion)

Die in Abbildung 4.11 dargestellte Reaktion tritt bevorzugt in unpolaren Lösungsmitteln auf, da diese das Reaktionsprodukt stabilisieren, in wässrigen Lösungen wurde sie jedoch auch beobachtet [108]. Es ist weiterhin nicht auszuschließen, dass diese Reaktion stattfindet, wenn das Molekül an die Oberfläche adsorbiert ist.

Etwas wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme, dass die Deprotonierung der Carboxylgruppe eine Veränderung des Adsorptionsverhaltens bewirkt. Bei der Adsorption von Molekülen mit starkem Dipolmoment oder starker Polarisierbarkeit kann man die Abhängigkeit der freien Adsorptionenthalpie ΔG_{ad} vom Elektrodenpotential bzw. Potential der Oberfläche nicht mehr vernachlässigen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Elektrosorption. Ein deprotoniertes Rhodamin ist ein inneres Salz, ein sogenanntes Zwitterion und reagiert nach außen neutral. Die attraktiven Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Oberfläche des Kolloids sind von daher im Vergleich zu protonierten oder veresterten Rhodaminen stark abgeschwächt, was eine entsprechende Auswirkung auf die Adsorption/Elektrosorption bzw. deren Geometrie hat.

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden SERRS-Messungen mit dem Ethylester des Rhodamin B durchgeführt. Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm ließ sich dieses Derivat im Gegensatz zum unveresterten Rhodamin B bis zu einer Konzentration von 10^{-11} mol/l

problemlos detektieren, was die Tendenz bestätigt, dass die Rhodamine, die als freie Säure vorliegen, in Kombination mit Silberkolloiden eine geringere SERRS-Aktivität aufweisen, die höchstwahrscheinlich auf das Adsorptionsverhalten zurückzuführen ist.

Um den Einfluss der Ladung eines Farbstoffmoleküls explizit zu bestimmen, wurden zusätzliche Experimente mit neutralen bzw. anionischen Farbstoffen durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die Strukturformeln von Methylorange und von Fluorescein. Beide Farbstoffe können in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert als Anionen bzw. als Dianion (nur Fluorescein) vorliegen. Als Anregungswellenlänge wurde 457,9 nm gewählt, beide Farbstoffe werden durch diese Wellenlänge resonant angeregt.

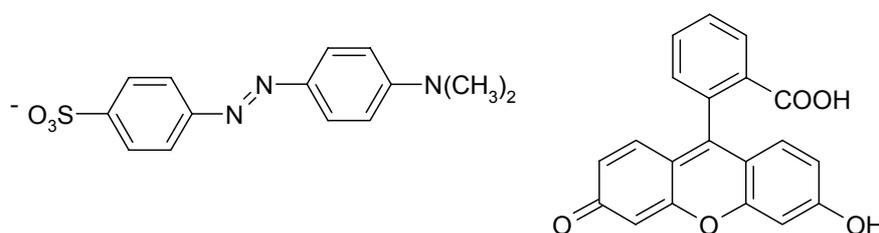
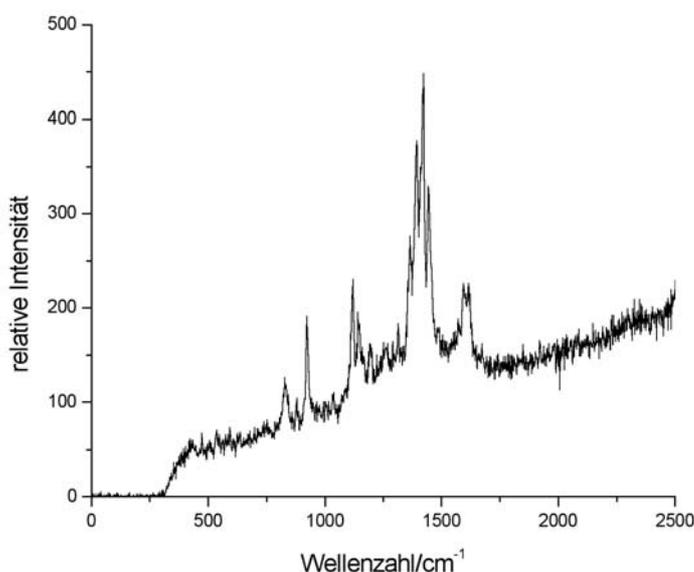


Abb. 4.12: Strukturformeln von Methylorange (links) und Fluorescein (rechts)

Methylorange liegt in neutraler, wässriger Lösung als Anion vor. Eine Protonierung dieses als Indikator bekannten Farbstoffs erfolgt in einem pH-Bereich von 3-4 an einem Stickstoffatom der Azogruppe. Die im Experiment verwendete Kolloidlösung (Lee/Meisel) reagiert praktisch neutral, weshalb davon auszugehen ist, dass der Farbstoff im Wesentlichen als Anion vorliegt und nur zu einem sehr geringen Teil als nach außen neutrales Molekül.

Abbildung 4.13 zeigt das SERR-Spektrum des Methylorange, dies entspricht exakt dem RR-Spektrum in der Literatur [109]. Um jedoch überhaupt ein SERR-Spektrum aufnehmen zu können, war es notwendig, die Konzentration des Farbstoffs im Vergleich zu Experimenten mit Rhodaminen um etwa den Faktor 10^6 zu erhöhen.

Abb. 4.13: SERR-Spektrum von Methylorange ($\lambda_{\text{ex}}=457,9$ nm)



Fluorescein erschien auch unter dem Gesichtspunkt interessant, als dass es analog zu den Rhodaminen ebenfalls zu den Xanthen-Farbstoffen gehört und eine ähnliche chemische Struktur aufweist. Es kann in wässriger Lösung als neutrales Molekül, einfach deprotoniertes Anion oder als zweifach deprotoniertes Dianion vorliegen. Abbildung 4.14 zeigt das entsprechende, pH-abhängige Gleichgewicht:

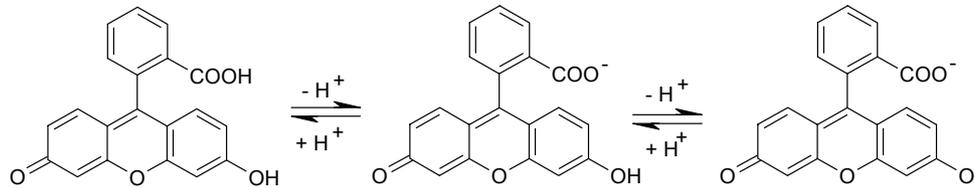


Abb. 4.14: Säure-Base-Gleichgewicht des Fluoresceins

Die Säurekonstanten für die beiden Protolysestufen betragen

$$K_{S1} = 10^{-5,05} \text{ und } K_{S2} = 10^{-7}.$$

Die grüngelbe, sehr intensive Fluoreszenz des Fluoresceins ($\eta_F = 0,9$ in basischem Ethanol, [110]) geht von der zweifach deprotonierten Form aus. In neutraler, wässriger Lösung liegt das Gleichgewicht jedoch fast vollständig auf der linken Seite, wobei man allerdings berücksichtigen muss, dass die Protolyse mit zunehmender Verdünnung zunimmt.

Abbildung 4.15 zeigt ein SERR-Spektrum des Fluoresceins. Um überhaupt Spektren messen zu können, musste die Konzentration des Farbstoffs im Vergleich zu Experimenten mit Rhodaminen um etwa den Faktor 10^4 erhöht werden. Die Spektren zeigen keine Fluoreszenz; Rhodamin-Spektren, die von Lösungen gleicher Konzentration aufgenommen wurden, wiesen hingegen immer einen hohen Fluoreszenzuntergrund auf. Es ist von daher davon auszugehen, dass es sich bei den gemessenen Spektren um die des neutralen oder die des einfach deprotonierten Fluoresceins handelt.

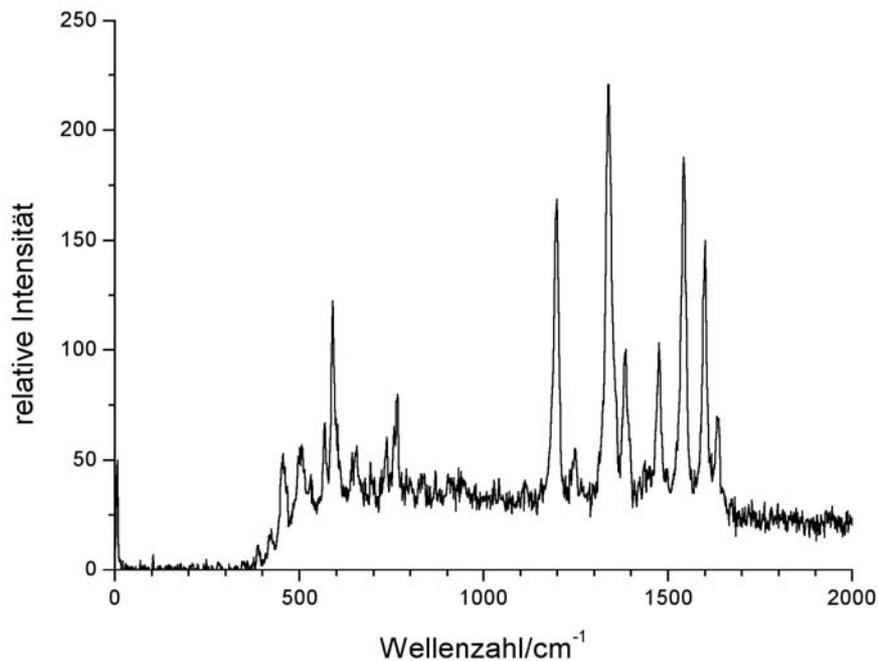


Abb. 4.15: SERR-Spektrum von Fluorescein

Das abgebildete Spektrum entspricht in guter Übereinstimmung dem des neutralen Fluoresceins, die von Hildebrandt und Stockburger in Lösung gemessen wurden [111]. Generell zeigten die Spektren des Fluoresceins jedoch sehr starke Fluktuationen einzelner Banden (vgl. Abbildung 4.16), während SERR-Spektren von Rhodaminen nur geringe Fluktuationen zeigten. Diese Fluktuationen könnten ein Hinweis darauf sein, dass Fluorescein nur relativ schwach an die Oberfläche adsorbiert wird und dementsprechend mehrere Konfigurationen existieren, in denen das Molekül an die Oberfläche gebunden ist und zwischen denen es aufgrund geringer Aktivierungsenergien sehr leicht wechseln kann.

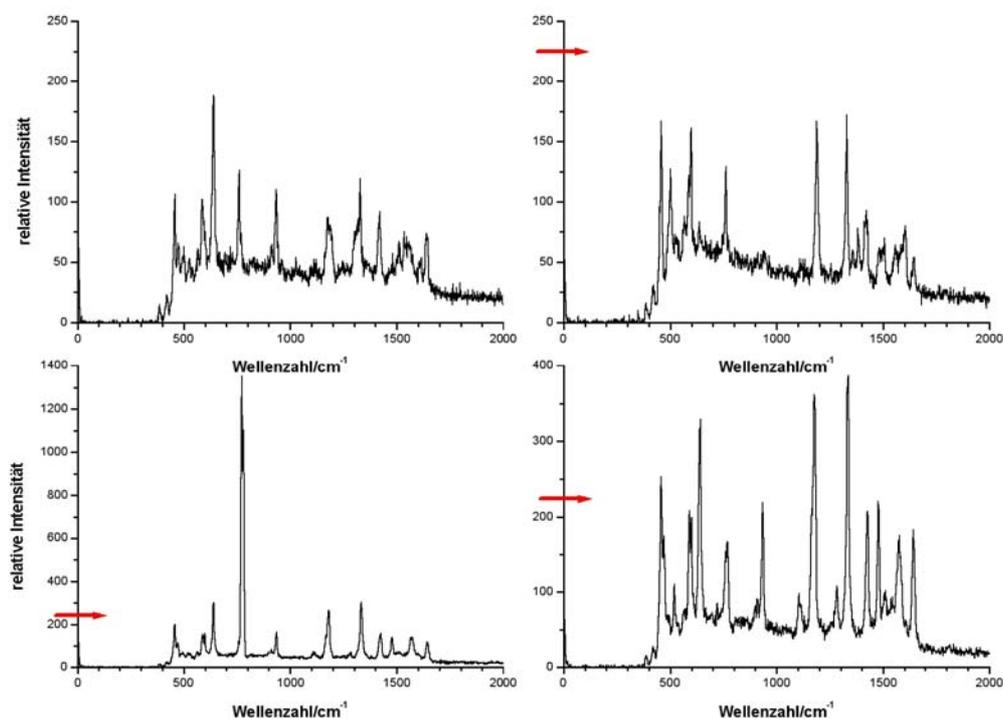


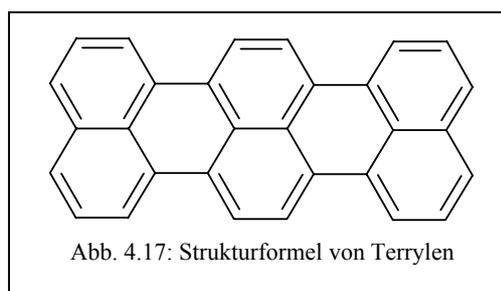
Abb. 4.16: Spektrale Fluktuationen des Fluoresceins, $c = 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 457,9$ nm

(Die Spektren sind unterschiedlich skaliert)

Dass diese spektralen Fluktuationen bei den relativ hohen Konzentrationswerten überhaupt beobachtet werden konnten, ist ein überraschendes Ergebnis. Allgemein würde man erwarten, dass solche individuellen Spektren innerhalb des Ensembles unter einem Standard-Spektrum verborgen sind und lediglich zur inhomogenen Verbreiterung beitragen. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen wird in Kapitel 5.2 diskutiert.

Unabhängig davon zeigt die Tatsache, dass man zur Aufnahme von SERR-Spektren relativ zu Rhodamin-Farbstoffen die Konzentration um etwa den Faktor 10^4 erhöhen musste, dass Fluorescein in Kombination mit Silberkolloiden eine deutlich geringere SERS-Aktivität aufweist. Die Vermutung ist extrem naheliegend, dass die Ursache für diese Diskrepanz in der Ladung des Moleküls liegt.

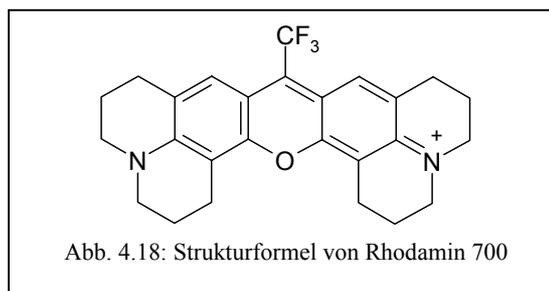
Ein weiterer Farbstoff, der in diesem Zusammenhang vermessen wurde, war das Terrylen. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit dieses Farbstoffs ist die Angabe von Konzentrationswerten allerdings mit einer zu großen Unsicherheit behaftet, denn die Zugabe der Farbstofflösung zur wäss-



rigen Kolloidlösung kann dazu führen, dass das Terrylen auskristallisiert und an die Silberoberfläche adsorbiert wird, wodurch einige Kolloidpartikel eine sehr hohe Farbstoffkonzentration aufweisen würden. Aus diesem Grund wurden die Messungen mit diesem Farbstoff hier nicht berücksichtigt. Die SERR-Spektren sind jedoch ebenfalls im Spektrenanhang abgebildet.

Die Ergebnisse, die mit Methylorange und Fluorescein erhalten wurden sowie die Beobachtungen, die bei den Rhodamin-Messungen gemacht wurden, bestätigen jedoch die Vermutung, dass die positive Ladung der Rhodamine einen entscheidenden Einfluss auf die SERRS-Aktivität bei Verwendung des Lee/Meisel-Kolloids hat. Hildebrandt et al. [112] kamen bei ähnlichen Experimenten zu dem Ergebnis, dass das Vorliegen einer Amino- sowie einer positiv geladenen Iminiumgruppe eine strukturelle Voraussetzung für eine hohe SERS-Aktivität des Zielmoleküls ist. Innerhalb dieser Messreihen wurde auch der Farbstoff Rhodamin 700 untersucht, der diese strukturellen Bedingungen ebenfalls erfüllt. Es konnte jedoch überhaupt kein SERR-Spektrum dieser Substanz detektiert werden. Hildebrandt et al. führten dies auf die sterische Abschirmung der Stickstoffatome zurück, die keine elektrostatische Stabilisierung der Oberflächenkomplexe zulässt.

Wahrscheinlicher ist allerdings, dass die Ursache für dieses Ergebnis in der Instabilität des Farbstoffs in wässriger Lösung liegt. In Abbil-



dung 4.19 ist die Reaktion dargestellt, die sowohl zur Zerstörung des π -Systems als auch dazu führt, dass das Molekül nicht mehr als Kation vorliegt. Beide Faktoren tragen entsprechend einen deutlichen, jedoch schlecht bestimmbareren Teil zur SERS-Inaktivität der Substanz bei.

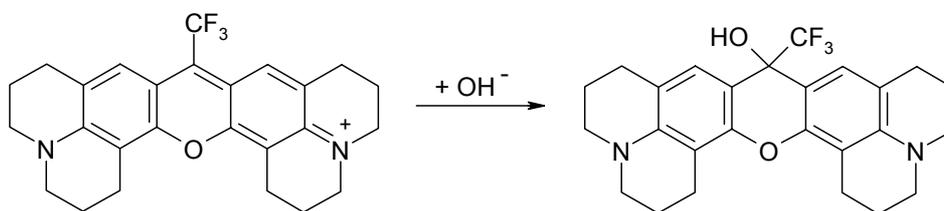


Abb. 4.19: Reaktion von Rhodamin 700 in wässriger Lösung

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurde versucht, das SERR-Spektrum von Rhodamin 101 zu vermessen. Bei diesem Farbstoff sind die Stickstoffatome analog zum Rhodamin 700 sterisch sehr stark abgeschirmt, er ist jedoch in wässriger Lösung stabil, da die in Abbildung 4.19 dargestellte Reaktion nur möglich ist, weil die stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe die Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom herabsetzt.

Die Messungen mit Rhodamin 101 verliefen erfolgreich und lieferten qualitativ zufriedenstellende SERR-Spektren, Abbildung 4.21 zeigt ein Beispiel:

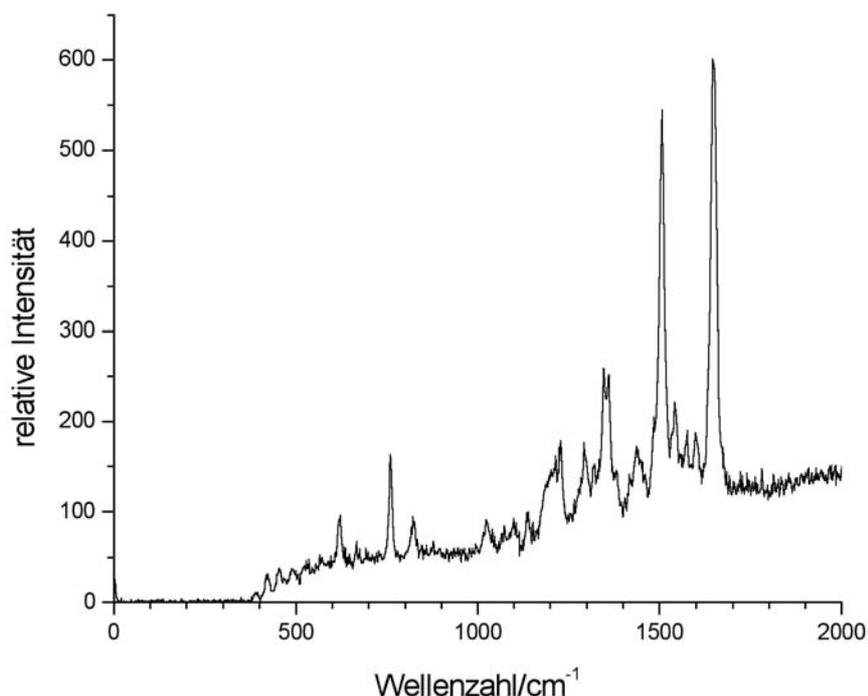
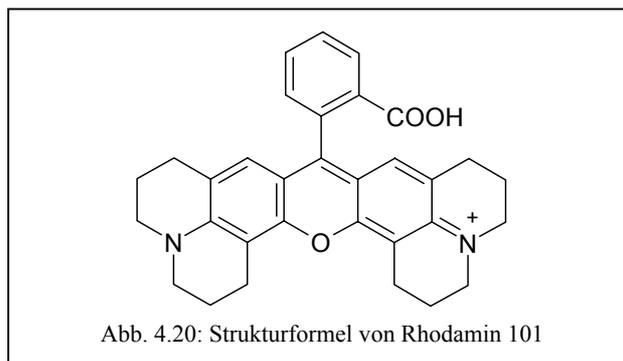


Abb. 4.21: SERR-Spektrum von Rhodamin 101 ($\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-8} \text{ mol/l}$)

Es muss hinzugefügt werden, dass die Konzentration des Rhodamin 101 in der Kolloidlösung etwa um den Faktor 10^3 höher war als bei den Experimenten mit anderen Rhodaminfarbstoffen. Dies hat seine Ursache teilweise in dem bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum des Farbstoffs ($\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 572 \text{ nm}$), entsprechend existiert bei Anregung mit 514,5 nm nur noch ein schwacher RR-Effekt. Vermutlich existiert jedoch noch eine andere Ursache für die eingeschränkte SERR-Aktivität, diese wird in Kapitel 4.3.5 besprochen.

Messungen mit dem Farbstoff DR 25 (Rhodamin 630), der ebenfalls über sterisch sehr stark abgeschirmte Stickstoffatome verfügt, verliefen ebenfalls erfolgreich.

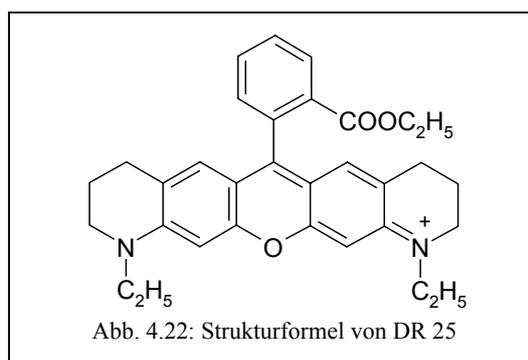


Abbildung 4.23 zeigt ein Beispiel:

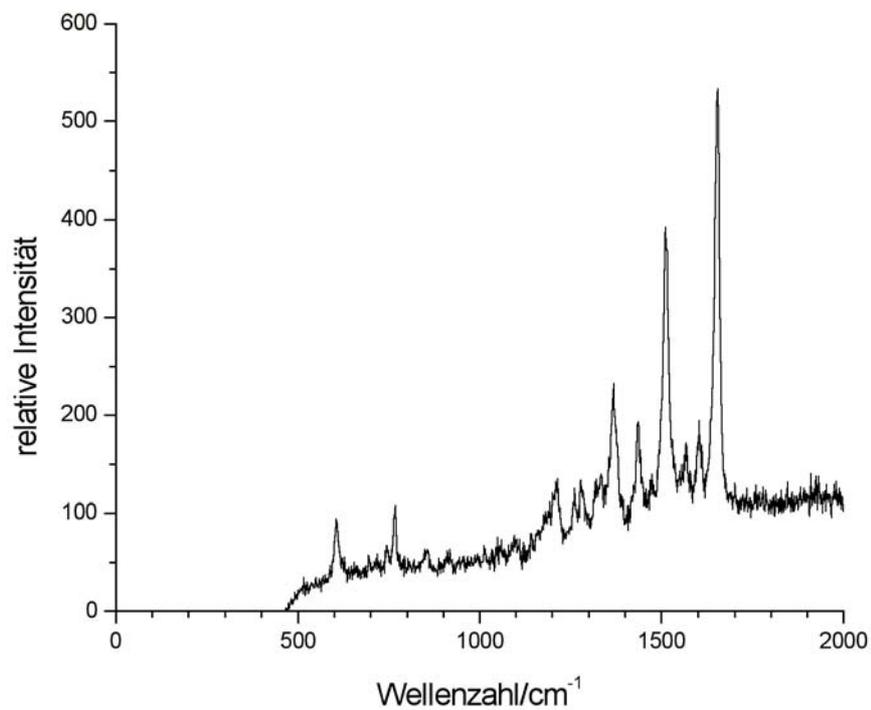


Abb. 4.23: SERR-Spektrum von DR 25 ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-9} \text{ mol/l}$)

Das SERR-Spektrum des DR 25 entspricht in sehr guter Übereinstimmung dem RR-Spektrum in der Literatur [113].

4.3.3 Adsorptionsverhalten der Rhodamine

Das Adsorptionsverhalten der Rhodamine selbst ist ein zusätzlicher Effekt, den man in Ergänzung zu Kapitel 4.3.2 weiterhin einkalkulieren muss, d.h. ohne Berücksichtigung der Elektro-sorption. Vom Rhodamin 6G weiß man, dass es trotz seiner hohen Wasserlöslichkeit eine sehr

starke Tendenz hat, sich aus einer wässrigen Lösung an Oberflächen zu adsorbieren oder innerhalb der Lösung bei hohen Konzentrationen ($c > 10^{-5}$ mol/l) Dimere zu bilden (vgl. Abbildung 4.24).

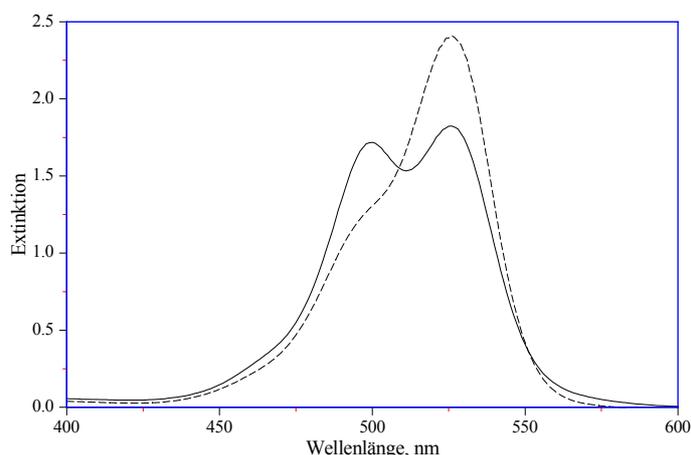


Abb. 4.24: Absorptionsspektren von Rhodamin 6G in Wasser (Abbildung aus [114])

— : Stammlösung, 0.1 cm-Küvette;

----- : Stammlösung, 10-fach verdünnt, 1 cm-Küvette

Man erkennt die erhöhte Dimerisation an der erhöhten Extinktion der kurzwelligen Schulter der Absorptionsbande.

Die Ursache für diese unspezifische Adsorption liegt im hydrophoben Charakter des Farbstoffs. Dieser ist umso ausgeprägter, je mehr Alkylgruppen innerhalb des Moleküls vorhanden sind. Insbesondere den terminalen Alkylgruppen in 2- und 7-Position des Xanthen-Gerüsts wird dabei ein hoher Einfluss zugesprochen, jedoch existieren keine thermodynamischen Daten, anhand derer man diesen Effekt abschätzen könnte [115].

In Analogie dazu zeigen z.B. Rhodamin 101 und 630 (vgl. Abb. 4.20 + 4.22) eine ähnlich starke Adsorptionstendenz, während Rhodamin 110 oder Fluorescein dies nicht tun. Bei der Beurteilung der Adsorption muss man also zwei Effekte in Betracht ziehen, die sich unterschiedlich stark auswirken können.

Abbildung 4.25 zeigt ein allgemeines Schema, das den Bedeckungsgrad einer Elektrode in Abhängigkeit vom Potential für Anionen, Kationen und Neutralteilchen zeigt:

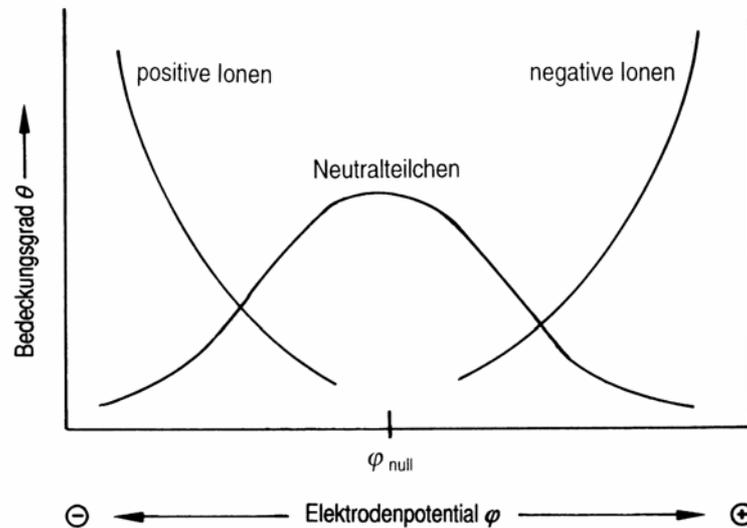


Abb. 4.25: Schematische Darstellung der Adsorption unterschiedlich geladener Teilchen, aus [116]

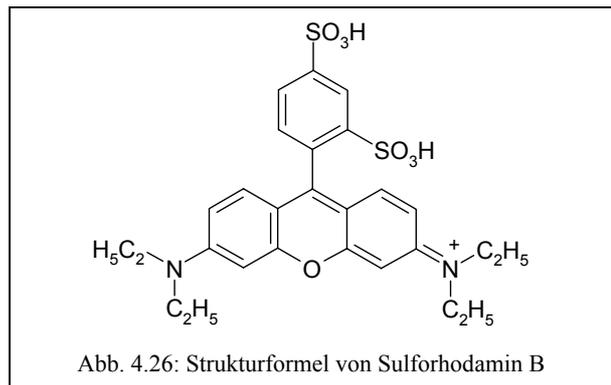
Die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Rhodamine lassen sich anhand dieses Schemas wie folgt erklären:

Die Oberfläche der Silberkolloidteilchen ist aufgrund der darauf enthaltenen Anionen negativ geladen (vgl. Kapitel 3.4.1). Das Elektrodenpotential ist aus diesem Grund zu negativen Werten hin verschoben, und positiv geladene Rhodamin-Moleküle werden sehr stark an diese Oberfläche adsorbiert (linke Kurve). Durch eine weitere Verschiebung des Elektrodenpotentials lässt sich die Adsorption noch weiter steigern (vgl. u.a. das Ergebnis in Kap. 3.3.2) Wenn die positive Ladung jedoch nicht mehr vorliegt, beispielsweise durch Deprotonierung, nimmt die Adsorptionstendenz drastisch ab (mittlere Kurve). Lediglich dann, wenn das Molekül eine hohe, unspezifische Adsorption aufweist, wird dieser Effekt kompensiert. In Ergänzung zu den Experimenten mit Rhodamin B bzw. dem Ethylester des Rhodamin B wurden deshalb ebenfalls Messungen mit Rhodamin 19, der freien Säure des Rhodamin 6G durchgeführt. Hier zeigte sich kein Unterschied in der SERRS-Aktivität, so dass man davon ausgehen muss, dass in diesem Fall der hydrophobe Charakter des Moleküls und die daraus resultierende Adsorptionstendenz überwiegt, während die Ladung des Moleküls nur eine untergeordnete Rolle spielt.

In diesem Zusammenhang lassen sich auch die Ergebnisse von Hildebrandt und Stockburger erklären. Diese erhielten bei der Messung der Adsorptionenthalpie von Rhodamin 6G an Silberkolloiden zwei Werte: - 35,8 kJ/mol für Normalbedingungen und - 64,9 kJ/mol bei Zu-

satz von Chlorid-Ionen. Anhand von Abbildung 4.25 lässt sich dieses Verhalten einfach erklären: Der Zusatz von Anionen bewirkt eine Verschiebung des Oberflächenpotentials zu negativen Werten hin, infolgedessen ergibt sich eine erhöhte Adsorption des kationischen Farbstoffmoleküls an die Oberfläche. Ohne den Zusatz von Anionen bleibt dieser Effekt aus, und es wird lediglich der Wert gemessen, der dem Elektrodenpotential des reinen Kolloids entspricht. Unklar ist hierbei allerdings, ob die gemessene Adsorptionenthalpie in diesem Fall der Elektrosorption oder der unspezifischen Adsorption zuzuordnen ist.

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit dieses Ansatzes findet sich in der Publikation von Lee und Meisel, die immer nur in Zusammenhang mit der Darstellung des berühmten Silberkolloids zitiert wird. Die Autoren versuchten jedoch auch, SER- und SERR-Spektren von Sulforhodamin B aufzunehmen (vgl. Abbildung 4.26), dies gelang ihnen je-



doch nicht. Die Ursache hierfür lässt sich anhand der hier vorgestellten Adsorptionstheorie jedoch leicht formulieren. Sulfonsäuregruppen sind relativ azide, die Deprotonierung dieser zwei Gruppen führt dazu, dass das Molekül nach außen neutral bzw. negativ geladen ist, was eine Elektrosorption des Moleküls an das Lee/Meisel-Kolloid unterbindet. Gleichzeitig steigern die Sulfonsäuregruppen die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs sehr stark, so dass eine unspezifische Adsorption durch einen hydrophoben Effekt ebenfalls verhindert wird.

4.3.4 Der Einfluss der Resonanz auf den oberflächenverstärkten Raman-Effekt von Rhodamin-Farbstoffen

Zur Aufnahme von SERR-Spektren verschiedener Rhodamine wurden alle Anregungswellenlängen eingesetzt, die zur Verfügung standen. In Abbildung 4.27 ist das Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G in Wasser dargestellt, zusammen mit den spektralen Positionen der verschiedenen Laserlinien. Man muss hierbei berücksichtigen, dass sich das Absorptionsprofil des Farbstoffs bei einer Adsorption an eine Metalloberfläche verändert, dieser Effekt ist jedoch nicht so groß, als dass sich die dargestellten Verhältnisse ändern würden.

In Abbildung 4.28 sind verschiedene SERR-Spektren des Rhodamin 6G abgebildet, die jeweils mit einer anderen Anregungswellenlänge aufgenommen wurden:

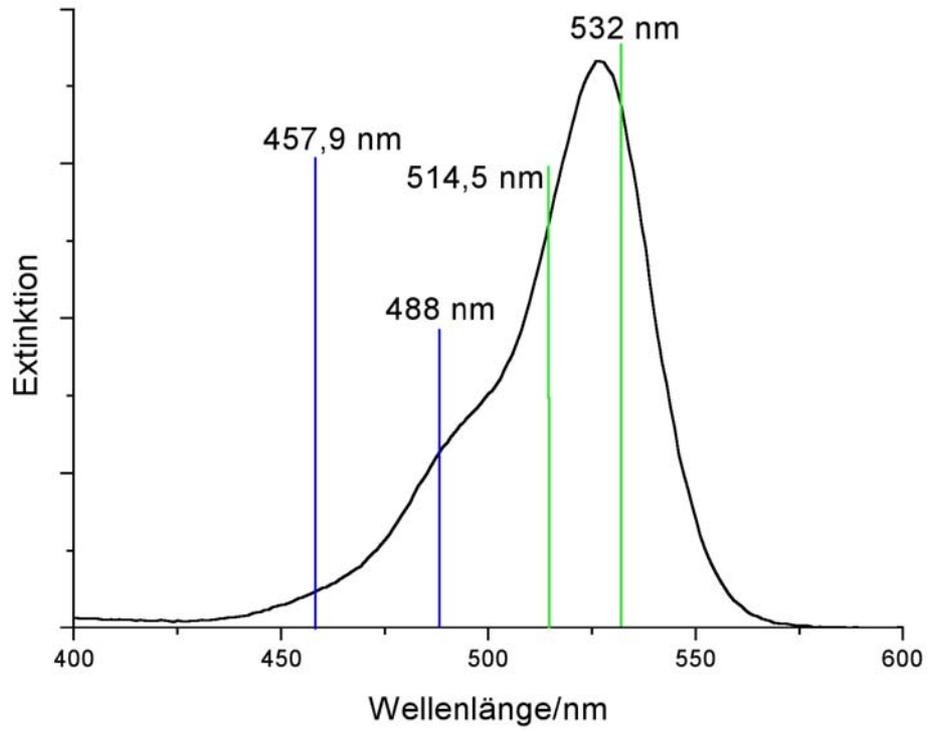


Abb. 4.27: Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G in Wasser sowie die spektrale Position der Anregungswellenlängen

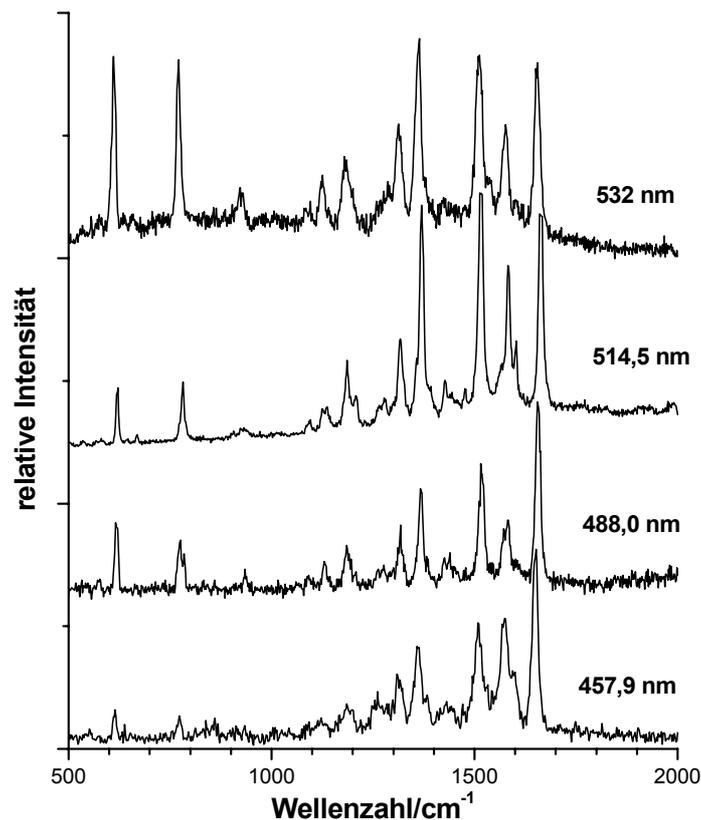
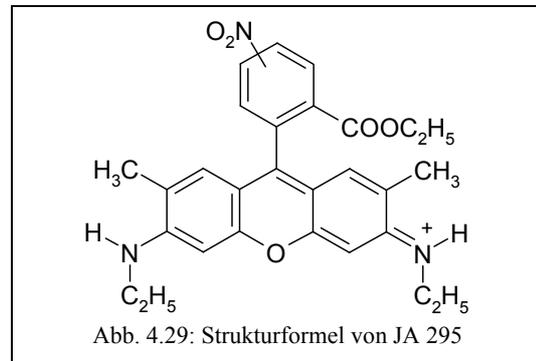


Abb. 4.28: SERR-Spektren von Rhodamin 6G, gemessen mit verschiedenen Anregungswellenlängen

Die Streckschwingungsbanden oberhalb von 1000 cm^{-1} der einzelnen Spektren reagieren nur gering auf die Veränderung der Anregungswellenlänge, man beobachtet mit zunehmender Wellenlänge lediglich eine geringe Intensitätsabnahme der 1650 cm^{-1} -Bande und damit verbunden eine geringe Intensitätszunahme der 1511 cm^{-1} - und der 1367 cm^{-1} -Bande. Sehr viel deutlicher sind hingegen die Intensitätsunterschiede der Schwingungsbanden unterhalb von 1000 cm^{-1} , speziell die der 614 cm^{-1} - und der 774 cm^{-1} -Bande, die allgemein Biegeschwingungen zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, sollen diese Banden ihre Intensität durch vibronische Kopplung erhalten. Nach einer Publikation von Weiss und Haran [117] sind es für das Rhodamin 6G gerade diese zwei Banden, die einen Großteil ihrer Intensität durch den chemischen bzw. CT-Effekt erhalten. Insbesondere die 774 cm^{-1} -Bande zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Intensität von der Anregungswellenlänge. Hildebrandt und Stockburger [9] konnten durch die Messung von Anregungsprofilen zeigen, dass die Intensität der Streckschwingungsbanden in Abhängigkeit von der Wellenlänge das Absorptionsspektrum des Rhodamin 6G wiedergeben, während die 774 cm^{-1} -Bande deutlich von diesem Verhalten abweicht. Gleichzeitig gewinnt diese Bande bei Verschiebung der Anregungswellenlänge zu höheren Wellenlängen immer mehr Intensität, bis sie bei $\lambda_{\text{ex}} = 647\text{ nm}$ schließlich die intensivste Bande innerhalb des Spektrums ist.

Unter diesen Umständen erscheint es interessant, das Spektrum eines weiteren Rhodamins zu betrachten, das eigentlich zur Klärung eines ganz anderen Sachverhalts untersucht wurde. Der Farbstoff JA 295 (Abbildung 4.29) ist an der Carboxyphenylgruppe mit einer Nitrogruppe substituiert, diese befindet sich in 4- bzw. 5-Position, der Farbstoff ist ein Isomerengemisch. Das Nitrobenzol hat allgemein die Funktion eines Fluoreszenzlöschers. Das energetisch tiefliegende LUMO des Nitrobenzols ermöglicht einen intermolekularen Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand vieler Farbstoffe, wodurch



der S_1 -Zustand sehr effektiv deaktiviert wird. Ist die Nitrophenylgruppe, wie im vorliegenden Beispiel, an den Chromophor gebunden, hängt die Rate der Fluoreszenzlöschung von der Wahrscheinlichkeit der Konformationen ab, die den intramolekularen Elektronentransfer vom Chromophor zur Nitrophenylgruppe ermöglichen [118].

Das Rhodamin JA 295 wurde ursprünglich in die Messreihen miteinbezogen, weil der inelastische Untergrund, der bei den SERR-Spektren für gewöhnlich beobachtet wird, untersucht werden sollte. Hierfür wurde speziell dieser Farbstoff gewählt, weil der Beitrag von Restfluoreszenz zum Gesamtsignal gering gehalten werden sollte, ohne dabei sonstige Änderungen innerhalb der Messung oder an dem untersuchten System vorzunehmen. Aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Rhodamin 6G wurde deshalb dieser Farbstoff eingesetzt. Seine Fluoreszenzquantenausbeute in Ethanol beträgt etwa 4 % (relativ zu Rhodamin 6G gemessen), das Absorptionsmaximum ist lediglich um 5 nm bathochrom verschoben.

Der inelastische Untergrund soll hier noch nicht besprochen werden, dies geschieht in einem separaten Kapitel. An dieser Stelle sollen nur die SERR-Spektren des JA 295 in die Diskussion der Banden im unteren Wellenzahlbereich bzw. des CT-Effekts miteinbezogen werden.

Abbildung 4.30 zeigt ein SERR-Spektrum des JA 295:

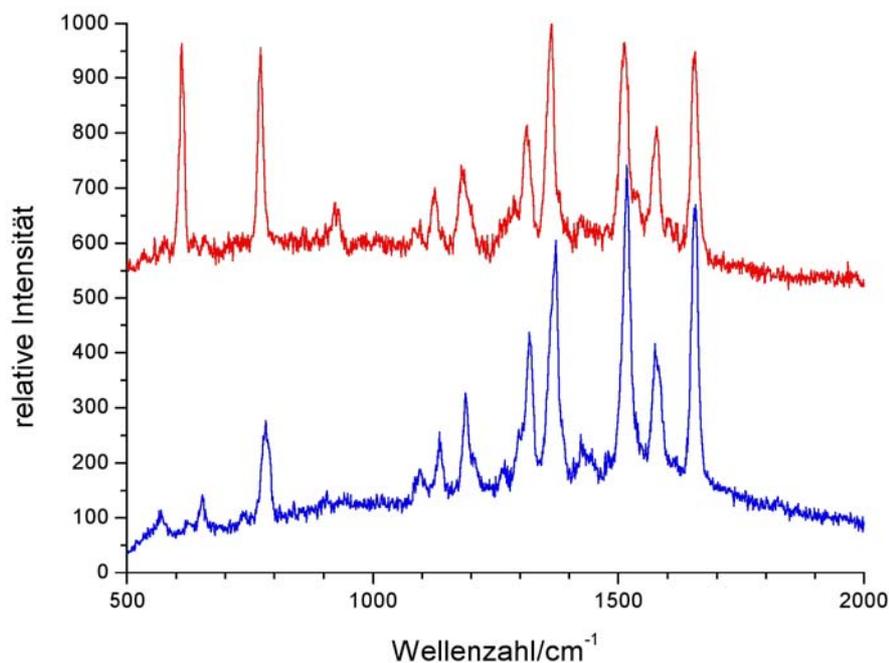


Abb. 4.30 SERR-Spektrum von JA 295 (blau) und Rhodamin 6G (rot), $c = 10^{-11}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm

Man erkennt deutlich die unveränderte Struktur bzw. die Intensitätsverhältnisse der Streck-schwingungen in der Ebene des Xanthen-Gerüsts. Die Banden im unteren Wellenzahlenbereich unterscheiden sich jedoch deutlich von beispielsweise denen des Rhodamin 6G. Die der C-C-C-Ringschwingung in der Ebene des Xanthen-Rings zugeordnete Bande ist praktisch nicht mehr vorhanden, stattdessen findet man zwei relativ schwache Banden bei 568 und 653 cm^{-1} . Im Vergleich zu diesen Banden weist die Bande der C-H-Biegeschwingung eine deutlich erhöhte Intensität auf, gleichzeitig ist sie um 7 Wellenzahlen verschoben. Dieses Verhalten wurde bei keinem anderen Rhodamin beobachtet; wie bereits erwähnt, hat eine Veränderung innerhalb der Carboxyphenylgruppe keinen nennenswerten Einfluss auf das Spektrum. Der Farbstoff JA 295 stellt hier die einzige Ausnahme dar, was ein sehr deutlicher Hinweis darauf ist, dass die Ursache dafür in der Nitrogruppe liegt. Als eine mögliche Ursache käme eine Beeinflussung der Orbitalenergien des Farbstoffs durch die Nitrogruppe in Betracht, dies hätte eine unmittelbare Auswirkung auf den CT-Effekt und die dadurch bedingte Verstärkung. Konkrete Aussagen hierzu ließen sich jedoch nur anhand von Modellrechnungen machen. Unabhängig davon bestätigen die experimentellen Ergebnisse mit diesem Farbstoff die von Weiss und Haran [117] aufgestellte Hypothese.

Die kurzwelligen Banden des Rhodamin 6G zeigen, zusätzlich zu den unterschiedlichen Intensitätsprofilen, starke Fluktuationen, die allerdings bei Messungen mit hohen Konzentrationen

nen ausgemittelt werden. Bei Messungen auf Einzelmolekülebene kann man jedoch einzelne Phänomene auflösen, so dass die entsprechende Diskussion bei der Besprechung der Einzelmolekülexperimente (Kapitel 5) fortgesetzt wird.

4.3.5 Die Funktion der Aminogruppen

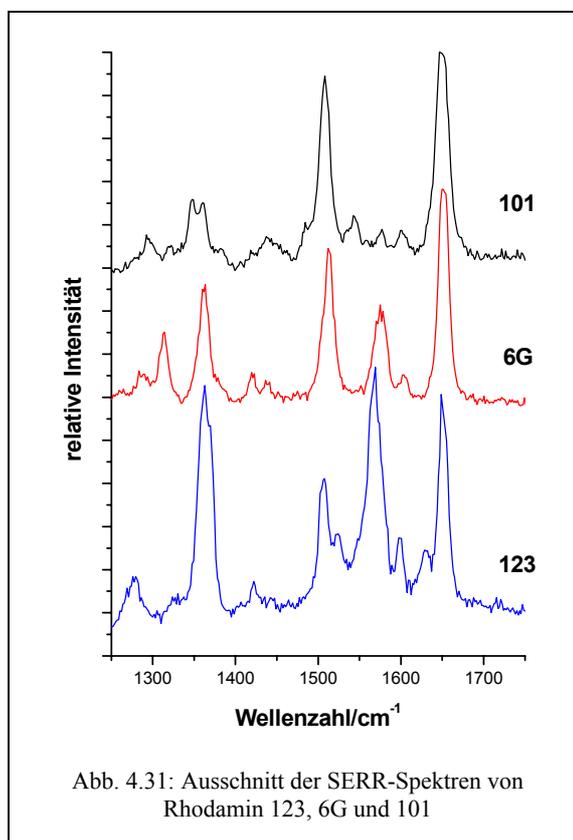
Allgemein wird angenommen, dass die Adsorption der Rhodamine an die Silberoberfläche über die endständigen Aminogruppen erfolgt. Als Hinweis auf diese Konfiguration wird oft eine im Bereich von 230 cm^{-1} beobachtete Bande angenommen, die im Allgemeinen einer Silber-Stickstoff-Bindung zugeordnet wird. Allerdings ist diese Zuordnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da es sich hierbei auch um eine Streckschwingung von Silberchlorid oder Silberoxid handeln könnte.

Innerhalb dieser Arbeit konnte diese Bande nicht beobachtet werden, was aber daran liegt, dass die Notch-Filter, die zur Verfügung standen, eine zu große spektrale Breite aufwiesen und nur die Detektion von Signalen oberhalb von 350 cm^{-1} zuließen.

Unabhängig davon konnten in den gemessenen SERR-Spektren der Rhodamine einige Beobachtungen gemacht werden, die in direkter Beziehung zur chemischen Struktur der jeweiligen Aminogruppen stehen:

Auffallend bei den Spektren von Rhodamin 101 und DR 25 (vgl. Abbildung 4.21 + 4.23) ist die geringe Intensität der Schwingungsbande bei 1570 cm^{-1} . Alle Rhodamine mit doppelt substituierten Aminogruppen zeigten dieses Muster, während bei Rhodaminen mit unsubstituierten Aminogruppen diese Bande für gewöhnlich die höchste Intensität aufweist. In Abbildung 4.31 ist dieser Bereich des Spektrums für Rhodamin 123, 6G und 101 vergrößert dargestellt. Man erkennt zusätzlich, dass auch die Bande im Bereich von 1370 cm^{-1} dieses Verhalten auch zeigt, allerdings in abgeschwächter Form.

Die Ursache für dieses Phänomen muss eine Veränderung der Frank-Condon-Faktoren durch die Alkylierung sein, die sich sehr stark auf diese Schwingungsmode auswirkt. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den

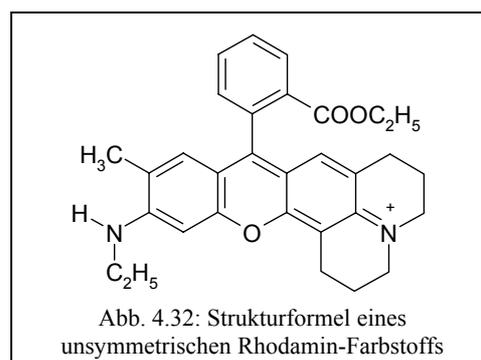


beobachteten Schwingungen um Gruppenschwingungen handelt, was eine Zuordnung relativ schwierig macht, kann über die Ursache jedoch nur spekuliert werden. Um genauere Aussagen treffen zu können, müsste man quantenchemische Rechnungen durchführen.

Ein weiterer Effekt ist bei den zwei Schwingungsbanden im unteren Wellenzahlenbereich zu beobachten, die im Vergleich zu den Schwingungen in der Ebene des Xanthen-Chromophors ebenfalls nur eine geringe Intensität aufweisen. Wie bereits in Kapitel 4.3.4 erwähnt, erhalten diese zwei Banden einen Großteil ihrer Intensität über den chemischen Effekt, der wiederum eine direkte Adsorption des Zielmoleküls an die Oberfläche voraussetzt. Bei Rhodamin 101 und Rhodamin 630 ist diese Adsorption aufgrund der sterisch sehr stark abgeschirmten Aminogruppen nicht möglich, so dass es naheliegend ist, dass kein oder nur ein sehr schwacher chemischer Effekt auftritt. Ein weiterer Hinweis, der diese Hypothese untermauert, ist die eingeschränkte SERS-Empfindlichkeit dieser zwei Farbstoffe. Qualitativ ausreichende Spektren ließen sich lediglich bis zu einer Konzentration von 10^{-9} mol/l aufnehmen ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm). Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass nur ein eingeschränkter RR-Effekt zur Gesamtverstärkung beiträgt. Anhand von Messungen mit Rhodamin 6G ist jedoch ersichtlich, dass die Diskrepanz der Konzentrationswerte nicht vollständig durch die eingeschränkte Resonanz erklärt werden kann. Eine mögliche Ursache wäre auch hier eine fehlende chemische Verstärkung. Anhand dieser Hypothese ließe sich auch erklären, warum der Farbstoff Rhodamin 700 (vgl. Abbildung 4.18) von Hildebrandt et al. [112] nicht detektiert werden konnte: Die entsprechenden Experimente wurden mittels Anregung im NIR durchgeführt, in diesem Wellenlängenbereich hat der chemische Effekt einen deutlich höheren Beitrag zur Gesamtverstärkung (vgl. Kap. 2.4.1.2). Aus der sterischen Abschirmung der Stickstoffatome resultiert jedoch eine schwache Adsorption des Farbstoffs an die Oberfläche, evtl. auch eine andere Adsorptionsgeometrie, was wiederum dazu führt, dass der chemische Effekt stark eingeschränkt ist.

Um diesen Sachverhalt vollständig aufzuklären, wäre es notwendig, diese drei Rhodamine mit einer Anregungswellenlänge zu vermessen, die unmittelbar in der Nähe des Absorptionsmaximums liegt. Ein entsprechender Laser stand jedoch bisher noch nicht zur Verfügung.

Interessant erscheint es auch, einen sog. unsymmetrischen Rhodamin-Farbstoff darzustellen und zu spektroskopieren (vgl. Abbildung 4.32). Dieser müsste in seiner SERS-Aktivität zwischen Rhodamin 6G und Rhodamin 101 liegen. Die Synthese



und Untersuchung dieses Farbstoffs könnten, in Ergänzung zu den hier dargestellten Ergebnissen, die Funktion der Aminogruppen und den Einfluss von Substituenten weiter aufklären.

4.4 Weitere Farbstoffe

Innerhalb der Messreihen zur Strukturvariation wurden noch zwei weitere Farbstoffe spektroskopiert, die zur Gruppe der Pyronine gehören: Pyronin G und Thiopyronin. In Abbildung 4.33 sind die Strukturformeln dieser Farbstoffe dargestellt:

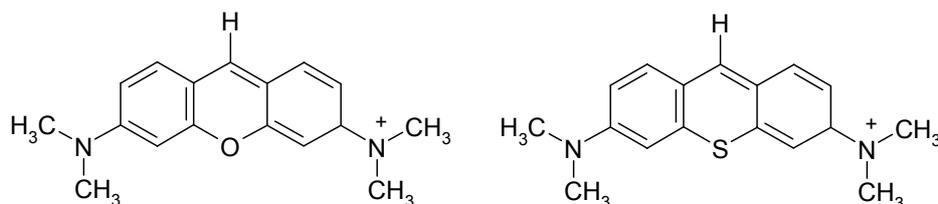


Abb. 4.33: Strukturformeln von Pyronin G (links) und Thiopyronin (rechts)

Die Pyronine verfügen nicht, wie die Rhodamine, über eine Carboxyphenylgruppe. Auf das Absorptionsmaximum hat dies allerdings nur einen sehr geringen Einfluss, ebenso auf die Fluoreszenzquantenausbeute, die etwas geringere Werte annimmt, was auf die strahlungslose Desaktivierung durch Anregung der C-H-Schwingung am zentralen Kohlenstoffatom zurückgeführt wird [119]. Das chromophore System des Pyronin G weist ansonsten eine sehr starke Ähnlichkeit zu dem der Rhodamine auf, das SERR-Spektrum zeigt jedoch deutliche Unterschiede. Dies entspricht den Erwartungen, da die effektive Masse durch die fehlende Carboxyphenylgruppe deutlich verringert ist. Lediglich die intensive Schwingungsbande im Bereich von 1650 cm^{-1} , die ein charakteristisches Merkmal für ein Xanthen-Gerüst darstellt, ist ebenfalls im Spektrum präsent. Nach Wang et al. [120] wird dieses Signal durch die Valenzschwingung des Xanthen-Gerüsts verursacht, die symmetrisch zum zentralen Ring des Moleküls verläuft. Der Einfluss der Carboxyphenylgruppe auf diese Schwingung ist relativ gering, dennoch hat ihr Fehlen zur Folge, dass sich die spektrale Position dieser Schwingungsbande um 8 Wellenzahlen auf 1658 cm^{-1} verschiebt.

Noch deutlicher werden die Unterschiede beim Thiopyronin, hier bewirkt die Substitution des zentralen Sauerstoffatoms durch Schwefel noch größere Abweichungen. Schwefel zeigt im Allgemeinen eine hohe Affinität zu Silber, weshalb man erwarten könnte, dass das Thiopyronin eine spezielle Orientierung zur Oberfläche einnimmt. Die im Rahmen dieser Messreihe aufgenommenen Spektren ließen jedoch keine diesbezüglichen Rückschlüsse zu. Dennoch erkennt man deutlich den Einfluss des Schwefelatoms innerhalb des Chromophors, so ist z.B. die Schwingungsbande, die der symmetrischen Valenzschwingung des Xanthen-Gerüsts zugeordnet wird, hier bei 1635 cm^{-1} lokalisiert, dies entspricht einer Verschiebung von 23 cm^{-1} im Vergleich zum Pyronin G.

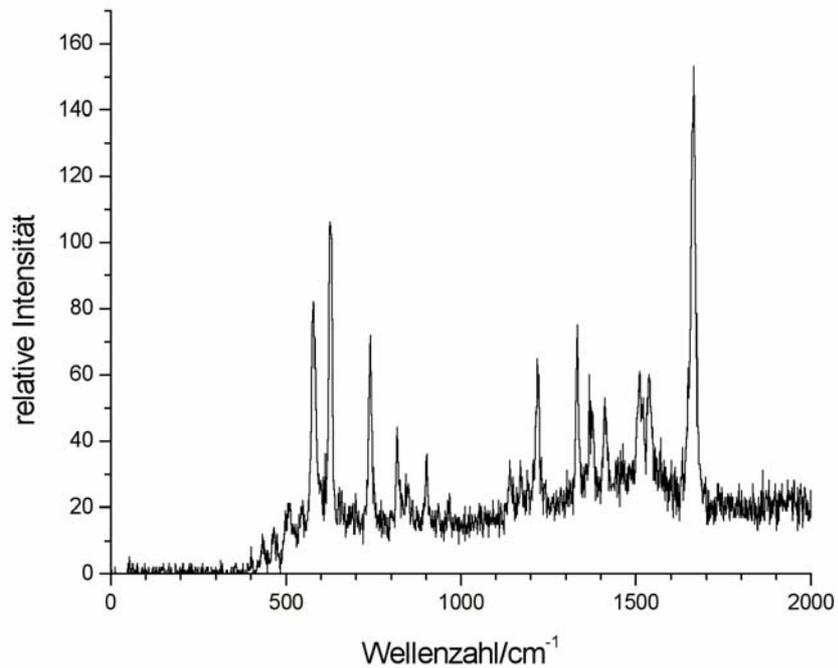


Abb. 4.34: SERR-Spektrum von Pyronin G ($\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$)

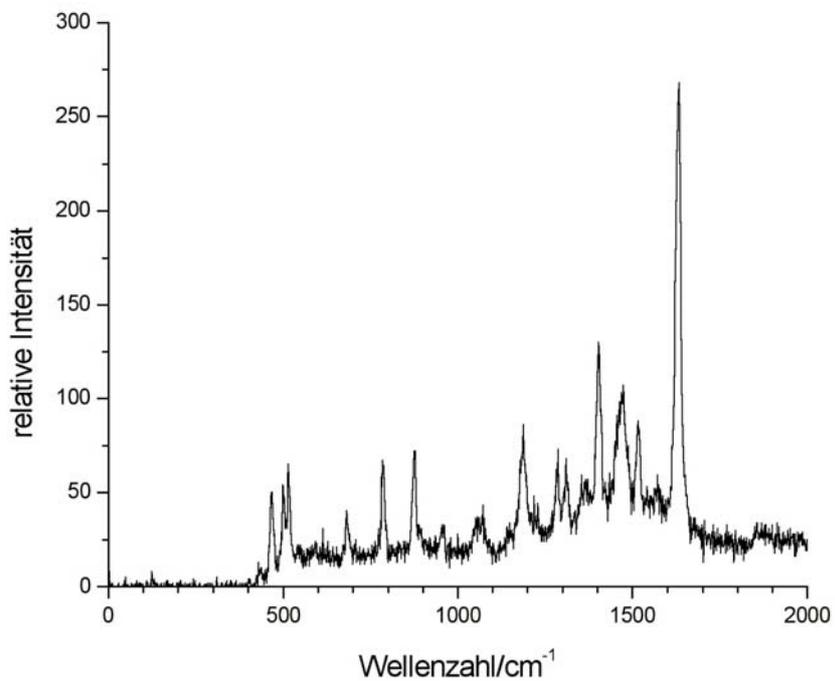


Abb. 4.35: SERR-Spektrum von Thiopyronin ($\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$)

4.5 Experimente zur Charakterisierung des inelastischen Untergrunds

Eine mögliche Ursache des bei SERS-Messungen fast immer beobachteten inelastischen Untergrunds wurde bereits in Kapitel 2.4.1.2 besprochen. In Abbildung 3.28 kann man diesen

Untergrund bereits deutlich erkennen, ebenso in den meisten bisher gezeigten Spektren. Noch besser wird er allerdings sichtbar, wenn man die spektrale Auflösung des Spektrometers reduziert und bei der Messung einen größeren spektralen Bereich erfasst. Im hier verwendeten Aufbau geschieht dies, in dem innerhalb des Monochromators ein Gitter mit weniger Linien pro Millimeter eingesetzt wird. Alle bisher gezeigten Spektren wurden mit einem Gitter aufgenommen, das 1200 Linien/mm aufwies. Zur Messung von größeren spektralen Bereichen wurde ein Gitter mit 300 Linien/mm benutzt.

Abbildung 4.36 zeigt ein SERR-Spektrum von Rhodamin 6G, das mit einem 300er-Gitter aufgenommen wurde:

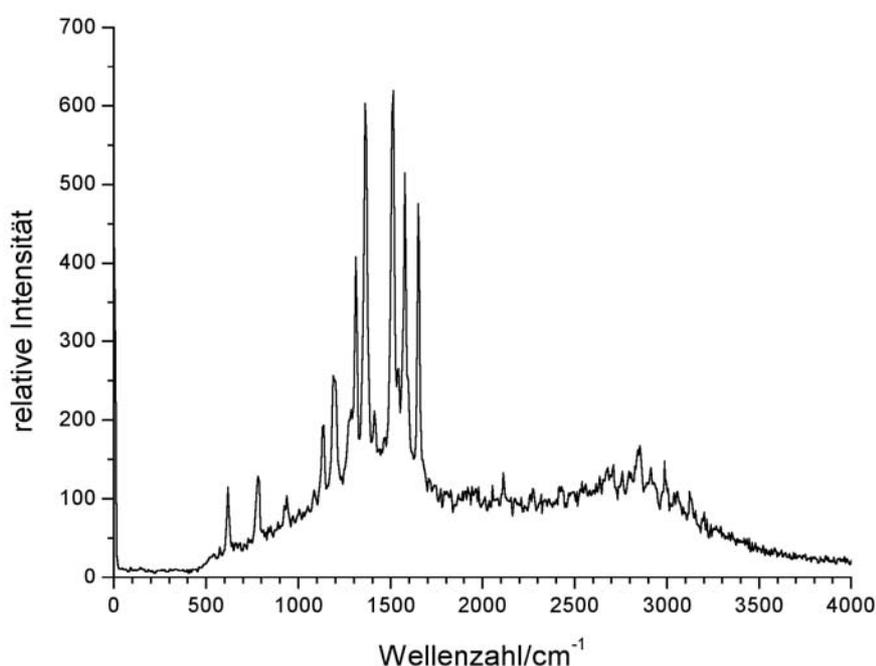


Abb. 4.36: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G, $\lambda_{\text{ex}}=532$ nm

Das Spektrum zeigt neben dem bereits oft gezeigten Bereich von 0-2000 cm^{-1} ebenfalls den Bereich von 2000-4000 cm^{-1} . In diesem Bereich erwartet man diverse X-H-Schwingungen (X = O, N, C), insbesondere aromatische und aliphatische C-H-Streckschwingungen, diese sind jedoch RR-inaktiv. Weiterhin nimmt die elektromagnetische Verstärkung mit höheren Wellenzahlen ab (vgl. Kapitel 2.4.1.1), so dass man diese Schwingungen aufgrund der geringen Verstärkung nicht beobachten kann. Bei den Signalen im Bereich von 3000 cm^{-1} handelt es sich vielmehr um Kombinationsmoden der intensiven Banden unterhalb von 2000 cm^{-1} . Diese lassen sich, unter Berücksichtigung der geringen Auflösung, mit einer maximalen Abweichung von ± 15 cm^{-1} der Summe aus zwei intensiven Banden zuordnen. Ähnliche Beobach-

tungen wurden ebenfalls von Hildebrandt und Stockburger [9] sowie von Pettinger und Gerolymatou [11,12] gemacht.

Der inelastische Untergrund lässt sich unter den intensiven Signalen deutlich erkennen. Hierbei handelt es sich nicht, wie oft vermutet wird, um eine Lumineszenz der Oberfläche, da der Untergrund an die Anwesenheit von Molekülen auf der Oberfläche gekoppelt ist [121,122]. Die Lumineszenz der Metalloberfläche hat hingegen eine viel geringere Intensität und lässt sich nur mit hohen Integrationszeiten auf einer weitgehend substanzfreien Oberfläche beobachten.

Im Gegensatz zur Raman-Streuung, hat der inelastische Untergrund eine relativ feste spektrale Position, d.h. das Spektrum verschiebt sich nicht bei Veränderung der Anregungswellenlänge, analog zur Fluoreszenz. Abbildung 4.37 zeigt drei übereinander dargestellte SERR-Spektren des Rhodamin 6G, die jeweils mit einer anderen Anregungswellenlänge gemessen wurden. Die Spektren sind auf die 1652 cm^{-1} -Bande normiert.

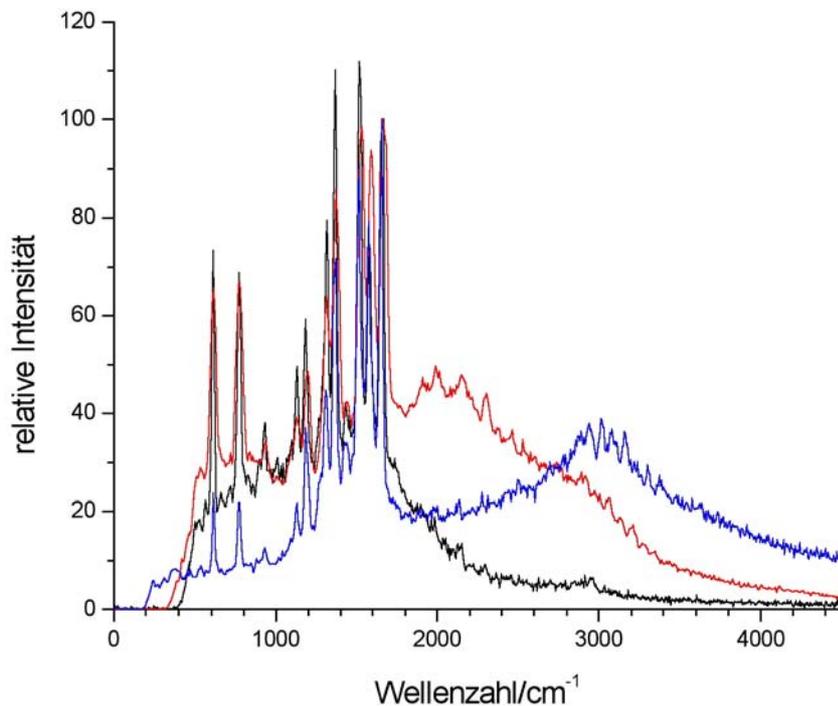


Abb. 4.37: SERR-Spektren von Rhodamin 6G, gemessen mit drei verschiedenen Anregungswellenlängen
blau: $\lambda_{\text{ex}}=488\text{ nm}$ rot: $\lambda_{\text{ex}}=514,5\text{ nm}$ schwarz: $\lambda_{\text{ex}}=532\text{ nm}$

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Anregungswellenlängen, ergibt sich für den Untergrund ein Intensitätsmaximum im Bereich von $\lambda \approx 570\text{ nm}$, wobei man jedoch berücksichtigen muss, dass die spektrale Position nicht fest ist und um $\pm 10\text{ nm}$ variieren kann. Bei Anregung mit 532 nm fällt das Intensitätsmaximum mit den intensiven Streckschwingungen des

Xanthen-Gerüsts zusammen, weshalb er in diesem Spektrum relativ schlecht zu identifizieren ist. Abbildung 4.38 zeigt die in Abbildung 4.37 dargestellten Spektren auf einer Wellenlängenskala:

Bei Messungen mit Farbstoffkonzentrationen um 10^{-11} mol/l oder auch noch darunter ist es nie völlig auszuschließen, dass ein gewisser Teil des Untergrunds durch Fluoreszenzlicht von nichtadsorbierten Farbstoffmolekülen verursacht wird. Abbildung 4.39 zeigt ein SERR-Spektrum des Rhodamin 6G, das mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommen wurde und bei dem das Untergrundsignal die Form und die Halbwertsbreite einer Fluoreszenzbande aufweist.

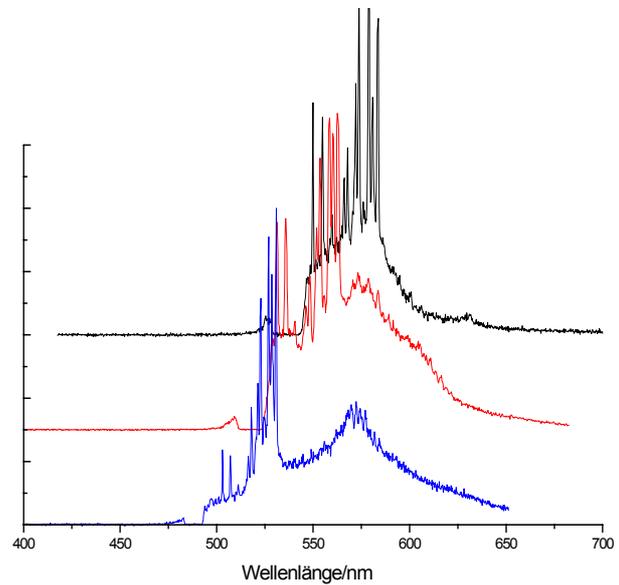


Abb. 4.38: SERR-Spektren von Rhodamin 6G, die mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen wurden, dargestellt auf einer Wellenlängenskala

Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist das Fluoreszenzspektrum des Rhodamin 6G in methanolischer Lösung ebenfalls abgebildet:

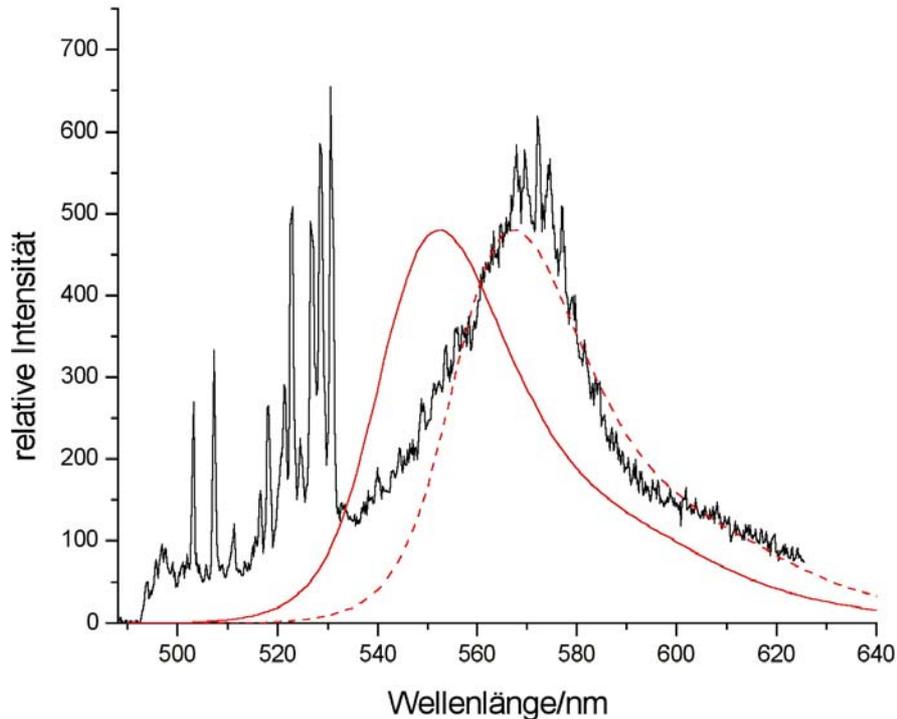


Abb. 4.39: SERR-Spektrum von Rhodamin 6G mit Fluoreszenzuntergrund, $\lambda_{\text{ex}}=488$ nm (schwarz)
 Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G in Methanol (rot)
 Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G in Methanol, 15 nm bathochrom verschoben (rot, gestrichelt)

Das Emissionsmaximum des Untergrundsignals ist allerdings gegenüber dem Fluoreszenzmaximum in Lösung um 15 nm rotverschoben. Dieser Wert ist etwas zu groß, als dass man hierfür einen Oberflächeneffekt verantwortlich machen könnte.

Vergleicht man weiterhin die Spektren verschiedener Farbstoffe miteinander, die unterschiedliche Fluoreszenzspektren aufweisen, erkennt man, dass es sich bei den beobachteten Signalen nicht um Fluoreszenzlicht handelt. Abbildung 4.40 zeigt die SERR-Spektren von Rhodamin 123 und Rhodamin 6G. Die Differenz der Fluoreszenzmaxima dieser beiden Farbstoffe beträgt in Lösung etwa 20 nm, dies entspricht 676 cm^{-1} . Die Maxima der Untergrundsignale in den SERR-Spektren sind jedoch höchstens 100 cm^{-1} gegeneinander verschoben.

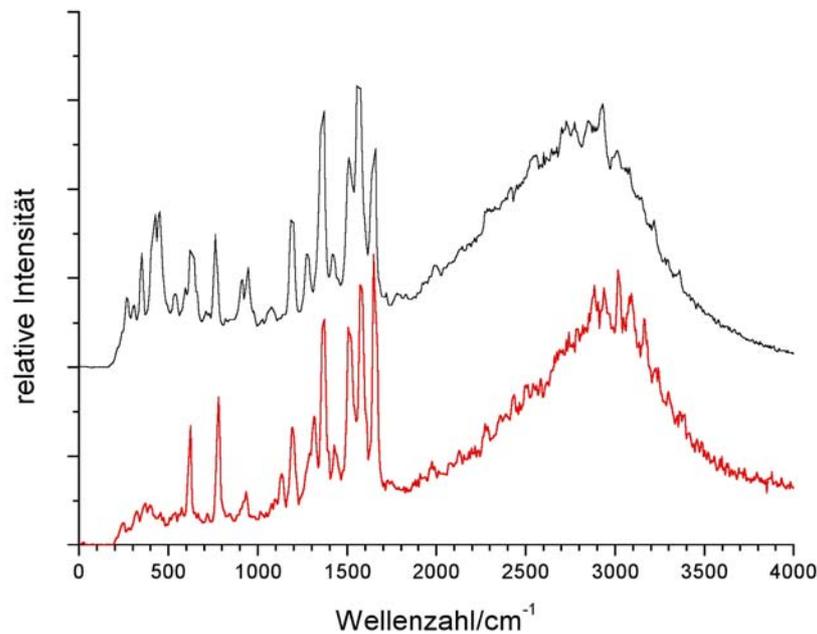


Abb. 4.40: SERR-Spektren von Rhodamin 6G (rot) und Rhodamin 123 (schwarz), $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$

Ein analoges Bild ergibt sich für den Vergleich von Rhodamin 6G und dem Rhodamin B-Ethylester. Hier besteht in Lösung eine Differenz der Fluoreszenzmaxima von 25 nm, was 780 cm^{-1} entspricht. Die Position der Untergrundsignale unterhalb der Raman-Signale macht es schwierig, die Verschiebung der Maxima gegeneinander zu erkennen, jedoch ist deutlich ersichtlich, dass sie, wenn überhaupt vorhanden, nicht besonders groß ist:

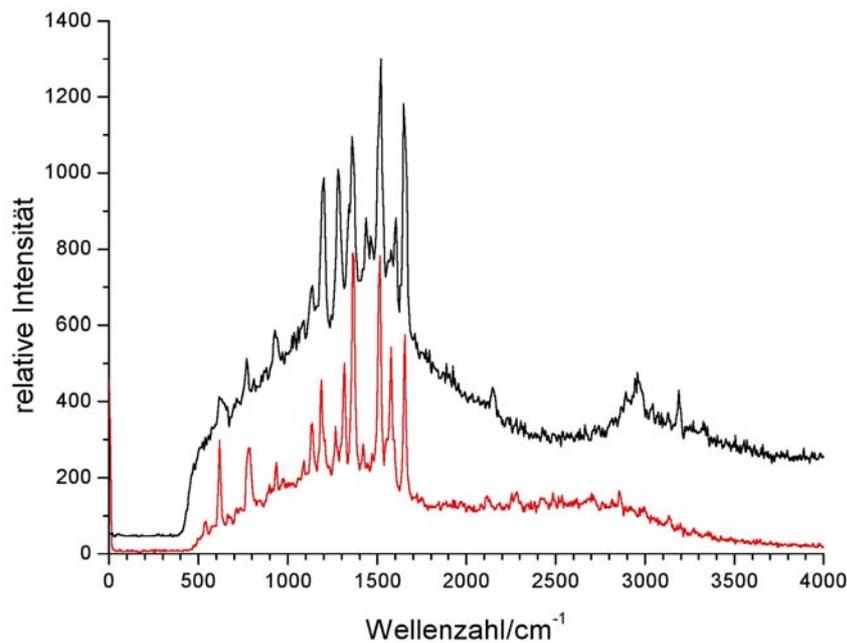


Abb. 4.41: SERR-Spektren von Rhodamin 6G (rot) und Rhodamin B-Ethylester (schwarz), $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$

Um jedoch völlig sicherzugehen, dass der beobachtete Untergrund seine Ursache nicht ausschließlich in der Fluoreszenz des jeweils untersuchten Farbstoffs hatte, wurde der bereits beschriebene Farbstoff JA 295 in die Messungen einbezogen. Abbildung 4.42 zeigt das SERR-Spektrum dieses Farbstoffs, das mit einem 300er-Gitter und einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen wurde. Das Spektrum weist ebenfalls einen deutlich zu erkennenden Untergrund auf, der aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeute dieses Farbstoffs nicht durch Fluoreszenz verursacht sein kann.

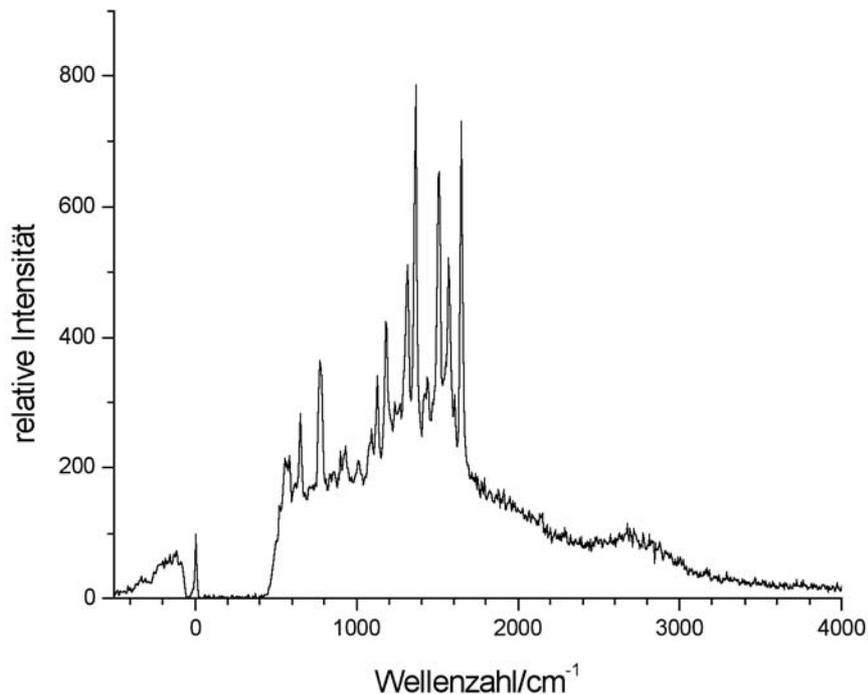


Abb. 4.42: SERR-Spektrum von JA 295 ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm)

Weiterhin zeigten auch die Substanzen, die nicht fluoreszenzfähig sind bzw. nicht im Bereich des sichtbaren Lichts fluoreszieren, einen hohen Untergrund, beispielsweise das 4-Methylthiophenol (vgl. Abbildung 3.26). Experimente bei tiefen Temperaturen ($T_{\text{min}}=8,5$ K) mit Rhodamin 6G zeigten zudem, dass die Intensität des inelastischen Untergrunds nicht von der Temperatur abhängt [123].

Eine ausführliche Auswertung von Ensemble-Messungen, die mit Rhodamin 6G und einem 300er-Gitter durchgeführt wurden, kam zu dem Ergebnis, dass für eine gegebene Wellenlänge ein weitgehend konstantes Verhältnis zwischen der Intensität der Raman-Signale und der des darunterliegenden Untergrunds besteht [124].

Unabhängig von diesen Ergebnissen ist der inelastische Untergrund keine konstante Größe innerhalb der SER- bzw. SERR-Spektroskopie. Insbesondere bei Messungen auf Einzelmole-

külniveau ergaben sich einige interessante Aspekte, weshalb dieses Thema in Kapitel 5.1.6 erneut aufgegriffen wird. Zusätzlich zeigte sich, dass die Struktur und die Position des Untergrundsignals nicht konstant ist, sondern von der verwendeten Substanz (siehe u.a. Abbildung 4.41) und der Oberfläche abhängt. Da die Ursache des Untergrunds im chemischen bzw. Charge-Transfer-Effekt liegen soll, entspricht dies allerdings den Erwartungen (vgl. Kapitel 2.4.1.2).

5. SERS-Experimente auf Einzelmolekülniveau

5.1 Einzelmolekülmessungen mit Rhodaminen

Innerhalb dieser Arbeit wurden sehr viele verschiedene Rhodamin-Farbstoffe auf Einzelmolekülniveau spektroskopiert. Innerhalb dieses Kapitels werden jedoch fast ausschließlich die Ergebnisse berücksichtigt, die mit Rhodamin 6G und Rhodamin 123 erhalten wurden. Der Grund hierfür ist der, dass es relativ einfach war, diese zwei Farbstoffe bei den notwendigen, niedrigen Konzentrationen zu vermessen, weshalb für sie die Menge der vorhandenen Datensätze am größten ist. Beim Rhodamin 6G kommt hinzu, dass dieser Farbstoff bereits umfangreich in der Literatur behandelt wurde und die Ergebnisse entsprechend verglichen werden können.

5.1.1 Allgemeine Beobachtungen

Alle der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente auf Einzelmolekülebene wurden mit Rhodaminen durchgeführt, was seine Ursache in der hohen SERRS-Aktivität dieser Farbstoffe in Kombination mit Silberkolloiden hatte. Betrachtet man die Publikationen der letzten 5 Jahre, die sich mit sm-SERS bzw. -SERRS beschäftigen, so stellt man fest, dass das System Rhodamin 6G/Silberkolloid die Grundlage von etwa 90 % aller diesbezüglichen Messungen darstellt. Die Ursache hierfür liegt sicherlich in der hohen SERS-Aktivität dieses Farbstoffs bei gebräuchlichen Laserwellenlängen, der Grund für diese Aktivität wurde im vorigen Kapitel erarbeitet. Die Zahl der weiteren Farbstoffe, mit denen laut Literatur das Einzelmolekülniveau erreicht wurde, ist bis heute relativ klein, dies sind Kristallviolett [125,126], Hämoglobin bzw. der Häm-Farbstoff [127] und Myoglobin [128] sowie Pseudoisocyanin (1,1'-Diethyl-2,2'-cyanin) [129]. Weiterhin wurde der Farbstoff Bis(benzimidazo)perylene (AzoPTCD) in Langmuir-Blodgett-Filmen mit Silber-Inselfilmen auf Einzelmolekülebene untersucht [130]. Bis heute existieren lediglich zwei Publikationen, die über Einzelmolekülexperimente mit nichtresonanten Molekülen berichten, dabei handelt es sich um die DNS-Base Adenin bzw. um Adenosin-

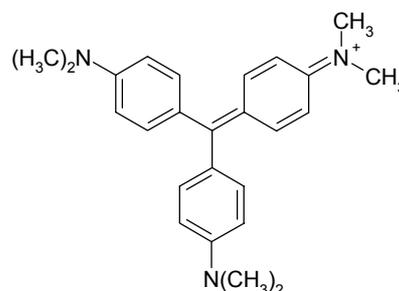


Abb. 5.1: Strukturformel von Kristallviolett

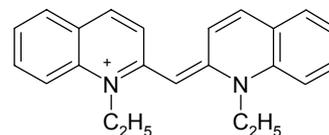


Abb. 5.2: Strukturformel von Pseudoisocyanin

monophosphat [131] sowie um Tyrosin [98]. Die entsprechenden Publikationen sowie deren Ergebnisse werden in Kapitel 5.2 besprochen.

Weitere Publikationen, die hier nicht besprochen werden, sind unter [132] zusammengefasst.

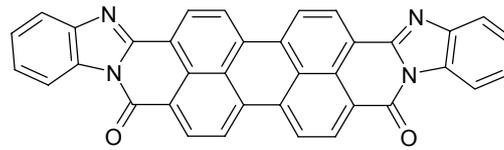


Abb. 5.3: Strukturformel von AzoPTCD

Einzelmolekülmessungen sind in erster Hinsicht durch die geringe Konzentration des Zielmoleküls charakterisiert (vgl. Kap. 2.5.3). Arbeitet man mit Kolloidlösungen bzw. daraus erstellten Proben, stellt im Falle des Lee/Meisel-Kolloids rein rechnerisch eine Rhodamin 6G-Konzentration von 10^{-11} mol/l eine Grenze dar, unterhalb der man sich auf Einzelmolekülebene befindet, wobei man diesbezüglich natürlich nicht vollständig sicher sein kann, da es z.B. an bestimmten Stellen auf der Oberfläche zu einer bevorzugten Adsorption und somit zu einer erhöhten Konzentration des Zielmoleküls kommen kann.

Innerhalb der verschiedenen Messreihen wurden immer spektrale Sequenzen aufgenommen, die Integrationszeit für jedes Spektrum betrug in allen Fällen eine Sekunde. In einigen Fällen wurde innerhalb dieser Sequenzen reversibles Ausbleichen, das sogenannte "blinking", beobachtet, das im Allgemeinen als deutlicher Hinweis für das Vorliegen eines einzelnen Moleküls angesehen wird.

Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel für ein reversibel ausbleichendes Rhodamin 6G-SERR-Spektrum:

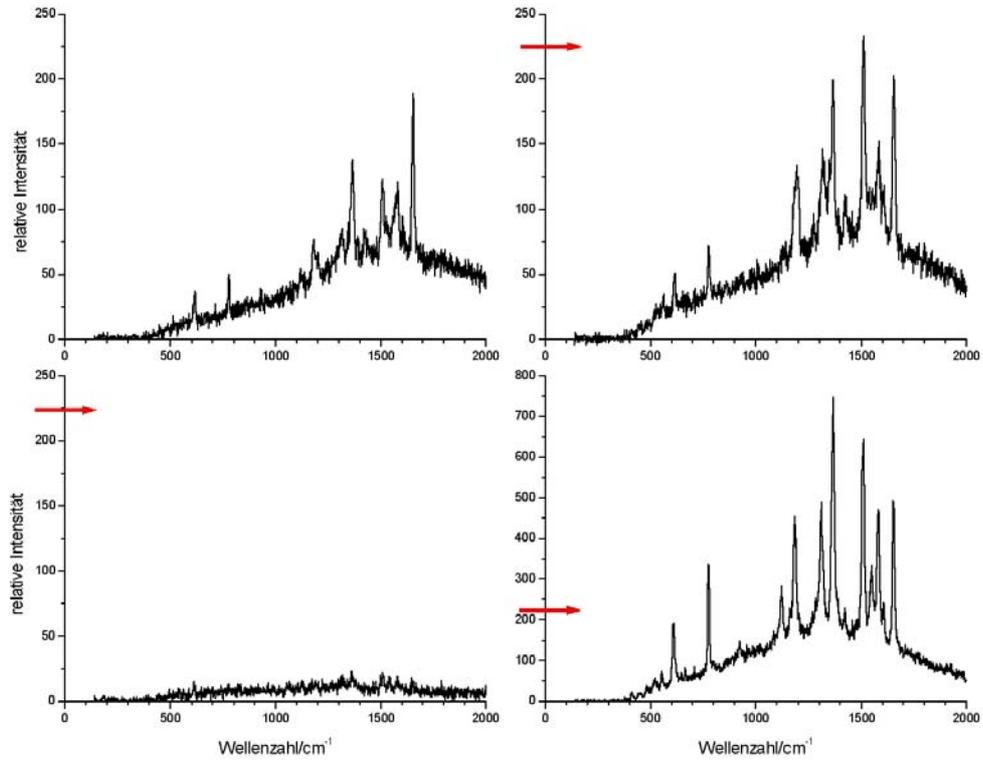


Abb. 5.4: Reversibel ausbleichendes SERR-Spektrum des Rhodamin 6G (Zur Beachtung: Das letzte Spektrum ist anders skaliert als die vorigen)

In Abbildung 5.5 ist eine weitere Sequenz abgebildet, die ebenfalls häufig beobachtet wurde. In diesem Fall bleichen nur einzelne Banden aus, während andere Banden unverändert bleiben. Dies deutet auf eine Umorientierung des Moleküls hin.

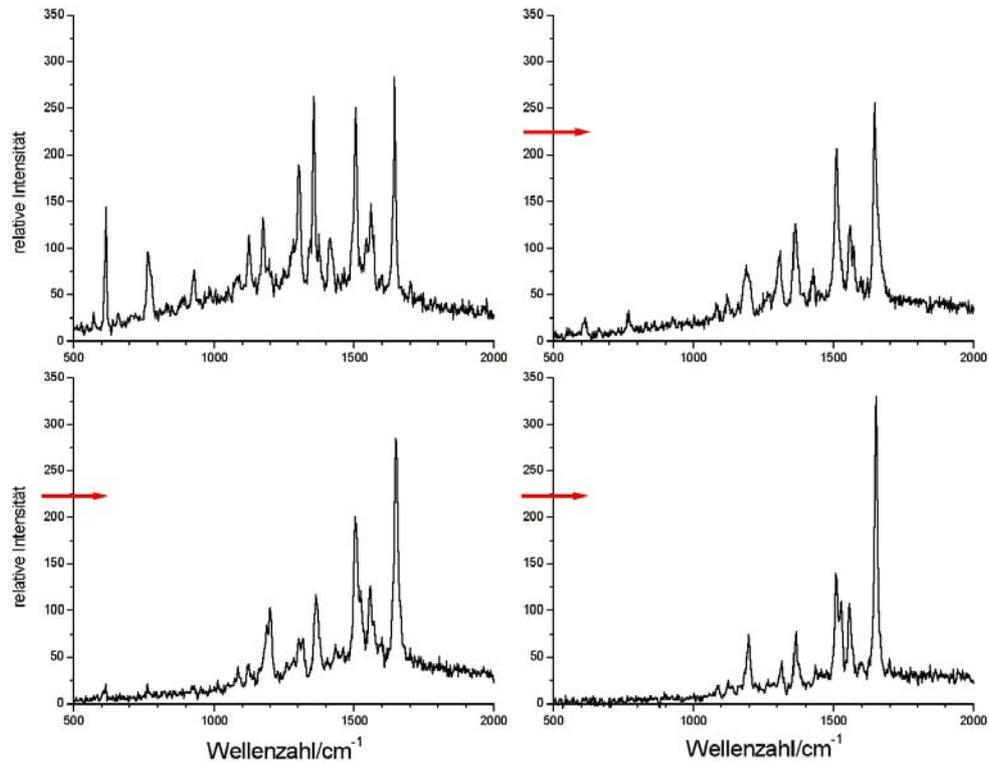


Abb. 5.5: Ausbleichen einzelner Schwingungsbanden in einem Rhodamin 6G-SERR-Spektrum

In Abbildung 5.6 ist eine Sequenz von Rhodamin 123-Spektren dargestellt. In diesem Beispiel wurde zuerst über mehrere Sekunden eine Nulllinie gemessen, bis das Spektrum plötzlich erschien und bis zum Ende der Messung stabil blieb.

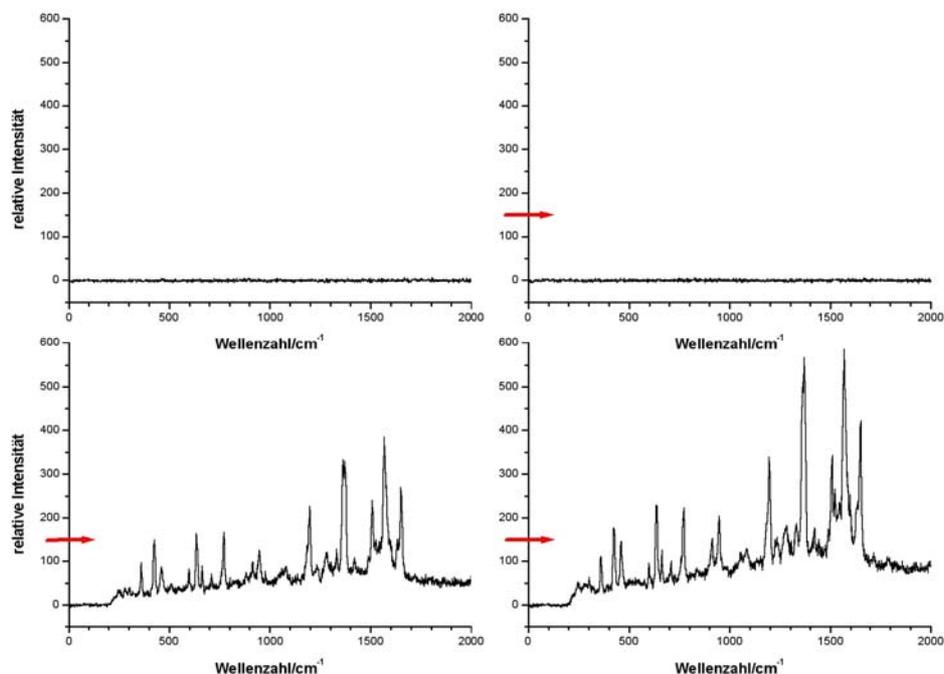


Abb. 5.6: Spektrale Sequenz eines Rhodamin 123-Moleküls

Man muss bei der Beurteilung dieser Spektren jedoch erwähnen, dass etwa 90 % der innerhalb einer Messung aufgenommenen Sequenzen, von geringen Intensitätsschwankungen einmal abgesehen, stabil waren. Abbildung 5.7 zeigt eine spektrale Sequenz, bei der die nacheinander aufgenommenen Spektren übereinander dargestellt sind und die den "Normalfall" darstellt:

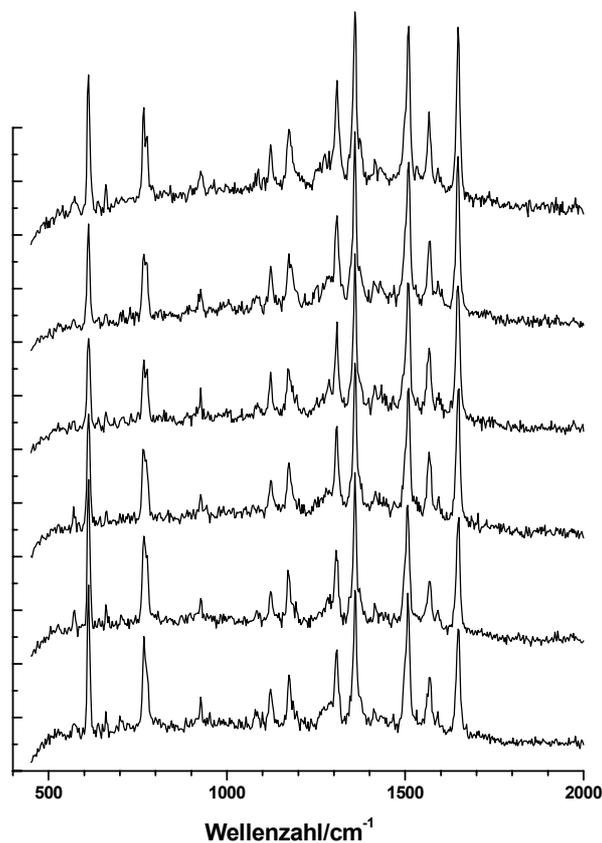


Abb. 5.7: Spektrale Sequenz eines spektral stabilen SERR-Spektrums von Rhodamin 6G

Die auf den ersten Blick deutliche Stabilität der Spektren ist jedoch nicht immer so ausgeprägt, wie man anhand von Abbildung 5.7 annehmen könnte. Betrachtet man eine Auftragung der spektralen Positionen der Schwingungsbanden gegen die Zeit, erkennt man bei einigen, dass einzelne Banden keine feste spektrale Position aufweisen, sondern im Mittel um etwa 10 cm^{-1} fluktuieren. In Abbildung 2.12 wurde dies bereits anhand einer spektralen Sequenz gezeigt, die 80 Spektren nacheinander darstellt (Integrationszeit jeweils eine Sekunde), die Signalintensität ist dabei in Form einer Farbskala dargestellt. Insbesondere die Schwingungsbande bei 1512 cm^{-1} zeigt eine sichtbare Verschiebung, gleichzeitig nimmt ihre Intensität deutlich zu. In dem Moment, in dem sie ihre ursprüngliche spektrale Position wieder einnimmt, geht auch die Intensität auf das Anfangsniveau zurück. Dieses Verhalten korreliert mit anderen Vorgängen innerhalb der spektralen Sequenz.

Diese spektralen Fluktuationen, insbesondere das reversible Ausbleichen, sind ein zentrales Thema innerhalb der Publikationen, die sich mit SERR-Spektroskopie auf Einzelmolekülebene beschäftigen. Die ersten Hinweise auf diese Phänomene wurden bereits von Nie und Emory in [13] angesprochen. Als Ursache werden verschiedene Vorgänge oder Reaktionen in Betracht gezogen. Bosnick et al. [133] sowie Weiss und Haran [117] formulierten als mögliche Ursache für die spektralen Fluktuationen eine laterale Bewegung des Zielmoleküls, die dazu führt, dass es die unmittelbare Umgebung des hot spots verlässt bzw. sich in diese hineinbewegt. In beiden Publikationen wurde weiterhin erwähnt, dass der bereits in Kapitel 4.5 besprochene, inelastische Untergrund zusammen mit den Raman-Signalen fluktuiert. Dies wurde auch bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren in den meisten Fällen beobachtet. Da der inelastische Untergrund auf den CT-Effekt zurückgeführt wird, kann man deshalb davon ausgehen, dass die spektralen Fluktuationen eine chemische Ursache haben, z.B. Adsorptions- oder Desorptionsprozesse.

Weiss und Haran fanden bei ihren Experimenten eine Abhängigkeit der spektralen Fluktuationen des Rhodamin 6G von der Konzentration der zugesetzten Chlorid-Ionen. Je höher diese Konzentration war, desto geringer waren die beobachteten Fluktuationen. Dieses Verhalten lässt sich leicht mit der in Kapitel 4.3.3 entwickelten Theorie erklären: Ein Zusatz von Chlorid-Ionen bewirkt eine Verschiebung des Oberflächenpotentials in kathodischer Richtung, das positiv geladene Farbstoffmolekül wird entsprechend stärker adsorbiert. Dieses Ergebnis ist jedoch deshalb so wichtig, weil es beweist, dass die Ursache für die spektralen Fluktuationen der Rhodamine in verschiedenen Adsorptions/Desorptionsprozessen liegt.

Kudelski und Pettinger [134] konnten bei Experimenten mit Kohlenmonoxid bzw. daraus dargestellten Kohlenstofffilmen zeigen, dass die von ihnen beobachteten spektralen Fluktua-

tionen unmittelbar mit der Anwesenheit von Sauerstoff verknüpft sind. Analoge Ergebnisse wurden von Etchegoin et al. publiziert [135]. Keiner der Autoren konnte abschließend beantworten, welchen Effekt der Sauerstoff hat, jedoch erklärt dieser Befund, warum andere Autoren keine spektralen Fluktuationen beobachten konnten. Kneipp et al. [14] arbeiteten in wässriger Lösung, die Sauerstoffkonzentration war dementsprechend erniedrigt, hinzu kam die Brown'sche Bewegung der Silberpartikel, was zu einer Ausmittlung der Signale führt. Constantino et al. [130] arbeiteten mit Farbstoffen in Langmuir-Blodgett-Schichten, auch hier ist die Konzentration des Sauerstoffs extrem gering.

5.1.2 Ausgewählte Beispiele von Einzelmolekül-SERR-Spektren

Der eigentliche Vorteil, den die Einzelmolekülspektroskopie gegenüber den Ensemble-Messungen aufweist, ist der, dass man Ereignisse beobachten kann, die ansonsten durch die Mittelung über alle detektierten Signale oder durch inhomogene Verbreiterung verborgen bleiben. Als erstes Beispiel hierfür sei die bereits in Kapitel 2.5.1.3 gezeigte Abbildung 2.9 genannt, die hier noch einmal in abgeänderter Form dargestellt ist:

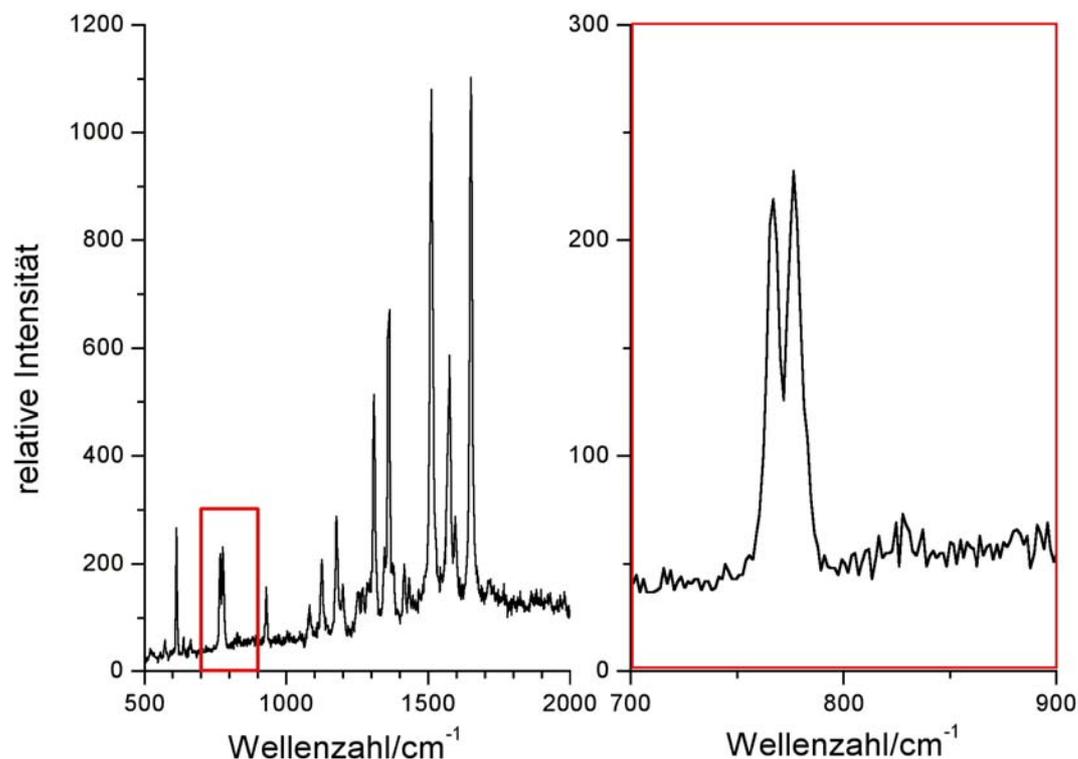


Abb. 5.8: Aufgespaltene Schwingungsbande im Einzelmolekülspektrum von Rhodamin 6G

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, reagieren die Schwingungsbanden oberhalb von 1000 cm^{-1} nur sehr schwach auf Veränderungen der lokalen Umgebung, da sie einen Großteil ihrer Intensität im Wesentlichen durch RR-Verstärkung (A-Term) erhalten. Anders ist dies bei den

Biegeschwingungen unterhalb von 1000 cm^{-1} , von denen angenommen wird, dass ihre Intensität zu einem Teil aus dem CT-Effekt resultiert. In diesem Fall würde man erwarten, dass sich eine Veränderung der lokalen Umgebung auf die Form und spektrale Position der Schwingungsbanden auswirkt. In Abbildung 5.8 kann man erkennen, dass dies tatsächlich der Fall ist. Das Signal bei 774 cm^{-1} resultiert aus der Biegeschwingung von mindestens zwei C-H-Bindungen aus der Ebene des Xanthen-Gerüsts heraus. Aufgrund der Symmetrie des chromophoren Systems sind diese Schwingungen unter normalen Umständen entartet. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche bewirkt jedoch, dass unterschiedliche molekulare Umgebungen existieren, und das entsprechende Signal spaltet sich auf. Diese Beobachtung, die in dieser Form bisher noch nicht in der Literatur erwähnt wurde, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass diese Bande ihre Intensität teilweise über den CT-Effekt gewinnt, da Schwingungsbanden, die ihre Intensität durch Resonanz-Verstärkung bzw. durch die Frank-Condon-Faktoren gewinnen, ihre spektrale Position trotz der unmittelbaren Nähe der Silberoberfläche nicht signifikant verändern, was man durch den Vergleich von SERR- und RR-Spektren (vgl. Tab. 4.2 sowie[105]) erkennen kann.

Weiterhin ist die beobachtete Aufspaltung ebenfalls ein Hinweis für das Vorliegen eines einzelnen Moleküls, da man eine entsprechendes Phänomen im Rahmen einer Ensemble-Messung aufgrund von Ausmittlungen nicht beobachten kann.

Die Aufspaltung dieser Schwingungsbande ist nicht das einzige Phänomen, das man nur auf der Einzelmolekülebene beobachten kann. Wählt man als Anregungswellenlänge 514,5 oder 532 nm, kann man in einigen Fällen beobachten, dass die zwei kurzwelligen Banden im Spektrum die höchste Intensität aufweisen.

Abbildung 5.9 zeigt ein entsprechendes Spektrum sowie zum Vergleich ein Standard-Spektrum; beide wurden auf der gleichen Probe aufgenommen:

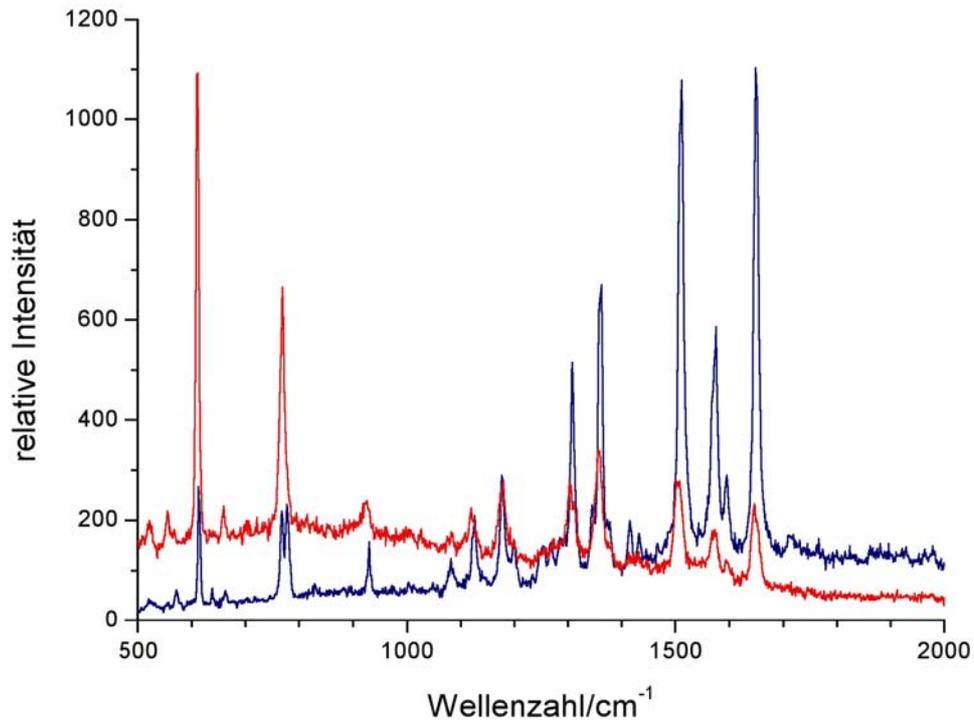


Abb. 5.9: Standard-SERR-Spektrum von Rhodamin 6G (blau) sowie ein weiteres Spektrum mit abweichenden Intensitätsverhältnissen der Schwingungsbanden (rot), $c = 10^{-11}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm

Diese große Intensitätssteigerung der kurzwelligen Banden wurde sehr häufig innerhalb von spektralen Sequenzen beobachtet.

In Abbildung 5.10 ist ein entsprechendes Beispiel dargestellt, bei dem sich ein Spektrum mit intensiven, kurzwelligen Banden in ein Standard-Spektrum umwandelt:

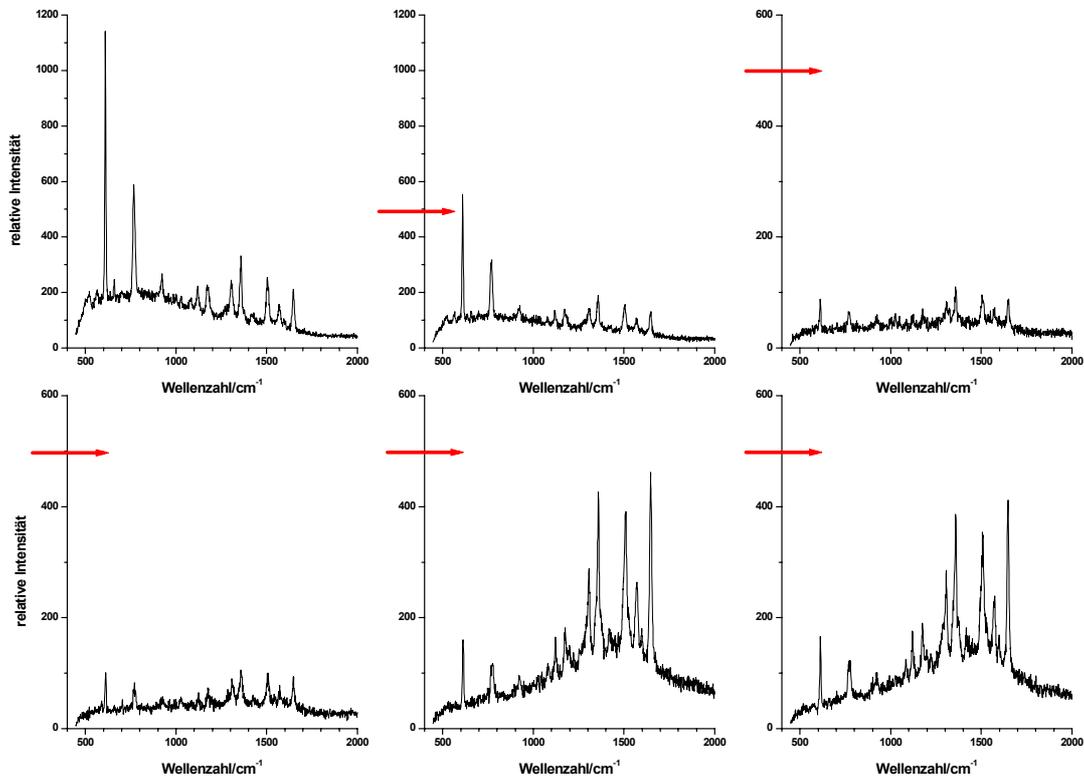


Abb. 5.10: Spektrale Fluktuationen eines Rhodamin 6G-SERR-Spektrums
(Zur Beachtung: Die Spektren 1+2 sind anders skaliert als die Spektren 3-6)

Abbildung 5.10 lässt weiterhin sehr gut erkennen, dass die Zu- und Abnahme der Signalintensitäten mit einer entsprechenden Veränderung des inelastischen Untergrundes verknüpft ist, was die zu Beginn dieses Kapitels formulierte Aussage bestätigt, dass diese beiden Phänomene in Korrelation zueinander stehen.

Alle bis hier besprochenen Phänomene resultieren aus der Wechselwirkung des Rhodamin 6G mit der Oberfläche bzw. mit der elektrochemischen Doppelschicht, allerdings kann in keinem Fall mit Sicherheit gesagt werden, welche Vorgänge auf der Oberfläche zu den beobachteten Ereignissen führen. Die Veränderung des Standard-Spektrums lässt sich jedoch nicht in allen Fällen auf diese Ursache zurückführen. In Abbildung 5.11 ist neben einem Standard-SERR-Spektrum des Rhodamin 6G ein weiteres Spektrum abgebildet, das innerhalb einer Messreihe

auf der gleichen Probe mehrfach gefunden wurde.¹² Man erkennt in diesem Spektrum zwar immer noch eine gewisse Ähnlichkeit zum Standard-Spektrum, allerdings auch deutliche Unterschiede. Über die Ursachen für diese beobachteten Abweichungen kann nur spekuliert werden, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass eine Störung der Molekülstruktur hierfür verantwortlich ist.

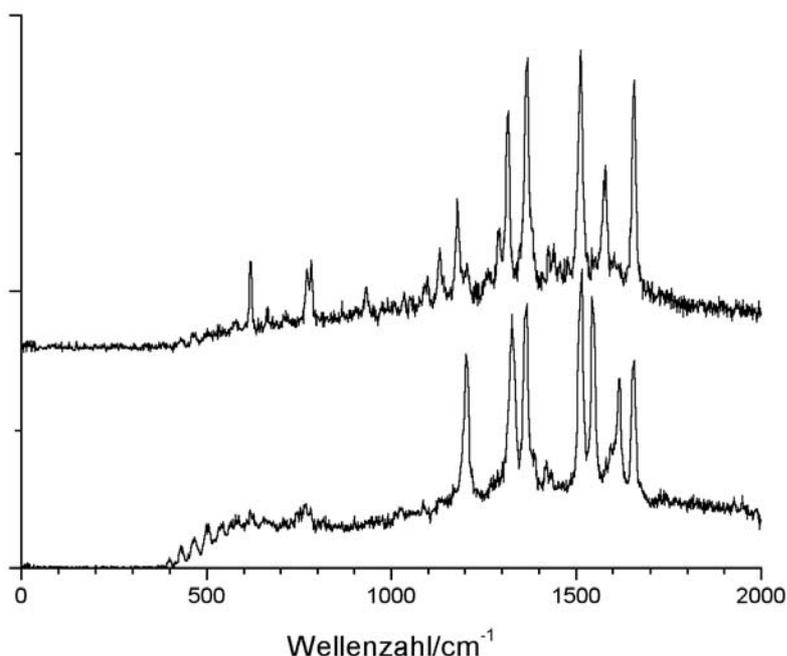


Abb. 5.11: Standard-SERR-Spektrum (oben) sowie ein SERR-Spektrum mit abweichender Struktur des Rhodamin 6G (unten) ($c = 10^{-12}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5$ nm)

Unabhängig davon zeigt allein die Beobachtung des unteren Spektrums in Abbildung 5.11 den entscheidenden Vorteil der Einzelmolekülspektroskopie auf: In einer Ensemble-Messung wird über sehr viele Signale gemittelt, die Existenz eines vom Standard abweichenden Signals lässt sich lediglich anhand einer inhomogenen Verbreiterung einzelner Schwingungsmoden erkennen. Bei Einzelmolekülmessungen ist man hingegen in der Lage, individuelle Spektren aufzunehmen und somit prinzipiell Aussagen über Veränderungen des Zielmoleküls oder dessen lokaler Umgebung zu treffen.

¹² Im Rahmen dieser Arbeit wurden über hundert verschiedene Spektren gefunden, die deutlich von den Standard-Spektren abweichen und vermutlich anderen Verbindungen zuzuordnen sind. Diese traten jedoch extrem selten und in den meisten Fällen immer nur einmal auf, weshalb sie innerhalb dieser Arbeit nicht dargestellt oder ausgewertet wurden.

5.1.3 Einfluss der Anregungswellenlänge

Um herauszufinden, welchen Einfluss die Anregungswellenlänge auf die Signalverstärkung hat, wurde ein Aufbau realisiert, der es ermöglichte, die gleiche Position auf einer Probe nacheinander mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen zu bestrahlen. Hierzu wurden zwei Laser so justiert, dass ihre Foci auf der Probe genau übereinander lagen. Zum Wechsel der Wellenlänge musste dann nur ein Klappspiegel umgelegt und die entsprechenden Notch- bzw. Bandpass-Filter in den Strahlengang eingefügt werden.

Die Messung verlief dann so, dass eine Einzelmolekülprobe zuerst mit der Anregungswellenlänge 532 nm vermessen wurde. Die Detektion von qualitativ guten SERR-Spektren des Rhodamin 6G verlief mit dieser Wellenlänge wie üblich ohne Probleme. Anschließend wurde auf die Anregungswellenlänge von 457,9 nm gewechselt, wobei darauf geachtet wurde, dass annähernd die gleiche Anregungsintensität eingestellt wurde ($\Delta I \leq 0,1 \mu\text{W}$). Mit dieser Wellenlänge wurden erneut die Positionen angefahren, die zuvor ein intensives SERR-Signal gezeigt hatten, so dass man sicher sein konnte, dass sich mindestens ein in einem aktiven Zentrum lokalisiertes Molekül im Focus befindet. In diesem Fall konnte keines der zuvor gemessenen Signale in einer ähnlichen Qualität wiedergefunden werden.

Das beste Spektrum, das mit dieser Wellenlänge aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.12 dargestellt, zusammen mit dem Spektrum, das mit der Anregungswellenlänge von 532 nm an der gleichen Position aufgenommen wurde:

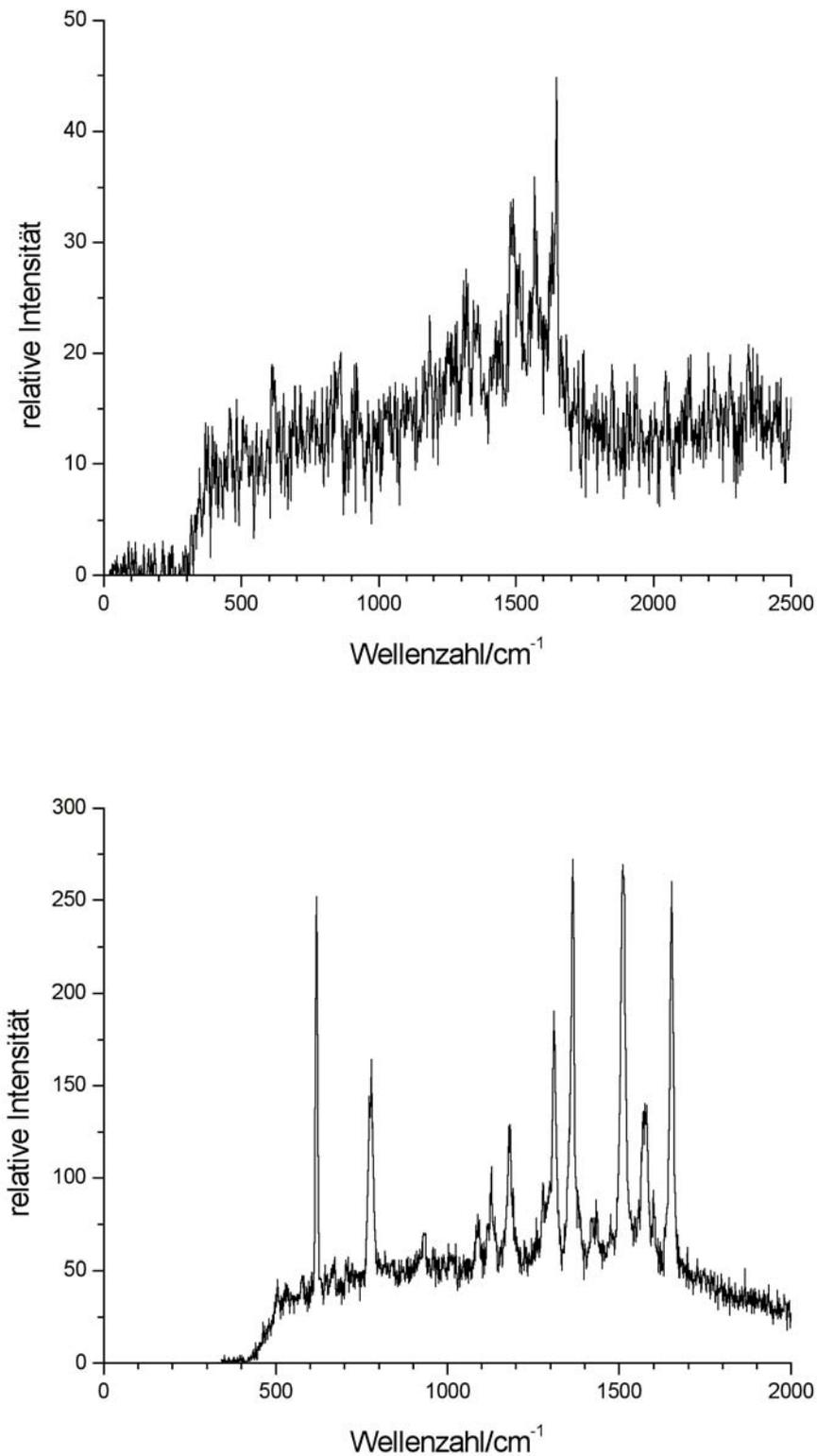


Abb. 5.12: SERR-Spektren von Rhodamin 6G-Molekülen, die mit zwei verschiedenen Anregungswellenlängen an der gleichen Position aufgenommen wurden; oben: 457,9 nm, unten: 532 nm

Anhand der zwei Spektren kann man erkennen, dass man, zumindest für Rhodamin 6G, für Einzelmolekülexperimente auf die zusätzliche Verstärkung durch den Resonanz-Raman-Effekt angewiesen ist. Sollte sich zeigen, dass dieses Verhalten generell gilt und dass nur Farbstoffmoleküle eine ausreichende Signalverstärkung erfahren, um sie auf Einzelmolekülebene zu untersuchen, würde dies das Anwendungspotential des SERS-Effekts deutlich einschränken. Die Diskussion zu diesem Thema wird unter Einbeziehung von weiteren Messergebnissen in Kapitel 5.2 fortgesetzt.

5.1.4 Optimierung der Probendarstellung

Allgemein wird angenommen, dass die für Einzelmolekülmessungen notwendigen Signalverstärkungen nur in der Nähe der aktiven Zentren vorhanden sind (vgl. hierzu Kap. 5.1.5). Sämtliche Veröffentlichung zu diesem Thema, die über einen ausführlichen Experimentalteil verfügen, beschreiben, unabhängig vom Autor, ein konstantes Verhältnis von aktiven zu inaktiven Partikeln. Danach ist von hundert Partikeln bzw. Clustern maximal eines aktiv [13,117,136, 137]. Daraus ergibt sich wiederum ein sehr hoher experimenteller Aufwand, da zur Gewinnung einer ausreichend hohen Zahl von spektroskopischen Daten sehr viele Partikel untersucht werden müssen, denn Inaktivität bedeutet nicht, dass der Partikel im Raman-Scan keine intensiven Signale aufweist; die integrale Intensität des breiten Citrat-Untergrunds oder des Rayleigh-Streulichts, das nicht vollständig vom Notch-Filter absorbiert wird, kann die gleiche Größenordnung wie die eines scharfen, intensiven Einzelmolekülsignals haben.

SERS-Proben für Messungen an isolierten Partikeln werden für gewöhnlich so dargestellt, dass die Kolloidlösung zunächst mit dem Zielmolekül versetzt wird. Anschließend wird eine Aggregationschemikalie, beispielsweise ein Halogenid, zugesetzt. Nach etwa 30 Minuten wird ein kleines Volumen der Lösung auf einen Probenträger gegeben, auf dem sich die Partikel gravimetrisch absetzen. Sobald das Lösungsmittel verdampft ist, ist die Probe fertig.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dieses Volumen durch "spin-coaten" gleichmäßig auf der Oberfläche zu verteilen.

Durch eine relativ einfache Änderung dieser Darstellungsmethode konnte es erreicht werden, dass deutlich mehr Partikel eine hohe Aktivität aufwiesen. Hierzu wurde zunächst der Zeitraum zwischen der Zugabe des Zielmoleküls und der Präparation der eigentlichen Probe deutlich erhöht, nämlich auf mindestens 8-10 Stunden (üblicherweise wurden die Lösungen am Vorabend des Messtages präpariert).

Höchstwahrscheinlich ist diese verlängerte Zeitspanne der Grund dafür, dass ein Zusatz von Halogenid-Ionen nicht notwendig war, um eine maximale Verstärkung zu erreichen. Campbell et al. [138] kamen bei Messungen in Lösung zu einem ähnlichen Ergebnis. Die von den

Autoren in Lösung gemessenen SERR-Spektren des Rhodamin 6G, die 24 Stunden nach der Zugabe des Farbstoffs zur Kolloidlösung gemessen wurden, waren etwa zehnmal intensiver als die Spektren, die direkt nach der Zugabe gemessen worden waren. Es ist von daher anzunehmen, dass sich die Adsorption des Farbstoffs an die Oberfläche nicht in einem Schritt vollzieht, sondern mindestens einen weiteren, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enthält, der zu einer Umorientierung des Moleküls führt.

Von Pettinger und Gerolymatou wurde bereits angegeben, dass unterschiedliche Adsorptionszustände für Rhodamin 6G an einer Silberoberfläche existieren [11]. Bei entsprechenden Messungen wurde beobachtet, dass die Fluoreszenzintensität sofort drastisch abnahm, während die Raman-Signale erst relativ langsam, innerhalb von ein paar Minuten auftraten, was darauf hinweist, dass mindestens zwei unterschiedliche Adsorptionszustände existieren. Die Funktion von Chlorid oder anderen Halogeniden könnte dann, neben der Koagulation des Silberkolloids, darin liegen, dass die Besetzung eines Adsorptionszustandes katalysiert wird oder ein weiterer Zustand gebildet wird.

Im Rahmen der gleichen Arbeit kamen die Autoren jedoch auch zu dem Ergebnis, dass sich ebenfalls Nitrat als "Verstärkungschemikalie" eignet. Nitrat-Ionen sind bei der Verwendung von Silbernitrat für die Darstellung des Silberkolloids ohnehin in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l in der Lösung enthalten. TEM-Messungen von Campbell et al. [138] zeigten zudem, dass Nitrat-Ionen bei der Aggregation einen geringeren Abstand zwischen den einzelnen Silberpartikeln ermöglichen.

Eine weitere, mögliche Funktion der zugesetzten Halogenide wäre die, dass sich das Farbstoffmolekül immer nur zusammen mit einem Halogenid-Ion an der Oberfläche adsorbiert. Nimmt man an, dass es sich bei der Adsorption um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, würde eine erhöhte Konzentration von Halogenid-Ionen entsprechend zu einer höheren Adsorption führen.

Alles in allem kann man sagen, dass der Einfluss der zugesetzten Anionen bis heute immer noch nicht geklärt ist. Der bereits zitierte Übersichtsartikel von Otto [93] kam im Übrigen zu dem gleichen Ergebnis. Die Tatsache, dass Einzelmolekülempfindlichkeit auch ohne den Zusatz von Chlorid erreichbar ist, macht es jedoch notwendig, die bisher formulierten Mechanismen neu zu überdenken.

Um den Einfluss von Chlorid völlig auszuschließen, war es allerdings notwendig, noch ein weiteres Experiment durchzuführen, da bei Messungen mit Rhodaminfarbstoffen immer eine geringe Konzentration an Chlorid-Ionen in die Kolloidlösung eingebracht wird, dabei handelt es sich um das Gegenanion des Farbstoffs selbst. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Mes-

sungen mit Rhodamin 6G-Heptafluorobutyrat (Anion der Heptafluorbuttersäure, C_3F_7COOH) durchgeführt. Mit diesem relativ exotischen Gegenanion wurden die gleichen Ergebnisse erzielt, weshalb ausgeschlossen werden kann, dass das hohe Empfindlichkeitsniveau der Proben letztlich doch auf die Anwesenheit von Chlorid-Ionen zurückzuführen ist.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode ergibt sich noch ein weiterer Aspekt, der für die höhere Aktivität der Proben relevant ist. Etwa acht Stunden, nachdem man ein bestimmtes Volumen in ein Probengefäß gegeben hat, findet man am Boden des Reaktionsgefäßes eine geringe Menge sedimentiertes Kolloid, unabhängig davon, ob man Zielmoleküle zugegeben hat oder nicht. Zur Probenpräparation wurde die überstehende Lösung bis auf ein geringes Restvolumen vorsichtig entfernt, anschließend wurde dieses Restvolumen zusammen mit dem Sediment aufgenommen und auf einen Probenträger gegeben. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde die Probe in das Mikroskop eingebaut. Hier zeigte sich dann eine viel höhere Aktivität der Partikel, üblicherweise befanden sich in einem Bereich von $10 \mu m^2$ Fläche etwa 20 Partikel, die ausreichend intensive Signale des Zielmoleküls zeigten (siehe z.B. Abbildung 5.17).

Zur Kontrolle wurden ebenfalls Proben aus der überstehenden Lösung angefertigt. Diese zeigten ohne Ausnahme, insbesondere im Vergleich zu den anderen Proben, nur eine sehr geringe Aktivität.

Die Ursache für die deutlich erhöhte Aktivität der durch die neue Methode dargestellten Proben konnte bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Zunächst wurde angenommen, dass die Adsorption des Zielmoleküls dazu führt, dass der kolloidale Zustand einzelner Teilchen instabil wird, was schließlich zur Koagulation führt. Durch die Sedimentation der ausgeflockten Silberteilchen käme es dann automatisch zu einer Konzentration der Zielmolekül-tragenden Silberteilchen am Boden des Reaktionsgefäßes. Dadurch, dass sich das Sediment auch bei Proben bildete, denen nichts oder nur das reine Lösungsmittel (Methanol) zugesetzt worden war, konnte diese Annahme jedoch nicht bestätigt werden. Weiterhin ließ sich die Kolloidlösung durch intensives Schütteln mit einem IKA[®]-Minishakers in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzen, was bewies, dass es sich bei dem Sediment nicht um ausgeflocktes Silber handelte.

Da es sich bei dem Sediment immer noch um kolloidales Silber handelt, muss die Ursache für die Aktivität der Proben in der Sedimentation des Kolloids selbst liegen.

Für die Sedimentationsgeschwindigkeit gilt unter Annahme der Kugelgeometrie die Stokes-Gleichung:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{S,K} = \frac{2r_K^2 g \Delta d}{9\eta} \quad (5.1)$$

r_K : Radius des kugelförmigen Kolloidteilchens
 g : Erdbeschleunigung
 Δd : Dichtedifferenz zwischen der dispergierten Substanz und dem Dispersionsmittel
 η : Viskositätskoeffizient

Anhand von Gl. (5.1) kann man erkennen, dass größere Teilchen schneller sedimentieren als kleinere. Bei dem Sediment handelt es sich folglich um die größeren Kolloidteilchen, was gleichzeitig bedeutet, dass diese eine höhere SERS-Aktivität aufweisen. Man muss bei dieser Annahme jedoch berücksichtigen, dass die Kugelgeometrie der Kolloidpartikel nicht unbedingt gegeben ist, siehe u.a. Abbildung 3.16.

S. Nie und Mitarbeiter fanden bei Experimenten mit Silberfilmen, die aus gröbenselektierten Kolloidteilchen dargestellt wurden, ein ähnliches Ergebnis [139]. Die intensivsten SERS-Signale wurden mit Filmen beobachtet, die aus Kolloidteilchen dargestellt worden waren deren Durchmesser entweder im Bereich von 80-100 nm oder oberhalb von 100 nm lagen (in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge).

5.1.5 Oberflächenstruktur der aktiven Zentren ("hot spots")

Eine Frage, die in Zusammenhang mit den Experimenten auf Einzelmolekülebene noch offen ist, ist die nach der Mikro- bzw. Nanostruktur der SERS-aktiven Oberfläche. Allgemein wird angenommen, dass die sog. "hot spots" an oder in der Nähe der Kontaktstelle von zwei oder mehreren Metallpartikeln lokalisiert sind. Da sich diese Fragestellung aufgrund der begrenzten Auflösung des konfokalen Lichtmikroskops nicht beantworten ließ, wurde ein kombiniertes SERRS-REM-Experiment durchgeführt. Dazu wurde zunächst ein mit ITO beschichtetes Glasplättchen mit einem Kreuz markiert, so dass die Probenoberfläche in vier Quadranten aufgeteilt wurde. Anschließend wurden 50 µl eines Lee/Meisel-Kolloids aufgetropft, das Rhodamin 6G in einer Konzentration von 10^{-11} mol/l enthielt. Die so dargestellte Probe wurde in das Mikroskop eingebaut und auf herkömmliche Weise vermessen, wobei darauf geachtet wurde, dass der untersuchte Bereich innerhalb einer Ecke eines Quadranten lag (vgl. Abbildung 5.13).

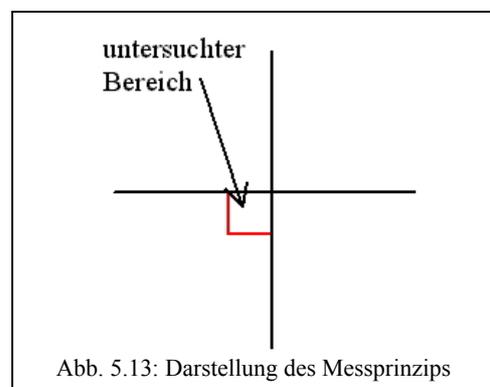


Abb. 5.13: Darstellung des Messprinzips

Die gleiche Probe wurde zwei Tage später mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen. Hierbei wurde der zuvor mit dem konfokalen Mikroskop untersuchte Bereich anhand der

Reflektionsaufnahme identifiziert und anschließend die Struktur der Oberfläche abgebildet. Diese Methode erwies sich als optimal geeignet, um den lokalen Ursprung des jeweiligen SERS-Signals zu untersuchen.

Abbildung 5.14 zeigt die Reflektionsaufnahme sowie die Raman-Aufnahme des untersuchten Bereichs, Abbildung 5.15 zeigt ein SERRS-Spektrum, das an der markierten Position aufgenommen wurde. Die Rasterelektronenaufnahme des gleichen Bereichs ist in Abbildung 5.16 dargestellt:

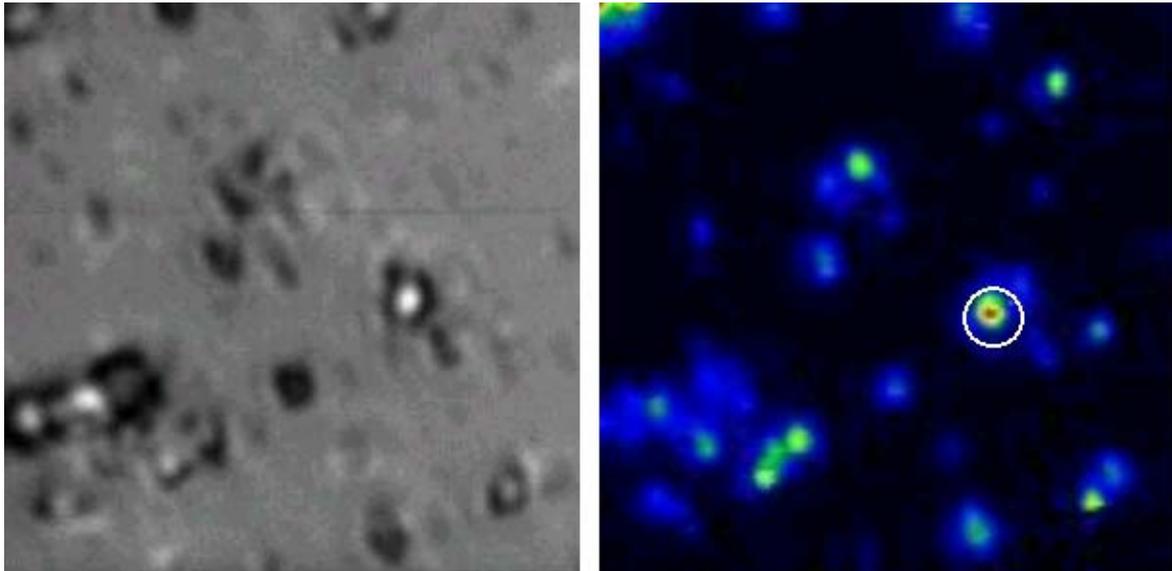


Abb. 5.14: Reflektionsaufnahme (links) und Raman-Scan (rechts) eines 10x10 μm großen Bereichs

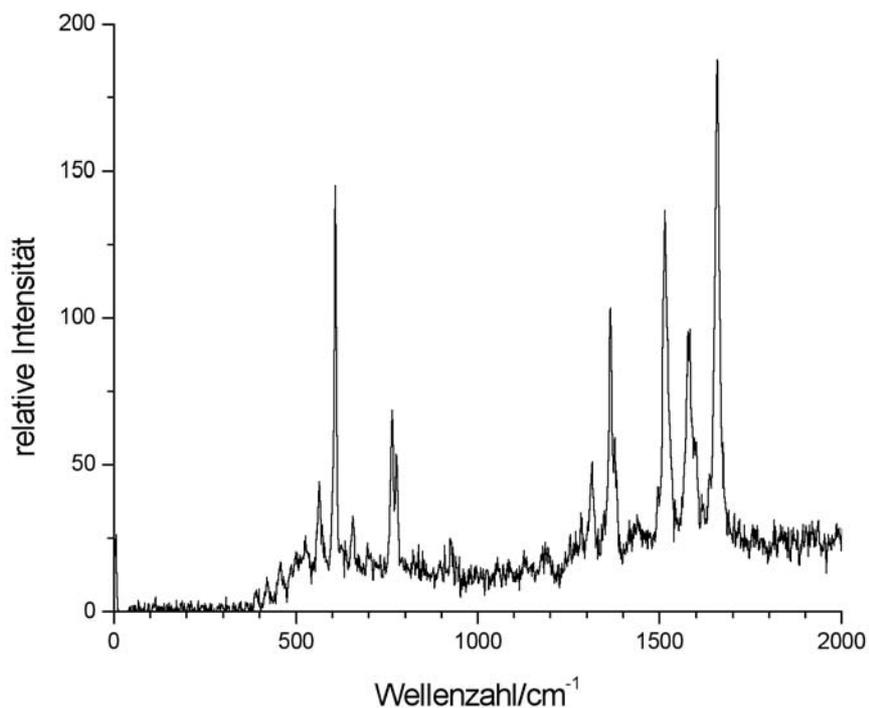


Abb. 5.15: Raman-Signal des in Abb. 5.14 markierten Bereichs

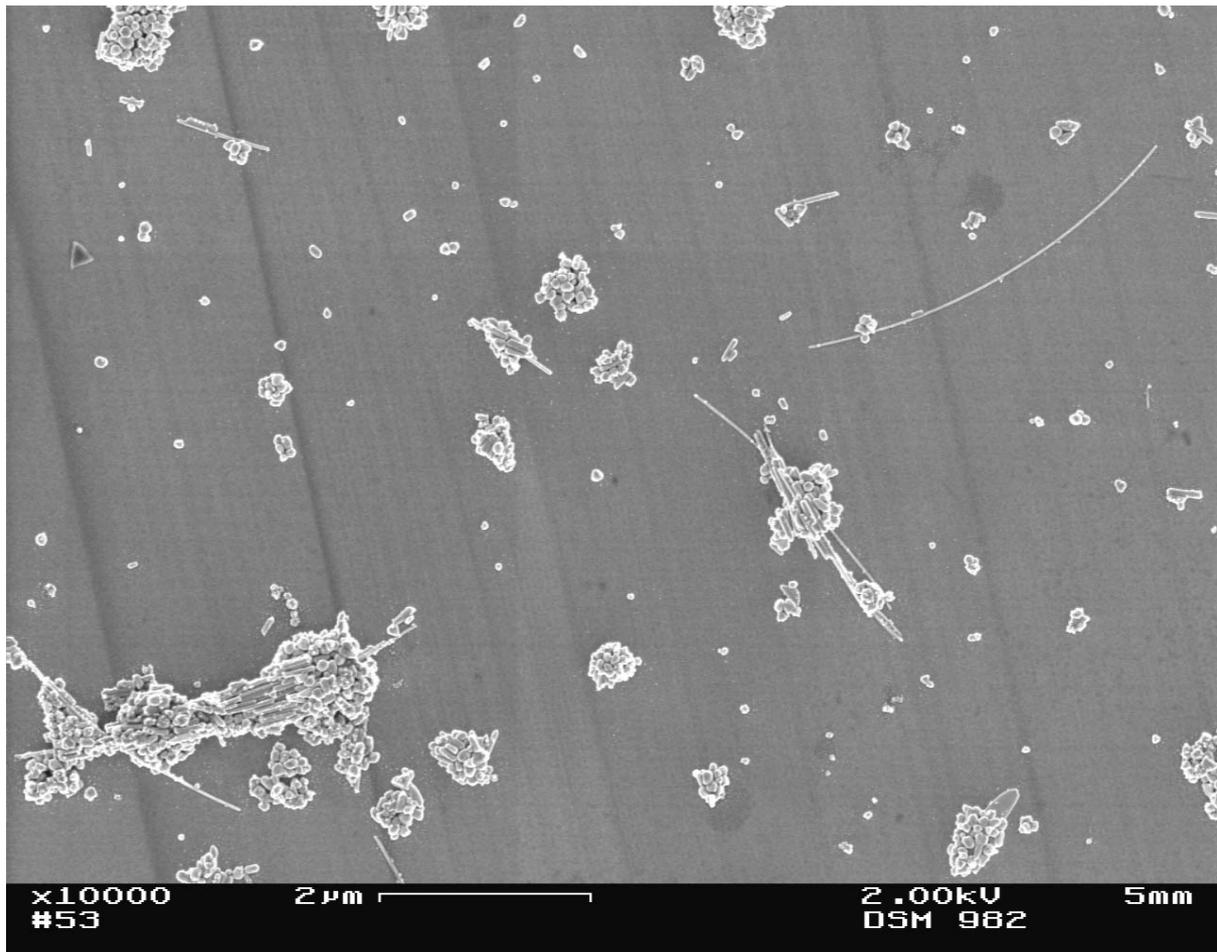


Abb. 5.16: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des in Abb. 5.14 abgebildeten Bereichs

Die Kombination der Rasterelektronenaufnahme mit dem Raman-Scan ist in Abbildung 5.17 zu sehen.

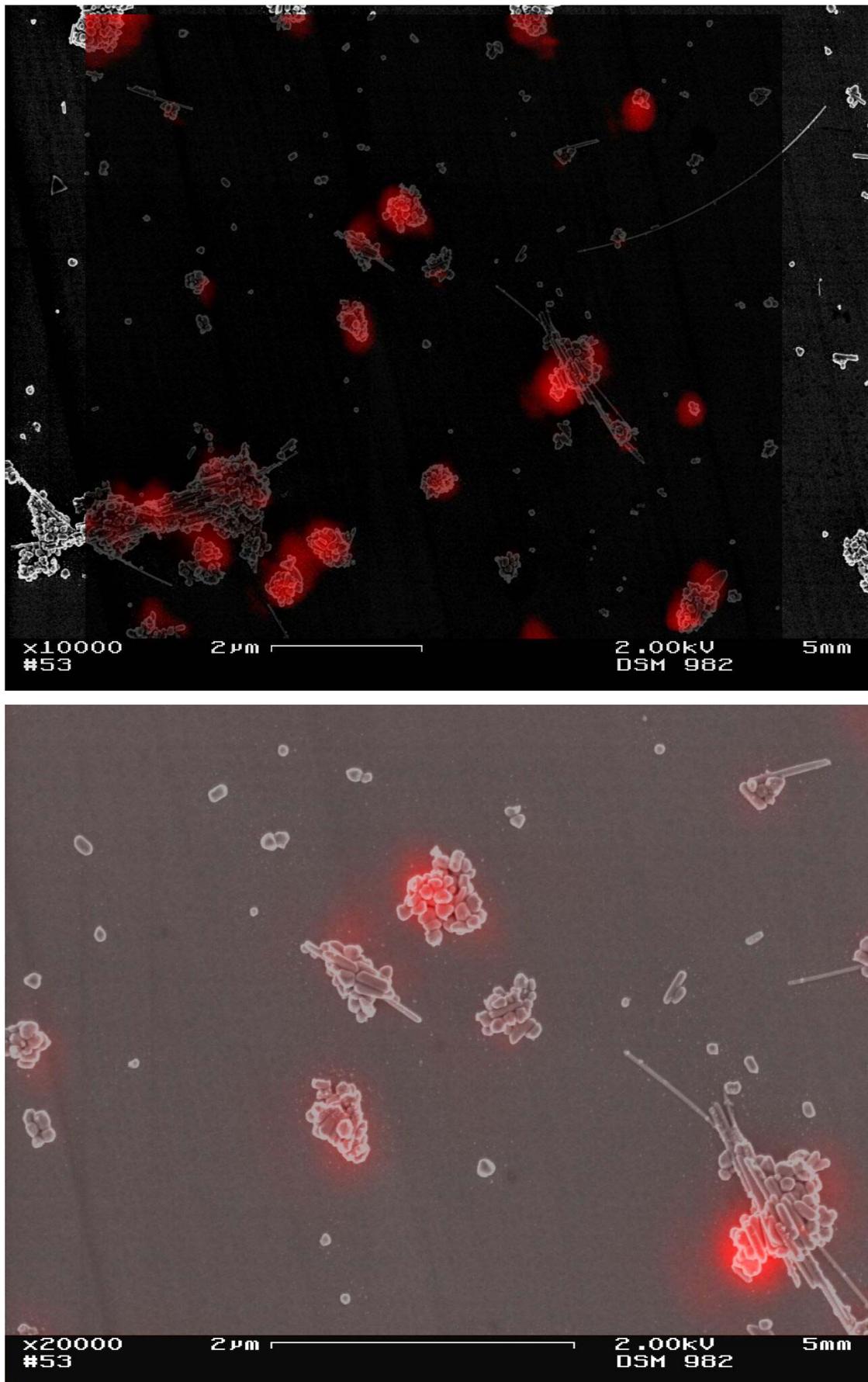


Abb. 5.17: Kombination von konfokalem und REM-Scanbild

Man erkennt deutlich, dass die intensiven Signale, die vollständig Rhodamin 6G-SERR-Spektren zugeordnet werden konnten, nur von Clustern und niemals von einzelnen Teilchen emittiert werden.

Xu et al. [140] sowie Michaels et al. [137] kamen zu dem analogen Ergebnis, dass intensive SERS-Signale immer nur von Clustern emittiert werden, die aus mehreren Partikeln bestehen.

In der zuletzt genannten Publikation führten die Autoren weiterhin ein Experiment durch, bei dem sie von dem gleichen Bereich einer Probe sowohl SERR-Spektren als auch Rayleigh-Streuspektren aufnahmen (vgl. Abbildung 5.18). Die verwendeten Silberpartikel (aus Silberkolloiden) waren dabei ebenfalls mit Rhodamin 6G belegt. Bei diesen Messungen ergab sich entgegen den Erwartungen, dass kein Zusammen-

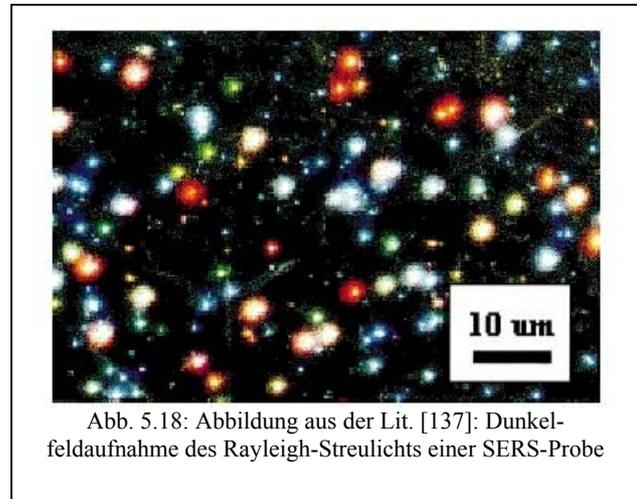


Abb. 5.18: Abbildung aus der Lit. [137]: Dunkel-feldaufnahme des Rayleigh-Streulichts einer SERS-Probe

hang zwischen der SERS-Aktivität eines Partikels und seinem Rayleigh-Streuspektrum existiert.

Ein weiteres Experiment, das von Gunnarsson et al. durchgeführt wurde, untersuchte den Effekt des "interparticle couplings" noch eingehender [141]. Hierbei wurde anhand von Proben, die durch eine Lithographietechnik hergestellt wurden, eine Korrelation zwischen dem Abstand einzelner Partikel und der Intensität des SERS-Signals, das von diesen Partikeln emittiert wurde, gefunden. Maximale Signalintensitäten wurden bei den Proben gefunden, die den geringsten Abstand zwischen den einzelnen Partikeln aufwiesen. Leider war es mit der verwendeten Methode nicht möglich, die Abstände auf Werte unterhalb von 50 nm zu reduzieren, um die Verhältnisse, die bei aggregierten Kolloiden vorliegen, abzubilden. Dennoch zeigte sich auch mit größeren Abständen bereits eine eindeutige Tendenz, aus der man vermutlich die Situation bei Abständen unterhalb von 10 nm extrapolieren könnte.

5.1.6 Der inelastische Untergrund auf Einzelmolekülebene

Bei den Experimenten auf Einzelmolekülniveau zeigte sich auch, dass der inelastische Untergrund, der als ein stetiges Begleitphänomen innerhalb der SER-Spektroskopie angesehen wird, keinesfalls immer vorhanden ist. Auch wenn er in mehr als 90 % aller Spektren deutlich sichtbar war, gab es doch einige Fälle, in dem das Spektrum praktisch untergrundfrei aufgenommen wurde (vgl. u.a. Abbildung 4.4). Hinzu kam, dass gerade diese Spektren die beste

Auflösung sowie die höchste Intensität aufwiesen und Banden beobachtet werden konnten, die ansonsten im Untergrund verborgen waren. Abbildung 5.19 zeigt ein weiteres Beispiel, hierbei handelt es sich um zwei SERR-Spektren des Terrylen (vgl. Abbildung 4.17). Das linke Spektrum zeigt nur einen sehr schwachen Untergrund, die Auflösung der Schwingungsbanden ist jedoch im Vergleich zum rechten Spektrum, bei dem der Untergrund wesentlich intensiver ist, deutlich erhöht:

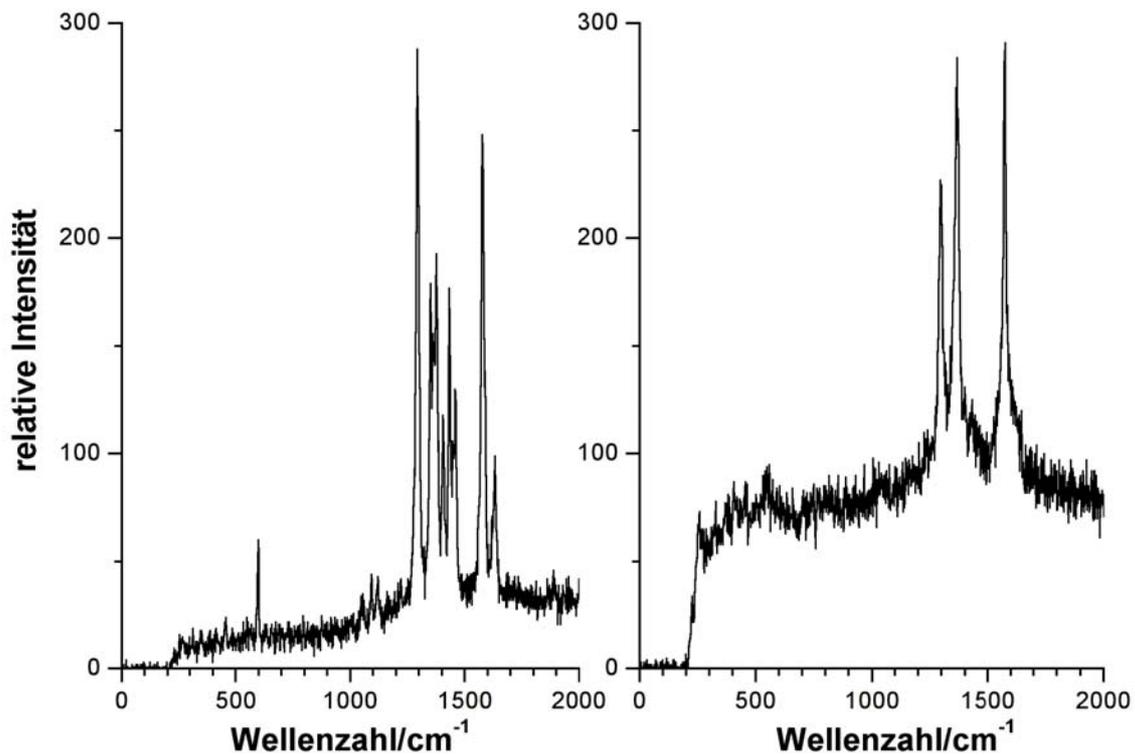


Abb. 5.19: Hochauflöstes SERR-Spektrum (links) und Standard-SERR-Spektrum von Terrylen (rechts), $\lambda_{\text{ex}}=488$ nm
Aufgrund dieser Beobachtungen ließe sich ein Mechanismus formulieren, der den inelastischen Untergrund nicht als Begleitphänomen, sondern als konkurrierenden Emissionskanal definiert. Bezeichnet man die Intensität des SERS-Signals mit I_S und die des inelastischen Untergrunds mit I_U , so gilt

$$I_S + I_U = I_{\text{ges}} \quad (5.2),$$

wobei gilt:

$$0 \leq I_S, I_U \leq I_{\text{ges}}.$$

Bei den Messungen auf Einzelmolekülebene zeigte sich auch, dass die Struktur des Untergrunds sehr stark variieren kann.

Abbildung 5.20 zeigt zwei Spektren von Rhodamin 123, bei diesem Farbstoff zeigten sich die deutlichsten Unterschiede. Die Spektren wurden innerhalb der gleichen Messreihe aufgenommen und auf die intensivste SERRS-Bande dieses Farbstoffs bei 1569 cm^{-1} normiert:

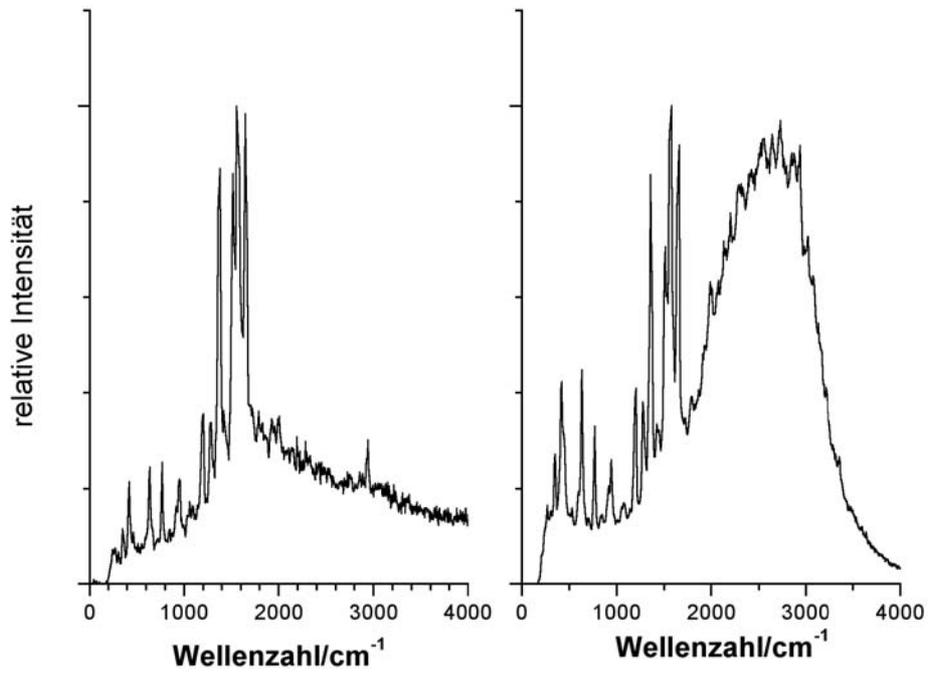


Abb. 5.20: Einzelmolekül-SERR-Spektren von Rhodamin 123 mit unterschiedlichen Untergrundintensitäten, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$
Analoge Beispiele wurden ebenfalls für Rhodamin 6G gefunden, siehe Abbildung 5.21:

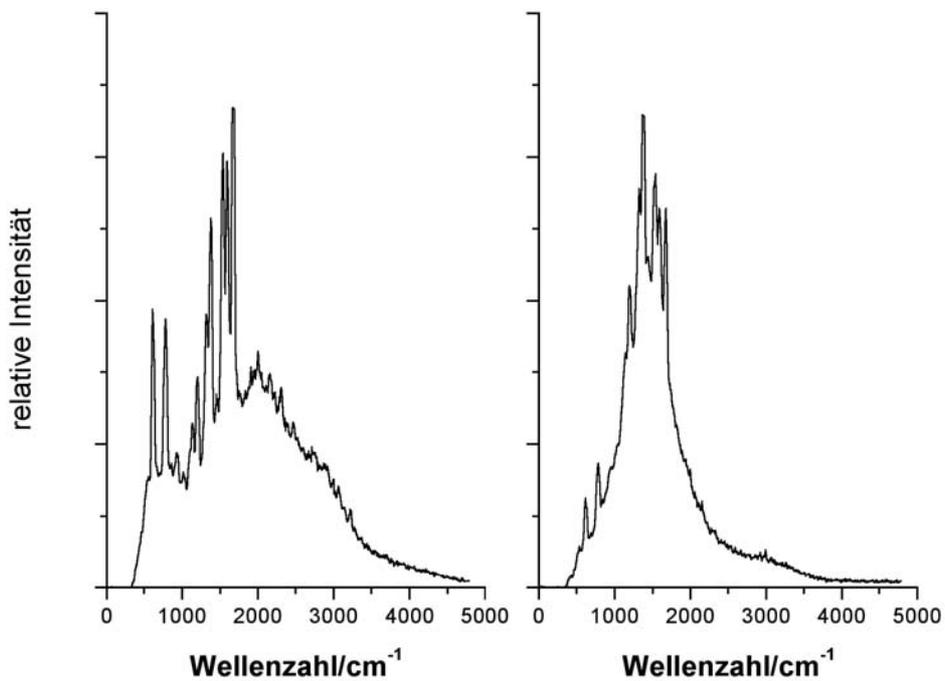
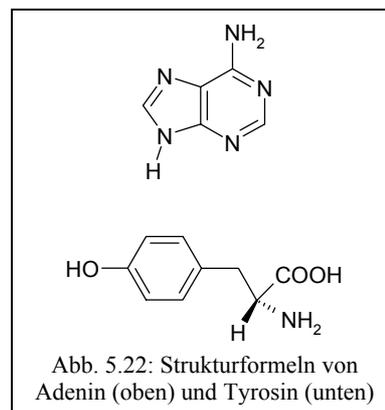


Abb. 5.21: Einzelmolekül-SERR-Spektren von Rhodamin 6G mit unterschiedlichen Untergrundintensitäten, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$

5.2 Experimente mit nichtresonanten Molekülen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls versucht, auch mit Verbindungen, die mit sichtbaren Wellenlängen nicht resonant angeregt werden können, das Einzelmolekülniveau zu erreichen. Innerhalb der SERS-Literatur gibt es bislang zwei Arbeiten, die entsprechende Ergebnisse enthielten. K. Kneipp et al. veröffentlichten 1998 Daten, die anhand von Experimenten mit Adenin erhalten wurden [131]. Diese Experimente wurden allerdings in Lösung durchgeführt.

E. Bjerneld et al. publizierten 2000 Ergebnisse über Einzelmolekülmessungen mit Tyrosin und immobilisierten Silberpartikeln (aus Silberkolloiden) [98]. Die Qualität der in dieser Arbeit gezeigten Spektren ist jedoch sehr gering, so dass die gemessenen Signale im Prinzip auch von den in Kapitel 3 beschriebenen Anionen auf der Oberfläche stammen könnten.



Otto stellte den Ursprung der Signale ebenfalls in Frage und vertrat stattdessen die Ansicht, dass es sich bei den gemessenen Spektren um SER-Spektren von sp^2 -Kohlenstoff handelt [142]. Inzwischen wurden diese Ergebnisse dahingehend revidiert, dass die intensiven Signale durch unbekannte, resonante Zwischenverbindungen verursacht werden, die photochemisch auf der Oberfläche gebildet werden [143].

Die von Bjerneld et al. publizierte Arbeit enthielt jedoch noch weitere Ergebnisse und eine daraus abgeleitete Theorie, die im Folgenden erläutert werden soll:

Bei Messungen mit hohen Konzentrationen von Tyrosin wurden auch die bereits beschriebenen Fluktuationen der Signale beobachtet, insbesondere das reversible Ausbleichen. Dies führt zunächst zu der Schlussfolgerung, dass das reversible Ausbleichen eines Spektrums kein Beweis für das Vorliegen eines einzelnen Moleküls ist. Bjerneld et al. entwickelten aus diesen Ergebnissen jedoch eine weitere, sehr interessante Hypothese, nämlich die, dass das beobachtete, fluktuierende Ensemble-Spektrum durch das Spektrum eines einzelnen Moleküls dominiert wird, das unmittelbar in einem "hot spot" lokalisiert ist und eine maximale Verstärkung erfährt. In diesem Fall würde das Einzelmolekül-Argument immer noch standhalten, weil die Verstärkungsfaktoren ausreichend groß wären. Allerdings ergäbe sich das experimentelle Problem, das Zielmolekül in die unmittelbare Umgebung des "hot spots" zu bringen und dort quasi zu verankern.

In diesem Zusammenhang erscheinen Ergebnisse interessant, die im Rahmen dieser Arbeit bei der ausführlichen Vermessung von Blindproben erhalten wurden. Ausschlaggebend für diese Messungen waren Beobachtungen, die bei Experimenten mit Rhodamin 6G gemacht wurden.

In einigen Fällen veränderte sich das zuvor stabile Spektrum für 1-2 Sekunden vollständig, um anschließend wieder die gleiche Struktur wie vorher einzunehmen, Abbildung 5.23 zeigt ein Beispiel:

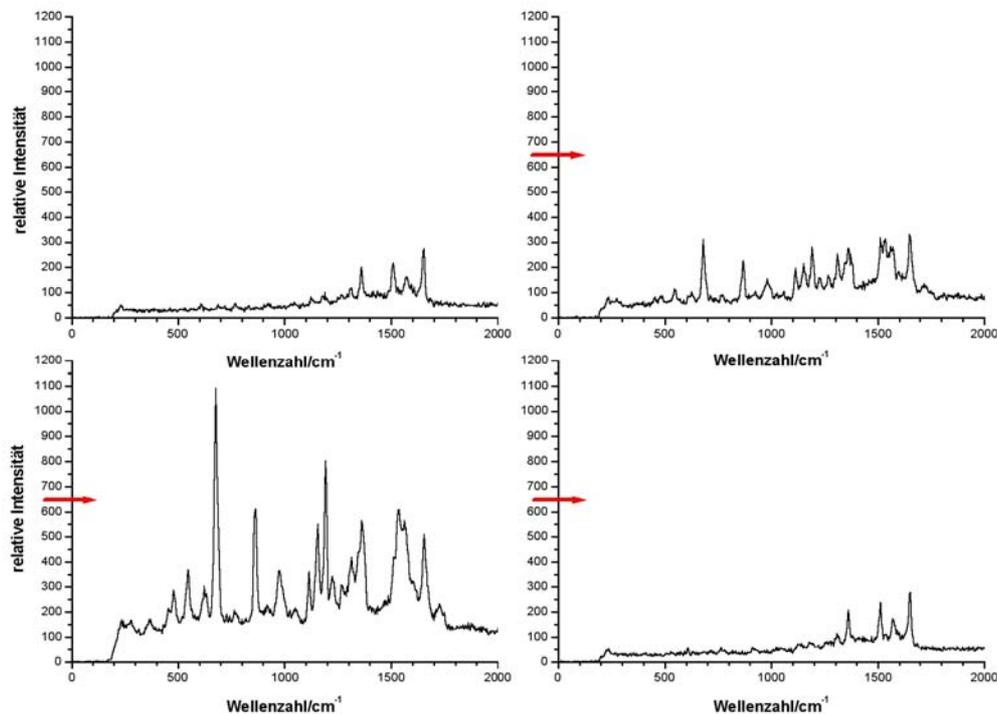


Abb. 5.23: Spektrale Fluktuationen eines SERR-Spektrums von Rhodamin 6G

Die spektralen Fluktuationen der Rhodamine verliefen üblicherweise nach einem anderen Muster, wie bereits in Abbildung 5.4+5 gezeigt. Es war von daher naheliegend, dass das beobachtete Spektrum von einem anderen Molekül verursacht wurde, dessen Signal kurzfristig eine sehr große Verstärkung erfahren hatte. Durch die Vermessung von Blindproben sollte versucht werden, ähnliche Vorgänge zu beobachten.

Die Anregungsintensität lag bei diesen Experimenten etwa 3 mal höher als bei den Messreihen mit Rhodamin 6G, was aber für gewöhnlich keinen deutlichen Effekt auf die Spektren hat. Hier zeigte sich, dass der von Citrat bzw. weiteren Reaktionsrückständen verursachte Untergrund kein relativ schwaches, jedoch stabiles Signal lieferte, sondern in hohem Maße spektrale Fluktuationen sowie reversibles Ausbleichen zeigte.

In Abbildung 5.24a+b sind zwei spektrale Sequenzen als Beispiele dargestellt:

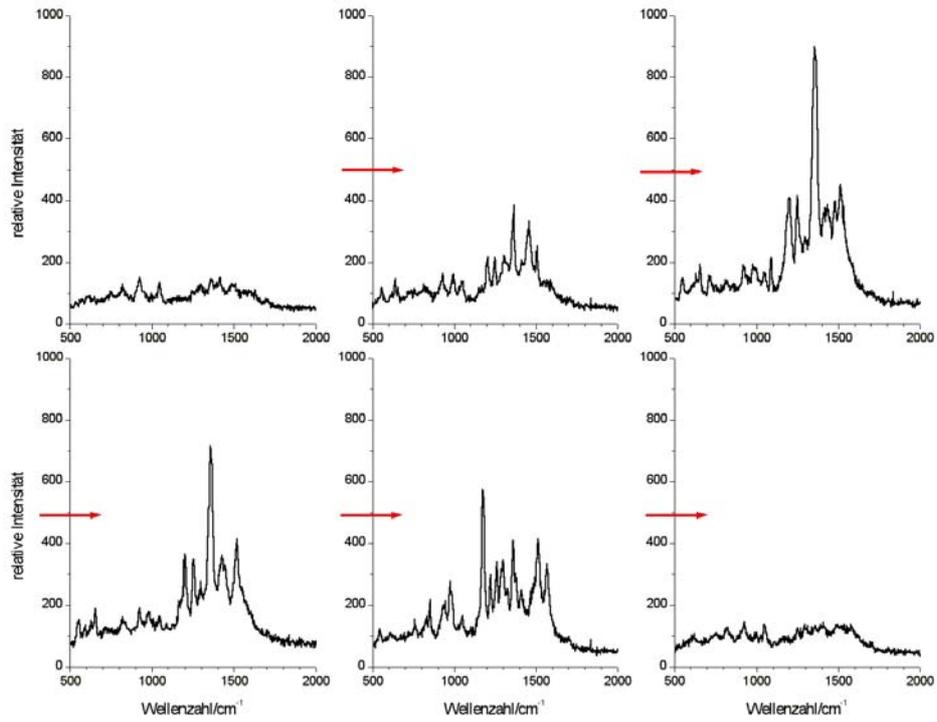


Abb. 5.24a: Spektrale Sequenz von fluktuierenden Signalen auf einer Blindprobe

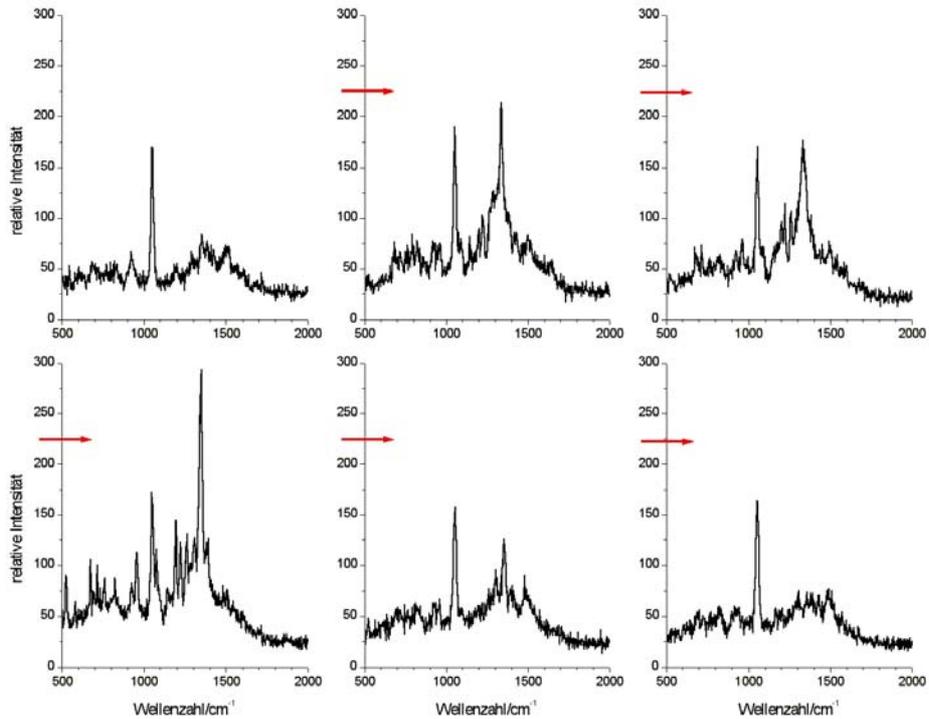


Abb. 5.24b: Spektrale Sequenz von fluktuierenden Signalen auf einer Blindprobe

Die Konzentration der organischen Anionen in der Kolloidlösung liegt im Bereich von 10^{-4} mol/l, dies ist etwa 10^7 mal höher als die Konzentration des Rhodamin 6G bei den meisten Messungen.

In Abbildung 5.24b ist zusätzlich die Bande der bereits beschriebenen Streckschwingung des Nitrat-Anions bei 1048 cm^{-1} zu sehen. Diese Bande zeigte keinerlei Fluktuationen und kann so quasi als innerer Standard betrachtet werden. Gleichzeitig weist dies auf eine molekulare Ursache der spektralen Fluktuationen hin; während die organischen Anionen auf der Oberfläche in unterschiedlichen chemisorbierten Zuständen vorliegen und vermutlich auch zwischen diesen diskreten Zuständen wechseln können, kann das Nitrat-Anion nur in einem Zustand vorliegen, weshalb das entsprechende SERS-Signal konstant bleibt.

Auch im Vergleich zum Rhodamin 6G zeigen die Spektren der Blindprobe viel häufiger Fluktuationen bzw. Intensitätsschwankungen. Vermutlich liegt die Ursache dafür darin, dass das Rhodamin 6G eine vergleichsweise sehr hohe Adsorptionenthalpie aufweist und dementsprechend stark chemisorbiert ist, während die organischen Anionen nur schwach chemisorbiert bzw. nur physisorbiert sind. Der Übergang von einer Adsorptionskonfiguration in eine andere wäre dann sehr leicht möglich, da nur eine geringe Energiebarriere existiert.

Eine weitere Möglichkeit wäre der bereits angesprochene Einfluss von Sauerstoff. Sollten chemische Reaktionen mit diesem die Ursache für die beobachteten Fluktuationen sein, ließe sich auch erklären, warum die Blindproben nur in extrem seltenen Fällen die Spektren der Citrat-Anionen zeigten, die in der Regel bei Experimenten mit Lösungen aufgenommen wurden (vgl. Kapitel 3.4.2). Während bei Messungen mit isolierten Clustern permanent eine hohe Konzentration an Sauerstoff vorliegt, ist diese bei Experimenten in Lösung extrem niedrig, so dass eine Reaktion des Citrats auf der Oberfläche nur in sehr geringem Ausmaß stattfinden kann. Die von Kerker et al. [83] beobachteten Veränderungen des SER-Spektrum des Citrats innerhalb eines Zeitraums von mehreren Tagen bis zu drei Wochen bestätigen diese Vermutung zusätzlich.

Eine Frage, die jedoch noch offen bleibt, ist die, inwieweit die Fluktuationen der Anionen auf der Oberfläche die Spektren der Zielmoleküle auf der Oberfläche beeinflussen. Bei der Interpretation der spektralen Fluktuationen war man bisher immer davon ausgegangen, dass die Ursache dafür im Zielmolekül selbst zu suchen ist. Es kann jedoch anhand der hier gezeigten Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, dass z.B. eine Umstrukturierung der elektrochemischen Doppelschicht, verursacht durch die Bestrahlung mit Licht, den Grund für einen Teil der spektralen Fluktuationen darstellt.

Die anhand der Blindproben gewonnenen Ergebnisse ermöglichen verschiedene Aussagen, die zugrundeliegenden Effekte bringen jedoch auch Probleme bei der Spektroskopie einzelner, nichtresonanter Moleküle mit sich. So bestätigen sie ansatzweise die von Bjerneld et al. entwickelte Hypothese, nach der das jeweilige Ensemble-Spektrum durch das Spektrum eines einzelnen Moleküls dominiert wird. Dies führt wiederum zu der Konsequenz, dass damit die Detektion von einzelnen, nichtresonanten Molekülen anhand ihres SER-Spektrums prinzipiell möglich sein sollte, was eine universelle Anwendung erlauben würde. Hierbei bleibt jedoch unberücksichtigt, dass man bei den eingesetzten hohen Konzentrationen eine statistische Verteilung des Zielmoleküls auf der Oberfläche erhält, die zwangsläufig zu einer Adsorption von einigen Molekülen unmittelbar in der Nähe der "hot spots" führt. Erniedrigt man jedoch die Konzentration des Zielmoleküls, ist dies nicht mehr gewährleistet, und es dauert mitunter sehr lange, bis man ein maximal verstärktes Raman-Signal des Zielmoleküls findet, was die Anwendungsmöglichkeiten der Methode stark einschränken würde. Eine Publikation von Ishikawa et al. [144] verdeutlicht dieses Problem: Bei SERS-Experimenten mit Adenin wurden reversibel ausbleichende Spektren beobachtet, allerdings bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-6} mol/l. Eine Verringerung der Adenin-Konzentration hatte jedoch lediglich das Resultat, dass überhaupt keine entsprechenden Spektren mehr beobachtet wurden.

Ein weiteres Problem ist die Existenz der Reaktionsrückstände auf der Oberfläche (aus der Kolloiddarstellung). Diese können die Positionen, an denen maximale Verstärkung vorherrscht, besetzen und für das Zielmolekül unzugänglich machen. Weiterhin würden sie damit zu sehr intensiven Störsignalen führen, die die eigentliche Messung verfälschen. So liegt z. B. die Vermutung nahe, dass die von Bjerneld et al. beobachteten Spektren nicht, wie von Otto angenommen, durch sp^2 -Kohlenstoff verursacht wurden, sondern durch die organischen Anionen. Diese Vermutung erscheint umso wahrscheinlicher, als dass bei diesen Experimenten kein Chlorid zugesetzt wurde, das die Anionen substituiert hätte. Es ist jedoch vorstellbar, dass sich im Laufe der Messung Kohlenstoff auf der Oberfläche bildet, beispielsweise durch eine photochemische Reaktion.

Einige seltene Beispiele hierfür wurden ebenfalls bei der Vermessung von Blindproben gefunden, Abbildung 5.25 zeigt ein Untergrund-Spektrum, das sich innerhalb einer spektralen Sequenz in ein Kohlenstoff-Spektrum umwandelt:

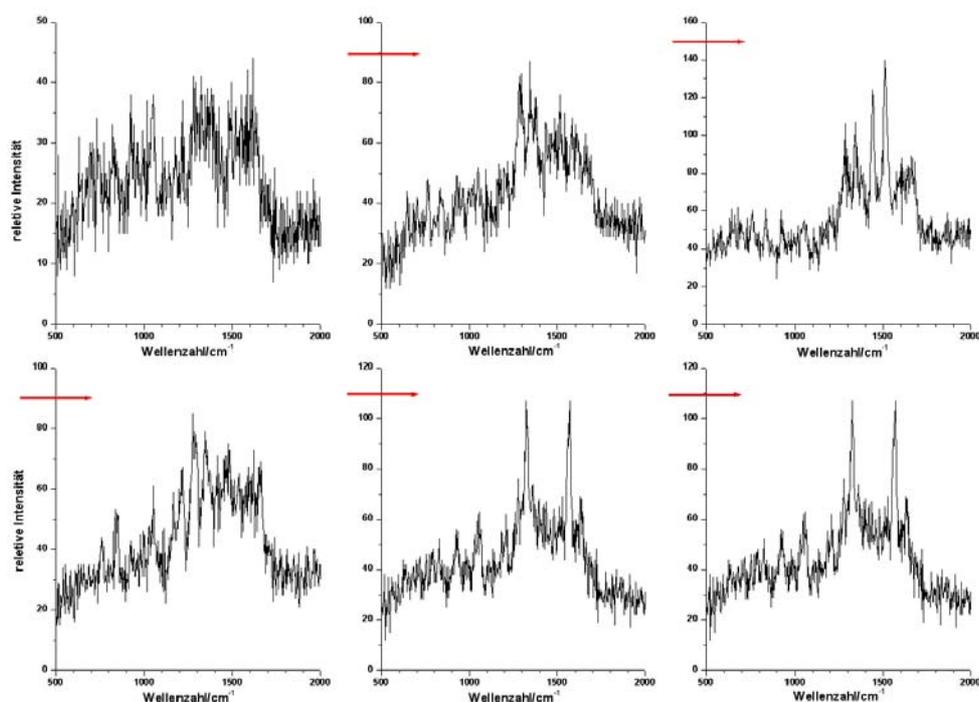


Abb. 5.25: Umwandlung eines Untergrundspektrums in ein Kohlenstoff-Spektrum

Für die Lösung der hier aufgezeigten Probleme kommen verschiedene Ansätze in Frage. Zum einen könnte man versuchen, die Zahl der "hot spots" zu erhöhen. Es ist jedoch noch völlig unklar, ob dies überhaupt möglich ist bzw. wie man experimentell vorgehen müsste. Zum anderen könnte man die Zielmoleküle so modifizieren bzw. nur solche Zielmoleküle einsetzen, die sich selektiv in der unmittelbaren Umgebung eines "hot spots" adsorbieren bzw. diesen durch die Adsorption überhaupt erst erzeugen. Dieser Ansatz erscheint deutlich vielversprechender. In diesem Zusammenhang wurden einige weitere Experimente durchgeführt. Das in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich beschriebene 4-Methylthiophenol (vgl. Abbildung 3.31 sowie 3.32) ließ sich bis zu Konzentrationen von etwa 10^{-6} mol/l eindeutig SERS-spektroskopisch nachweisen, eine weitere Verdünnung führte jedoch dazu, dass die Substanz aufgrund der Signale der anderen Verbindungen auf der Oberfläche nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Substanz 4-Aminothiophenol (auch gebräuchlich: 4-Mercaptoanilin, im folgenden kurz 4-ATP) hat nur einen geringfügig höheren

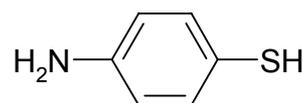


Abb. 5.26: Struktur von 4-Aminothiophenol

Raman-Streuquerschnitt, es ist jedoch bekannt, dass die Verbindung in SERS-Experimenten einen starken CT-Effekt aufweist [145].

Das Molekül verfügt über zwei funktionelle Gruppen, über die sich das Molekül an die Silberoberfläche adsorbieren kann. Dabei kommt es, rein statistisch betrachtet, zu Konfigurationen, bei denen ein Molekül an zwei Silberpartikel adsorbiert ist und diese quasi überbrückt. Dies führt zunächst einmal dazu, dass das Molekül in der Nähe des Berührungspunktes von zwei Silberpartikeln lokalisiert ist. Wie bereits in Kapitel 2.4.1.1 sowie in Kapitel 4.2 erwähnt, existieren in der Nähe solch einer Kontaktstelle deutlich höhere elektromagnetische Felder, entsprechend wäre auch der Verstärkungsfaktor größer. Daraus resultierend könnte das SERS-Signal des 4-ATP allein dadurch eine höhere Verstärkung erfahren, weil es häufiger in den sog. "junctions" positioniert ist. Es wäre jedoch auch vorstellbar, dass das 4-ATP durch die Adsorption an zwei Partikel zu einer erhöhten Bildung dieser Kontaktstellen führt, wobei es dann gleichzeitig in der Nähe der Kontaktstelle lokalisiert wäre.

Generell wird inzwischen angenommen, dass diese Konfiguration eine notwendige Voraussetzung für reproduzierbare SERS bzw. SERRS-Messungen auf Einzelmolekülebene darstellt, in diesem Zusammenhang wird auch vom sog. "bridging mechanism" gesprochen. Entwickelt wurde dieser Mechanismus anhand von Ergebnissen, die Xu et al. bei Einzelmolekülexperimenten mit Hämoglobin erzielten [140]. Hierin könnte auch die Ursache begründet liegen, warum Silberkolloide eine viel höhere SERS-Aktivität als elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel aufweisen: Im zuletzt genannten Fall ist die Struktur der Oberfläche bereits vorgegeben, und eine Adsorption des Zielmoleküls in der unmittelbaren Umgebung der "hot spots" erfolgt nur in einer zufälligen Verteilung. Bei den Kolloidlösungen erfolgt jedoch zuerst die Adsorption und dann, durch Zusammenlagerung während des Eintrocknens, die Bildung der Oberfläche. Dies könnte der entscheidende Unterschied sein.

Im Vergleich zum 4-MTP konnte das 4-ATP noch eindeutig detektiert werden, wenn seine Konzentration innerhalb der Kolloidlösung etwa 10^{-9} mol/l betrug, was einer auf die Konzentration bezogenen höheren SERS-Aktivität von 10^3 entspricht.

Das in Abbildung 5.27 gezeigte SER-Spektrum des 4-ATP entspricht in sehr guter Übereinstimmung dem von Osawa et al. [145] publizierten, das unter Verwendung von Silberfilmen erhalten wurde.

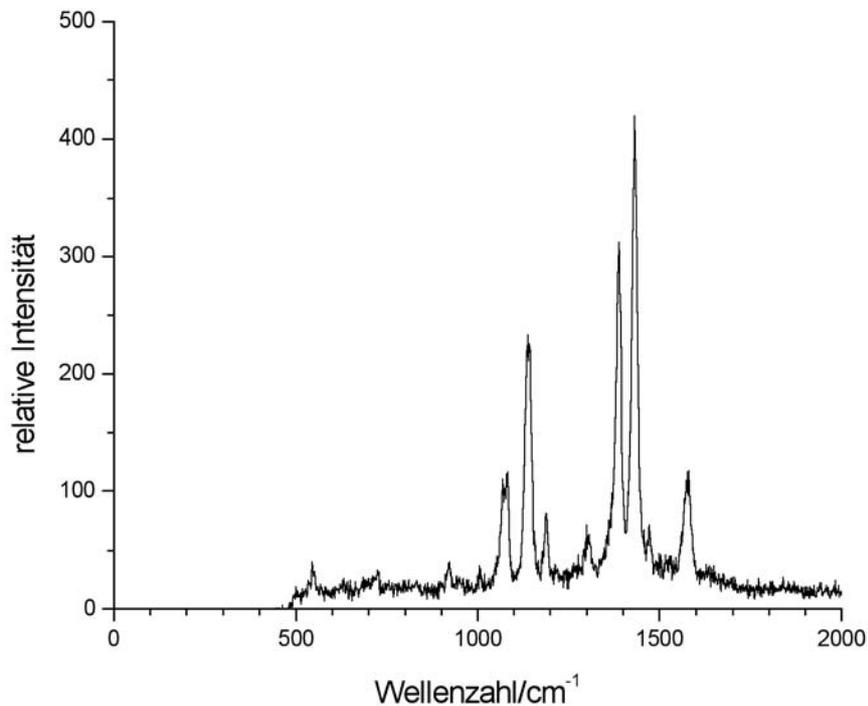


Abb. 5.27: SER-Spektrum von 4-Aminothiophenol

Das SER-Spektrum des 4-ATP weist im Gegensatz zu dem des 4-MTPs nur einen sehr geringen inelastischen Untergrund auf, was die in 5.1.6 formulierte Hypothese bzw. den Mechanismus bestätigen würde. Das erreichte Konzentrationsniveau gibt weiterhin Anlass zu der Hoffnung, dass es bei Vorliegen von optimalen Bedingungen möglich sein sollte, mit dieser Substanz das Einzelmolekülniveau erreichen zu können. In naher Zukunft sollen deshalb weitere Experimente mit dieser Substanz unter Optimierung der spektroskopischen Parameter durchgeführt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der oberflächenverstärkte Raman-Effekt auf Einzelmolekülebene sowie die Abhängigkeit der SERS-Aktivität von der chemischen Struktur einer Verbindung untersucht. Die Ergebnisse können unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefasst werden:

Die Darstellung von SERS-aktiven Oberflächen erbrachte das Ergebnis, dass nur Proben, die aus Silberkolloiden dargestellt worden waren, eine ausreichend hohe SERS-Aktivität aufwiesen, um Messungen auf Einzelmolekülniveau durchzuführen. Dabei zeigte sich jedoch auch, dass diese Aktivität sehr stark vom gewählten Zielmolekül sowie der Präparationsmethode abhing und dementsprechend nicht in jedem Fall gegeben war. Mehrere experimentelle Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Ursache für dieses Phänomen in der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht liegt.

In der Literatur findet man z.Zt. noch keine Publikation, die eine nähere Untersuchung dieses Sachverhalts beinhaltet, bisher wurden lediglich Arbeiten veröffentlicht, die eine Abhängigkeit der Verstärkung vom Partikelradius diskutieren [146,147]. Aus diesem Grund erscheinen weitere Experimente in dieser Richtung lohnend, zumal sich hierdurch wahrscheinlich auch die Reproduzierbarkeit der Methode erhöhen ließe.

Kürzlich durchgeführte Experimente bestätigten die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen [78] und ergaben weiterhin eine Methode zur Überprüfung der SERS-Aktivität eines Rhodamin/Silberkolloidsystems sowie eine optimierte Methode zur Darstellung von SERS-aktiven Silberkolloidlösungen.

Durch eine einfache Variation der Probendarstellung konnte die Methode dahingehend verbessert werden, dass innerhalb eines Experiments deutlich mehr Spektren mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis in kürzerer Zeit aufgenommen werden können. Die Ursache für die höhere Aktivität der Proben muss jedoch noch näher untersucht werden.

Messungen mit elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln verliefen zwar erfolgreich, die Proben konnten aber nicht so optimiert werden, dass Einzelmolekülexperimente mit ihnen durchgeführt werden konnten. Einzelne Vorexperimente gaben jedoch Hinweise darauf, unter welchen präparativen bzw. messmethodischen Voraussetzungen eine Steigerung der Aktivität möglich wäre.

Unabhängig von der eingeschränkten Empfindlichkeit eignen sich elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel als Universalsubstrate, um z.B. ein Referenzspektrum einer Verbindung aufzunehmen, deren SER(R)-Spektrum unbekannt ist. Ein weiterer Vorteil dieser

Substrate ist der, dass das Zielmolekül nicht, wie bei Experimenten mit Kolloiden wasserlöslich sein muss. Dies macht eine Vielzahl von insbesondere organischen Verbindungen für die SER(R)-Spektroskopie zugänglich.

Bei Proben, die aus Silberkolloiden dargestellt worden waren, konnte durch kombinierte Messungen mit dem konfokalen Mikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop die Struktur der SERS-aktiven Zentren auf der Oberfläche eindeutig identifiziert werden. Intensive Signale wurden ausschließlich von Clustern und nie von einzelnen Silberpartikeln emittiert. Eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Größe der Partikel, die den Cluster aufbauen, konnte in diesem Zusammenhang jedoch nicht beobachtet werden. Lediglich einzelne Beobachtungen, die bei der Probenpräparation gemacht wurden, weisen darauf hin, dass Partikel, die eine hohe Sedimentationsgeschwindigkeit aufweisen, eine höhere SERS-Aktivität zeigen.

Mit den aus Silberkolloiden dargestellten Proben wurden mit mehreren Rhodamin-Farbstoffen unterschiedliche Messungen durchgeführt. Viele dieser Farbstoffe wurden bisher überhaupt noch nicht SER(R)-spektroskopisch charakterisiert, insbesondere nicht auf Einzelmolekülebene. Dabei ist das erreichte Konzentrationsniveau das stärkste Argument dafür, dass das Einzelmolekülniveau wirklich erreicht wurde. Das spektrale Verhalten, das bei den Messungen mit hochverdünnten Proben teilweise beobachtet wurde, bestätigt dies zusätzlich.

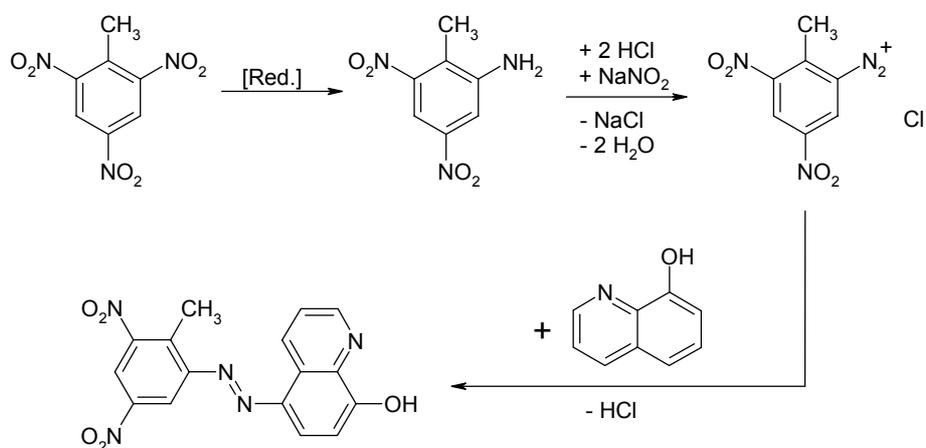
Durch den gezielten Einsatz von Rhodaminen mit unterschiedlicher chemischer Struktur sowie durch die Variation der Anregungswellenlänge konnten innerhalb einiger hundert Messreihen deutliche Zusammenhänge zwischen der SER(R)S-Aktivität eines Moleküls und seiner Struktur gefunden werden, wobei jedoch einige Aspekte des SERS-Effekts immer noch teilweise ungeklärt sind, insbesondere der Beitrag und die Ursache des chemischen Effekts. Weitere Untersuchungen des inelastischen Untergrundes sowie der Einsatz von anderen Anregungswellenlängen in Kombination mit ausgewählten Zielmolekülen könnten jedoch entscheidend zur Aufklärung beitragen, weshalb die diesbezüglichen Experimente in naher Zukunft durchgeführt werden sollen. Anhand der Ergebnisse, die bei den Messungen mit den Rhodaminen erhalten wurden, lassen sich aber auf jeden Fall drei wichtige Resultate ableiten:

- Der Art und Weise, wie sich ein Zielmolekül an eine Oberfläche adsorbiert, kommt im Bezug auf die SERS-Aktivität eine entscheidende Bedeutung zu. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass eine intensive Adsorption des Zielmoleküls an die Oberfläche eine entscheidende Voraussetzung für hohe Verstärkungsfaktoren ist.
- Der bei fast allen SERR-Spektren beobachtete inelastische Untergrund zeigt eine starke Abhängigkeit von der chemischen Struktur des Zielmoleküls, womit sich bestä-

tigt, dass er seine Ursache im chemischen Verstärkungseffekt bzw. den mit diesem verknüpften Vorgängen hat. Messungen auf Einzelmolekülebene zeigten im Gegensatz zu Ensemble-Messungen weiterhin, dass er in einigen Fällen starke spektrale Fluktuationen aufweist, die mit den darüber liegenden Raman-Spektren korreliert sind.

- Einzelmolekülmessungen mit Rhodaminen bzw. Rhodaminderivaten anhand von SERS sind nur dann möglich, wenn ein RR-Effekt einen deutlichen Beitrag zur Signalverstärkung liefert. Dies gilt allerdings nur, wenn man mit Anregungswellenlängen im sichtbaren Bereich arbeitet. Für NIR-Anregung muss dies nicht zwingend gelten, da der chemische Effekt in diesem Fall einen größeren Beitrag zur Verstärkung hat (vgl. [48]), jedoch standen für entsprechende Experimente keine Laser bzw. optische Komponenten zur Verfügung.

Ein interessanter Ansatz, wie man einen RR-Effekt in ein System einbringen kann, das für sichtbares Licht keinen entsprechenden Effekt aufweist, wurde 2002 von McHugh et al. veröffentlicht [148]. Konkret wurde TNT chemisch in einen Azo-Farbstoff umgewandelt, der anschließend anhand seines SERR-Spektrums identifiziert werden konnte. Auf diese Weise ließ sich die Substanz bis zu einer Konzentration von 10^{-9} mol/l eindeutig nachweisen.



Unabhängig von dieser Möglichkeit hängt das mögliche Potential für SERS als analytische Methode davon ab, ob es möglich ist, auch nichtresonante Verbindungen, bei denen kein intensiver $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im sichtbaren Bereich vorliegt, mit einem vergleichsweise einfachen optischen Aufbau und mit sichtbaren Anregungswellenlängen auf Einzelmolekülebene zu untersuchen. Das entscheidende Kriterium hierfür ist der chemische oder charge-transfer-Effekt. Ob sich eine Substanz, die keine starke Absorption bei der Anregungswellenlänge zeigt, auf Einzelmolekülebene anhand ihres SER-Spektrums detektieren lässt, hängt davon ab, wie groß der aus dem chemischen Effekt resultierende Verstärkungsfaktor ist. Erste diesbezügliche Messungen wurden mit der Substanz 4-Aminothiophenol durchgeführt, von der be-

kannt ist, dass sie einen starken CT-Effekt aufweist. Das mit dieser Verbindung erreichte Konzentrationsniveau wurde ansonsten nur mit Farbstoffen erreicht, bei denen ein intensiver RR-Effekt zur Verstärkung beitrug.

Das spektrale Verhalten von organischen Säureresten, die in relativ hoher Konzentration auf der Oberfläche vorhanden sind, weist ebenfalls darauf hin, dass bestimmte Konfigurationen existieren, die auch das Signal von nichtresonanten Verbindungen ausreichend verstärken, um einzelne Moleküle zu beobachten. Es ist jedoch noch völlig unklar, wie Experimente realisiert werden sollen, die es ermöglichen, diese Konfigurationen gezielt darzustellen. Von daher ist der Ansatz, Verbindungen mit einem starken CT-Effekt einzusetzen, deutlich aussichtsreicher. Durch die definierte Veränderung des Oberflächenpotentials oder durch die Verwendung einer bestimmten Anregungswellenlänge ließe sich dieser Effekt dann noch weiter steigern.

Eine weitere Möglichkeit, das Empfindlichkeitsniveau zu steigern, wäre eine Erhöhung der elektromagnetischen Verstärkung, beispielsweise durch die Darstellung von Partikeln mit einem bestimmten Durchmesser oder einer speziellen Form. Bisher zeigten jedoch nur Proben, die aus chemisch hergestellten Silberkolloiden dargestellt worden waren, eine ausreichend hohe Aktivität. Die Möglichkeit, die Form oder Größe der Partikel durch Veränderung von Reaktionsparametern zu beeinflussen, ist jedoch sehr gering.

Die Abhängigkeit der SERS-Aktivität von der Adsorption des Zielmoleküls an die Oberfläche schränkt die Methode ebenfalls stark ein. Um diesbezüglich eine Optimierung durchzuführen, wäre ein möglicher Weg die chemische Modifikation der Zielmoleküle, z.B. das Einfügen von Gruppen, die eine hohe Affinität zu Silber bzw. Gold haben und sich dementsprechend stark an die Oberfläche adsorbieren. Es wurden jedoch schon Ergebnisse publiziert, die die Abhängigkeit der Signalverstärkung von der eingesetzten Oberfläche [149] bzw. von den zugesetzten Anionen [95] beschrieben. Deutlich vielversprechender erscheint es deshalb, die Darstellung der Kolloide bzw. die zugesetzten Anionen so zu variieren, dass eine optimale Adsorption bzw. Elektrosorption möglich wird, beispielweise durch eine Modifikation der elektrochemischen Doppelschicht. Auf diese Weise könnte man gewissermaßen Systeme entwickeln, die für eine gegebene Substanz oder Substanzengruppe eine optimale Verstärkung ermöglichen. In diesem Fall wäre die SER-Spektroskopie zwar keine universelle Methode, sie ließe sich jedoch an eine bestimmte Fragestellung anpassen.

Abschließend bleibt zu sagen, dass diese Arbeit wahrscheinlich ebenso viele Fragen aufwirft, wie sie letztlich beantwortet. Die betrachteten Systeme sind zu komplex, als dass die im

Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu einer vollständigen Beantwortung hätten führen können. Der umfangreiche theoretische Teil dieser Arbeit sowie die vorgeschlagenen Versuchsentwürfe sollten jedoch einen Beitrag dazu leisten, diese Fragen vollständiger zu beantworten.

Veröffentlichungen

A.J. Meixner, T. Vosgröne, M. Sackrow,
Nanoscale surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of single molecules on isolated silver clusters,
J. Luminescence 94 (2001) 147-152

T. Vosgröne, A.J. Meixner,
A. Anders, H. Dietz, G. Sandmann, W. Plieth,
Electrochemically deposited silver particles for Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Surface Science (2004), angenommen zur Publikation

T. Vosgröne, A.J. Meixner,
Surface and Resonance Enhanced Micro-Raman Spectroscopy: From Single Molecules to Excited States,
J. Luminescence (2004), angenommen zur Publikation

T. Vosgröne, A.J. Meixner, *Surface and Resonance Enhanced Micro - Raman Spectroscopy of Xanthene Dyes: From the Ensemble to Single – Molecules*, zur Publikation in ChemPhysChem eingereicht (2004)

T. Vosgröne, A.J. Meixner,
Blinking and spectral fluctuations in Surface enhanced Raman scattering – Experiments at unloaded silver colloids,
in Vorbereitung

Tagungsbeiträge

Vortrag im Rahmen des 82. Bunsenkolloquiums „Cluster und Nanopartikel“, Berlin, 28. & 29.06.2001 (siehe auch: Bunsen-Magazin, 4. Jahrgang, 1/2002, S. 9)

Vortrag im Rahmen des DFG-Berichtskolloquiums zum Schwerpunkt „Grundlagen der elektrochemischen Nanotechnologie“, Schloß Pommersfelden,

Vortrag im Rahmen der “XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy“ (ICORS), Budapest, Ungarn, August 2002

Vortrag im Rahmen des Fischer-Symposiums (gleichzeitig Abschlußveranstaltung des DFG-Schwerpunktprogramms „Grundlagen der elektrochemischen Nanotechnologie“), München, 23-25.7.2003

Diverse Vorträge im Rahmen des ungefähr jährlich in Deutschland stattfindenden „SERS-Rundgesprächs“

I Experimententeil

1. Darstellung von Kolloidlösungen

Sämtliche im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden mit hochreinen Lösungsmitteln (Merck, Uvasol) durchgeführt. Am häufigsten wurde jedoch dreifach destilliertes Wasser als Lösungsmittel verwendet, dieses wurde in der ersten Stufe über Kaliumpermanganat destilliert. Die eingesetzten Chemikalien waren, sofern nicht anders angegeben, jeweils "zur Analyse" (z.A.) bzw. "analytical grade".

1.1 Darstellung des Lee/Meisel-Silberkolloids

In einem 500 ml-Dreihalskolben wurden 45 mg ($2,65 \cdot 10^{-4}$ mol) Silbernitrat in 250 ml tridestilliertem Wasser gelöst (analog kann man 5 ml einer $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Maßlösung in 245 ml Wasser lösen) und zum Sieden erhitzt. Mit Erreichen der Siedetemperatur wurden langsam 5 ml einer einprozentigen, wässrigen Trinatriumcitratlösung ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $M = 294,11$ g/mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch 30 Minuten zum Sieden erhitzt.

Die Charakterisierung der Kolloidlösung erfolgte absorptionspektroskopisch; das Absorptionsmaximum liegt bei 409 ± 5 nm, die Halbwertsbreite der Absorptionsbande beträgt 84 ± 3 nm.

Die Darstellung des Silberkolloids aus Silberacetat erfolgte unter identischen Bedingungen, die Einwaage an Silberacetat ($M = 166,92$ g/mol) betrug 44 mg.

1.2 Darstellung des Leopold/Lendl-Silberkolloids

In einem 500 ml-Becherglas wurden 17 mg ($1 \cdot 10^{-4}$ mol) Silbernitrat in 90 ml tridestilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 21 mg Hydroxylamin-Hydrochlorid ($3 \cdot 10^{-4}$ mol) in 5 ml tridestilliertem Wasser gelöst und 4,5 ml einer 0,1 molaren Natriumhydroxidlösung dazugegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktion tritt sofort ein und es muss keine weitere Erwärmung erfolgen.

Die Charakterisierung der Kolloidlösung erfolgte absorptionspektroskopisch; das Absorptionsmaximum liegt bei 438 ± 5 nm, die Halbwertsbreite der Absorptionsbande beträgt 190 ± 5 nm.

1.3 Darstellung des Creighton-Silberkolloids

2 ml einer 0,05-molaren Silbernitratlösung wurden mit 7 ml tridestilliertem Wasser vermischt und auf 0 °C abgekühlt. Gleichzeitig wurde 15,5 mg ($4,1 \cdot 10^{-4}$ mol) Natriumborhydrid in 75 ml tridestilliertem, eisgekühltem Wasser gelöst. Anschließend wurde die Silbernitratlösung unter Rühren langsam zur Natriumborhydridlösung getropft. Nach Ende der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die gelbe Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht.

Die Charakterisierung der Kolloidlösung erfolgte absorptionspektroskopisch; das Absorptionsmaximum liegt bei 396 ± 3 nm, die Halbwertsbreite der Absorptionsbande beträgt 51 ± 4 nm.

1.4 Weitere Darstellungsmethoden

1.4.1 Darstellung des Lee/Meisel-Goldkolloids

120 mg ($3,53 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4) wurden in 250 ml tridestilliertem Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Mit Erreichen der Siedetemperatur wurden langsam 25 ml einer einprozentigen, wässrigen Trinatriumcitratlösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch 60 Minuten zum Sieden erhitzt.

Die Charakterisierung der Kolloidlösung erfolgte absorptionspektroskopisch; das Absorptionsmaximum liegt bei 510 ± 5 nm, die Halbwertsbreite der Absorptionsbande ließ sich nicht eindeutig bestimmen.

1.4.2 Darstellung eines Kupferkolloids

In einem 500 ml-Becherglas wurden 21 mg ($1 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfernitrats ($\text{CuNO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) in 90 ml tridestilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 21 mg Hydroxylamin-Hydrochlorid ($3 \cdot 10^{-4}$ mol) in 5 ml tridestilliertem Wasser gelöst und 4,5 ml einer 0,1 molaren Natriumhydroxidlösung dazugegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktion tritt sofort ein und es muss keine weitere Erwärmung erfolgen.

Das entstandene Kupferkolloid ist eine intensiv gelb gefärbte Lösung, ist jedoch für weitere Experimente nicht stabil genug und koaguliert innerhalb von wenigen Stunden.

2. Darstellung von SERS-Proben

2.1 Reinigung von Deckgläschen

Deckgläschen wurden gereinigt, indem sie zwei oder mehr Tage in Chromschwefelsäure aufbewahrt wurden. Danach wurden sie mit tridestilliertem Wasser und anschließend mit Methanol abgespült, die Trocknung erfolgte an der Luft in einer "laminar flow box". Alternativ kann

statt Chromschwefelsäure auch eine frisch hergestellte Mischung aus ca. 10 g Kaliumhydroxid und 50 ml Wasserstoffperoxid verwendet werden, in dieser werden die Deckgläschen ca. 30 Minuten aufbewahrt.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Silberkolloid der entscheidende Parameter bei der Probenpräparation war, wurden die Deckgläschen nur noch mit Ethanol und tridestilliertem Wasser abgespült und anschließend in der "laminar flow box" getrocknet. Es konnte kein Unterschied zwischen den nach der jeweiligen Methode gereinigten Deckgläschen festgestellt werden, so dass die zuletzt beschriebene Methode beibehalten wurde.

2.2 Darstellung von Proben mit elektrochemisch abgeschiedenen Silberpartikeln

2.2.1 Darstellung des Elektrolyten

0,65 g (0,01 mol) Kaliumcyanid wurden in 40 ml einer 0,1-molaren KNO_3 -Lösung gelöst. Anschließend wurden 10 ml einer 0,1-molaren Silbernitratlösung unter Rühren zugetropft. Nach dem Zutropfen des Silbernitrats wurde die resultierende Lösung mit der zuvor bereits verwendeten KNO_3 -Lösung auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten betragen nach der Präparation:

KNO_3 :	0,1 mol/l
KCN :	0,1 mol/l
AgNO_3 :	0,01 mol/l

2.2.2 Abscheidung von Silber

Die elektrochemische Abscheidung von Silber erfolgte auf Indium-Zinnoxid (ITO)-Glasträgern, die über die Arbeitsgruppe Plieth, TU Dresden bezogen wurden. Diese wurden mit Aceton und Ethanol vorgereinigt und anschließend mit dreifach destilliertem Wasser gründlich abgespült.

Die Abscheidung erfolgte, indem die ITO-Elektroden in einen Standard-3 Elektroden-Aufbau integriert wurden, als Gegenelektrode diente ein Platin-Plättchen der Fläche 1 cm^2 , als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode ($E_{\text{SCE}}^0 = + 0,244 \text{ mV}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode) benutzt.

Die Spannungskontrolle erfolgt über einen computergesteuerten Potentiostat/Galvanostat der Firma HEKA (PG 310) unter Verwendung der Software Potpulse.

Nachdem die Elektroden in den Elektrolyten eingetaucht worden waren, wurde zunächst ein Cyclovoltogramm zur Kontrolle des Aufbaus durchgeführt. Anschließend wurde die Abscheidung durchgeführt, dazu wurde das verwendete Programm "Potpulse" mit folgenden Parameter programmiert:

$$E_1 = -1,55 \text{ V}, t_1 = 200 \text{ ms}$$

$$E_2 = -0,75 \text{ V}, t_2 = 50 \text{ s}$$

Nach der Abscheidung wurde die ITO-Elektrode gründlich mit tridestilliertem Wasser abgespült und in einer Laminar-Flow-Box getrocknet. Eine erfolgreiche Abscheidung lässt sich bereits durch eine optisch erkennbare Veränderung der Elektrode erkennen, die Qualitätskontrolle erfolgte jedoch mit dem Rasterelektronenmikroskop.

2.3 Darstellung von Proben mit Silberkolloiden

Von der zur Präparation vorgesehenen Kolloidlösung wurde 1 ml in ein Einweg-Reaktionsgefäß gefüllt. Anschließend wurden 10 μl einer Lösung zugegeben, die das Zielmolekül in verschiedenen Konzentrationen enthielt. Die resultierende Lösung wurde mittels eines IKA[®]-Minishakers kurz geschüttelt und anschließend für mindestens 8 Stunden stehen gelassen (meistens über Nacht). Nach dieser Zeit bildete sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine geringe Menge Sediment. Zur Isolierung dieses Sediments wurden ca. 950 μl der überstehenden Kolloidlösung vorsichtig abgenommen, die verbleibenden 50 μl wurden anschließend auf ein gereinigtes Deckgläschen getropft, das dann in der "laminar flow box" an der Luft getrocknet wurde. Nachdem die Probe getrocknet war, wurde sie in das Mikroskop eingebaut.

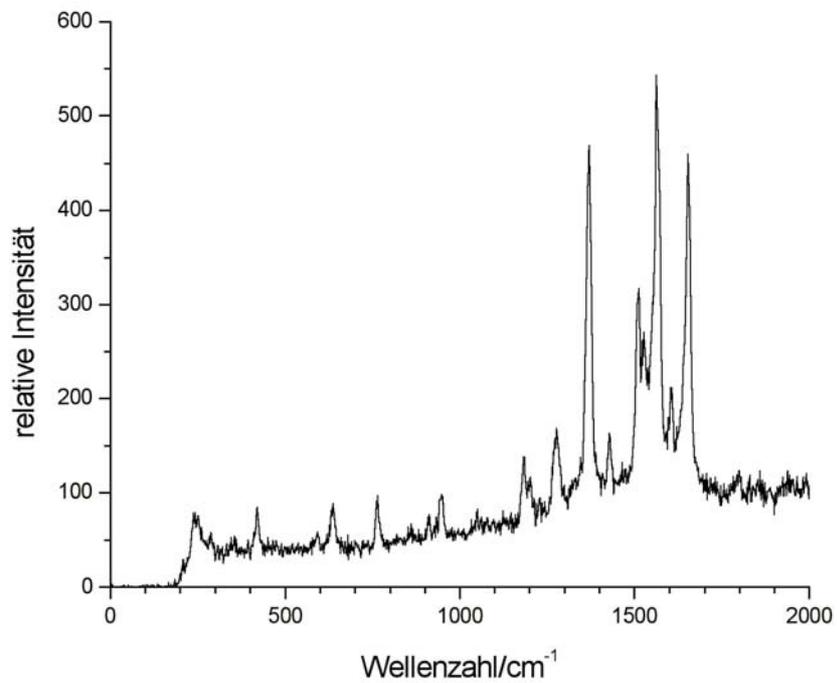
II Spektrenanhang

Im Folgenden sind repräsentative SER- bzw. SERR-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen abgebildet. Sofern für eine Substanz zusätzlich Spektren mit dem 300er-Gitter aufgenommen wurden, sind diese hier ebenfalls aufgeführt. Angegeben sind weiterhin die Anregungswellenlänge, die Konzentration der jeweiligen Substanz in der Kolloidlösung sowie die Strukturformel und das Absorptionsmaximum im angegebenen Lösungsmittel. Die einzelnen Schwingungsbanden wurden tabellarisch erfasst und entsprechend ihrer Intensität gekennzeichnet (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter), wobei hierfür das mit dem 1200er-Gitter gemessene Spektrum der Substanz in Kombination mit Silberkolloiden benutzt wurde. Die möglichen Zuordnungen einzelner Schwingungsbanden erfolgte bereits in Kapitel 4.1.

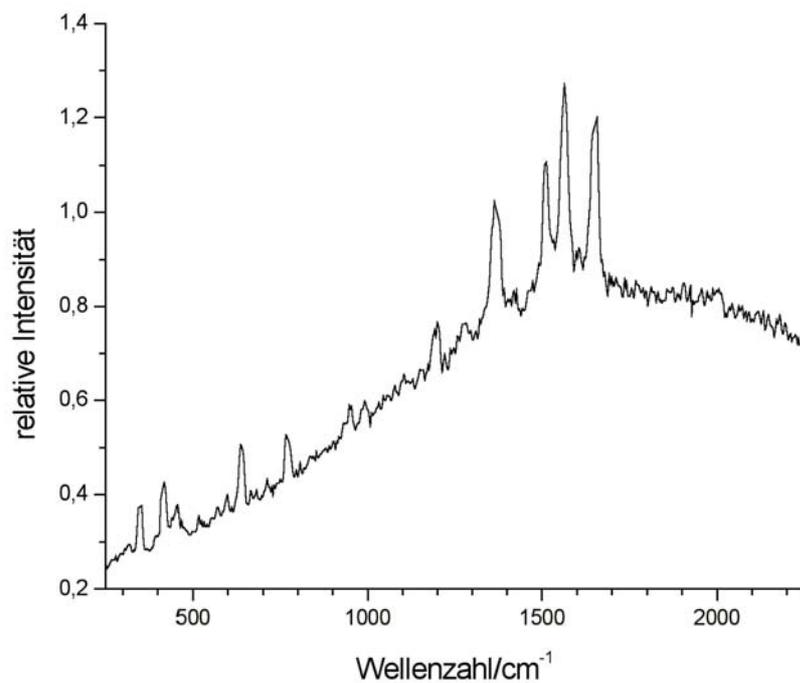
Wurde die Substanz ebenfalls auf elektrochemisch dargestellten Oberflächen untersucht, ist ein entsprechendes Spektrum ebenfalls abgebildet, jeweils mit der Anregungswellenlänge und der Konzentration der Lösung, die auf die Oberfläche gegeben wurde.

Rhodamine

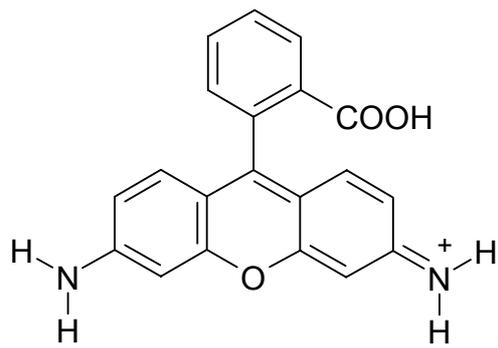
Rhodamin 110



Rhodamin 110 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



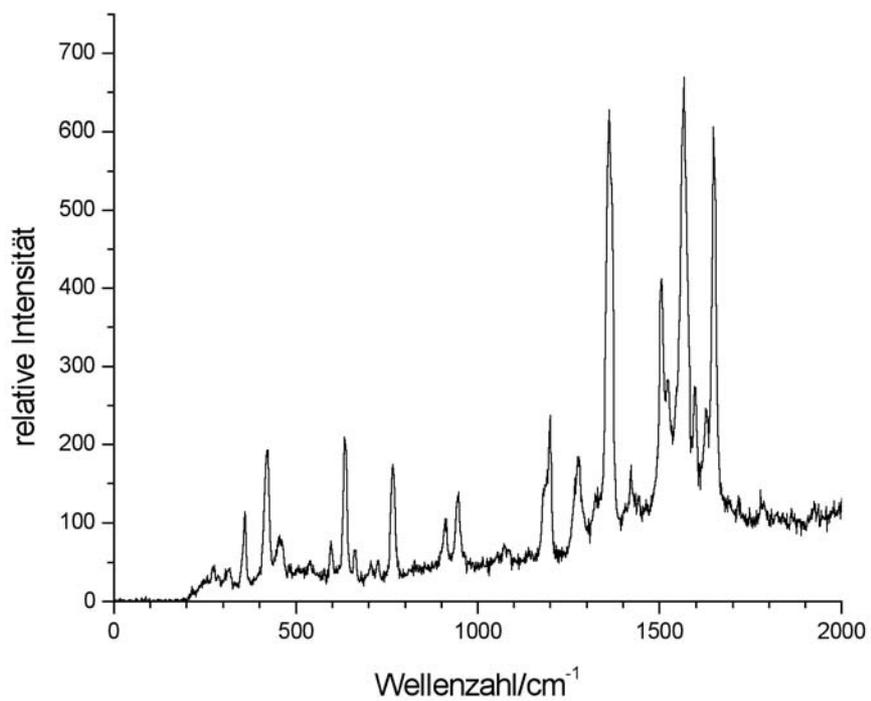
Rhodamin 110 + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$



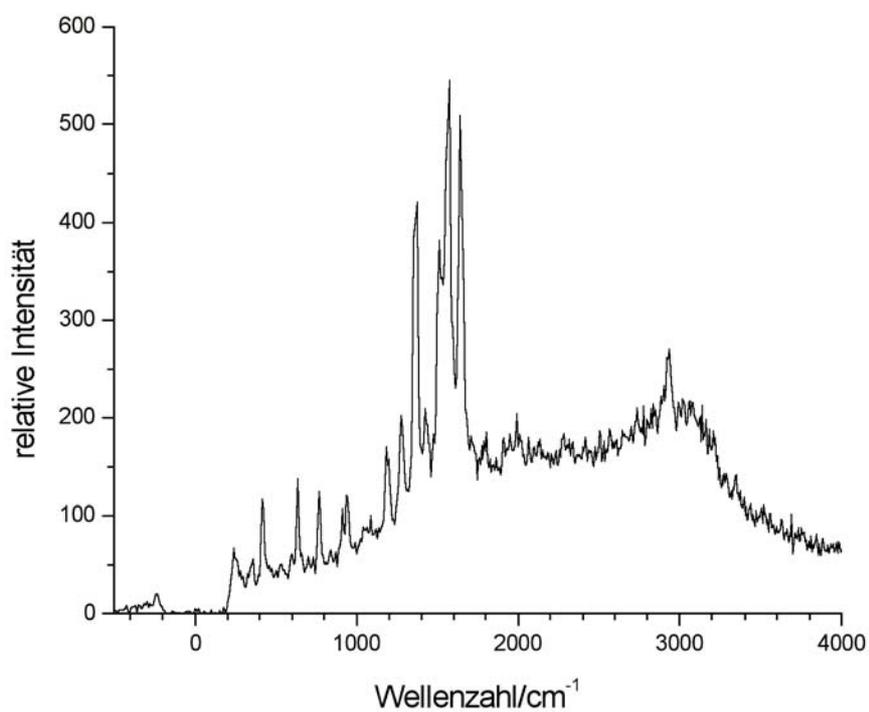
$\lambda_{\max} = 507 \text{ nm}$ (Methanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Intensität
421	s
638	s
765	s
948	s
1185	m
1277	m
1373	st
1514	m, Sch
1564	st
1654	st

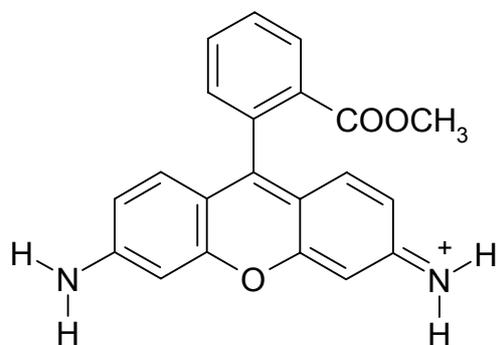
Rhodamin 123



Rhodamin 123 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



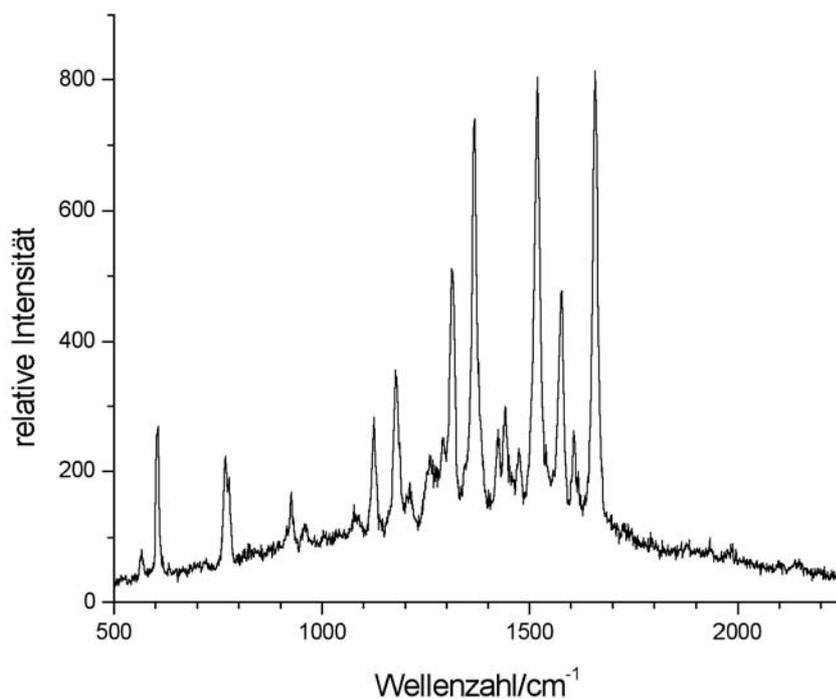
Rhodamin 123 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



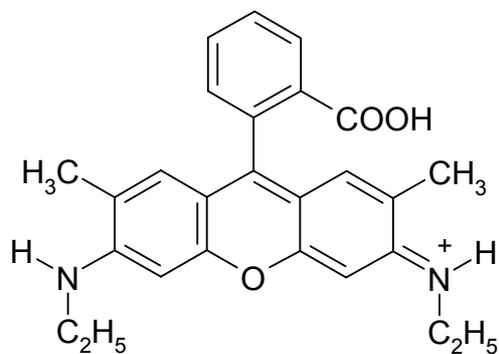
$\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ (Methanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Intensität
359	s
419	m
634	m
768	m
911	s
949	s
1200	m
1276	m
1363	sst
1507	st
1569	sst
1648	sst

Rhodamin 19



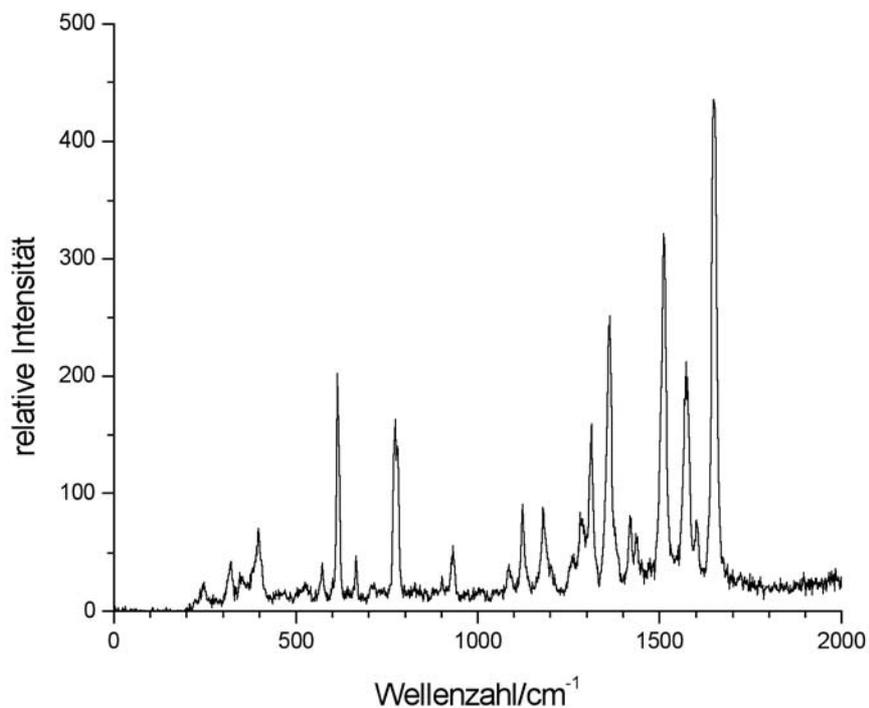
Rhodamin 19 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



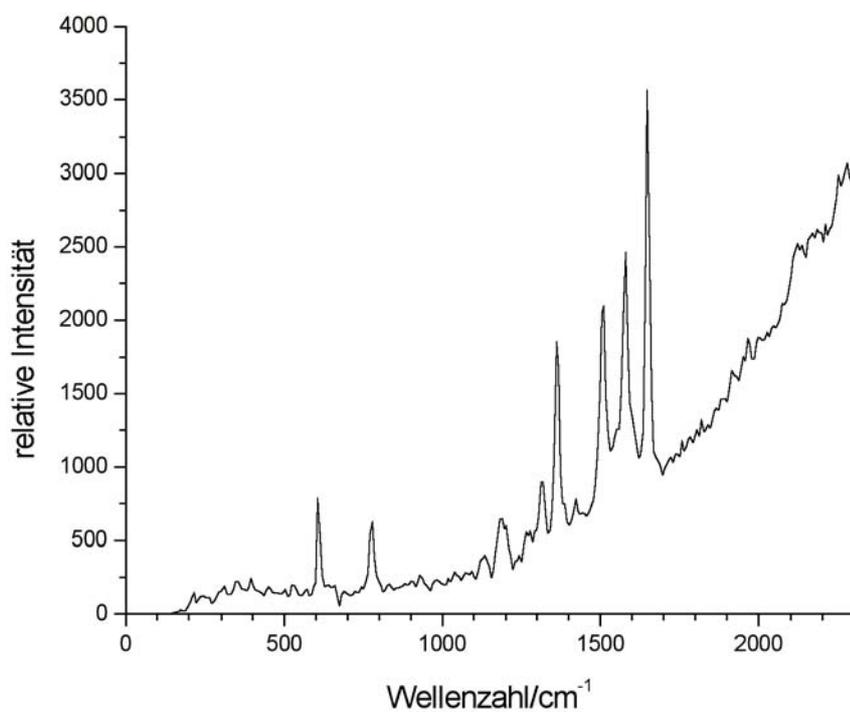
$\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ (Ethanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
608	m
767	m
926	s
1126	m
1178	m
1313	m
1369	st
1425+1441	s
1475	s
1519	st
1577	m
1606	s
1658	st

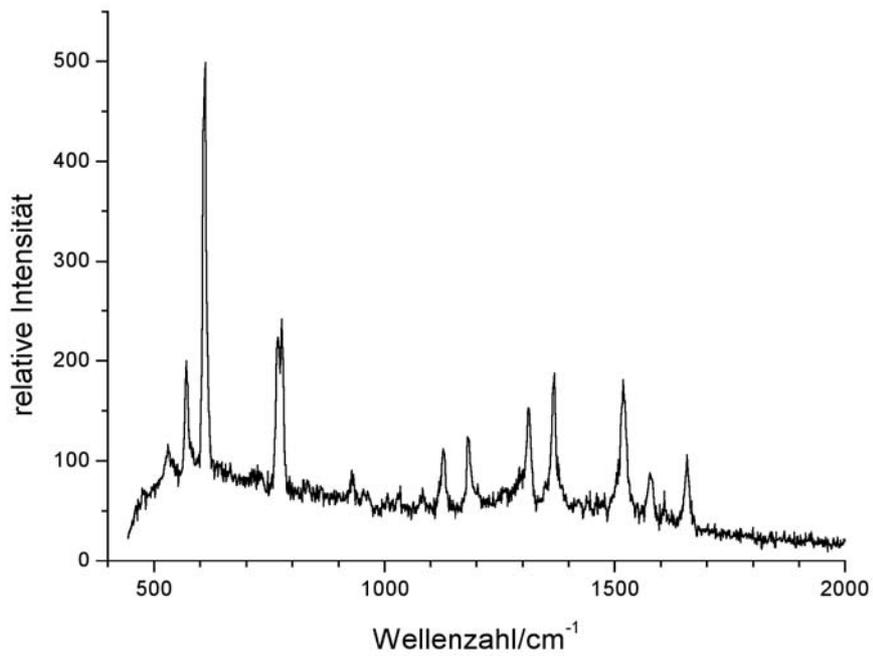
Rhodamin 6G



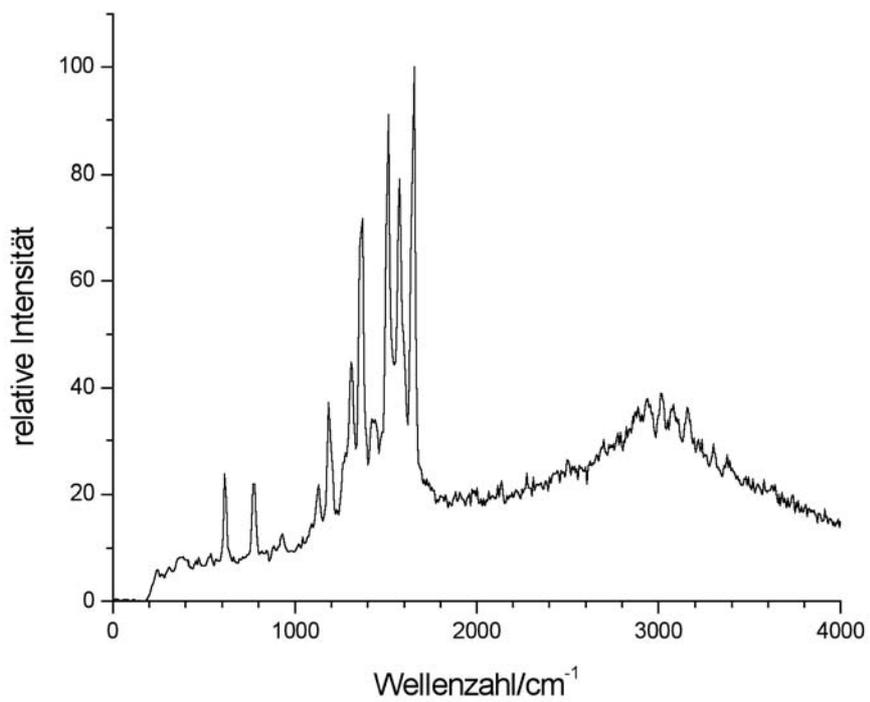
Rhodamin 6G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-12} \text{ mol/l}$



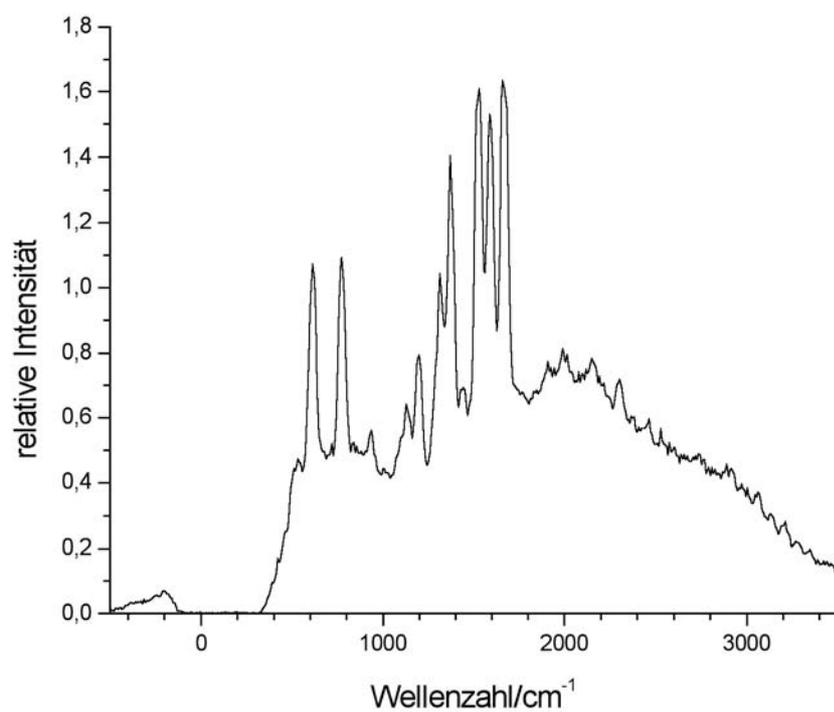
Rhodamin 6G + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel,
 $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$



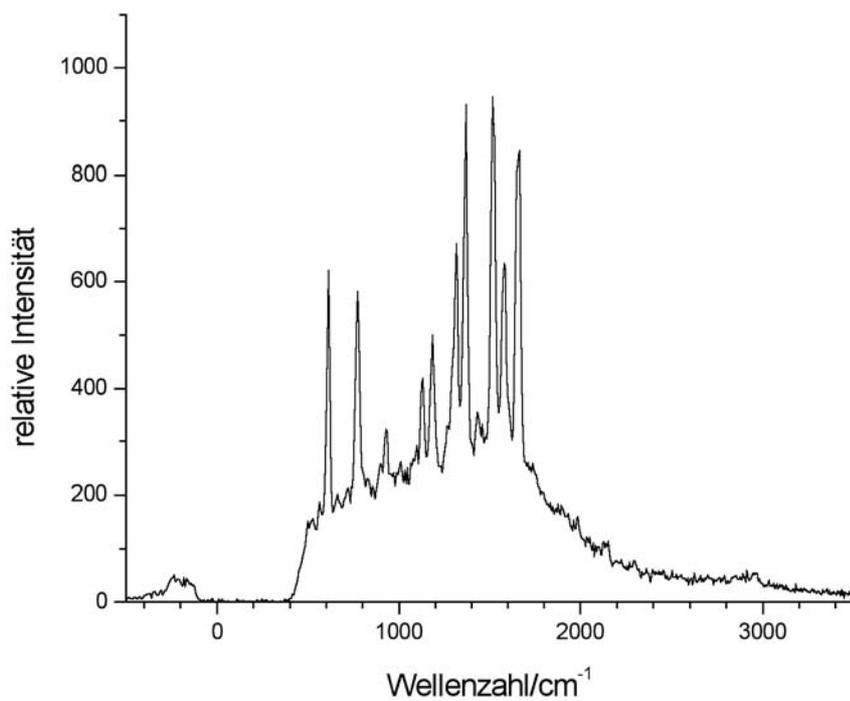
Rhodamin 6G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



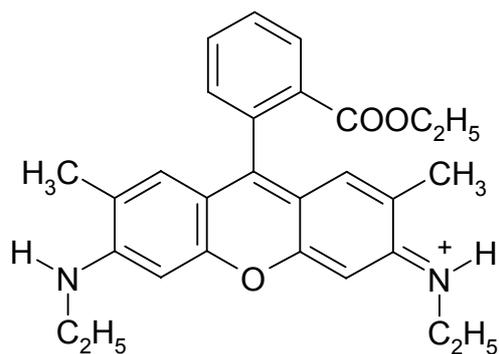
Rhodamin 6G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



Rhodamin 6G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



Rhodamin 6G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$

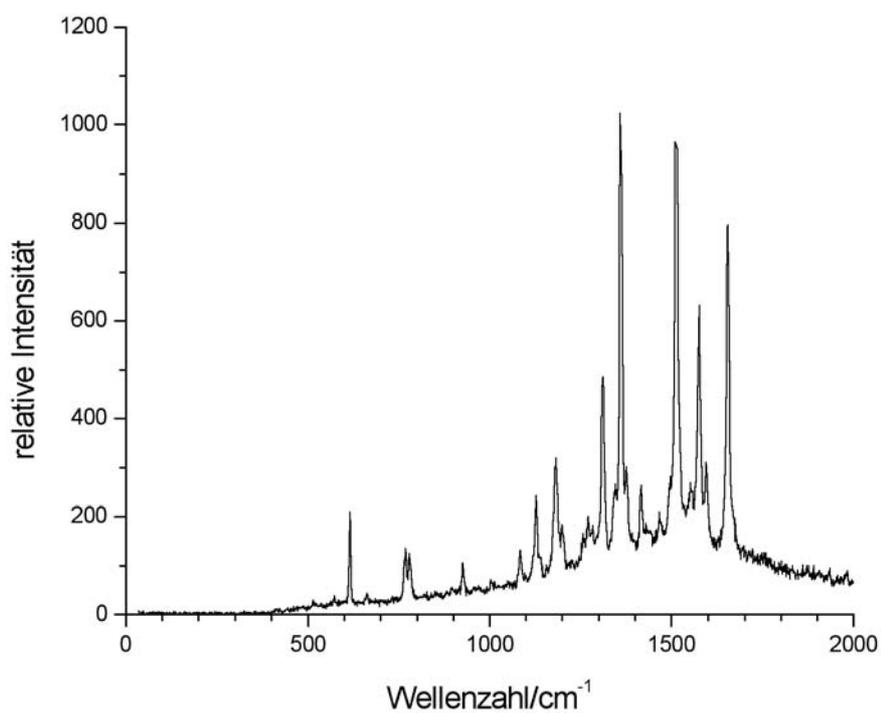


$\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ (Ethanol)

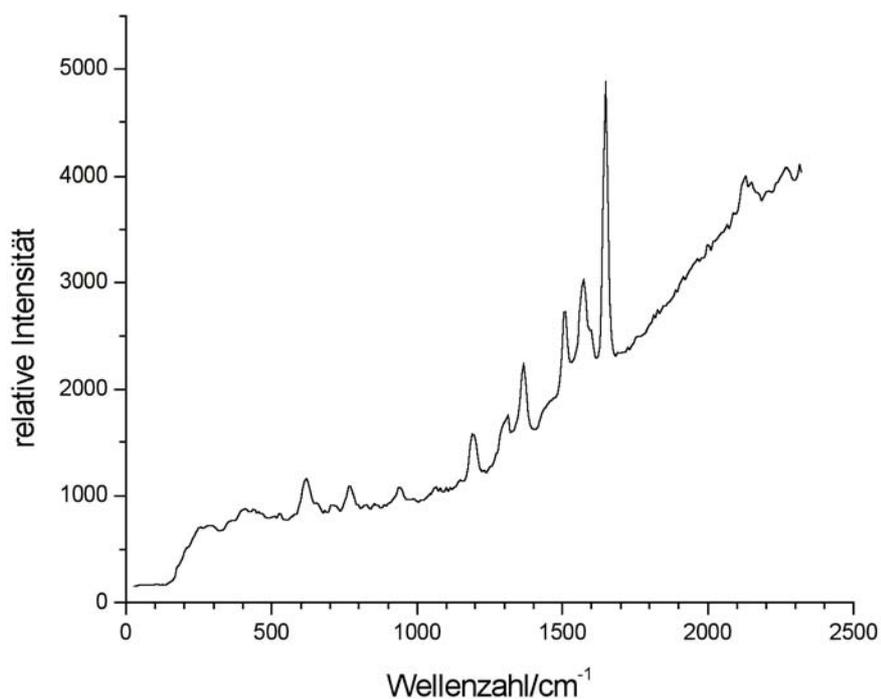
$\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$ (Wasser)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
396	s
614	m
774	m
931	s
1124	s
1180	s
1283	s, Sch
1314	m
1363	st
1419+1436	s
1512	st
1575	st
1651	sst

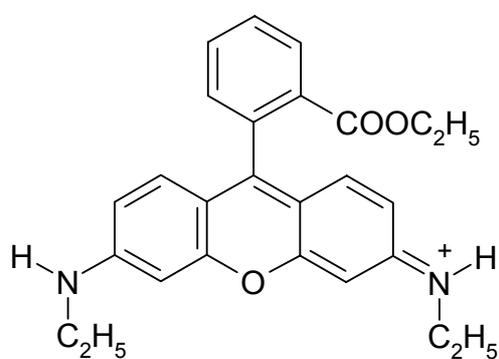
Rhodamin DR 11



Rhodamin DR 11 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



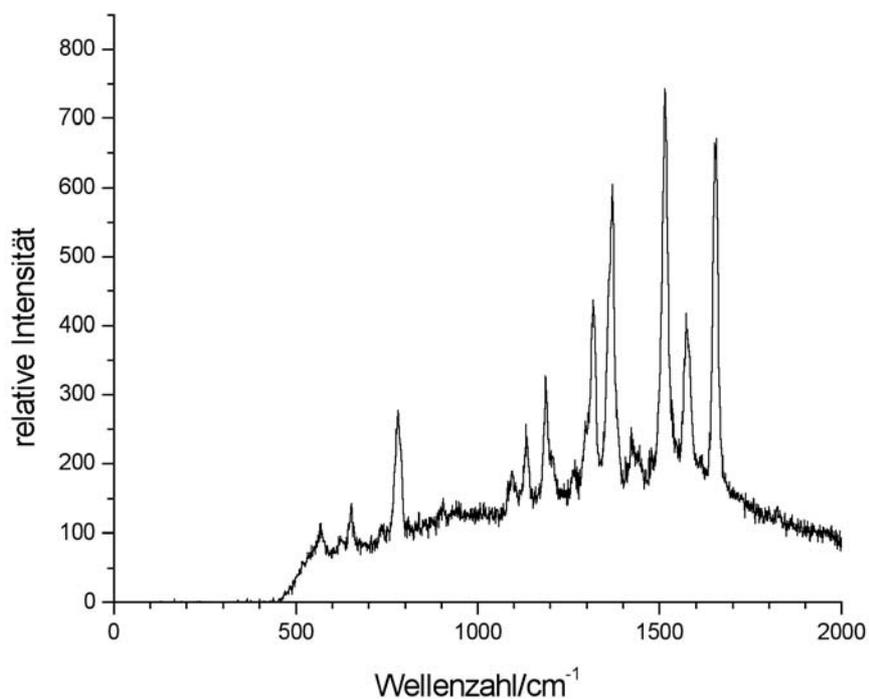
Rhodamin DR 11 + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel,
 $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$



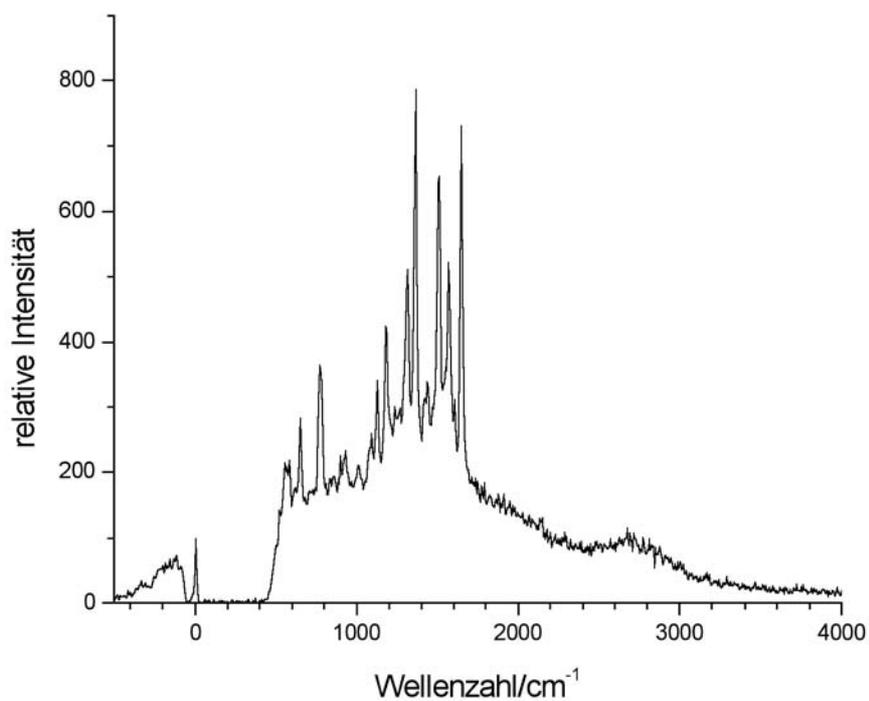
$\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ (Ethanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
615	s
767+780	s
927	s
1085	s
1128	s
1183	m
1359	st
1418	s
1511	st
1577	m
1656	st

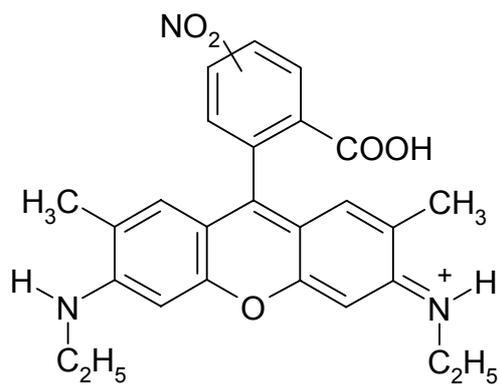
Rhodamin JA 295



Rhodamin JA 295 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



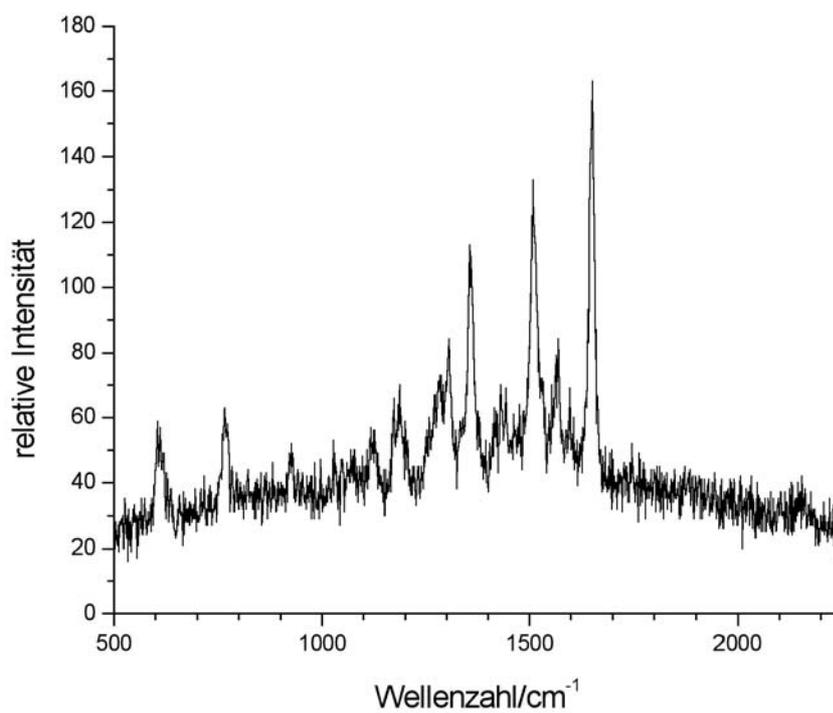
Rhodamin JA 295 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



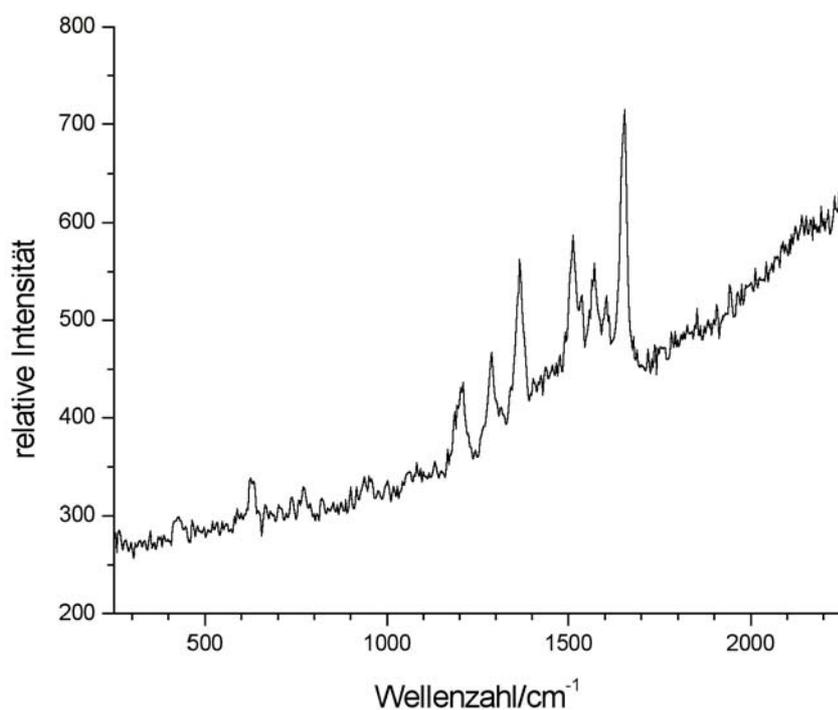
$\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ (Ethanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdrnung
568	s
653	s
781	m
1098	s, Sch
1134	s
1187	m
1318	m
1372	st
1516	st
1574	m
1656	st

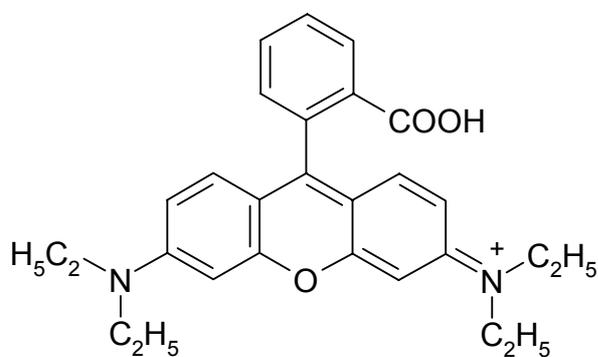
Rhodamin B



Rhodamin B + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$



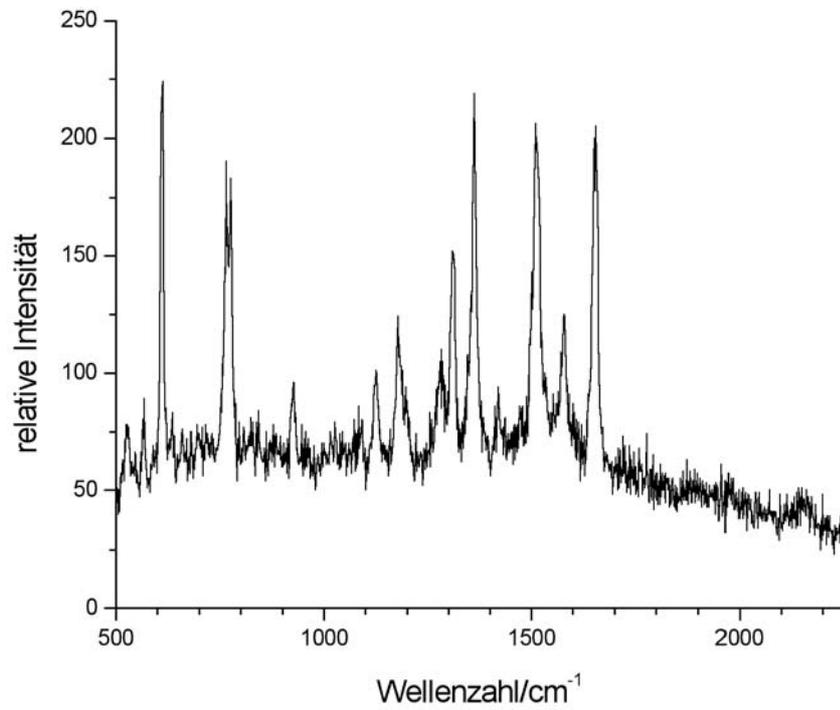
Rhodamin B + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel,
 $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$



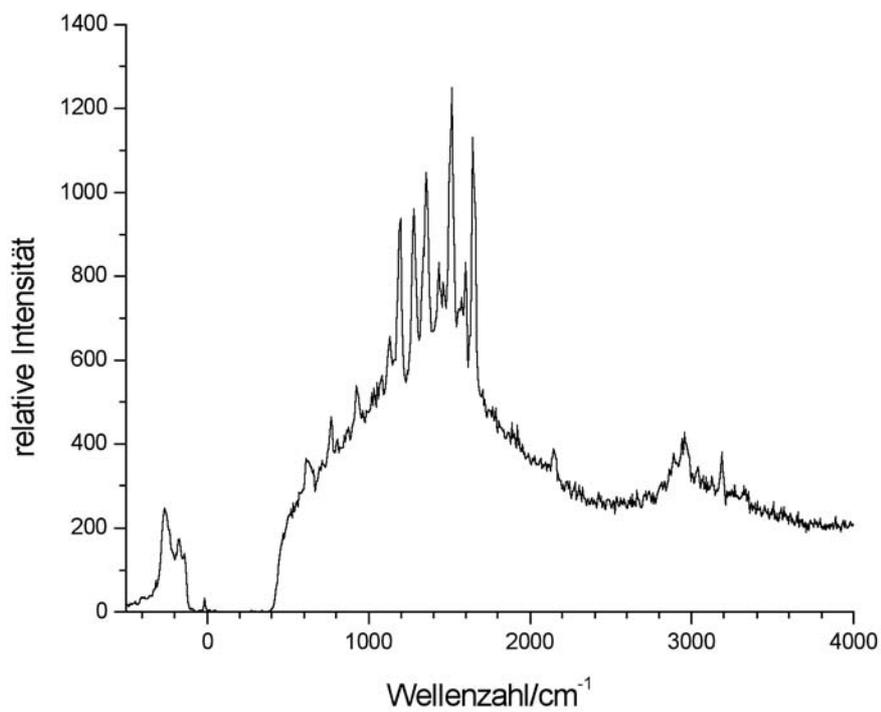
$\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$ (Ethanol, angesäuert)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
605	s
767	s
1187	s
1306	s
1508	st
1569	s
1652	st

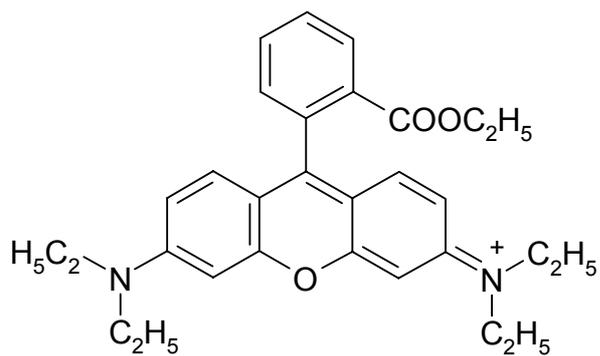
Rhodamin B-Ethylester



Rhodamin B-Ethylester + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$

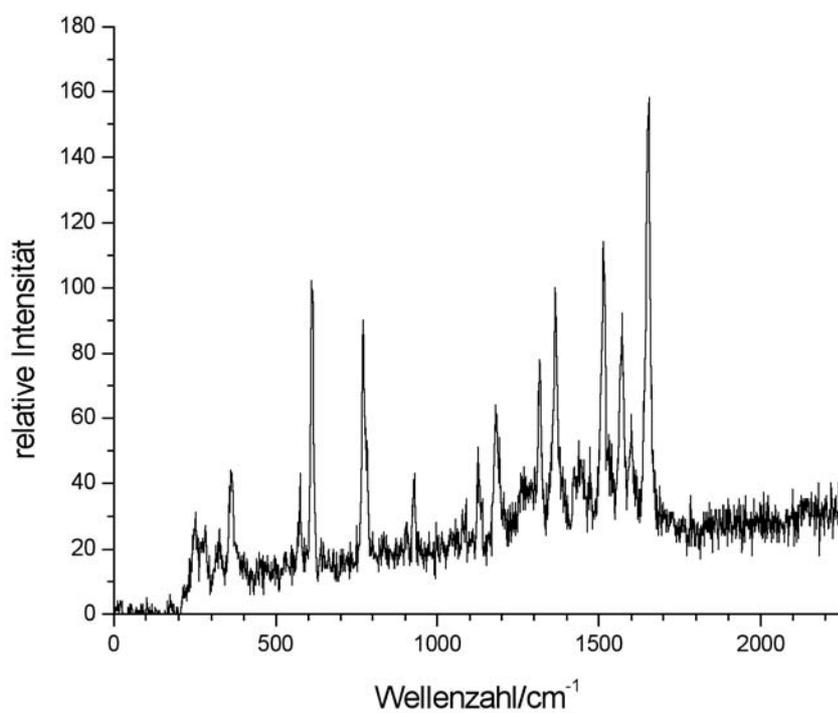


Rhodamin B-Ethylester + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-11} \text{ mol/l}$

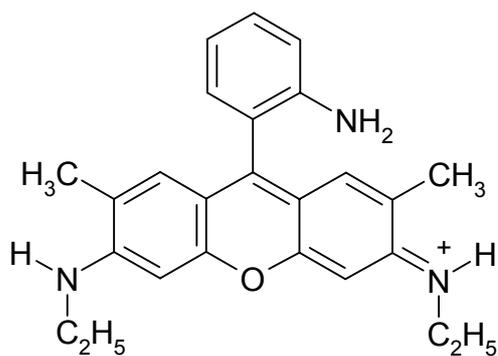


SEIR-Bande/ cm^{-1}	Zurdnung
613	st
766+776	st
927	s
1126	s
1179	m
1282	s, Sch
1311	m
1511	st
1578	s
1655	st

Rhodamin MH 5

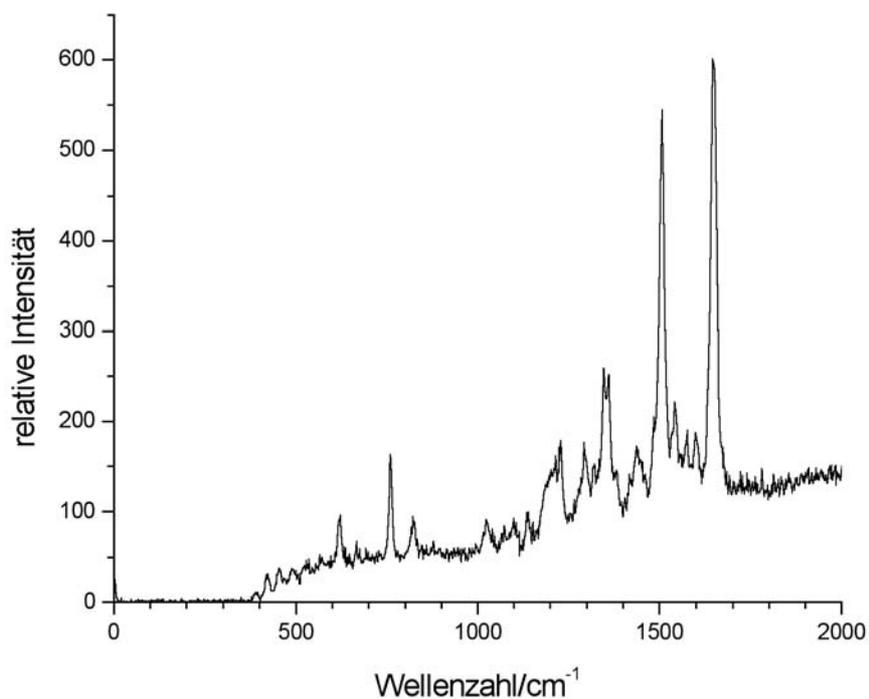


Rhodamin MH 5 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$

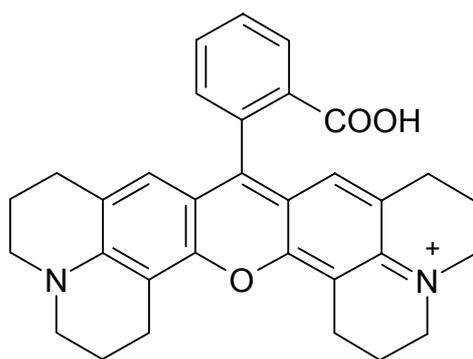


SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
361	s
575	s
610	m
770	m
930	s
1128	s
1180	s
1317	s
1365	m
1515	m
1574	m
1656	st

Rhodamin 101

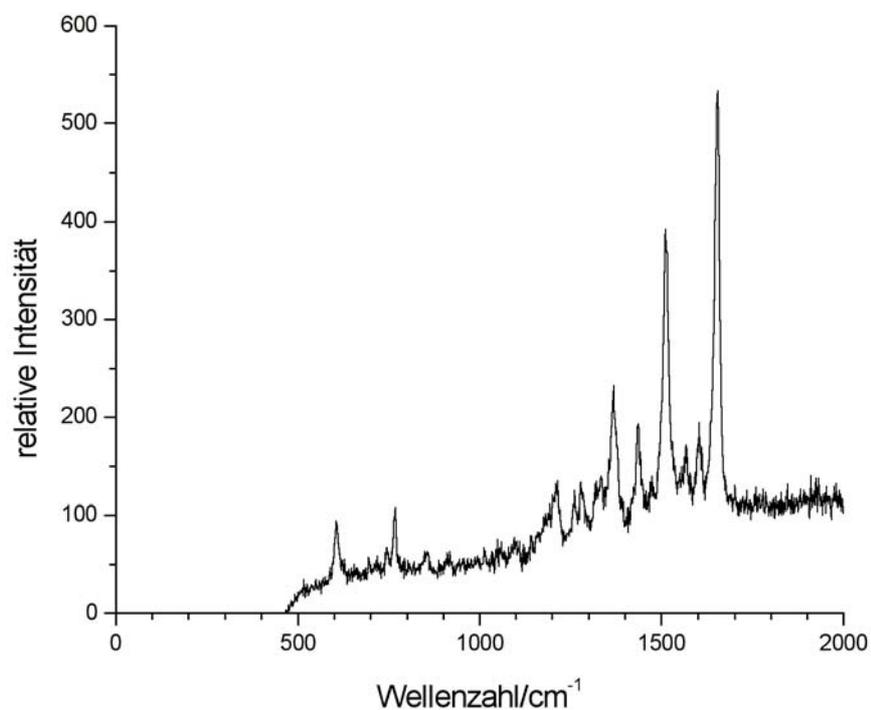


Rhodamin 101 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-8} \text{ mol/l}$

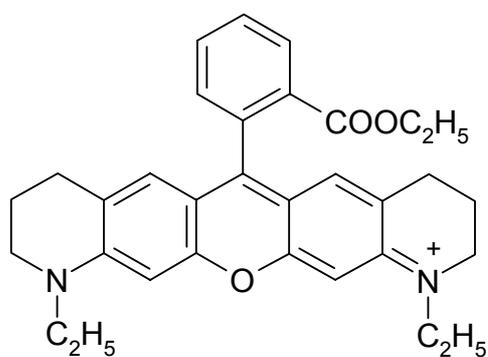


$\lambda_{\text{max}} = 577 \text{ nm}$ (Ethanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
622	s
760	m
822	s
1023	s
1229	s
1292	s, Sch
1347+1360	m
1437	s
1508	sst
1542	s, Sch
1648	sst

Rhodamin DR 25 (Rhodamin 630)

Rhodamin DR 25 + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-9} \text{ mol/l}$

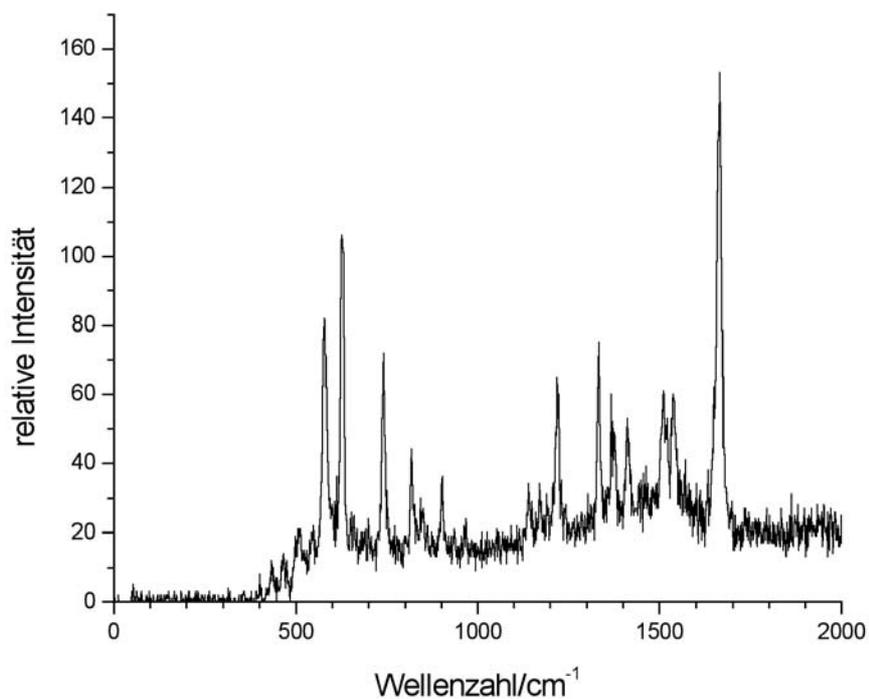


$\lambda_{\text{max}} = 564 \text{ nm}$ (Ethanol)

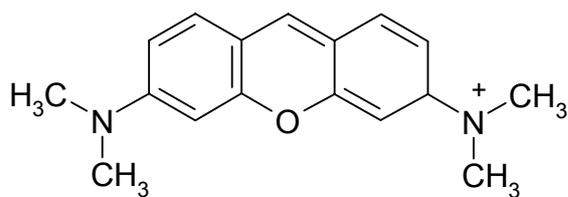
SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
606	s
769	s
1210	s
1370	m
1437	s
1512	st
1603	s
1656	sst

Pyronine

Pyronin G



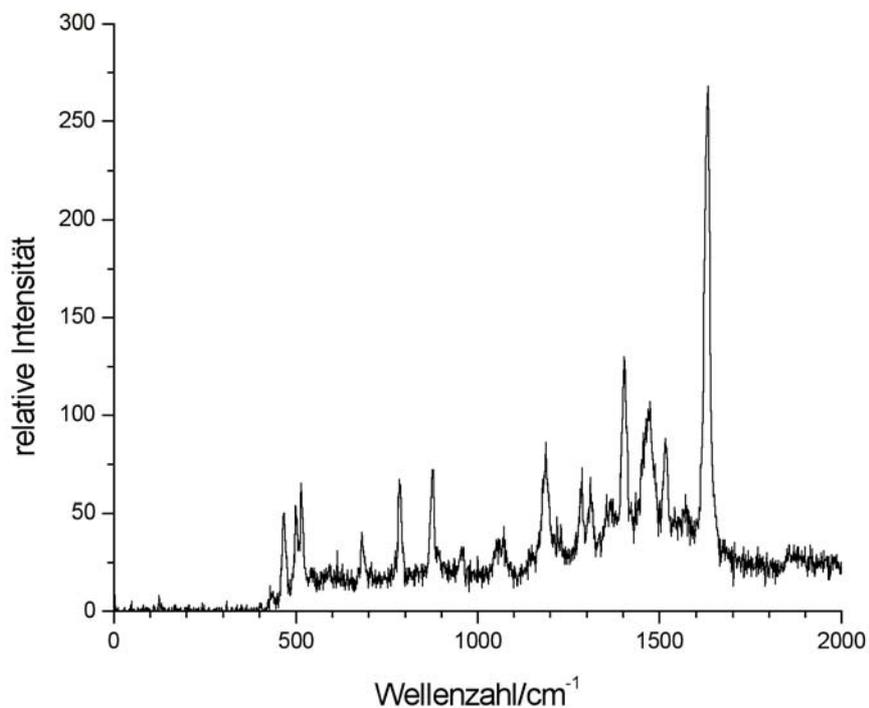
Pyronin G + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-10} \text{ mol/l}$



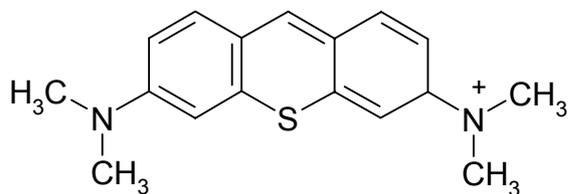
$\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ (Methanol)

SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
579	m
627	st
742	m
817	s
903	s
1219	m
1333	m
1368	s
1411	s
1511	m
1538	m
1665	sst

Thiopyronin



Thiopyronin + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$, $c = 10^{-9} \text{ mol/l}$

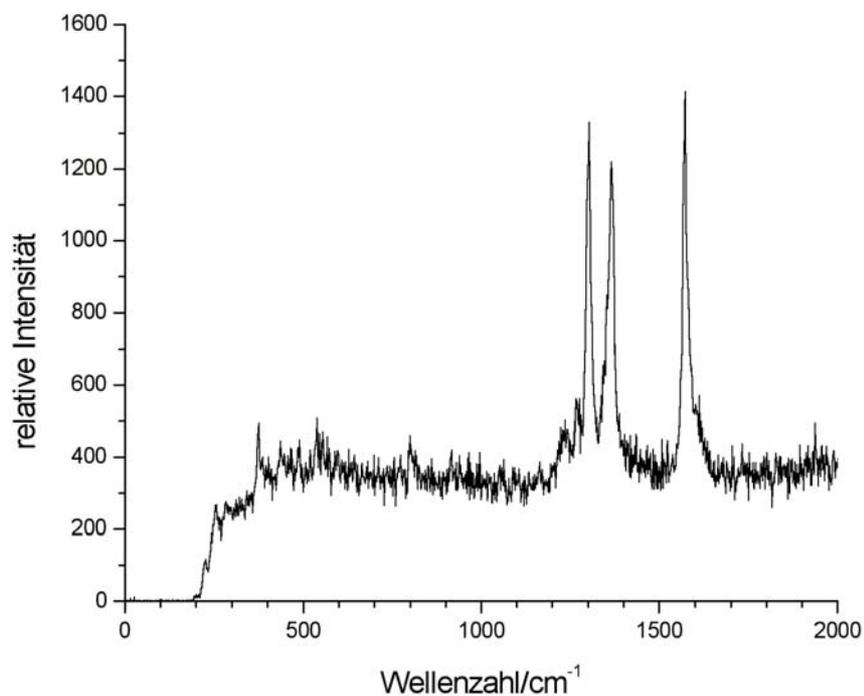


$\lambda_{\text{max}} = 564 \text{ nm}$ (Methanol)

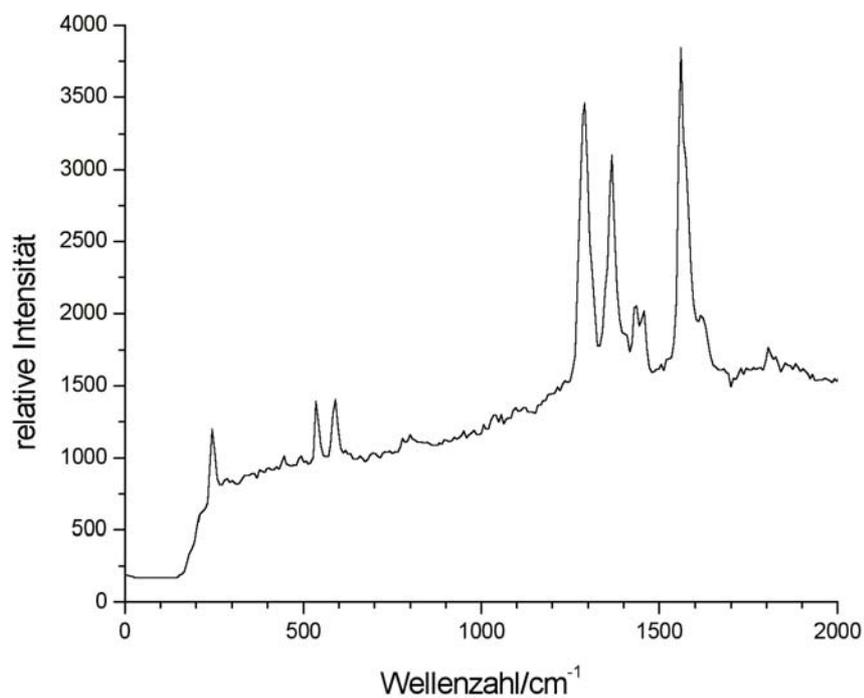
SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
468	m
499+515	m
682	s
786	m
878	m
1189	m
1288	s
1311	s
1404	st
1474	m
1517	m
1635	sst

Terrylen-Farbstoffe

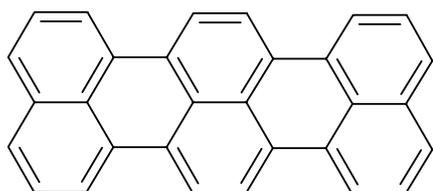
Terrylen



Terrylen + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$

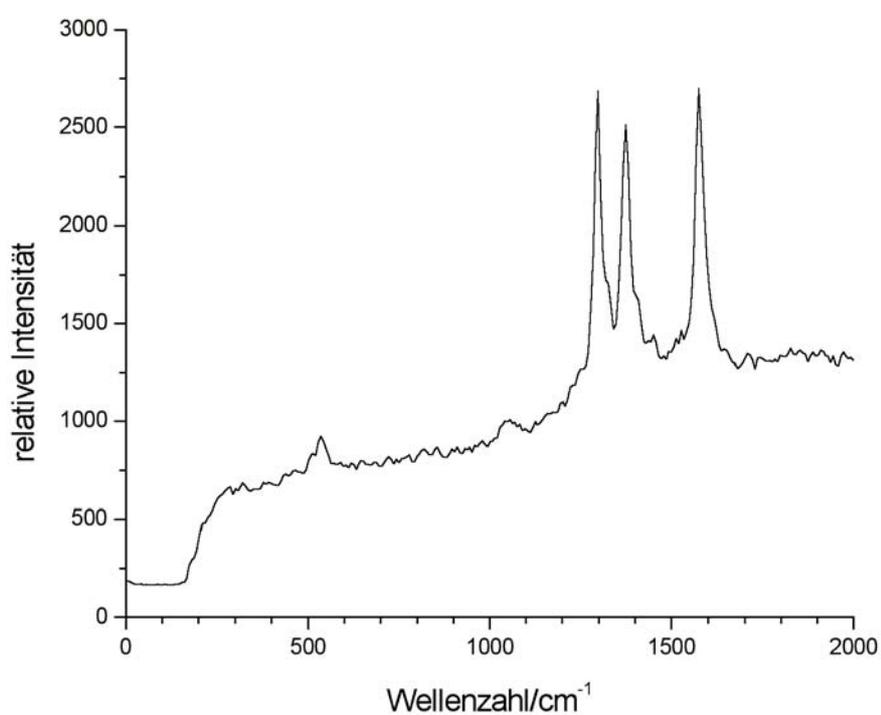


Terrylen + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$

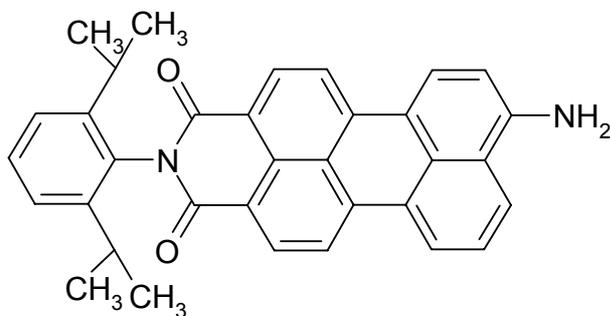


SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
375	s
539	s
800	s
1303	st
1366	st
1575	st

9-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perrylen-3,4-dicarboximid (API)



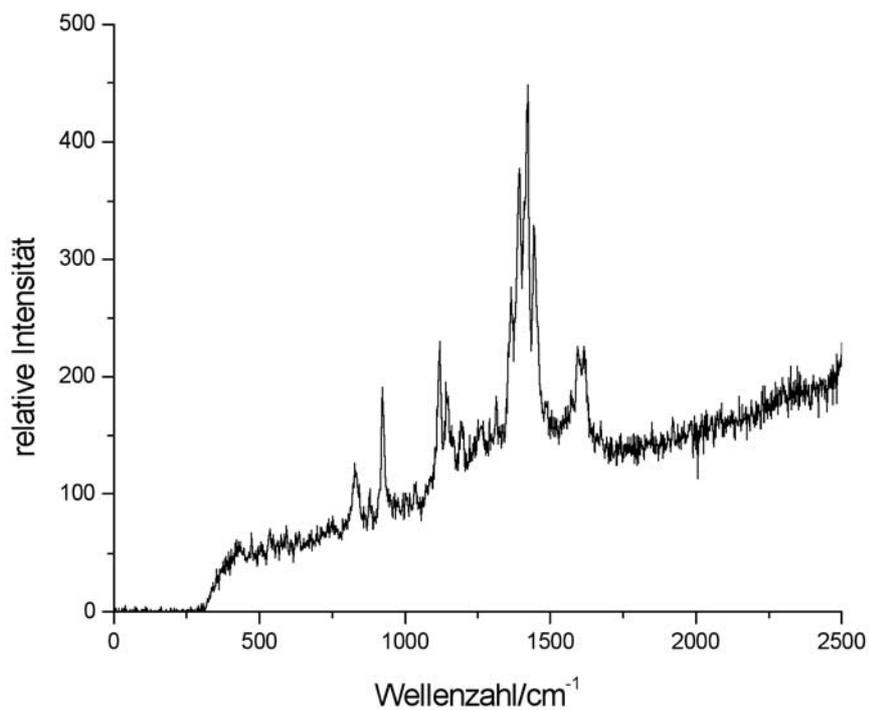
API + elektrochemisch abgeschiedene Silberpartikel,
 $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$



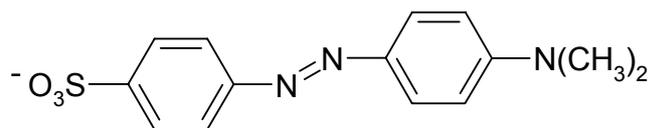
SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
536	s
1299	st
1375	st
1577	st

Andere Farbstoffe

Methylorange (Helianthin)

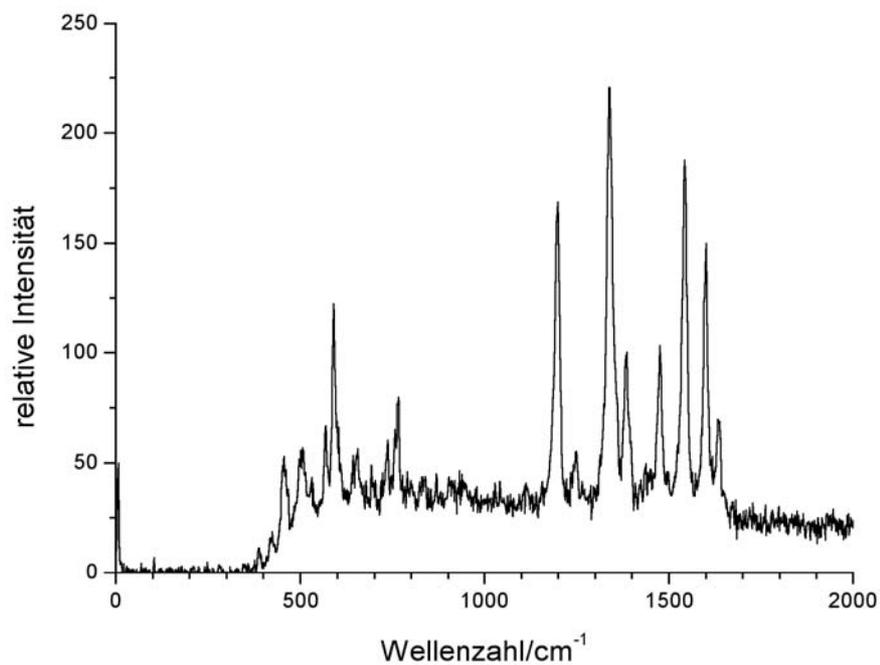


Methylorange + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 457,9 \text{ nm}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$

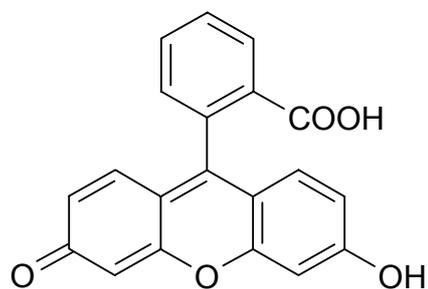


SERR-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
828	s
922	m
1121+1141	m
1365+1393+1423+1444	st
1594+1613	m

Fluorescein



Fluorescein + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 457,9 \text{ nm}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/l}$

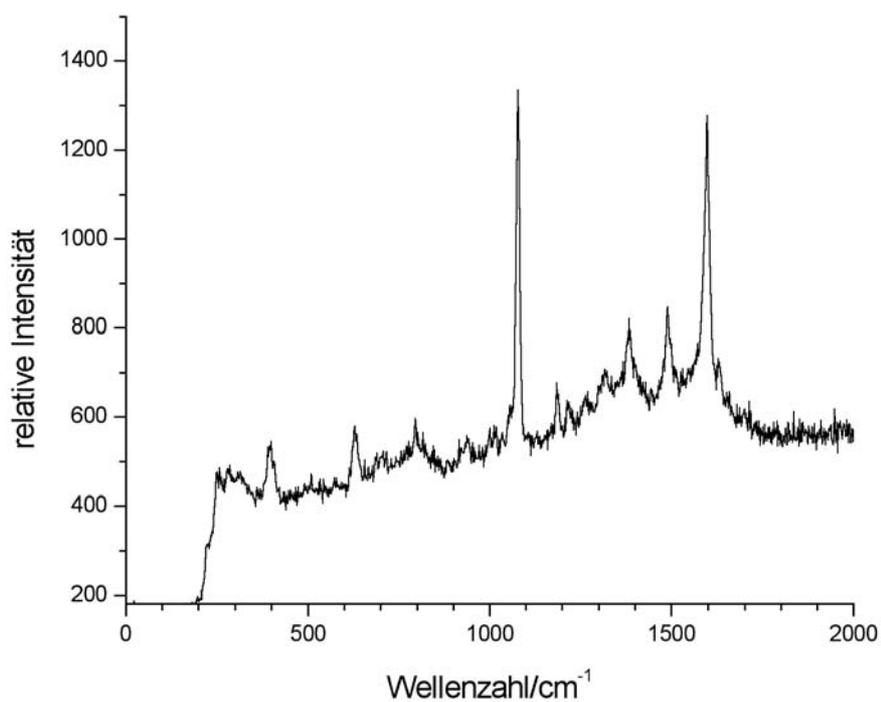


$\lambda_{\text{max}} = 499 \text{ nm}$ (basisches Ethanol)
 445 nm (H_2O)

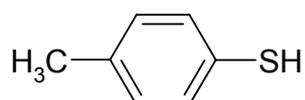
SERR-Bande/ cm^{-1}	Zurdnung
450	s
504	s
566	m
591	m
765	s
1198	st
1338	st
1384	s
1474	s
1540	st
1598	m
1632	s

Sonstige Substanzen

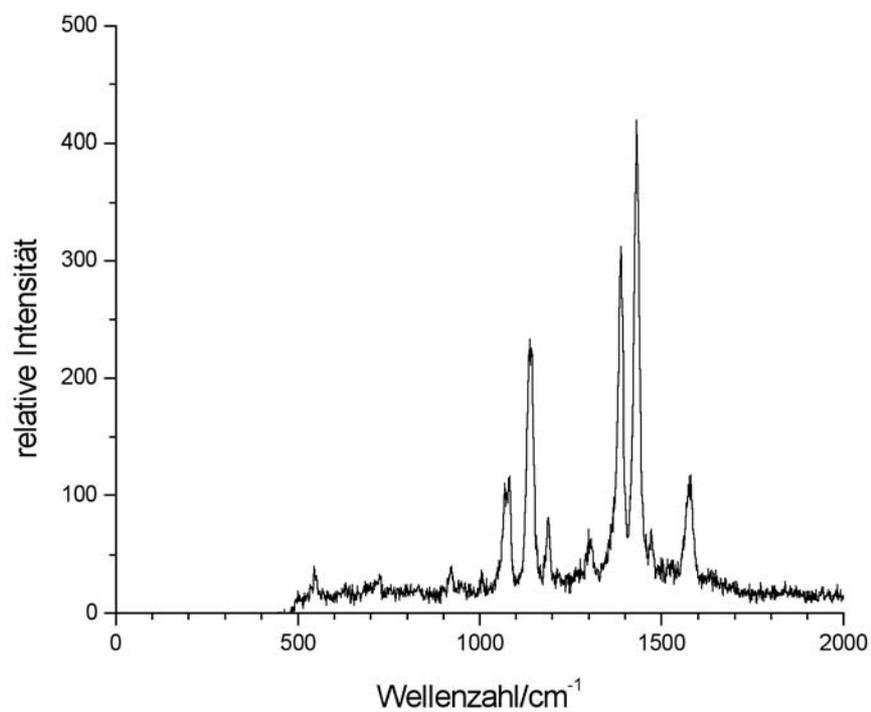
4-Methylthiophenol



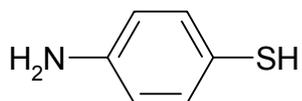
4-Methylthiophenol + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$



SER-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
399	s
629	s
795	s
1079	st
1185	s
1384	s
1488	s
1598	st

4-Aminothiophenol (4-Mercaptoanilin)

4-Aminothiophenol + Silberkolloid, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $c = 10^{-8} \text{ mol/l}$



SER-Bande/cm ⁻¹	Zurdnung
1069+1079	m
1139	st
1189	s
1307	s
1389	sst
1433	sst
1582	m

III Literaturverzeichnis

- 1 M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, J. Chem. Soc. – Chem. Commun. **80** (1973)
- 2 M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett., 26, 163 (1974)
- 3 M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, J. Electroanal. Chem., 261 (1989) 301-308
- 4 M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, Erratum, J. Electroanal. Chem., 263 (1989) 187
- 5 Jeanmaire, D.L., van Duyne, R.P., J. Electroanal. Chem. 84 (1977), 1
- 6 Albrecht, M.G., Creighton, J.A., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5215
- 7 Surface Enhanced Raman Scattering; R.K. Chang, T.E. Furtak, (Eds.); Plenum Press: New York, 1982
- 8 A. Otto: *Surface-enhanced Raman Scattering: "Classical" and "Chemical" Origins*, in „*Light Scattering in Solids*“; M. Cardona, G. Guntherodt, (Eds.) Springer-Verlag: Berlin, 1984, Vol. IV, S. 289
- 9 P. Hildebrandt, M. Stockburger, J. Phys. Chem. 88, 5935 (1984)
- 10 P. Hildebrandt, Dissertation, Universität Göttingen, 1985
- 11 B. Pettinger, A. Gerolymatou, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 359-363 (1984)
- 12 B. Pettinger, Chem. Phys. Lett. 110, 576 (1984)
- 13 S. Nie, S.R. Emory, Science **1997**, 275, S. 1102-1106
- 14 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett. **1997**, 78, 1667-1670
- 15 D. Graham, B.J. Mallinder, W.E. Smith, Biopolymers (Biospectroscopy) **2000**, 57, 85-91.
- 16 M.A. Weber, Dissertation, Universität Siegen, 1999
- 17 C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature, 121, 501 (1928)
- 18 G.A. Smekal, Naturwiss. **11**, 1923, 873-875
- 19 G. Landsberg, L. Mandelstam, Naturwissenschaften 16, 557 (1928)
- 20 I.L. Fabelinskii, Physics – Uspekhi **41** (12) 1229-1247 (1998)
- 21 J.A. Koningstein, *Introduction to the theory of the Raman-effect*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1972
- 22 D.A. Long, *The Raman-effect*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2002
- 23 M.D. Morris, *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, in *Applied Laser Spectroscopy*, D.L. Andrews (Ed.), VCH, Weinheim, 1992, S. 227-265
- 24 A. Laubereau, W. Kaiser, Rev. Mod. Phys. 50, 3 (1978), S. 607-665

-
- 25 P.P. Shorygin, Zh. Fiz. Khim., 21, 1125 (1947)
- 26 W. Kiefer in *Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications, Vol 21* (Ed.: B. Schrader), VCH, Weinheim, 1995, S. 465-517
- 27 R.J.H. Clark, T.J. Dines, Angew. Chem. **98**, (1986) S. 131
- 28 W. Kiefer, D. Long, *Non-Linear Raman Spectroscopy and its chemical applications*. Reidel, Dordrecht 1982.
- 29 Bin Ren, Vortrag im Rahmen des SERS-Rundgesprächs in Poltersdorf, Deutschland, 29.09-01.10.2003, sowie J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 9598-9599
- 30 J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, de Gruyter, 1982
- 31 P.B. Johnson, R.W. Christy, Phys. Rev. B, **6**, 4370 (1972)
- 32 J.A. Creighton in *Surface Enhanced Raman Scattering*; R.K. Chang, T.E. Furtak, (Eds.); Plenum Press: New York, 1982, S.315
- 33 M. Kerker, D.S. Wang, H. Chew, Appl. Opt. **19**, 4159 (1980)
- 34 T.M. Cotton, R.H. Uphaus, D.J. Möbius, J. Phys. Chem. **90**, 6071 (1986)
- 35 M. Moskowits, Rev. mod. Phys. **57** (1985) 783
- 36 M. Moskovits, J.S. Suh, J. Phys. Chem., **1988**, 92, 6327
- 37 V.M. Shalaev, A.K. Sarychev, Phys. Rev. B **57** (1998), 13265
- 38 V.A. Markel, V.M. Shalaev, P. Zhang, W. Huynh, L. Tay, T.L. Haslett, M. Moskowits, Phys. Rev. B **59** (1999), 10903
- 39 M. Moskowits, D.P. Dilella, in *Surface Enhanced Raman Scattering*; R.K. Chang, T.E. Furtak, (Eds.); Plenum Press: New York, 1982
- 40 J.R. Lombardi, R.L. Birke, T. Lu, J. Xu, J. Chem. Phys. **84** (1986), S. 4174-4181
- 41 A. Otto, *Surface-enhanced Raman-scattering: ‘ Classical’ and ‘Chemical’ Origins*, in *Light Scattering in Solids*; M. Cardona, G. Guntherdt, (Eds.): Springer-Verlag, Berlin, 1984, Vol. IV, S. 289
- 42 A. Otto, J. Billmann, U. Etürk, C. Pettenkoffer, Surf. Science **1984**, 138, S. 319-338
- 43 A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, J. Phys. Condens. Matter **4** (1992), S. 1143
- 44 Ph. Avouris, J.E. Demuth, J. Chem. Phys. **1981**, 75, S. 4783.
- 45 D.L. Jeanmaire, R.P. van Duyne, J. Electroanal. Chem., **84** (1977) 1-20
- 46 T.E. Furtak, . Roy, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), S. 1301
- 47 W. Grochala, A. Kudelski, J. Bukowska, J. Raman Spectrosc. **29** 681-685 (1998)

48 P. Hildebrandt, S. Keller, A. Hoffmann, F. Vanhecke, B. Schrader, J. Raman Spectrosc., 1993, **24**, S. 791-796

(Innerhalb dieser Publikation ist die Strukturformel des verwendeten Oxazin I falsch dargestellt, die gezeigte Strukturformel entspricht einem Pyronin-Farbstoff)

49 F.J. Adrian, J. Chem. Phys. **77** (1982), S. 5302-5314

50 J.F. Arenas, M.S. Woolley, I.L. Tocón, J.C. Otero, J.I. Marcos, J. Chem. Phys. **112** (2000), S. 7669-7683

51 A. Campion, P. Kambhampati, Chem. Soc. Rev. **27** (1998), S. 241-250

52 K. H. Drexhage, in Progress in Optics, edited by E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1974), pp. 163–232

53 D.A. Weitz, S. Garoff, C.D. Hanson, T.J. Gramilla, J.I. Gersten, Opt. Lett. **6**, 89 (1981)

54 D.A. Weitz, S. Garoff, J.I. Gersten, A. Nitzan, J. Chem. Phys. **78** (9), 1983, S. 5324-5338

55 R. Zenobi, V. Deckert, Angew. Chem. **2000**, 112, S. 1821

56 B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, Single Mol. **5** (2002) 5-6, S. 285-294

57 A. Hartschuh, H.N. Pedrosa, L. Nowotny, T.D. Kraus, Science **2003**, 301, S. 1354-1356

58 C. Zander, J. Enderlein, *Single molecule detection in solution*, 1. ed., Wiley-VCH, Berlin, 2002

59 T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild (Eds.), *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deutschland, 1996

60 A.J. Meixner, *Optical single-molecule detection at room temperature*, in Advances in Photochemistry, Volume 24, Edited by D.C. Neckers, D.H. Volman, G. v.Bünau, 1998, John Wiley & Sons, Inc.

61 D.P. Herten, M. Sauer, Bunsen-Magazin, Heft 1 (2003), S. 5

62 K. Kneipp, *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)-A tool for single molecule detection in solution* in Single molecule detection in solution, C.Zander, J. Enderlein (Hrsg.), 1. ed., Wiley-VCH, Berlin, 2002, Kapitel 4, S. 142

63 C. Blum, F. Stracke, S. Becker, K. Müllen, A.J. Meixner, J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 6983-6990

64 J.C. Hulteen, R.P. van Duyne, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No.3, May/June 1995

65 J.C. Hulteen, D.A. Treichel, M.T. Smith, M.L. Duval, T.R. Jensen, R.P. van Duyne, J. Phys. Chem. B,

66 J. Stropp, G. Trachta, G. Brehm, S. Schneider, J. Raman Spectrosc. 2003; **34**: 26-32

-
- 67 B. Reents, W. Plieth, *Growth Morphology and Molecular Orientation of Additives in Electrocrystallization Studied by Surface-enhanced Raman Spectroscopy*, in *Electrochemical Nanotechnology*, part VII, S. 267, Wiley-VCH, 1998
- 68 P.J. Moyer, J. Schmidt, L.M. Eng, A.J. Meixner, G.W. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5409-5410
- 69 E.R. Savinova, D. Zemlyanov, A. Scheibal, T. Schedel-Niedrig, K. Doblhofer, R. Schlögl, *Langmuir* **15** (1999), 6546
- 70 Dr. A. Hartschuh, Privatmitteilung
- 71 G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 78
- 72 M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 377-386
- 73 Dipl.-Chem. G. Sandmann, Privatmitteilung
- 74 G. Sauer, U. Nickel, S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 359-363 (2000)
- 75 M. Sackrow, Schwerpunktarbeit, Universität Siegen, 2001
- 76 A. Otto im Rahmen seines Vortrags auf der ICORS-Tagung, Budapest, August 2002
- 77 P.C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982)
- 78 M. Sackrow, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2004
- 79 C.H. Munro, W.E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P.C. White, *Langmuir* **1995**, 11, 3712-3720
- 80 C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 111
- 81 H. Gliemann, U. Nickel, S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **29** (1998), S. 89-96
- 82 G. Mie, *Ann. Phys.* **25** (1908), 377-445
- 83 M. Kerker, *J. Coll. Interf. Sci.* **105** (1985), S. 297-314
- 84 U. Nickel, P. Halbig, H. Gliemann, S. Schneider, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft – Physical Chemistry Chemical Physics*, 101 (1997) S. 41-49
- 85 J.A. Creighton, *Metal colloids*“, in *Surface Enhanced Raman Scattering*; R.K. Chang, T.E. Furtak, (Eds.); Plenum Press: New York, 1982, S. 315
- 86 S. Schneider, P. Halbig, H. Grau, U. Nickel, *Photochem. Photobiol.* **60**, 605, (1994)
- 87 U. Nickel, A. zu Castell, K. Pöpl, S. Schneider, *Langmuir* **2000**, 16, 9087-9091
- 88 N. Leopold, B. Lendl, Privatmitteilung, ICORS-Konferenz, Budapest, 2002, sowie *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5723-5727

-
- 89 J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 790 (1979)
- 90 K. Čermáková, O. Šesták, P. Matějka, V. Baumruk, Collect. Czech. Chem. Commun. **58**, 1993, 2682-2694
- 91 N. Shirtcliffe, U. Nickel, S. Schneider, J. Coll. Interf. Sci. **211**, 122-129 (1999)
- 92 T.M. Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, 1994, S. 72 ff.
- 93 A. Otto, A. Bruckbauer, Y.X. Chen, J. Mol. Struct. 661 (2003), S. 501-514
- 94 A.J. Meixner, T. Vosgröne, M. Sackrow, J. Luminescence 94 (2001) 147-152
- 95 S. Schneider, H. Grau, P. Halbig, P. Freunscht, U. Nickel, J. Raman Spectrosc. **27** (1996), 57-68
- 96 C.D. Zangmeister, J.E. Pemberton, J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 3788-3795
- 97 M. Kerker, O. Siiman, L.A. Bumm, D.-S. Wang, Appl. Opt., Vol. 19, Nr. 19 (1980) 3253-3255
- 98 E.J. Bjerneld, P. Johansson, M. Käll, Single Mol. **1** (2000) 3, 239-248
- 99 W.E. Doering, S. Nie, J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 311-317
- 100 J. Chowdhury, P. Pal, M. Ghosh, T.N. Misra, J. Coll. Interf. Sci., **235**, 317-324 (2001)
- 101 K.H. Drexhage, in *Topics in Applied Physics* (Herausgeber: F.P. Schäfer), S.144, Springer, New York (1977)
- 102 Y.J. Kwon, D.H. Son, S.J. Ahn, M.S. Kim, K. Kim, J. Phys. Chem. **1994**, 98, S. 8481-8487
- 103 A.V. Baranov, Y. S. Bobovich, Opt. Spektrosk. **52** (1982) S. 231
- 104 M. Majoube, M. Henry, Spectrochimica Acta **47A** (1991) S. 1459
- 105 I. Gregor, Dissertation, Universität Siegen, 2003, Kap. 8.2, S. 197 ff.
- 106 R. Sens, Dissertation, Universität Siegen, 1984, Kap. 1.3, S. 10
- 107 J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard, L. Brus, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, S. 9964-9972
- 108 D.A. Hinckley, P.G. Seybold, D.P. Boris, Spectrochimica Acta **42** (1986), S. 747
- 109 D.A. Long, *Raman-Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York-London-Düsseldorf, 1977, S. 180
- 110 J. Arden-Jacob, Dissertation, Universität Siegen 1992, Kap. 7, S. 52
- 111 P. Hildebrandt, M. Stockburger, J. Raman Spectrosc. **17** (1986), S. 55-58

-
- 112 P. Hildebrandt, A. Epping, F. Vanhecke, S. Keller, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* **349** (1995) S. 137-140
- 113 I. Gregor, Dissertation, Universität Siegen, 2003, Kap. 7.3.3, S. 170+171
- 114 Tim Vosgröne, Diplomarbeit, Universität Siegen, 1998
- 115 K.H. Drexhage, Privatmitteilung
- 116 C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 203
- 117 A. Weiss, G. Haran, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, S. 12348-12354
- 118 F. Stracke, Schwerpunktarbeit, Universität Siegen, 1996
- 119 R. Sens, Dissertation, Universität Siegen, 1984, Kap. 3.4, S. 48
- 120 L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, A.K. Gaigalas, *Spect. Chim. Act. A* **2001**, 57, S. 1781-1791
- 121 R.L. Birke, J.R. Lombardi, J.I. Gersten, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979), S. 71
- 122 Dipl.-Chem. C. Debus, Privatmitteilung
- 123 P. Anger, A. Feltz, T. Berghaus, A.J. Meixner, *J. Microsc.*, Vol. 209, Pt. 3 March 2003, 162-166
- 124 Dr. H. Knepp, Privatmitteilung
- 125 K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Chem. Phys.* 1999; **247**: 155
- 126 J.T. Krug, G.D. Wang, S.E. Emory, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* 1999; **121**: 9208
- 127 H. Xu, E.J. Bjerneld, M. Käll, L. Börjesson, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, Nr. 21 (1999)
- 128 A.R. Bizzarri, S. Cannistraro, *Appl. Spectrosc.* **56**, 12 (2002), S. 1531-1537
- 129 K. Kneipp, H. Kneipp, G. Deinum, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Appl. Spectrosc.* 1998; **52**: 175
- 130 C.J.L. Constantino, T. Lemma, P.A. Antunes, R. Aroca, *Anal. Chem.* **73**, 3674 (2001)
- 131 K. Kneipp, H. Kneipp, V.B. Kartha, R. Manoharan, G. Deinum, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Phys. Rev. E* 57, R6281 (1998)
- 132 Y.D. Suh, G.K. Schenter, L. Zhu, H.P. Lu, *Ultramicroscopy* **97** (2003), S. 89-102
- A. Otto, *Indian J. Phys.* **77 B** (1), 63-73 (2003)
- H. Xu, M. Käll, *ChemPhysChem* **2003**, 4, S. 1001-1005
- K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Chem. Rev.* **1999**, 99, S. 2957-2975
- D.B. Lukatsky, G. Haran, S.A. Safran, *Phys. Rev. E* **67**, 062402 (2003)

-
- M. Moskovits, L.-L. Tay, J. Yang, T. Haslett, *SERS and the single molecule* in *Optical Properties of Nanostructured Random Media* (Herausgeber: V.M. Shalaev), *Topics Appl. Phys.* **82** (2002), S. 215-226
- S. Habuchi, M. Cotlet, R. Gronheid, G. Dirix, J. Michiels, J. Vanderleyden, F.C. de Schryver, J. Hofkens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 28, S. 8446-8447
- R.C. Maher, L.F. Cohen, P. Etchegoin, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002), S. 378-384
- 133 K.A. Bosnick, J. Jiang, L.E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, S. 8096-8099
- 134 A. Kudelski, B. Pettinger, *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000), S. 356-362
- 135 P. Etchegoin, H. Liem, R.C. Maher, L.F. Cohen, R.J.C. Brown, H. Hartigan, M.J.T. Milton, J.C. Gallop, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002), S. 115-121
- 136 K. Kneipp, Y. Wang, R.R. Dasari, M.S. Feld, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 780
- 137 A.M. Michaels, M. Nirmal, L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932-9939
- 138 M. Campbell, S. Lecomte, W.E. Smith, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 37-44 (1999)
- 139 D.J. Maxwell, S.R. Emory, S. Nie, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1082-1088
- 140 H. X. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, S. 4318
- 141 L. Gunnarsson, E.J. Bjerneld, . Xu, S. Petronis, B. Kasemo, M. Käll, *Appl. Phys. Lett.* **78** (6) (2001), S. 802-804
- 142 A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* **33** (2002), S. 593-598
- 143 E.J. Bjerneld, *Dissertation, Chalmers Universität Göteborg*, 2002
- 144 M. Ishikawa, Y. Maruyama, J.-Y. Ye, M. Futamata, *J. Biolog. Phys.* **28** (2002), S. 573-585 – *Der Hinweis auf die Konzentrationsveränderung befindet sich allerdings nur im Literaturanhang unter Ziffer 26*
- 145 M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, I. Uchida, *J. Phys. Chem* **1994**, 98, 12702-12707
- 146 C. Eggeling, J. Schafer, C.A.M. Seidel, J. Korte, G. Brehm, S. Schneider, W. Schrof, *J. Phys. Chem. A* **105**, 15 (2001), S. 3673-3679
- 147 J.T. Krug, G.D. Wang, S.R. Emory, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, S. 9208-9214
- 148 C.J. McHugh, R. Keir, D. Graham, W.E. Smith, *Chem. Commun.* **6** (2002), S. 580-581
- 149 W.H. Li, X.-Y. Li, N.-T. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999), S. 28-36

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die auf irgendeine Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Alfred J. Meixner Dank sagen für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, seine tolerante Art, diese zu führen, sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Meinem Laborpartner, Herrn Christian Blum, danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei der Arbeit mit dem konfokalen Mikroskop, und für seine geduldige und optimistische Einstellung den Dingen gegenüber.

Herrn Marcus Sackrow danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit, aber besonders für seine Fähigkeit, alle Arten von Computerproblemen schnell und nachhaltig lösen zu können.

Meinem Kollegen Dr. Frank Stracke danke ich für seine Korrekturarbeit und für seine Hilfe bei den ersten Gehversuchen mit dem konfokalen Mikroskop. Frau Christina Debus danke ich ebenfalls für ihre Korrekturarbeit und die zahlreichen Diskussionen, die wir in letzter Zeit geführt haben.

Herrn Dr. Herbert Knepe danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine Begleitung zu den ersten Tagungen, auf denen meine Resultate vorgestellt wurden.

Allen anderen Kollegen der PC 1 möchte ich an dieser Stelle auch danken, und sei es nur wegen der angenehmen Zeit, die wir miteinander verbracht haben. Dies sind namentlich Matthias Steiner, Dr. Achim Hartschuh, Frank Schleifenbaum sowie meine ehemaligen Kollegen Dr. Pascal Anger, Dr. Andreas Lieb und der Mäckes, Dr. Andreas Drechsler.

Nicht vergessen möchte ich unsere Sekretärin Rosemarie Neidhardt, der ich sehr dafür danke, dass sie mir so manche bürokratische Last abgenommen hat, sowie Gregor Schulte und Peter Rickert für ihre Hilfe bei elektronischen Problemen aller Art.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Waldfried Plieth, TU Dresden, danke ich für die Einführung in die praktische Elektrochemie, hier seien besonders erwähnt Gunther Sandmann, Dr. Hartmut Dietz und Andreas Anders. Mein spezieller Dank gilt Frau Ellen Kern für die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopbilder.

Herrn Prof. Dr. Drexhage und seinen Mitarbeiterinnen Monika Hamers-Schneider und Jutta Arden-Jacob danke ich für die zur Verfügung gestellten Farbstoffproben, ohne die ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Weiterhin möchte ich Herrn Drexhage für seinen fachlichen Rat und seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Professor Dr. Hans-Jürgen Butt danke ich herzlich für das Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Dagmar für die Hilfe beim Layout und bei mathematischen Fragestellungen, sowie für vieles mehr, für dessen Erwähnung meine Zeit und der hier zur Verfügung stehende Platz nicht ausreicht

Weiterhin danke ich meinen zwei Söhnen Benjamin und Ole, denen ich in den letzten Monaten nicht die Zeit widmen konnte, die ihnen zusteht.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglichten und denen ich verdanke, was ich bin.

CURRICULUM VITAE

Tim Vosgröne

5. Oktober 1970 Geburt in Georgsmarienhütte, Landkreis Osnabrück, als Sohn von Helmut und Christa Vosgröne, geb. Nienhüser
- 1977-1981 Grundschule Voxtrup, Osnabrück
- 1981-1983 Orientierungsstufe Schölerberg, Osnabrück
- 1983-1990 Käthe-Kollwitz-Gymnasium, Osnabrück
Abschluss: Abitur, 05/1990
- 1990-1992 Zivildienst im Krankentransport/Rettungsdienst
Johanniter-Unfallhilfe Osnabrück
- 1992-1998 Studium der Chemie an der Universität-Gesamthochschule Siegen
Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. K.H. Drexhage mit dem Thema:
Darstellung von neuen, langwelligen Fluoreszenzfarbstoffen mit geringer Fluoreszenzlebensdauer
- 1998-1999 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Siegen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A.J. Meixner
Entwicklung einer Internet-Vorlesung
- 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Dresden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Plieth
- 2000-2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie (inzwischen Labor für Physikalische und Theoretische Chemie) der Universität Siegen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A.J. Meixner
Dissertation auf dem Gebiet der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie
Assistent im Fachbereich Chemie/Biologie der Universität Siegen:
Betreuung der Übung zur Vorlesung „Allgemeine Chemie“
Betreuung des Grundpraktikums Allgemeine Chemie
- Familienstand seit dem 02.07.1999 verheiratet mit Dagmar Ast, geb. 18.07.1971 in Wolfsburg; Lehrerin
- Kinder Benjamin, geb. 16.09.1990 in Siegen
Ole Bent, geb. 15.02.2004 in Siegen