

**Inaugural-Dissertation**  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Michael Zolk  
aus Heidelberg  
Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2001



**In situ Untersuchungen von funktionalisierten  
und unfunktionalisierten Alkanthiol-Monolagen  
auf Gold- und Silberoberflächen mittels IR vis  
Summenfrequenzspektroskopie**

Gutachter: Dr. Manfred Buck  
Prof. Dr. Annemarie Pucci



# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Umgebung auf selbstorganisierende Monolagen (self-assembling monolayers, SAMs) oligo(ethylenglykol) (OEG)-terminierter und unfunktionalisierter Alkanthiole mittels nichtlinear-optischer Spektroskopie untersucht. Unfunktionalisierte Alkanthiole wie das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Undekanthiol dienen als Modellsystem zum Verständnis der Bildung und Eigenschaften von selbstorganisierenden Monolagen. An Monolagen aus OEG-terminierten Alkanthiolen besteht großes Interesse, da diese SAMs auf Goldsubstraten resistent gegenüber der Adsorption von Proteinen sind. Die vorgestellten Experimente dienen dazu, die für die Ursachen der Proteinresistenz wichtigen Effekte von Lösungsmitteln auf Monolagen solcher funktionalisierter Alkanthiole zu untersuchen.

Es wurden IR-vis-Summenfrequenzspektren von Undekanthiol-Monolagen auf Goldoberflächen an Luft, in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  und Perfluorhexan aufgenommen. Undekanthiol wurde gewählt, da die Endgruppen dieser Moleküle aufgrund der anderen Kettenlänge eine andere Orientierung als das häufig untersuchte Hexadekanthiol aufweisen und dadurch auch ein Vergleich von Thiolen unterschiedlicher Kettenlänge möglich ist. Die Spektren der SAMs im Lösungsmittel zeigen dabei nur relativ geringe Unterschiede zu den Spektren an Luft. Insbesondere zeigt sich keine Zunahme der Intensität der Methylenbanden, so daß die Monolagen auch im Lösungsmittel gut geordnet bleiben.

Beim Vergleich zwischen Alkanthiolen mit geradzahlgiger (MC11) und ungeradzahlgiger (MC16) Kettenlänge zeigt sich ein deutlicher gerade/ungerade-Effekt: Die Intensität der Bande der asymmetrischen in-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung ist bei Undekanthiol deutlich größer als bei Hexadekanthiol, was sich auf die Unterschiede in der Orientierung der Endgruppen zurückführen läßt.

Die auffälligste Änderung in den Spektren, die Intensitätsabnahme der Methylbanden, läßt sich bei der quantitativen Auswertung auf linear-optische Effekte zurückführen. Diese Auswertung zeigt ebenfalls, daß bis auf Perfluorhexan die untersuchten Lösungsmittel keine Änderung der Vorzugsorientierung der Endgruppe im Vergleich zu Luft bewirken. Für den Winkel zwischen der Symmetrieachse der Endgruppe und der Oberflächennormalen ergibt sich in Perfluorhexan ein Wert von  $\theta_0 = 28^\circ$ , an Luft  $\theta_0 = 55^\circ$ . Eine genauere Untersuchung zeigt, daß sich die veränderte Vorzugsorientierung in Perfluorhexan nicht auf eine Änderung von Twist- und Tiltwinkel zurückführen läßt.

In  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt sich anders als in den anderen Lösungsmitteln eine Rotverschiebung der

---

symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung. Dies läßt sich möglicherweise durch eine Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Molekülen der Monolage wie die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Außerdem ist in den Lösungsmitteln eine Verbreiterung der Bande der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung zu sehen. Dies steht im Gegensatz zu den anderen Schwingungsmoden der Endgruppe, bei deren Banden keine Verbreiterung zu erkennen ist.

Im Gegensatz zu diesen Undekanthiol-Monolagen, bei denen sich nur ein relativ geringer Einfluß der Lösungsmittel zeigte, traten bei den im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit untersuchten oligo(ethylenglykol)-terminierten Alkanthiolen (SH-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>) drastische Unterschiede zwischen den Spektren der SAMs an Luft und im Lösungsmittel auf. Um eine Zuordnung der zahlreichen in den Spektren dieser Monolagen vorhandenen Banden erreichen zu können, wurden Spektren unterschiedlich deuterierter OEG-SAMs auf Gold aufgenommen. Dadurch zeigt sich, daß die die Spektren dominierenden Peaks bei 2820, 2890 und 2985 cm<sup>-1</sup> der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung, der asymmetrischen out-of-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung und der asymmetrischen in-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung zuzuordnen sind. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß vor allem im Bereich der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung ebenfalls Methylenbanden auftreten. Der Vergleich mit ab-initio-Berechnungen von IR-Spektren von Dimethoxyethan zeigt, daß gekoppelte Schwingungen sowohl zwischen der Endgruppe und den CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ethylenglykoleinheiten als auch zwischen den EG-CH<sub>2</sub> untereinander auftreten. Darüber hinaus zeigen die ab-initio-Berechnungen, daß sich durch Konformationsänderungen die Linienpositionen sehr stark verschieben können. Dadurch läßt sich eine bei 2950 cm<sup>-1</sup> auftretende Bande erklären: Dieser Peak zeigt deutlich, daß die Monolagen einen signifikanten Anteil anderer als des helikalen Konformers enthalten, da dieser Peak nur bei einer zusätzlichen Drehung um die letzte C-O-C-Bindung auftritt. Die Filme zeigen eine weniger einheitliche Struktur als z.B. die Hexadekanthiol-SAMs.

Der Einfluß der Lösungsmittel D<sub>2</sub>O und CCl<sub>4</sub> auf EG3-OMe-Monolagen auf Gold- und Silberoberflächen wurde ebenfalls mittels SFG untersucht. Dabei zeigen sich anders als bei den Undekanthiol-Monolagen starke Effekte der Lösungsmittel. Bei den Proben auf Goldoberflächen zeigt sich in beiden Lösungsmitteln ein starker Rückgang der Intensitäten der der Endgruppe zugeordneten Schwingungsbanden und ein deutliches Anwachsen der Intensität der Methylenbanden. In D<sub>2</sub>O ist außerdem eine Verschiebung der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Bande zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Eine solche Verschiebung kann durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen der EG-Einheiten verursacht werden. Eine Erklärung für die beobachteten Effekte ist das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle in die oberen Bereiche der Monolage, den Bereich der EG-Einheiten, und die Ausbildung der erwähnten H-H-Brückenbindungen. In CCl<sub>4</sub> zeigt sich eine stärkere Abnahme der CH<sub>3</sub>-Banden und eine stärkere Zunahme der CH<sub>2</sub>-Intensitäten, was zu der Interpretation führt, daß die Lösungsmittelmoleküle hier tiefer in die Monolagen eindringen können.

Auf Silber sind die Änderungen etwas geringer. Auch die Unterschiede zwischen den

---

beiden Lösungsmitteln sind hier weniger stark ausgeprägt. Hier ist die Abnahme der Intensität der CH<sub>3</sub>-Schwingungen geringer als auf Gold, so daß diese noch im Bereich der von linear optischen Effekten verursachten Änderung liegen können. Während sich in D<sub>2</sub>O nur geringe Änderungen der Methylenintensität zeigen, nimmt die Intensität der Methylenbanden in CCl<sub>4</sub> deutlich zu. Anders als auf Gold zeigt sich keine Verschiebung der symmetrischen Methylen-Schwingung, in der all-trans-Konformation werden in D<sub>2</sub>O offenbar keine Wasserstoffbrückenbindungen gebildet.

Abschließend wurde auch der Einfluß der Luftfeuchtigkeit untersucht. Dazu wurden Spektren an Luft, in trockenem Stickstoff sowie wasserdampfhaltigem Stickstoff aufgenommen. Sowohl bei hoher als auch bei niedriger Luftfeuchtigkeit nimmt die Intensität der Bande der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung gegenüber dem Spektrum der Probe an Luft ab. Die Methylenbanden dagegen zeigen nur geringe Änderungen, es lassen sich keine eindeutigen Tendenzen erkennen. Darüber hinaus erschweren die relativ großen Unterschiede in den Spektren von Probe zu Probe, die vermutlich auf eine im Vergleich zu unfunktionalisierten Alkanthiolen weniger einheitliche Struktur der Filme zurückzuführen ist, die Interpretation, so daß aus den aufgenommenen Spektren keine sichere Aussage über die Ursache der beobachteten Effekte gemacht werden konnte.

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Grundlagen der nichtlinearen Optik . . . . .	5
2.2. Die nichtlineare Suszeptibilität . . . . .	7
2.3. SFG an Oberflächen . . . . .	9
2.4. Theoretische Beschreibung der SFG-Spektren . . . . .	11
2.5. Bestimmung der molekularen Orientierung mit SFG . . . . .	13
<b>3. Aufbau und Durchführung des Experiments</b>	<b>17</b>
3.1. Das Lasersystem . . . . .	17
3.1.1. Der Nd-YAG-Laser . . . . .	17
3.1.2. Der Farbstofflaser . . . . .	18
3.1.3. Erzeugung der IR-Pulse . . . . .	18
3.1.4. Erzeugung der Summenfrequenzstrahlung . . . . .	20
3.1.5. Detektion der Signale . . . . .	21
3.2. Weiterverarbeitung der Signale . . . . .	21
3.3. Die Probenhalter . . . . .	23
3.4. Auswertung der Messungen . . . . .	24
3.5. Präparation der Proben . . . . .	26
<b>4. Lösungsmittel-Einflüsse auf Alkanthiol-Monolagen</b>	<b>27</b>
4.1. Alkanthiol-Monolagen an Luft . . . . .	27
4.2. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Monolage . . . . .	31
4.3. Orientierungsbestimmung mit SFG . . . . .	34
4.4. Diskussion der Ergebnisse . . . . .	36
<b>5. Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen</b>	<b>41</b>
5.1. Vergleich der Summenfrequenzspektren . . . . .	41
5.2. Zuordnung der Schwingungsbanden . . . . .	44

<b>6. Lösungsmiteleinflüsse auf OEG-Monolagen</b>	<b>57</b>
6.1. EG3-OMe-Monolagen auf Goldoberflächen . . . . .	57
6.1.1. Einfluß der Lösungsmittel . . . . .	59
6.2. EG3-OMe-Monolagen auf Silberoberflächen . . . . .	63
6.2.1. Spektren der Monolagen an Luft . . . . .	63
6.2.2. Einfluß der Lösungsmittel . . . . .	67
<b>7. Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf EG3-OMe-Monolagen</b>	<b>71</b>
7.1. EG3-OMe-Monolagen bei niedriger Luftfeuchtigkeit . . . . .	71
7.2. EG3-OMe-Monolagen bei hoher Luftfeuchtigkeit . . . . .	74
7.3. Diskussion der Ergebnisse . . . . .	76
<b>A. Nichtlineare Fresneffaktoren</b>	<b>79</b>

# 1. Einleitung

Die Untersuchung von organischen Adsorbatsystemen hat sich zu einem wichtigen Zweig der Oberflächenwissenschaften entwickelt. Eine besonders interessante Klasse solcher Adsorbate sind dabei selbstorganisierende organische Monolagen (SAMs, self assembling monolayers). Dabei handelt es sich um geordnete Monolagen organischer Moleküle auf Oberflächen, die sich spontan durch Eintauchen eines Substratmaterials in eine Lösung des Moleküls bilden. Solche Monolagen können von vielen unterschiedlichen Verbindungen wie Dialkylsulfiden, Dialkyldisulfiden, Alkoholen, Aminen, Fettsäuren und vielen anderen gebildet werden [Ulm91, Ulm96].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden SAMs aus funktionalisierten und un-funktionalisierten Alkanthiolen auf Gold- und Silbersubstraten untersucht. Beginnend mit der ersten Veröffentlichung auf diesem Gebiet von Nuzzo und Allara 1983 [Nuz83] wurden SAMs dieser Substanzklasse sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften als auch ihrer möglichen Anwendungen intensiv untersucht.

Als einfachstes System dieser Klasse gilt dies besonders für Alkanthiole ( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ ). Diese bestehen aus einer Kopfgruppe, einer Alkylkette und der Endgruppe (s. Abb. 1.1). Diese Moleküle bilden zur Minimierung ihrer freien Energie auf der Oberfläche geordnete Strukturen aus. Die Kopfgruppen gehen dabei mit Substratatomten in einer exothermen Reaktion unter Abspaltung jeweils eines Wasserstoffatoms eine kovalente Bindung ein [Wid91]. Dabei bilden die Kopfgruppen auf der Au(111)-Oberfläche eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Überstruktur [Fen93, Cam93].

Diese Anordnung der Kopfgruppen hat einen Einfluß auf die Alkylketten. Durch die Überstruktur ist der Abstand der Kopfgruppen festgelegt, Elektronenbeugungsexperimente liefern für diesen Abstand einen Wert von etwa 4.97 Å [Dub93]. Die Alkylketten sind gegenüber der Oberflächennormale um etwa 30° Grad verkippt. Diese Orientierung ist energetisch günstig, da diese zum einen die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung [Ron01] der Schwefelatome ermöglicht. Zum anderen bestehen zwischen den Alkylketten van-der-Waals-Wechselwirkungen. Durch die Verkipfung können die Ketten einen energetisch günstigeren Abstand als bei senkrechter Orientierung einnehmen. Daher mißt man für den Abstand der Ketten einen Wert von etwa 4.6 Å [Dhi95].

Neben dem Einfluß der Kopfgruppe und der Alkylkette auf die Eigenschaften der SAMs spielen die Endgruppen eine entscheidende Rolle für die physikochemischen Eigenschaften der Oberfläche. Durch geeignete Wahl der Endgruppe lassen sich die Oberfläche-

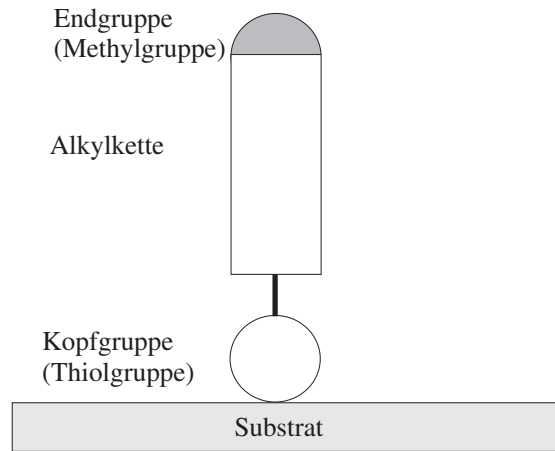


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines Alkanthiol-Moleküls. Die Eigenschaften der Oberfläche lassen sich durch Ersetzen der Endgruppe modifizieren.

neigenschaften gezielt verändern. Zu diesen Eigenschaften gehören die Benetzungseigenschaften [Lai91], die elektrochemischen Eigenschaften [Fin96, Fel01] oder die Resistenz gegenüber Adsorption von Biomolekülen [Har98].

Letztere Eigenschaft ist besonders interessant für Anwendungen in Medizin und Biosensorik. In der Medizin werden oft Implantate verwendet, deren Oberflächen proteinadsorbierend sind. Im Anschluß an die Anlagerung der Proteine z. B. aus dem Blut an die Oberfläche kommt es zu einer Denaturierung des Proteinfilms, was wiederum zu einer Abstoßung des Implantats durch das Immunsystem führt. Diese Proteinadsorption kann durch die Beschichtung der Oberfläche mit Polyethylenglykol (PEG,  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ ) verhindert werden, da solche Schichten proteinresistent sind [Har92]. Als Ursache für diese Proteinresistenz gilt nach einer Theorie von Jeon und Andrade der Effekt der sterischen Repulsion [Jeo91b, Jeo91a]. Nach dieser Theorie geht mit der Proteinadsorption eine Kompression und Dehydratation der Monolage einher. Die zugehörige positive Freie Enthalpie dieses Prozesses ist der Grund für die Abstoßung der Proteine.

Während es sich bei diesen PEG-Schichten um eine ungeordnete Verteilung der sehr langen Polymerketten auf der Oberfläche handelt, können auch SAMs, die aus kürzeren Ketten bestehen und im Vergleich zu PEG hochgeordnet sind, proteinresistent sein. Die Präparation einer solchen Monolage gelang erstmals Whitesides et al. [Pal91, Pri93]. Die Moleküle, die diese SAMs bildeten, bestanden aus wenigen Ethylenglykoleinheiten, die an ein Alkanthiol gekoppelt waren. In der vorliegenden Arbeit wurden oligo(ethylenglykol)-terminierte Undekanthiol-Monolagen mit drei Ethylenglykol-Einheiten und einer Methoxygruppe als Endgruppe (im folgenden kurz EG3-OMe genannt) untersucht. Die Proteinresistenz dieser Monolagen kann allerdings nicht mehr durch die Theorie der

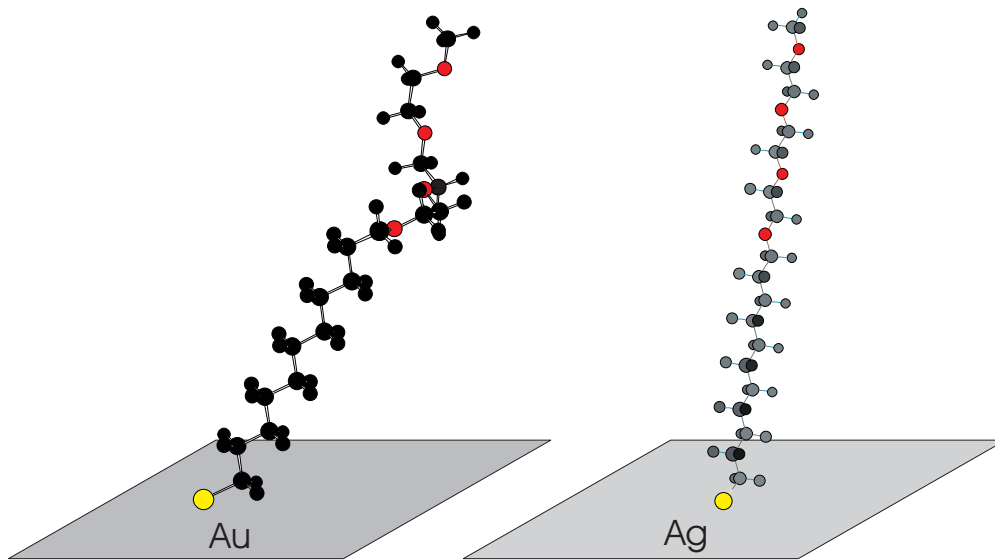


Abbildung 1.2.: Konformation von EG3-OMe-Molekülen auf Gold- und Silberoberflächen

sterischen Repulsion erklärt werden. Für solche kurzen OEG-Ketten sagt die Theorie stattdessen eine Anziehung aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Proteinen und Oberfläche voraus.

Allerdings sind solche EG3-OMe-SAMs nicht generell proteinresistent: während die Monolage auf Gold als Substratmaterial proteinresistent ist, können bei Verwendung von Silber als Substrat Proteine adsorbieren. Gleichzeitig ist in FTIR-Messungen zu erkennen, daß sich die Konformation der Ethylenglykoleinheiten je nach Substratmaterial unterscheidet: Während die Alkylkette in beiden Fällen eine all-trans-Konformation einnimmt, sind die EG-Einheiten auf Silber in planarer oder all-trans-Konformation, auf Gold dagegen bilden sie eine Helix [Har99] (s. Abb. 1.2). Diese beiden Konformationen unterscheiden sich durch Drehungen um die Bindungen innerhalb der Ethylenglykoleinheiten. Jede C-C-Bindung besitzt drei um jeweils  $120^\circ$  gedrehte stabile Zustände. In all-trans-Konformation liegen alle Atome des Moleküls in einer Ebene, eine Drehung um die Achse der C-C-Bindung wird dann als gauche-Konformation bezeichnet. In der helikalen Konformation befinden sich die O-C-C-O-Einheiten in trans-gauche-trans-Konformation.

Dies zeigt, daß zum Verständnis der Ursachen der Proteinresistenz eine genauere Kenntnis über die Eigenschaften der EG3-OMe-Monolagen nötig ist. Selbstorganisierende Monolagen wurden bisher bereits mit einer großen Anzahl unterschiedlicher Meßmethoden untersucht. Dazu gehören Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) [Sto90, Sch99], Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [Buc91], kantenna-

he Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) [Häh93], Ellipsometrie [Bai89], oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) [San83], optische Frequenzverdopplung (SHG) [Buc91], Summenfrequenzspektroskopie (SFS) [Lam97] und andere. Die Adsorption von Proteinen an die Monolage findet aus einer wässrigen Pufferlösung statt. Da es sich bereits früher gezeigt hat, daß sich die im Vakuum oder an Luft gewonnenen Erkenntnisse über Struktur und Eigenschaften von SAMs nicht unverändert auf die Situation im Lösungsmittel übertragen lassen [Zol97], müssen zum Verständnis der Proteinresistenz die Effekte von Lösungsmitteln auf die EG3-OMe-Monolagen untersucht werden. Daher wurde für die vorliegende Arbeit als Untersuchungsmethode die Summenfrequenzspektroskopie gewählt, da sie anders als etwa XPS kein UHV benötigt, sondern Messungen in situ ermöglicht. Als optische Methode ermöglicht SFS zudem zerstörungsfreie Experimente an den Monolagen. Der Vorteil der nichtlinear-optischen Summenfrequenzspektroskopie gegenüber linear-optischen Methoden wie IRRAS oder SERS besteht in der höheren Grenzflächensensitivität und der zusätzlichen Sensitivität auf die Symmetrieeigenschaften des untersuchten Systems und damit auf die Ordnung der Monolagen. Dieser Vorteil rechtfertigt auch den gegenüber linear-optischer Spektroskopie deutlich erhöhten experimentellen Aufwand.

In dieser Arbeit wurde die Methode der Summenfrequenzspektroskopie benutzt, um zum einen eine bereits früher begonnene quantitative Untersuchung über die Lösungsmittelleffekte auf unfunktionalisierte Alkanthiol-Monolagen [Zol97] fortzuführen, zum anderen, um den Einfluß der Umgebung auf EG3-OMe-Monolagen zu untersuchen. Dazu wurden mit Hilfe von Messungen an unterschiedlichen deuterierten Monolagen die Spektren im Bereich der C-H-Streckschwingungen systematisch charakterisiert. Darauf aufbauend wurde der Effekt verschiedener Lösungsmittel auf die EG3-OMe-Monolagen auf Gold- und Silberoberflächen und der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf diese Monolagen untersucht.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Summenfrequenz-Experimente und der Interpretation der Spektren nötigen theoretischen Grundlagen beschrieben. Im ersten Teil wird der Unterschied zwischen linearer und nichtlinearer Optik dargestellt, anschließend wird auf die für das Verständnis der nichtlinearen optischen Prozesse wichtigste Größe, die nichtlineare Suszeptibilität, genauer eingegangen. Darauf werden die Besonderheiten der Summenfrequenzerzeugung an Oberflächen sowie die theoretische Beschreibung eines Summenfrequenzspektrums erläutert. Den Abschluß des Kapitels bildet eine Darstellung der Orientierungsbestimmung von Molekülen mit Hilfe von SFG.

### 2.1. Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die im Alltag auftretenden optischen Effekte lassen sich durch die lineare Optik beschreiben. Wird dabei ein Molekül einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  ausgesetzt, so ist das dadurch induzierte Dipolmoment  $\vec{\mu}$  proportional zu  $\vec{E}$ :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\vec{\mu}_0$  ein statisches, auch ohne äußeres Feld vorhandenes Dipolmoment; die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  wird als molekulare Polarisierbarkeit bezeichnet. Im allgemeinen müssen das äußere Feld  $\vec{E}$  und das induzierte Dipolmoment  $\vec{\mu}$  nicht parallel orientiert sein, daher ist  $\alpha$  ein Tensor zweiter Stufe.

Das induzierte Dipolmoment ist eine mikroskopische, auf ein einzelnes Molekül bezogene Größe, dagegen sind optische Untersuchungsmethoden, zu denen auch die Summenfrequenzspektroskopie zählt, makroskopische Methoden. Es ist daher sinnvoll, die dem Dipolmoment entsprechende makroskopische Größe einzuführen. Diese Größe, die Polarisation  $\vec{P}$ , erhält man aus  $\vec{\mu}$  durch Mittelung über die Dipolmomente aller betrachteten Moleküle [Jac62].

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.2)$$

$\vec{P}_0$  ist hier eine eventuell vorhandene statische Polarisation. Die lineare Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  ersetzt in dieser Gleichung die molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Man erhält sie für Moleküle ohne statische Polarisation durch Mittelung über alle möglichen Orientierungen

## 2. Theoretische Grundlagen

---

der molekularen Polarisierbarkeit:

$$\chi^{(1)} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \langle \alpha \rangle \quad (2.3)$$

$N_A$  bezeichnet die Anzahldichte der Moleküle auf der untersuchten Fläche,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante. Aus der linearen Suszeptibilität ergeben sich dann optische Eigenschaften wie der Brechungsindex über  $n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ .

Die bisher beschriebene lineare Näherung gilt allerdings nur für relativ schwache elektrische Felder, bei stärkeren Feldern — vergleichbar mit der Feldstärke, die ein Elektron im Atom erfährt — bricht sie zusammen. Die Bewegung der Elektronen als Reaktion auf das äußere Feld ist nicht mehr harmonisch, es müssen für Dipolmoment bzw. Polarisations Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden. In diesem Fall wird Gl. 2.1 ersetzt durch

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} + \beta : \vec{E} \vec{E} + \gamma : \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.4)$$

$\beta$  und  $\gamma$  sind die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung. Außerdem steht hier  $\beta : \vec{E} \vec{E}$  als Kurzform für

$$\left( \beta : \vec{E} \vec{E} \right)_i = \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k \quad (2.5)$$

Damit wird Gl. 2.2 zu [She84]

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \\ &= \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  erhält man als Mittelung  $\chi^{(2)} = N \langle \beta \rangle$  über die möglichen Orientierungen der Moleküle. Diese Mittelung wird in Kapitel 2.5 ausführlicher beschrieben.

Effekte, die mit  $\chi^{(2)}$  oder höheren Termen verknüpft sind, werden als nichtlineare optische Prozesse bezeichnet. Im folgenden wird neben dem linearen Term nur noch der Term zweiter Ordnung berücksichtigt, da höhere Terme zur Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Effekte nicht benötigt werden.

Bei der Superposition zweier Felder  $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$  mit  $\vec{E}_i = \vec{E}_i(\vec{r}) \exp(-\omega_i t)$ ,  $i = 1, 2$  bewirkt  $\chi^{(2)}$  das Auftreten der Differenz- ( $\omega_2 - \omega_1$ ) und der Summenfrequenz ( $\omega_1 + \omega_2$ ) [She84, But90]. Im folgenden soll nur der Prozeß der Summenfrequenzerzeugung betrachtet werden, wobei sich die dargestellten theoretischen Überlegungen ebenso auf die Differenzfrequenzerzeugung anwenden ließen.

Im folgenden wird für die Frequenzen der einfallenden Strahlen entsprechend den im Experiment verwendeten Frequenzen statt  $\omega_1$  und  $\omega_2$   $\omega_{vis}$  und  $\omega_{IR}$  verwendet,  $\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$  bezeichnet die Frequenz der Summenfrequenzstrahlung.



## 2.2. Die nichtlineare Suszeptibilität

Die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  charakterisiert die nichtlinear-optische Reaktion des durch sie beschriebenen Mediums. Es gilt für die Polarisation [Blo62]

$$P_i^{(2)}(\omega_{SF}) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}(\omega_{SF}) E_j(\omega_{vis}) E_k(\omega_{IR}) \quad (2.7)$$

$\chi^{(2)}$  ist ein Tensor dritter Stufe und hat deshalb  $3 \times 3 \times 3 = 27$  Elemente:

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xxy} & \chi_{xxz} & \chi_{xyx} & \chi_{xyy} & \chi_{xyz} & \chi_{xzx} & \chi_{xzy} & \chi_{xzz} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yxy} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} & \chi_{yyy} & \chi_{yyz} & \chi_{yzx} & \chi_{yzy} & \chi_{yzz} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zxy} & \chi_{zxz} & \chi_{zyx} & \chi_{zyy} & \chi_{zyz} & \chi_{zzx} & \chi_{zzy} & \chi_{zzz} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Wenn die nichtlineare Suszeptibilität die Eigenschaften des untersuchten Mediums beschreiben soll, so muß sie insbesondere dieselben Symmetrieeigenschaften besitzen wie das Medium selbst. Dadurch verringert sich die Anzahl der voneinander unabhängigen und von Null verschiedenen Elemente deutlich.

Es läßt sich bereits, ohne genauere Eigenschaften des Mediums zu kennen, eine grundlegende Aussage über die nichtlineare Suszeptibilität und damit über den Prozeß der Summenfrequenzerzeugung treffen:  $\chi^{(2)}$  ist ein polarer Tensor, damit gilt bei einer Inversionsoperation:  $\chi^{(2)}(\vec{r}) = -\chi^{(2)}(-\vec{r})$ . Wenn das zu untersuchende Medium zentrosymmetrisch ist, dann muß gleichzeitig  $\chi^{(2)}(\vec{r}) = \chi^{(2)}(-\vec{r})$  gelten. Daraus folgt, daß  $\chi^{(2)} \equiv 0$ . Dies bedeutet, daß Medien, die auf der untersuchten Größenskala eine Inversionssymmetrie besitzen (also auch amorphe Medien oder Flüssigkeiten), in der hier verwendeten elektrischen Dipolnäherung kein nichtlinear-optisches Signal erzeugen.

Diese Tatsache erklärt die Oberflächensensitivität der Summenfrequenzerzeugung: eine im Medium vorhandene Inversionssymmetrie ist an der Oberfläche gebrochen, daher finden nur dort optische Prozesse zweiter Ordnung statt, obwohl die elektrischen Felder bis zu einer Tiefe der Größenordnung  $\lambda$  in das Medium eindringen. Auf dieselbe Weise läßt sich auch die Konformationssensitivität von SFG erklären. Wie in Abb. 2.1 zu sehen ist, sind in einer vollständig geordneten Schicht von Alkylketten in all-trans-Konformation Inversionszentren vorhanden, daher tritt kein resonantes Summenfrequenzsignal der Methylengruppen auf. Dagegen sind die Methyl-Endgruppen bzw. deren Übergangsdipolmomente bei einer geordneten Monolage parallel ausgerichtet, was wieder zu einer starken Brechung der Inversionssymmetrie und damit zu einem starken Summenfrequenzsignal dieser Gruppen führt.

Die untersuchten Proben weisen eine Rotationssymmetrie um die Probenormalen sowie eine Spiegelsymmetrie an Ebenen normal zur Probenoberfläche ( $C_{\infty V}$ ) auf. Das bedeutet für den Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(2)}$ , daß er invariant unter den entsprechenden Symmetrietransformationen sein muß.

$$\chi_{ijk}^{(2)'} = \sum_{lmn} T_{il} T_{jm} T_{kn} \chi_{lmn}^{(2)} \quad (2.9)$$

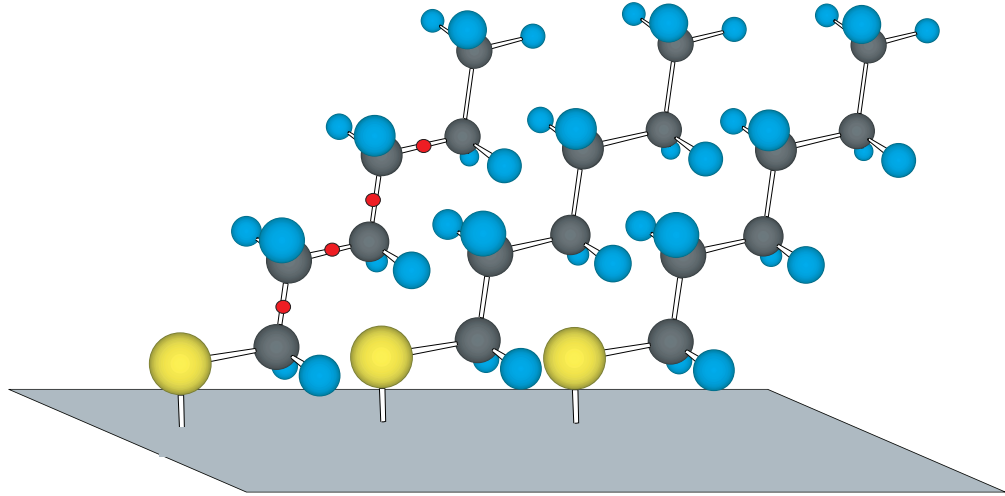


Abbildung 2.1.: Alkanthiol-Monolage. Bei der äußersten Kette wurden die Inversionszentren markiert

Die Transformationsmatrizen  $T$  sind dabei

$$T^{rot}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T^{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T^{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Durch diese Invarianzbedingungen  $\chi^{(2)'} = \chi^{(2)}$  reduziert sich die Anzahl der von Null verschiedenen Tensorelemente, so daß Gl. 2.8 zu

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \chi_{xxz} & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz} & 0 & \chi_{xzx} & 0 \\ \chi_{xzx} & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 & 0 & 0 & \chi_{zzz} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

wird.

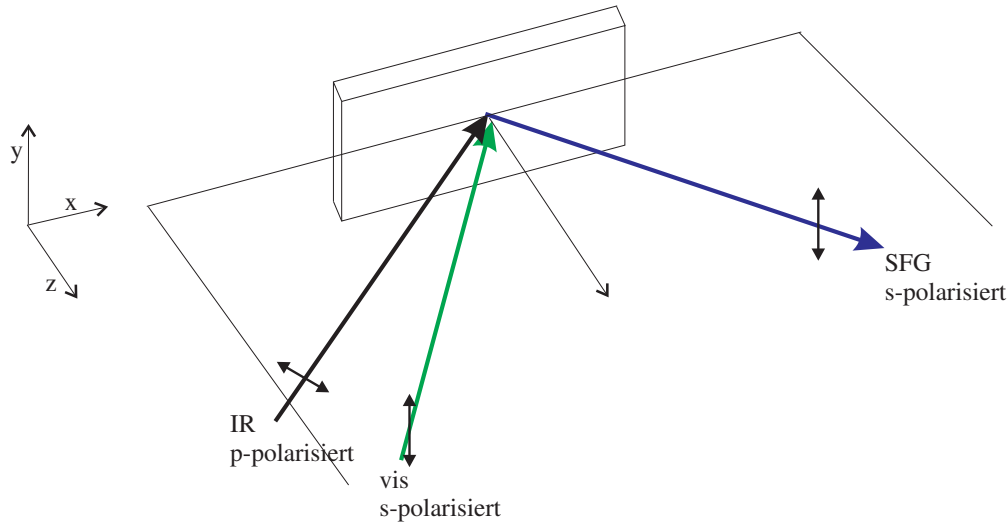


Abbildung 2.2.: Aufbau des Summenfrequenzexperiments. Gezeigt sind die einfallenden Strahlen und der emittierte Summenfrequenzstrahl in ssp-Polarisationskombination, die Einfallsebene und das Laborkoordinatensystem

### 2.3. SFG an Oberflächen

Die Energieerhaltung führt zu folgenden Bedingungen für die bei der Summenfrequenzerzeugung beteiligten Frequenzen bzw. Wellenlängen:

$$\hbar\omega_{SF} = \hbar\omega_{vis} + \hbar\omega_{IR} \quad \frac{1}{\lambda_{SF}} = \frac{1}{\lambda_{vis}} + \frac{1}{\lambda_{IR}} \quad (2.11)$$

Gleichzeitig muß wegen der Impulserhaltung für die Wellenvektoren  $\vec{k}$ ,  $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}n$  gelten:

$$\vec{k}_{SF} = \vec{k}_{vis} + \vec{k}_{IR} \quad (2.12)$$

Die hier vorgestellten Messungen wurden in einer Reflexionsgeometrie durchgeführt, bei der der sichtbare und infrarote Laserstrahl unter den Winkeln  $\theta_{vis}$  bzw.  $\theta_{IR}$  treffen (sog. „co-propagating“ Geometrie, Abb. 2.2). Dabei wird die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche von dieser selbst aufgenommen, so daß für die Impulserhaltung nur die Komponenten parallel zur Oberfläche berücksichtigt werden müssen:

$$k_{SF} \sin \theta_{SF} = k_{vis} \sin \theta_{vis} + k_{IR} \sin \theta_{IR} \quad (2.13)$$

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten muß anders als bei Messungen an Luft [Lam97] die Dispersion des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Damit erhält

## 2. Theoretische Grundlagen

---

man aus Gl. 2.13 für den Winkel  $\theta_{SF}$ , unter dem der Summenfrequenzstrahl von der Probe emittiert wird [Hun87]:

$$\frac{n_{SF}}{\lambda_{SF}} \sin \theta_{SF} = \frac{n_{vis}}{\lambda_{vis}} \sin \theta_{vis} + \frac{n_{IR}}{\lambda_{IR}} \sin \theta_{IR} \quad (2.14)$$

Bei der Summenfrequenzerzeugung handelt es sich um einen kohärenten Prozeß, so daß die Intensität  $I_{SF}$  der emittierten Strahlung vom Betragsquadrat  $|P^{(2)}|^2$  der nichtlinearen Polarisation abhängt. Für die Intensität gilt [Sup88]:

$$I_{SF} = I(\omega_{SF}) \propto \left| \chi_{SF}^{(2)} \right|^2 I(\omega_{vis}) I(\omega_{IR}) \quad (2.15)$$

Im Laborkoordinatensystem ist die  $z$ -Achse parallel zur Oberflächennormale, während die  $xy$ -Ebene die Probenoberfläche beschreibt. Bei den Summenfrequenz-Experimenten sind zwei Polarisationen der beteiligten Strahlen von Bedeutung: Sind die elektrischen Felder senkrecht zur  $xz$ -Einfallebene polarisiert, so spricht man von „s-Polarisation“, das  $\vec{E}$ -Feld besitzt nur  $y$ -Komponenten. Eine parallel zur Einfallebene polarisierte Welle wird entsprechend als „p-polarisiert“ bezeichnet und besitzt  $x$ - und  $z$ -Komponenten.

Wenn man die nichtverschwindenden Komponenten des  $\chi_{SF}^{(2)}$ -Tensors aus Gl. 2.10 in 2.7 einsetzt, erhält man für die Komponenten der nichtlinearen Polarisation

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_{SF}) &= \chi_{xxz} E_x^0(\omega_{vis}) E_z^0(\omega_{IR}) + \chi_{xzx} E_z^0(\omega_{vis}) E_x^0(\omega_{IR}) \\ P_y^{(2)}(\omega_{SF}) &= \chi_{yyz} E_y^0(\omega_{vis}) E_z^0(\omega_{IR}) + \chi_{yzy} E_z^0(\omega_{vis}) E_y^0(\omega_{IR}) \\ P_z^{(2)}(\omega_{SF}) &= \chi_{zxx} E_x^0(\omega_{vis}) E_x^0(\omega_{IR}) + \chi_{zxx} E_y^0(\omega_{vis}) E_y^0(\omega_{IR}) \\ &\quad + \chi_{zzz} E_z^0(\omega_{vis}) E_z^0(\omega_{IR}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

In diesen Gleichungen sind die elektrischen Felder an der Oberfläche einzusetzen, was durch  $E^0$  verdeutlicht werden soll. Wie in Kap. 2.5 noch erläutert wird, vereinfachen sich diese Gleichungen dadurch, daß die Effekte des Metallsubstrats berücksichtigt werden, noch weiter.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der „ppp“-Polarisationskombination durchgeführt, was bedeutet, daß alle beteiligten Strahlen (SFG, 532, IR) p-polarisiert waren. Wenn diese Tatsache in Gl. 2.16 berücksichtigt wird, ergibt sich für die nichtlineare Polarisation

$$\begin{aligned} P_p^{(2)}(\omega_{SF}) &= (\chi_{xzx} E_z^0(\omega_{vis}) + \chi_{zxx} E_x^0(\omega_{vis})) E_x^0(\omega_{IR}) \\ &\quad + (\chi_{xxz} E_x^0(\omega_{vis}) + \chi_{zzz} E_z^0(\omega_{vis})) E_z^0(\omega_{IR}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Um die Intensität des Summenfrequenzsignals bestimmen zu können, ist es nötig, den Zusammenhang zwischen den an der Oberfläche auftretenden elektrischen Feldern

$\vec{E}^0$  und den Feldern der einfallenden Strahlen  $\vec{E}$  herzustellen. Aus Gl. 2.15 mit 2.7 ergibt sich die Intensität des SF-Signals zu [Hir92]

$$I_{SF} \propto \left| \sum_{ijk} L_i(\omega_{SF}) \chi_{ijk}^{(2)} K_j(\omega_{vis}) E(\omega_{vis}) K_k(\omega_{IR}) E(\omega_{IR}) \right|^2 \quad (2.18)$$

Die Koeffizienten  $K_{j,k}(\omega)$  stellen die geforderte Verknüpfung der  $E$ -Felder her, während die  $L_i(\omega)$  den Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Polarisation und dem elektrischen Feld des emittierten Summenfrequenzstrahls beschreiben. Die Koeffizienten ergeben sich aus den Stetigkeitsbedingungen der klassischen Elektrodynamik für die Komponenten von  $\vec{D}$  und  $\vec{B}$  bzw.  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  an der Grenzfläche zweier Medien.

Um die Koeffizienten bestimmen zu können, muß ein Modell der in den Experimenten untersuchten Oberfläche aufgestellt werden. Zur Beschreibung von nichtlinear-optischen Prozessen an Oberflächen wird von einer Polarisationschicht mit Dicke  $d$  und Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  ausgegangen [Sip87, Miz88]. Für diese Schicht wird der Grenzübergang  $d \rightarrow 0$  durchgeführt. Bei früheren Summenfrequenzexperimenten [Lam97] zeigte sich, daß die Ergebnisse am besten durch das sogenannte Zweischichtmodell beschrieben werden. Dabei wird, anders als beim Dreischichtmodell, der Polarisationschicht kein eigener Brechungsindex zugeordnet. Statt dessen gilt  $n_d = n_1$ . Dann haben die Koeffizienten die folgende Form:

$$\begin{aligned} L_x = K_x = (1 + r_{12}^x(\omega)) \cos \theta_1 &= \frac{2n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \cos \theta_1 \\ L_y = K_y = (1 + r_{12}^y(\omega)) &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ L_z = K_z = (1 + e^{i\pi} r_{12}^z(\omega)) \sin \theta_1 &= \frac{2n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \sin \theta_1 \end{aligned} \quad (2.19)$$

$r_{12}^{x,y,z}$  sind die linearen Fresnelkoeffizienten für die Transmission von elektrischen Feldern an der Grenzfläche zweier Medien [Bor80]. Das Produkt

$$F_{ijk}(\omega_{SF}, \omega_{vis}, \omega_{IR}) = L_i(\omega_{SF}) K_j(\omega_{vis}) K_k(\omega_{IR})$$

wird als nichtlinearer Fresnelkoeffizient bezeichnet. Diese Größe hängt sowohl von den Eigenschaften der untersuchten Medien (über die Brechungsindizes) als auch vom Experimentaufbau (über die Einfallswinkel) ab.

## 2.4. Theoretische Beschreibung der SFG-Spektren

Das Summenfrequenzsignal wird, wie bereits erläutert, maßgeblich von der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  bestimmt. Bei den hier vorliegenden Systemen von organischen Adsorbaten auf Metallsubstraten läßt sich  $\chi^{(2)}$  aufspalten in einen nichtresonanten Anteil

$\chi_{NR}^{(2)}$  und die Beiträge  $\chi_\nu^{(2)}$  der Schwingungsmoden  $\nu$  des Adsorbatmoleküls [Hal90].

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_{\nu} \chi_\nu^{(2)} \quad (2.20)$$

Der nichtresonante Anteil entsteht durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche [Bro91] und kann über den hier betrachteten Wellenlängenbereich als konstant angesehen werden. Für Metalloberflächen ist dieser Anteil von vergleichbarer Größe wie die resonanten Beiträge [Har87].

Aus Gl. 2.15 und 2.20 ergibt sich für die Intensität des SFG-Signals:

$$I_{SF} \propto \left| \sum_{ijk} \left( F_{ijk} \left( \chi_{NR,ijk}^{(2)} + \sum_{\nu} \chi_{\nu,ijk}^{(2)} \right) \right) \right|^2 \quad (2.21)$$

$F$  ist hierbei wieder der nichtlineare Fresneffaktor. Da die nichtlinearen Suszeptibilitäten komplexe Größen sind, hängt nach obiger Gleichung das Summenfrequenzsignal sowohl von der Amplitude als auch der relativen Phasenlage der Beiträge aus Gl. 2.20 ab.

Daher können die Suszeptibilitäten auch geschrieben werden als

$$\chi_{NR}^{(2)} = \left| \chi_{NR}^{(2)} \right| e^{i\epsilon}, \quad \chi_\nu^{(2)} = \left| \chi_\nu^{(2)} \right| e^{i\delta_\nu} \quad (2.22)$$

$\epsilon$  bezeichnet den Phasenunterschied zwischen dem nichtresonanten Beitrag der Suszeptibilität und den Beiträgen der Molekülschwingungen. Dieser kann als Näherung für den gesamten Frequenzbereich der Molekülschwingungen als konstant angenommen werden.

Um Aussagen über die Phase  $\delta_\nu$  des Beitrags  $\chi_\nu^{(2)}$  treffen zu können, muß die entsprechende mikroskopische Größe, die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_\nu$  betrachtet werden. Die Komponente  $\beta_{\nu,lmn}$  des Hyperpolarisierbarkeitstensors läßt sich auf ein Produkt der Raman- und IR-Übergangsmatrixelemente  $A_{\nu,lm}$ ,  $M_{\nu,n}$  zurückführen [She84].

$$\beta_{\nu,lmn} = \frac{A_{\nu,lm} M_{\nu,n}}{\hbar (\omega_\nu - \omega_{IR} + i\Gamma_\nu)} \quad (2.23)$$

Hier ist  $\omega_\nu$  die Resonanzfrequenz der Schwingung und  $\Gamma_\nu$  deren Linienbreite. Aus dieser Gleichung ist sofort zu erkennen, daß im Summenfrequenzspektrum nur diejenigen Schwingungsmoden zu sehen sind, die gleichzeitig IR- und Raman-aktiv sind.

Gl. 2.23 beschreibt eine Lorentzkurve, daher ergibt sich ein Phasengang von  $\chi_\nu^{(2)}$  in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz, der dem eines harmonischen Oszillators entspricht:

$$\tan \delta_\nu (\omega_{IR}) = \frac{\Gamma_\nu}{\omega_\nu - \omega_{IR}} \quad (2.24)$$

Für die Amplitude gilt:

$$\chi_\nu^{(2)} = \frac{B_\nu}{\omega_\nu - \omega_{IR} + i\Gamma_\nu} \quad (2.25)$$

Bei Schwingungen, deren Dipolmoment relativ zur Oberfläche invertiert ist, muß statt  $\delta_\nu$  der um  $\pi$  verschobene Phasengang  $-\delta_\nu$  zur Anpassung verwendet werden [War93]. Diese Phasenverschiebung entspricht einem Vorzeichenwechsel der Amplitude  $B_\nu$ .

Aus den in diesem Kapitel dargestellten Beziehungen ergibt sich die Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung der SFG-Spektren: Dazu werden der Betrag  $|\chi_{NR}^{(2)}|$  des nicht-resonanten Untergrunds und dessen Phase  $\epsilon$  benötigt, die Resonanzen lassen sich durch Lorentzkurven beschreiben, deren Parameter die jeweilige Amplitude  $B_\nu$ , Resonanzfrequenz  $\omega_\nu$  und Breite  $\Gamma_\nu$  sind. Insgesamt werden also zur Anpassung eines Spektrums mit  $n$  Resonanzen  $3n + 2$  Parameter benötigt [Lam97].

## 2.5. Bestimmung der molekularen Orientierung mit SFG

Wie bei der linear-optischen Methode der FTIR-Spektroskopie hängt auch bei der Summenfrequenzerzeugung die Intensität einer Schwingungsbande von der Orientierung des Moleküls — genauer gesagt von der Orientierung des Übergangsdipolmoments der jeweiligen Schwingung — ab [Har87]. Dieser Zusammenhang soll in diesem Unterkapitel quantitativ beschrieben werden.

Die Eigenschaften der Molekülschwingungen lassen sich am einfachsten in einem angepaßten Koordinatensystem  $(a,b,c)$  der Schwingung beschreiben. Größen wie die molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , die in diesem Schwingungskoordinatensystem dargestellt werden, müssen deshalb in das Oberflächenkoordinatensystem  $(x,y,z)$  transformiert werden. Diese Transformation wird entsprechend Gl. 2.9 ausgeführt. Bei dieser Transformation von einem Koordinatensystem in ein anderes wird die Transformationsmatrix  $T$  gebildet als Produkt dreier aufeinanderfolgender Drehungen um die Eulerschen Winkel  $\psi, \theta, \phi$  [Gol78].

$$T(\psi, \theta, \phi) = D_z(\psi) D_{x'}(\theta) D_c(\phi) \quad (2.26)$$

Für  $T$  ergibt sich dann

$$T = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & -\cos \psi \cos \theta \sin \phi - \cos \phi \sin \psi & \sin \phi \sin \theta \\ \cos \psi \sin \phi + \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \cos \phi \cos \psi \cos \theta - \sin \phi \sin \psi & -\cos \phi \sin \theta \\ \sin \psi \sin \theta & \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Die Übergangsdipolmomente der  $\text{CH}_3$ -Streckschwingungen in einem Alkanthiol-Molekül stehen senkrecht aufeinander und bilden ein rechtshändiges Koordinatensystem  $(a, b, c)$ . Dabei ist die  $c$ -Achse durch die Richtung des Dipolmoments der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung, die  $b$ -Achse durch die Richtung des Dipolmoments der asymmetrischen Schwingung senkrecht zur Ebene des Moleküls („out-of-plane“-Schwingung) und die  $a$ -Achse durch die Richtung des Dipolmoments der asymmetrischen Schwingung in der Ebene der Alkylkette („in-plane“-Schwingung) festgelegt. Dieses Koordinatensystem sowie das Oberflächensystem sind in Abb. 2.3 dargestellt.

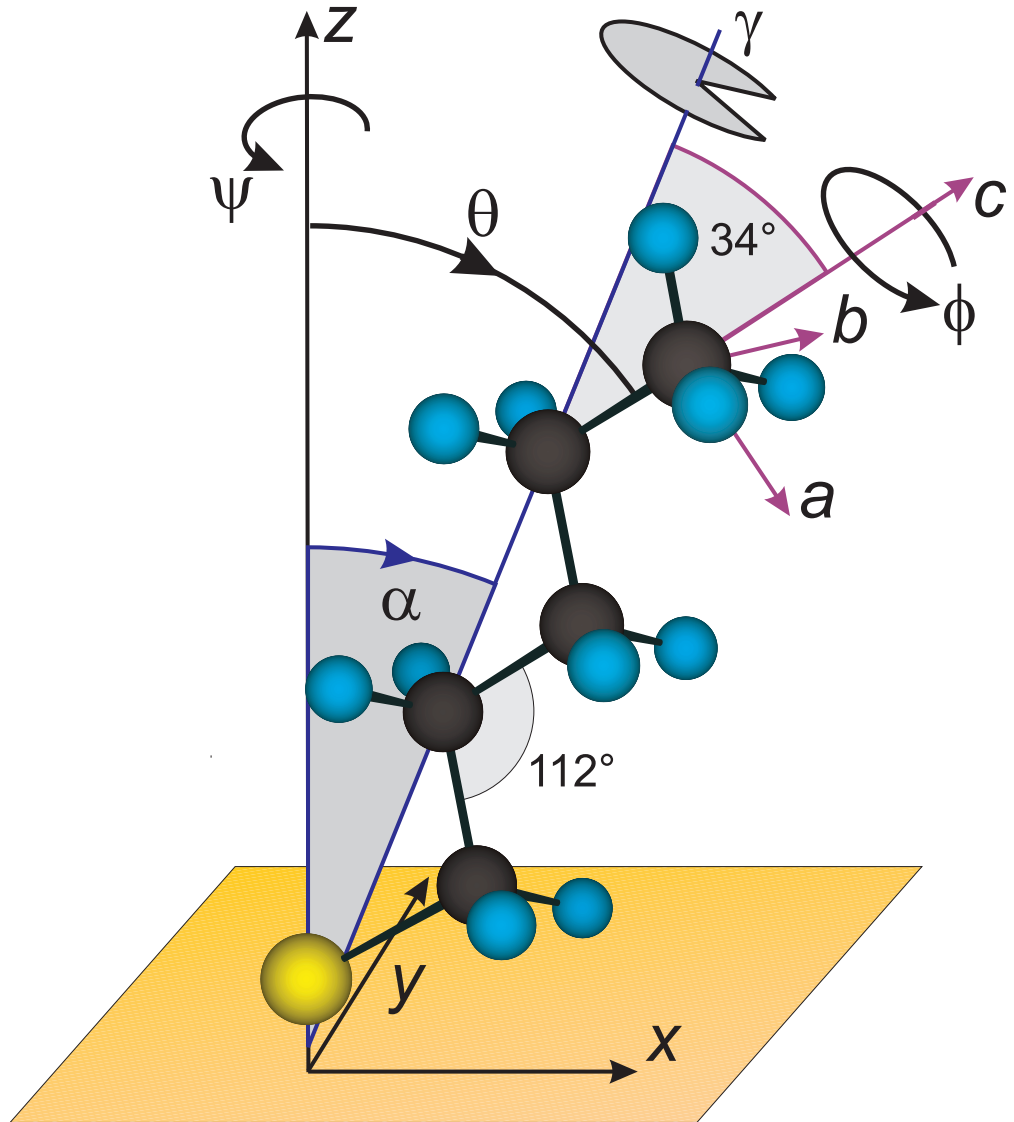


Abbildung 2.3.: Das Koordinatensystem  $(a, b, c)$  der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und das Oberflächenkoordinatensystem  $(x, y, z)$ .  $\alpha$  und  $\gamma$  sind Tilt- und Twistwinkel der Alkankette,  $\phi, \theta, \psi$  die Eulerschen Winkel der Koordinatentransformation



In diesem Koordinatensystem wird die symmetrische Methyl-Streckschwingung durch die Komponenten  $\beta_{aac}$ ,  $\beta_{bbc}$  und  $\beta_{ccc}$  beschrieben [Hir93]. Nach Transformation in das Oberflächenkoordinatensystem und unter Ausnutzung der Beziehung  $\beta_{bbc} = \beta_{aac}$  [Hir93] und der Beziehungen der trigonometrischen Funktionen erhält man dann:

$$\beta_{xxz} = \beta_{aac} \cos \theta (\cos^2 \psi + \cos^2 \theta \sin^2 \psi) + \beta_{ccc} (\cos \theta - \cos^3 \theta) \sin^2 \psi \quad (2.28)$$

$$\beta_{yyz} = \beta_{aac} \cos \theta (\sin^2 \psi + \cos^2 \theta \cos^2 \psi) + \beta_{ccc} (\cos \theta - \cos^3 \theta) \cos^2 \psi \quad (2.29)$$

$$\beta_{zzz} = \beta_{aac} (\cos \theta - \cos^3 \theta) + \beta_{ccc} \cos^3 \theta \quad (2.30)$$

$$\beta_{zyy} = -\beta_{aac} \cos^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta + \beta_{ccc} \cos^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \quad (2.31)$$

$$\beta_{yzy} = -\beta_{aac} \cos^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta + \beta_{ccc} \cos^2 \psi \cos \theta \sin^2 \theta \quad (2.32)$$

Um aus dieser Eigenschaft eines einzelnen Moleküls auf ein Molekülaggregat, wie es in einer selbstorganisierenden Monolage vorliegt, schließen zu können, muß, wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, über Gl. 2.28 ff. gemittelt werden. Diese Mittelung findet über eine Verteilungsfunktion  $f(\phi, \psi, \theta)$  der Orientierungen der Einzelmoleküle statt.

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} = N_A \langle \beta \rangle &= \frac{N_A}{\mathcal{N}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\phi, \psi, \theta) \beta(\phi, \psi, \theta) \\ \mathcal{N} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\phi, \psi, \theta) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Über  $\psi$  und  $\phi$  kann isotrop gemittelt werden. Eine Mittelung über  $\psi$  entspricht einer Rotation um die Probenormale, eine Mittelung über  $\phi$  einer Rotation der CH<sub>3</sub>-Gruppe um ihre Symmetrieachse. Diese beiden Mittelungen sind einerseits wegen der azimuthalen Symmetrie der Probe, andererseits wegen der freien Rotierbarkeit der Methylgruppe bei Zimmertemperatur [Bey88] gerechtfertigt.  $\theta$  bezeichnet den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung (und damit der Symmetrieachse der Methylgruppe) und der Probenormale, daher kann über diesen Winkel *nicht* isotrop gemittelt werden. Stattdessen muß die Verteilung  $f(\theta)$  des Verkippwinkels berücksichtigt werden. Für diese Verteilung kann als Näherung für gut geordnete Monolagen  $f(\theta) = \delta(\theta - \theta_0)$  verwendet werden. Diese Verteilungsfunktion liefert nur für die Vorzugsorientierung  $\theta_0$  der Endgruppen einen Beitrag.

Auf diese Weise lassen sich die Tensorelemente von  $\chi^{(2)}$  in Abhängigkeit von der Orientierung der Methylgruppe berechnen:

$$\chi_{zzz}^{(2)}(\theta_0) = N_a \beta_{ccc} [\gamma_A \cos \theta_0 - (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] \quad (2.34)$$

$$\chi_{yzy}^{(2)}(\theta_0) = \chi_{zyy}^{(2)}(\theta_0) = \frac{N_A}{2} \beta_{ccc} (1 - \gamma_A) (\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0) \quad (2.35)$$

$$\chi_{xxz}^{(2)}(\theta_0) = \chi_{yyz}^{(2)}(\theta_0) = \frac{N_A}{2} \beta_{ccc} [(\gamma_A + 1) \cos \theta_0 + (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] \quad (2.36)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

---

Die Konstante  $\gamma_A$  verknüpft die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{aac}$  und  $\beta_{ccc}$  über

$$\beta_{aac} = \gamma_A \beta_{ccc} \quad (2.37)$$

Diese Konstante wird auch als Anisotropieparameter bezeichnet. Für diesen Parameter wird hier der aus dem Depolarisationsgrad bei spontaner Ramanstreuung an Methanol [Col72] gewonnene Wert von  $\gamma_A = 1.66$  [Wol94] verwendet.

Die asymmetrische in-plane  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung wird durch die Komponenten  $\beta_{aaa} = -\beta_{bba}$  und  $\beta_{caa} = \beta_{aca}$  der Hyperpolarisierbarkeit beschrieben [Hir93]. Aus diesen erhält man nach Koordinatentransformation und Mittelung entsprechend:

$$\chi_{yzy}^{(2)}(\theta_0) = \chi_{zyy}^{(2)}(\theta_0) = \frac{N_A}{2} \beta_{caa} \cos^3 \theta_0 \quad (2.38)$$

$$\chi_{yyz}^{(2)}(\theta_0) = \chi_{xxz}^{(2)}(\theta_0) = -\frac{N_A}{2} \beta_{caa} (\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0) \quad (2.39)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)}(\theta_0) = N_A \beta_{caa} (\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0) \quad (2.40)$$

Wie Gl. 2.17 zeigt, tragen in der in dieser Arbeit verwendeten ppp-Polarisationskombination alle vier unabhängigen  $\chi^{(2)}$ -Tensorelemente zum SFG-Signal bei. Allerdings werden bei Messung auf Metallsubstraten, wie sie auch hier verwendet wurden, die  $x$ - und  $y$ -Komponenten des IR-Strahls parallel zur Oberfläche stark abgeschirmt, d.h. für die Fresneffaktoren gilt  $F_{zxx}, F_{xzx} \ll F_{xxz}, F_{zzz}$ , somit sind die Beiträge der entsprechenden Tensorelemente zur SFG-Intensität vernachlässigbar. Damit ergibt sich für die Intensität des Summenfrequenzsignals aus Gl. 2.18:

$$I_{ppp} \propto \left| F_{xxz} \chi_{xxz}^{(2)} + F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)} \right|^2 \quad (2.41)$$

Nach Einsetzen der  $\chi_{ijk}^{(2)}$  erhält man als Ausdruck für die Intensität des Summenfrequenzsignals der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung in Abhängigkeit von der Vorzugsorientierung  $\theta_0$

$$I_{ppp,r^+}(\theta_0) \propto |\beta_{ccc}|^2 \left| \frac{F_{xxz}}{2} [(\gamma_A + 1) \cos \theta_0 + (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] + F_{zzz} [\gamma_A \cos \theta_0 - (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] \right|^2 \quad (2.42)$$

und für die Intensität der asymmetrischen in-plane-Schwingung

$$I_{ppp,r_{ip}^-}(\theta_0) \propto |\beta_{caa}|^2 \left| \left( F_{zzz} - \frac{1}{2} F_{xxz} \right) (\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0) \right|^2 \quad (2.43)$$

Eine wichtige Voraussetzung für die geschilderte Herleitung ist die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der untersuchten Gruppe. Zwar ändert sich die Symmetriegruppe der Methylgruppe, wenn die Alkylkette bei der Symmetriebetrachtung mitberücksichtigt wird, zu  $\text{C}_s$ , allerdings zeigt sich, daß die oben angegebenen Gleichungen immer noch eine sehr gute Näherung darstellen [Hir93].

## 3. Aufbau und Durchführung des Experiments

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Summenfrequenzexperiments beschrieben. Im ersten Teil wird das verwendete Lasersystem vorgestellt, der nächste Teil befaßt sich mit der Elektronik zum Auslesen der Meßdaten und der weiteren Auswertung. Darauf folgt eine Beschreibung der verwendeten Probenhalter. Den Abschluß des Kapitels bildet eine kurze Beschreibung der Probenpräparation.

### 3.1. Das Lasersystem

Für nichtlinear-optische Experimente werden Laserstrahlen hoher Leistung benötigt, daher werden hier gepulste Laser verwendet.

Einen Überblick über den optischen Aufbau des Experiments bietet Abb. 3.1. Im folgenden soll auf einige Teile dieses Aufbaus näher eingegangen werden.

#### 3.1.1. Der Nd-YAG-Laser

Die Laserpulse werden von einem Nd-YAG-Laser (Continuum YG671C) erzeugt. Es handelt sich dabei um einen aktiv-passiv modengekoppelten Festkörperlaser [Kne95], der Pulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm mit einer Repetitionsrate von 10 Hz erzeugt. Diese Pulse sind annähernd gaußförmig und haben eine Länge von  $\tau_{vis} = 40\text{ps}$ . Durch einen nichtlinear-optischen Kristall (KD\*P, deuteriertes Kaliumdihydrogenphosphat [Eim87]) wird aus dieser Fundamentalwellenlänge die zweite Harmonische mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt. Durch Verdrehen dieses Kristalls kann der Phase-Matching-Winkel für optimale Konversion eingestellt werden [Him97]. Die Energie der Pulse kann durch Änderung der Pumpleistung variiert werden; für die Summenfrequenz-Experimente wurde die Pulsenergie auf 20 mJ eingestellt, um die Zerstörschwellen der optischen Komponenten nicht zu überschreiten. Damit beträgt die Flächenleistungsdichte etwa  $0.75\text{ GW/cm}^2$ .

Durch einen Strahlteiler (BS1 in Abb. 3.1) werden etwa 80 % der Pulsenergie abgezweigt, um damit den Farbstofflaser zu pumpen.

### 3. Aufbau und Durchführung des Experiments

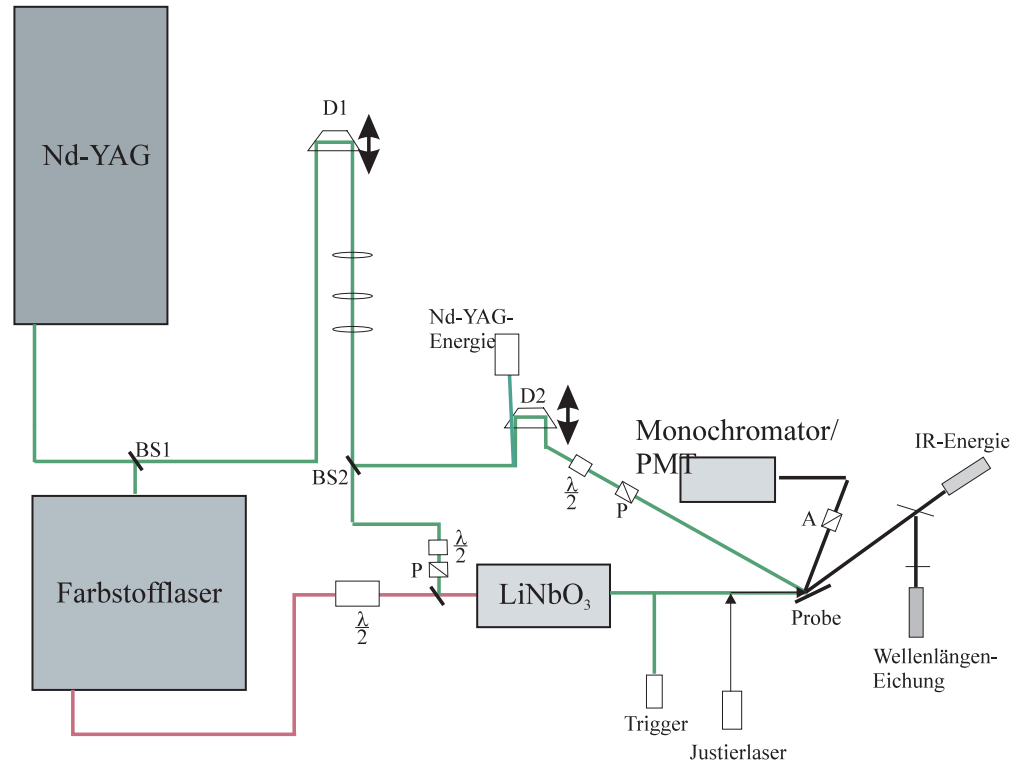


Abbildung 3.1.: Gesamtübersicht über das Summenfrequenz-Experiment. BS1/2: Strahlteiler, P: Polarisator, A: Analysator, D1/2: Prisma für Verzögerungsstrecke („Delay“)

#### 3.1.2. Der Farbstofflaser

Der im Farbstofflaser (Continuum PTL10) verwendete Farbstoff DCM erlaubt ein Durchstimmen von 620 – 645 nm [Con86], was im Infraroten einem Wellenzahlbereich von 2670 – 3170  $\text{cm}^{-1}$  entspricht. Die Steuerungselektronik des Farbstofflasers erlaubt beim Durchstimmen eine minimale Schrittweite von 0.1 nm, was 2.5  $\text{cm}^{-1}$  im IR entspricht. Die Pulsenergie liegt üblicherweise zwischen 300 und 800  $\mu\text{J}$ , die Pulsdauer wurde bereits in einer früheren Arbeit durch eine Kreuzkorrelationsmessung zu  $\tau_{Dye} = 20.19 \pm 0.26\text{ps}$  bestimmt [Zol97]. Mit einem Strahldurchmesser von etwa 1 cm ergeben sich damit Flächenleistungsdichten von ca. 50  $\text{MW}/\text{cm}^2$ .

#### 3.1.3. Erzeugung der IR-Pulse

Für die Aufnahme von Summenfrequenzspektren wird ein Infrarotstrahl, der über den Wellenzahl-Bereich der zu untersuchenden Schwingungsmoden durchstimmbare ist, be-

nötigt. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde der Bereich der CH-Streckschwingungen untersucht, daher mußten von ca.  $2800 - 3050 \text{ cm}^{-1}$  durchstimmbare IR-Pulse erzeugt werden.

Diese Pulse werden durch Differenzfrequenzmischung in einem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall erzeugt. Dazu müssen der Strahl des Nd-YAG-Lasers und der des Farbstofflasers nicht nur räumlich, sondern wegen der kurzen Pulsdauern im Bereich von Pikosekunden — die einer Pulslänge von etwa  $0.5 \text{ cm}$  entsprechen — auch zeitlich überlagert werden. Um diese zeitliche Überlagerung zu gewährleisten, durchläuft der Strahl des Nd-YAG-Lasers eine Verzögerungsstrecke, deren Länge dem optischen Weg innerhalb des Farbstofflasers entspricht. Die Länge dieser Verzögerungsstrecke und damit die zeitliche Überlagerung der Laserpulse kann durch Verschieben des Schwalbenschwanzprismas D1 eingestellt werden. Der zeitliche Überlapp ergibt sich dabei aus dem Maximum der erzeugten IR-Pulse, der räumliche Überlapp wird optisch kontrolliert.

Für eine hohe Energie im Infraroten sind hohe Pulsenergien nötig, der limitierende Faktor ist hierbei aber die Zerstörschwelle des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls, daher muß die Energie des grünen Nd-YAG-Strahls vor dem Eintritt in diesen Kristall abgeschwächt werden. Dies geschieht durch eine Kombination von  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und Polarisator. Durch Verdrehen der  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte wurde die Pulsenergie auf etwa  $2 \text{ mJ}$  eingestellt, was bei einem Strahldurchmesser von  $4 \text{ mm}$  zu einer Flächenleistungsdichte von  $400 \text{ MW/cm}^2$  führt.

Bei der Differenzfrequenzerzeugung in einem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall handelt es sich um eine sogenannte Typ II ooe-Phasenanpassung [Dmi97]. Dabei bedeutet „Typ II“, daß die einfallenden Strahlen senkrecht zueinander polarisiert sind, durch „ooe“ werden die Polarisations Ebenen der Strahlen bezeichnet. „o“ bedeutet eine Polarisation in Richtung des ordentlichen, „e“ in Richtung des außerordentlichen („extra-ordinary“) Brechungsindex des Kristalls. Die Bezeichnung „ooe“ ist dabei nach aufsteigender Frequenz sortiert. Um Infrarotstrahlung in p-Polarisation zu erzeugen, müssen deshalb der rote Laserstrahl p-polarisiert und der grüne s-polarisiert sein.

Diese Differenzfrequenzmischung findet mit maximaler Konversion statt, wenn die Wellenvektoren der beteiligten Laserstrahlen im Kristall der phase-matching-Bedingung

$$\vec{k}_{IR} = \vec{k}_{vis} - \vec{k}_{Dye} \quad (3.1)$$

mit  $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}n$  genügen.

Der außerordentliche Brechungsindex ist vom Winkel zwischen einfallendem Strahl und optischer Achse abhängig, daher kann diese Bedingung durch Drehen des Kristalls um eine Achse senkrecht zur Hauptebene des Kristalls erfüllt werden. Da die Brechungsindizes wegen der Dispersion auch von der Wellenlänge abhängen, muß der Kristall während des Durchstimmens des Farbstofflasers nachgeführt werden.

Für die Wellenlänge des erzeugten IR-Strahls gilt:

$$\frac{1}{\lambda_{IR}} = \frac{1}{\lambda_{vis}} - \frac{1}{\lambda_{Dye}} \quad (3.2)$$

Beim Durchstimmen des Farbstofflasers von 625 nm bis 635 nm ergibt sich damit die geforderte IR-Wellenlänge. Die Energie der infraroten Pulse beträgt etwa 25 - 40  $\mu\text{J}$ , daraus ergibt sich eine IR-Flächenleistungsdichte auf der Probe von ca. 0.2  $\text{GW}/\text{cm}^{-2}$ .

Nach Durchgang durch den Kristall werden der grüne und der rote Laserstrahl durch einen halbdurchlässigen Spiegel und ein Germanium-Plättchen ausgefiltert.

#### 3.1.4. Erzeugung der Summenfrequenzstrahlung

Um Summenfrequenzstrahlung zu erhalten, muß der im  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall erzeugte IR-Strahl auf der Probe mit der zweiten Harmonischen des Nd-YAG-Lasers räumlich und zeitlich zum Überlapp gebracht werden. Dazu wird mit einem Strahlteiler (BS2 in Abb. 3.1) ca. 12 % der Energie des grünen Strahls vor dem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall ausgekoppelt. Dieser Teilstrahl durchläuft, um die zeitliche Überlappung von IR- und grünem Strahl zu erreichen, eine weitere Verzögerungsstrecke (D2). Vor der Probe befinden sich ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen und ein Polarisator zur Einstellung von Polarisation und Pulsenergie und ein Hochpaßfilter (Schott GG490), um eventuell bereits vor der Probe erzeugte SF-Photonen auszufiltern. Die Energie der Nd-YAG-Pulse auf der Probe beträgt etwa 140 – 200  $\mu\text{J}$ . Durch eine in den Strahlengang klappbare Linse kann der Strahl auf die Probe fokussiert werden, in diesem Fall muß aber eventuell die Energie der Laserpulse z.B. durch zusätzliche Filter verringert werden, um die Zerstörung der Probe zu vermeiden.

Die Polarisation des IR-Strahls ist durch die ooe-Wechselwirkung auf p-Polarisation festgelegt, kann aber durch ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen gedreht werden. Anschließend wird der Infrarot-Strahl durch eine  $\text{CaF}_2$ -Linse mit einer Brennweite von 155.6 mm (bei 3  $\mu\text{m}$ ) auf die Probe fokussiert. Dabei ist zu beachten, daß sich die Probe in der Strahltaile befindet. Die Brennweite der Linse ist wellenlängenabhängig [Lam97], durch diese Änderung der Brennweite während des Durchstimmens kann eine Änderung der Querschnittsfläche des IR-Strahls auf der Probe und damit der Flächenleistungsdichte bewirkt werden. Da die Länge der Strahltaile deutlich größer ist als die Änderung der Brennweite [Lam97], lassen sich diese Probleme durch eine geeignete Positionierung der Linse vor der Probe vermeiden.

Durch Verschieben eines Spiegels kann nach dem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall ein He-Ne-Laserstrahl kollinear zum IR-Strahl zur besseren Justierung des räumlichen Überlapps eingekoppelt werden.

Die Intensität der emittierten Summenfrequenzstrahlung hängt über die in Kapitel 2.3 beschriebenen nichtlinearen Fresneffaktoren auch vom Winkel der einfallenden Strahlen ab. Dabei gilt derselbe Zusammenhang zwischen diesen und der Größe der Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche wie bei der linearoptischen IR-Spektroskopie, so daß die Intensität der SF-Strahlung bei Einfallswinkeln größer als  $80^\circ$  maximal wird [Sue95, Yat87]. Allerdings wird bei derart flachen Einfallswinkeln ein relativ großer Anteil der infraroten Strahlung bereits am Eintrittsfenster der Probenhalter reflektiert, daher wurden für die Experimente steilere Einfallswinkel

gewählt. Auf die Strahlgeometrie wird in Kapitel 3.3 bei der Beschreibung der Probenhalter genauer eingegangen.

### 3.1.5. Detektion der Signale

Beim Durchstimmen der IR-Wellenzahl von  $2800 - 3050 \text{ cm}^{-1}$  ändert sich die Wellenlänge des SF-Strahls von  $463 - 457.7 \text{ nm}$ . Der Summenfrequenzstrahl wird unter dem Winkel  $\theta_{SF}$  mit

$$\frac{n_{SF}}{\lambda_{SF}} \sin \theta_{SF} = \frac{n_{vis}}{\lambda_{vis}} \sin \theta_{vis} + \frac{n_{IR}}{\lambda_{IR}} \sin \theta_{IR} \quad (3.3)$$

emittiert. Da der von der Probe reflektierte grüne Strahl und der Summenfrequenzstrahl eine unterschiedliche Richtung haben, ist eine räumliche Filterung der Strahlen möglich. Durch zwei dielektrische Interferenzfilter wird zusätzlich noch die Hintergrundstrahlung unterdrückt. Die Summenfrequenzstrahlung wird anschließend mittels eines Monochromators (Sopra SP-150) und Photomultipliers (Hamamatsu R4220) detektiert.

Die von der Probe reflektierte IR-Strahlung wird von einem pyroelektrischen Detektor (Laser Precision RJ 7620/RJP 735) registriert (IR-Detektor 1) und zur Normierung des SF-Signals auf die einfallende IR-Intensität verwendet. Parallel zur SF-Messung wurde eine Wellenlängeneichung vorgenommen. Dazu wurde vor IR-Detektor 1 an einem schräggestellten  $\text{CaF}_2$ -Plättchen ein kleiner Prozentsatz der IR-Strahlung (ca.  $1 \mu\text{J}$ ) reflektiert und mit einem zweiten pyroelektrischen Detektor (IR-Detektor 2) registriert. Vor diesem Detektor befindet sich eine weitere  $\text{CaF}_2$ -Scheibe, die mit einem dünnen Polystyrol-Film bedeckt ist. Auf diese Weise kann parallel zur Aufnahme des Summenfrequenz-Spektrums ein Transmissionsspektrum von Polystyrol aufgenommen werden. Durch Vergleich mit einem Referenzspektrum kann die Wellenlänge des Infrarot-Strahls bzw. des Farbstofflasers bei jeder Messung geeicht werden (s. Abb. 3.2).

## 3.2. Weiterverarbeitung der Signale

Die Ausleseelektronik wird durch den nach dem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall ausgeblendeten grünen Strahl, der von einer Photodiode („Trigger“ in Abb. 3.1) registriert wird, getriggert. Zur Aufbereitung der von den Detektoren gelieferten Signale dienen insgesamt drei Boxcar-Integratoren (Stanford Research Systems SR250) (Abb. 3.3). Diese integrieren die innerhalb eines Zeitfensters, dessen Breite und Verzögerung gegenüber dem Triggersignal sich frei wählen lassen, liegenden Eingangssignale. Durch diese Aufarbeitung verbessert sich das Signal-Rauschverhältnis. Zusätzlich wäre mit den Boxcars auch eine Mittelung über mehrere Pulse möglich, darauf wurde aber hier verzichtet, da diese Mittelung bei der anschließenden Datenauswertung durchgeführt wird.

Der erste Boxcar-Integrator dient zur Weiterverarbeitung des vom Photomultiplier gelieferten Signals, während der zweite das Signal einer weiteren Photodiode („Nd-YAG-Energie“ in Abb. 3.1) integriert. Diese mißt die Energie eines kleinen Teils des sichtbaren

### 3. Aufbau und Durchführung des Experiments

---

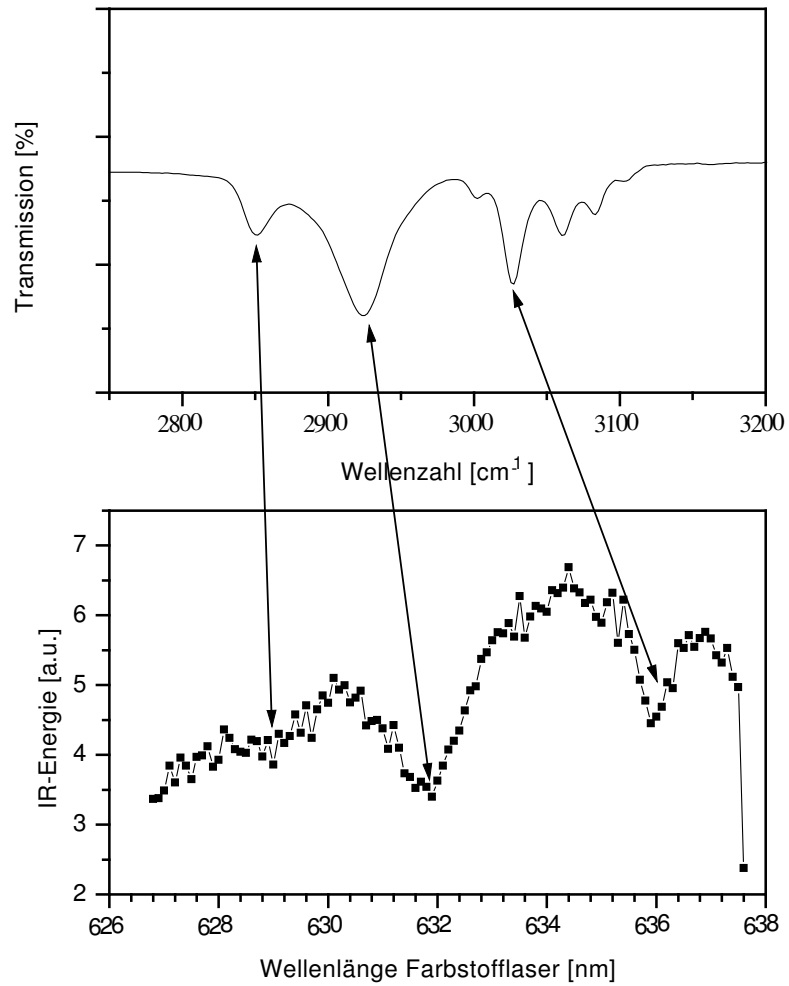


Abbildung 3.2.: Vergleich der Transmissionsspektren von Polystyrol, aufgenommen mit IR-Detektor 2 des Summenfrequenzaufbaus (unten) und mit FTIR-Spektrometer (oben). Die Pfeile bezeichnen die zur Wellenlängeneichung des Farbstofflasers verwendeten Absorptionsbanden.



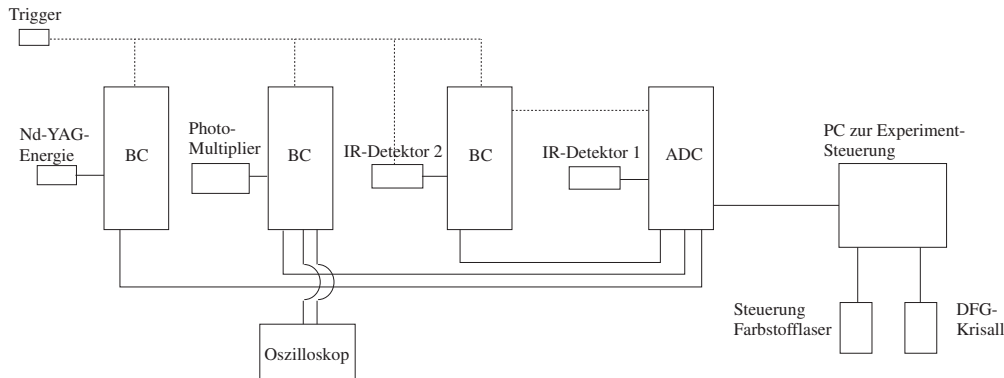


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Ausleseelektronik. BC: Boxcar-Integrator, ADC: Analog-Digital-Wandler

Strahls, der an einem Strahlteiler reflektiert wird. Die Ausgangsdaten dieses Boxcars dienen während der Messung der Kontrolle der Stabilität und zeitlichen Drift des Nd-YAG-Lasers.

Während die von Pyrometer 1 gemessene IR-Energie in eine während eines Laserpulses konstante Spannung, die proportional zur Energie ist, umgewandelt wird und diese direkt zum Analog-Digital-Konverter weitergeleitet werden kann, erzeugt Pyrometer 2 einen Wellenzug, dessen *Integral* proportional zur IR-Energie ist, daher muß dieses Signal vor der Weiterverarbeitung durch einen dritten Boxcar-Integrator integriert werden. Das dabei verwendete Zeitfenster liegt um das Maximum des Signals und hat eine Breite von  $15 \mu\text{s}$ .

Das Triggersignal für die Boxcar-Integratoren wird außerdem als externer Trigger für Pyrometer 2 verwendet, da die Energie des reflektierten Anteils der IR-Pulse sehr niedrig (ca.  $0.5 - 1 \mu\text{J}$ ) ist.

Die so vorverarbeiteten Signale werden über einen 8-Kanal-AD-Wandler (Stanford Research SR245) in den Meß-Computer eingelesen. Dieser Rechner ist neben der Aufnahme der Daten auch für die Steuerung der Wellenlängen von Farbstofflaser und Monochromator und den Drehwinkel des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls zuständig.

### 3.3. Die Probenhalter

Für die Messungen wurden je nach Fragestellung unterschiedliche Probenhalter benutzt. Für die Aufnahme von SF-Spektren der Monolagen in Lösungsmitteln kam der bereits in einer früheren Arbeit [Zol97] beschriebene Probenhalter zum Einsatz. Dieser besteht aus einer Flüssigkeitszelle, die sich über eine Zu- und Ableitung befüllen und entleeren läßt. Der Abstand der Probe zum Quarzglasfenster der Zelle läßt sich mit Hilfe einer

### 3. Aufbau und Durchführung des Experiments

---

	Luft	CCl <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>
$n_{SF}$	1	1.470	1.388	1.254
$n_{vis}$	1	1.462	1.364	1.252
$n_{IR}$	1	1.444	1.253	1.252 <sup>1</sup>
$\theta_{vis}$	37°	24.31°	26.18°	28.72°
$\theta_{IR}$	57°	35.51°	42.02°	42.06°
$\theta_{SF}$	39.32°	25.54°	27.16°	30.35°

Tabelle 3.1.: Brechungsindizes und daraus resultierende Winkel der emittierten SF-Strahlung für die verwendeten Lösungsmittel. Zahlenwerte für die Brechungsindizes aus [Pfu35] (CCl<sub>4</sub>), [Ber89] (D<sub>2</sub>O) und [Bri53] (Perfluorhexan)

Mikrometerschraube variieren. Bei der Messung an Luft in der leeren Zelle haben der IR-Strahl und der grüne Strahl Einfallswinkel von 57° bzw. 37°, was nach Gl. 3.3 zu einem Austrittswinkel der Summenfrequenzstrahlung von ca. 40° führt. Bei der Messung in Lösungsmitteln ändern sich diese Winkel durch die Brechung an der Grenzfläche Glas/Lösungsmittel entsprechend Tabelle 3.1. Für eine ausführlichere Beschreibung dieses Probenhalters sei auf [Zol97] verwiesen.

Der Probenhalter für Messungen bei unterschiedlicher Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Probe befindet sich in einer von einer Quarzglasscheibe bedeckten Zelle mit einem Volumen von etwa 3 ml. Durch die Zuleitungen an der Rückseite des Probenhalters läßt sich diese Zelle mit Stickstoff spülen. In der N<sub>2</sub>-Zuleitung befindet sich eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Durch Umschalten der Dreiwegehähne läßt sich das Gas durch eine Waschflasche mit Millipore-Wasser leiten, so daß sich die Zelle wahlweise mit trockenem oder wasserdampfgesättigtem Stickstoff spülen läßt. Dadurch wurde die relative Luftfeuchtigkeit in der Probenzelle zwischen ca. 16% und 80% variiert. Zusätzlich läßt sich die Temperatur der Probe mit einem Heizer (HeatWave STD), der über einen Kupferblock mit ihr in Kontakt steht, ändern. Die Temperatur wird dabei mit einem auf der Probe befestigten Ni/Cr-Ni-Thermoelement gemessen.

#### 3.4. Auswertung der Messungen

Zur Auswertung der vom AD-Wandler gelieferten Daten wurden diese über die pro eingestellter Wellenlänge aufgenommenen 100–200 Laserpulse gemittelt. Außerdem wurde das Summenfrequenz-Signal auf die Transmission der Filter vor dem Monochromator und die vom Pyrometer gemessene Energie der Infrarot-Pulse normiert. Die Intensität

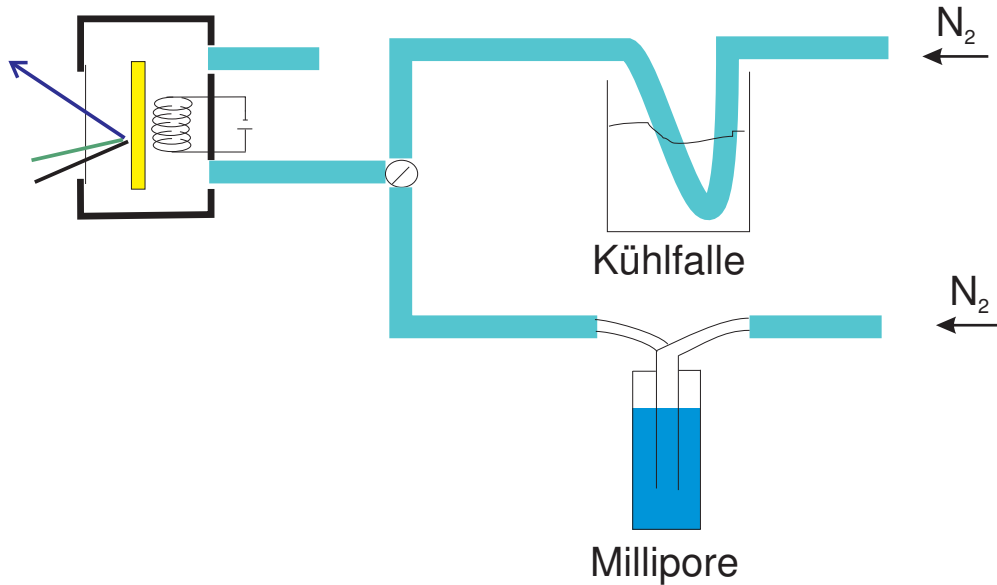


Abbildung 3.4.: Aufbau für die Messungen in Stickstoffatmosphäre

der Summenfrequenz-Strahlung hängt zwar nach

$$I_{SF} \propto \left| \chi_{SF}^{(2)} \right| I_{vis} I_{IR} \quad (3.4)$$

auch von der Intensität der einfallenden sichtbaren Strahlung ab, dennoch wurde auf eine Normierung auf die Pulsenergie des Nd-YAG-Lasers verzichtet. Da der Durchmesser des Infrarot-Strahls auf der Probe deutlich kleiner ist als der des sichtbaren Strahls, wird nur ein kleiner Teil der Nd-YAG-Pulsenergie zur Erzeugung der Summenfrequenz-Pulse genutzt. Da der sichtbare Strahl räumlich nicht homogen ist, sondern ein Gaußsches Strahlprofil aufweist, müßte für die korrekte Normierung die Energie des sichtbaren Strahls an der Stelle des Überlapps mit dem Infraroten benutzt werden. Dieser Wert ist einer Messung allerdings nicht zugänglich. Stattdessen wurde, wie in Kap. 3.2 beschrieben, die zeitliche Änderung der Strahlage und Pulsenergie überwacht, so daß für die Auswertung der Daten diese Energie als konstant angesehen werden kann. Messungen, bei denen die dazu verwendete Photodiode eine zeitliche Änderung des Signals registrierte, wurden verworfen. Um die verschiedenen Meßserien untereinander vergleichen zu können, wurde der nichtresonante Untergrund der Spektren, der über den gesamten Bereich konstant ist, als „interne Referenz“ verwendet und die Spektren so skaliert, daß dieser Untergrund dieselbe Intensität hatte.

Die so normierten Spektren wurden entsprechend dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Modell entfaltet. Dazu wurden an die gemessenen Daten mit Hilfe eines eigens dafür

erstellten Auswerteprogramms Lorentzkurven angepaßt. Die Parameter der Anpassung waren Position, Halbwertsbreite und Amplitude jeder Schwingung sowie die Intensität des nichtresonanten Untergrunds (die durch die vorhergehende Normierung immer etwa bei dem Wert 1 lag) und die Phasendifferenz zwischen diesem Untergrund und den Resonanzen.

## 3.5. Präparation der Proben

Als Substrat für die Proben wurde ein (100)-Siliziumwafer verwendet, auf den eine 100 nm dicke Gold- bzw. Silberschicht aufgedampft wurde. Als Haftvermittler wurde eine 5 nm dicke Titan-Schicht verwendet. Dadurch entstand eine polykristalline (111)-texturierte Oberfläche [Alb96].

Zur Präparation der Monolagen wurde dieses Substratmaterial nach dem Abspülen mit Ethanol und Trocknen im Stickstoffstrom (Reinheitsgrad 4.6) [Str88] für zwei Tage in eine 1 mM Lösung des zu untersuchenden Thiols eingelegt. Für Undekanthiol wurde dabei Ethanol als Lösungsmittel verwendet, für die oligo(ethylenglykol)-terminierten Thiole dagegen Dimethylformamid. Dimethylformamid statt Ethanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da sich so bei diesen Thiolen ein höherer Bedeckungsgrad erreichen läßt [Her99]. Vor dem Einbauen in den Probenhalter wurden die Proben wiederum mit Ethanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet, um eventuell noch auf der Probe vorhandene, aber nicht chemisorbierte Thiole zu entfernen.

Undekanthiol [Nol33] sowie die verwendeten Ethylenglykol-terminierten Alkanthiole [Pri93, Her01] wurden in der Arbeitsgruppe von W. Eck von S. Herrwerth und A. Küller synthetisiert.

## 4. Lösungsmittel-Einflüsse auf Alkanthiol-Monolagen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von SFG-Messungen an Undekanthiol-Monolagen in Lösungsmitteln und an Luft vorgestellt und mit früheren Messungen an Hexadekanthiol verglichen. Im ersten Teil werden die Spektren der Monolagen an Luft beschrieben, anschließend wird der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Monolagen untersucht. Abschließend wird gezeigt, wie sich aus den Summenfrequenzspektren die Orientierung der Moleküle in der Monolage bestimmen läßt.

### 4.1. Alkanthiol-Monolagen an Luft

In Abb. 4.1 ist ein Spektrum einer Undekanthiol-Monolage auf Gold dargestellt. Zum Vergleich ist in der unteren Hälfte der Abbildung ein Spektrum von Hexadekanthiol aus [Zol97] gezeigt. Es zeigt sich ein Unterschied in den Bandenpositionen der beiden Spektren. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Artefakt der Messung. Da in [Zol97] noch nicht die in Kap. 3.1.5 beschriebene Wellenlängeneichung durchgeführt wurde, ergaben sich dort durch die ungenaue Bestimmung der Wellenlänge häufiger Abweichungen in den Bandenpositionen im Vergleich zu anderen Arbeiten. Neben den eigentlichen Meßdaten sind in dieser Abbildung auch die nach dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Modell an die Daten angepasste Kurve der SFG-Intensität und die einzelnen Resonanzkurven, aus denen sich diese zusammensetzt, zu sehen. Bei beiden Spektren wurde der nichtresonante Untergrund auf den Wert 1 normiert, um die Spektren vergleichen zu können. Im folgenden ist mit der Intensität einer Schwingungsbande die Intensität bezogen auf den nichtresonanten Untergrund des jeweiligen Spektrums gemeint.

Während im Spektrum von Hexadekanthiol bei  $2848\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung und bei etwa  $2855\text{ cm}^{-1}$  die endständige symmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung zu sehen sind, ließen sich bei den Undekanthiol-Spektren an dieser Stelle keine Resonanzen anpassen. Dieser Unterschied zwischen Alkanthiolen mit gerader und ungerader Kettenlänge<sup>1</sup> wurde bereits in [Lam97] beschrieben. Dort zeigte sich ein gerade/ungerade-Effekt bei den Intensitäten dieser Schwingungen: die symmetri-

---

<sup>1</sup>Mit „Kettenlänge“ wird im folgenden die Anzahl der C-Atome der Kette ohne das der Methylgruppe bezeichnet, d. h. Undekanthiol hat eine gerade, Hexadekanthiol ungerade Kettenlänge

4. Lösungsmittel-Einflüsse auf Alkanthiol-Monolagen

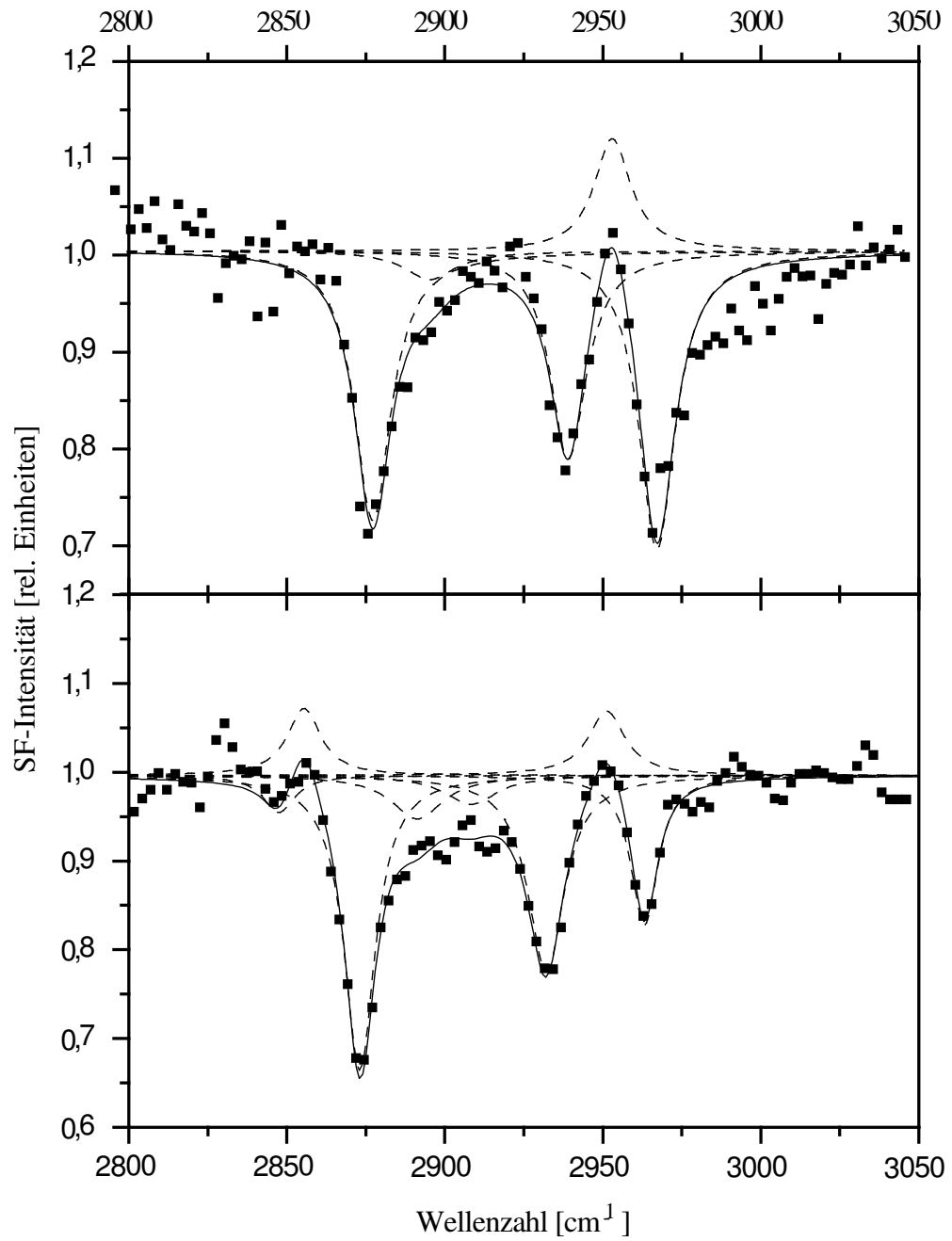


Abbildung 4.1.: SF-Spektren von Undecanthiol (oben) und Hexadecanthiol [Zol97] (unten) im Vergleich. Dargestellt sind die Meßdaten (Punkte), die Anpassung an die Daten (durchgezogene Linie) und die einzelnen Peaks (gestrichelte Linien).

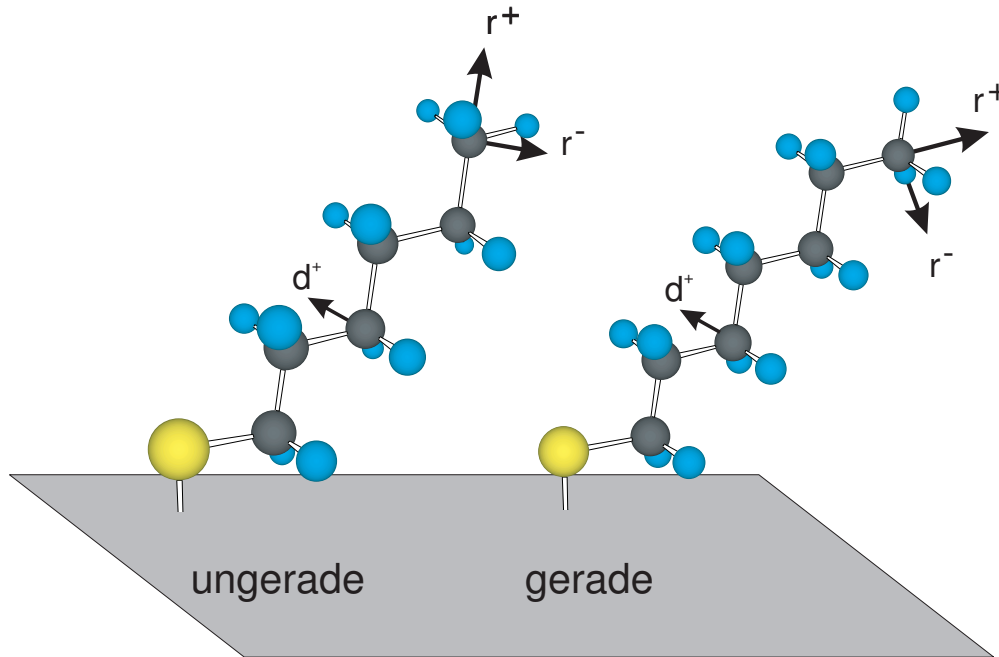


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des gerade/ungerade-Effekts bei Alkanthiol-Monolagen

sche  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung trat bei geraden im Gegensatz zu ungeraden Kettenlängen nicht auf, die endständige symmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung zeigte ebenfalls bei geraden Kettenlängen eine geringere Intensität als bei ungeraden. Diese Änderungen der Bandenintensitäten lassen sich auf die alternierende Orientierung der Dipolmomente der Schwingungen bei Änderung der Kettenlänge zurückführen. Dieser Wechsel der Orientierung bewirkt eine Änderung der Komponente des Dipolmoments senkrecht zur Probenoberfläche, die die Bandenintensität der jeweiligen Schwingungsmode maßgeblich beeinflusst. Dieser Effekt wird in Abb. 4.2 verdeutlicht. Bei den hier gezeigten Meßergebnissen ist allerdings zu beachten, daß aufgrund der geringeren Stabilität der Undekanthiol-Monolagen [Lam97] für diese SAMs die Dauer der für ein Spektrum benötigten Zeit verkürzt werden mußte. Dies führt zu einem etwas schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis, was sich besonders im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Schwingungen bemerkbar macht.

Im Undekanthiol-Spektrum tritt als eine der zwei stärksten Schwingungsbanden diejenige der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung bei etwa  $2877\text{ cm}^{-1}$  auf. Benachbart dazu zeigt sich eine Methylenschwingung bei  $2895\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist der Bereich der Fermi-resonanz der symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung [Mac84]. Im Spektrum von Hexadekanthiol ist neben diesem Peak außerdem noch bei  $2908\text{ cm}^{-1}$  als ein weiterer Methylenepeak die Bande der asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung zu sehen. In beiden Spektren

sind die Intensitäten der Methylen-schwingungen im Vergleich zu den Methyl-schwingungen deutlich kleiner. Dies ist auf die in Kapitel 2.2 beschriebene Konformationsempfindlichkeit der Summenfrequenzerzeugung zurückzuführen. Bei geordneten Alkanthiol-Monolagen in all-trans-Konformation findet eine starke Symmetriebrechung an den geordnet ausgerichteten Endgruppen statt, so daß ein starkes Summenfrequenzsignal erzeugt wird, während wegen der Inversionssymmetrie der Alkylketten die Intensität der Methylenpeaks nur gering ist.

Beim Vergleich der beiden Spektren zeigt sich, daß die SFG-Intensität im Bereich von  $2890 - 2920 \text{ cm}^{-1}$  bei Hexadecanthiol größer ist als bei Undecanthiol. Allerdings schwankt die Intensität der Peaks im  $\text{CH}_2$ -Bereich von Probe zu Probe deutlich, so daß sich anhand der vorliegenden Spektren *nicht* feststellen läßt, daß die MC11-Monolagen generell besser geordnet sind als die MC16-SAMs. In Abb. 4.5 wird die Intensität der Methylen-schwingungen in diesem Bereich bei Hexadecanthiol und Undecanthiol verglichen. Dabei zeigt sich kein Unterschied zwischen MC11- und MC16-Monolagen.

Als nächste starke Schwingungsbande tritt die Fermiresonanz der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung bei  $2939 \text{ cm}^{-1}$  auf [Dub93]. Es handelt sich dabei um eine quantenmechanische Aufspaltung der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung. Diese tritt auf, wenn die Frequenz dieser Schwingung mit der einer Oberschwingung einer Resonanz niedrigerer Energie, hier einer CH-Biegeschwingung, zusammenfällt, sofern beide beteiligten Schwingungsmoden derselben Symmetriegruppe angehören [Bis93].

Bei den verbleibenden beiden Peaks handelt es sich um die asymmetrische out-of-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung und die asymmetrische in-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung. Die out-of-plane-Schwingung interferiert konstruktiv mit dem nichtresonanten Untergrund und erzeugt so den schwachen „Überschwinger“ über die Basislinie bei  $2953 \text{ cm}^{-1}$ , während die in-plane-Schwingung destruktiv interferiert und so als starker negativer Peak bei  $2967 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist. Beim Vergleich zwischen Undecanthiol- und Hexadecanthiol-Spektrum fällt der starke Unterschied der Intensitäten der asymmetrischen in-plane-Schwingungen auf: Bei MC11 ist die Intensität dieses Peaks vergleichbar mit der des symmetrischen Methylpeaks, während sie bei MC16 deutlich geringer ist. Auch dieser Unterschied zwischen Alkanthiolen unterschiedlicher Kettenlängen ist wieder auf den gerade/ungerade-Effekt zurückzuführen [Lam97]. Wie in Abb. 4.2 zu sehen ist, ändert sich die Orientierung der terminalen Methylgruppe beim Hinzufügen einer zusätzlichen Methylengruppe zur Alkylkette deutlich. Bei geraden Kettenlängen steht dabei die Endgruppe aufrechter, so daß wegen der größeren  $z$ -Komponente des Übergangsdipolmoments ein größeres Summenfrequenzsignal erzeugt wird.

In Tabelle 4.1 sind die aus der Anpassung gewonnenen Parameter der Peaks im gemessenen Spektrum zusammengefaßt.



	$\omega_\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_\nu/\text{cm}^{-1}$	$B_\nu$	$I_\nu$
sym. CH <sub>3</sub>	2877 ± 1	7	1.05 ± 0.07	0.1574 ± 0.0224
sym. CH <sub>2</sub> Fermi-Resonanz	2895	10	0.15 ± 0.08	0.0022 ± 0.0025
sym. CH <sub>3</sub> Fermi-Resonanz	2939 ± 1	7	0.79 ± 0.09	0.0898 ± 0.0195
asym. CH <sub>3</sub> out of plane	2953 ± 2	7	-0.40 ± 0.08	0.0222 ± 0.0092
asym. CH <sub>3</sub> in plane	2967 ± 1	7	1.17 ± 0.09	0.1966 ± 0.0302

Tabelle 4.1.: Intensitäten der Peaks der Undekanthiol-Monolage an Luft

## 4.2. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Monolage

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Summenfrequenzspektren von Undekanthiol-Monolagen in den Lösungsmitteln D<sub>2</sub>O, Tetrachlorkohlenstoff und Perfluorhexan aufgenommen. Abb. 4.3 zeigt die Spektren der MC11-Monolagen in diesen Lösungsmitteln und an Luft. Zum Vergleich sind auch hier in Abb. 4.4 die entsprechenden Messungen aus [Zol97] zu sehen.

Auch bei Undekanthiol zeigt sich wie schon bei Hexadekanthiol, daß die Monolagen durch die Lösungsmittel nur gering beeinflusst werden, denn in allen Lösungsmitteln bleibt die typische Gestalt eines Alkanthiol-Spektrums mit den drei dominierenden Peaks weiterhin erkennbar.

Die deutlichste Änderung zeigt sich bei der asymmetrischen in-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung, deren Intensität im Lösungsmittel deutlich abnimmt. Gleichzeitig zeigt sich in allen Lösungsmitteln eine starke Verbreiterung dieses Peaks, die in D<sub>2</sub>O am deutlichsten zu sehen ist. Ähnlich wie die in-plane- nimmt auch die out-of-plane-Schwingung im Lösungsmittel ab, so daß im Unterschied zu Luft an dieser Position im Spektrum kein Überschwinger über die vom nichtresonanten Untergrund gebildete Basislinie hinaus auftritt.

In CCl<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> bleibt die symmetrische Methyl-Streckschwingung unbeeinflusst, während in D<sub>2</sub>O eine Verschiebung dieser Bande um 6 – 8 cm<sup>-1</sup> in Richtung kleinerer Wellenzahlen auftritt.

Eine genauere Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die CH<sub>2</sub>-Schwingungsbanden ist problematisch, da zum einen besonders im Bereich von 2885 bis 2925 cm<sup>-1</sup> eine ganze Reihe von Methylen-Schwingungsbanden eng beieinander liegt und teilweise überlappt, und zum anderen die Intensität der Banden nur schwach ist. Darüberhinaus zeigen sich gerade in diesem Bereich bereits ohne den Einfluß des Lösungsmittels Unterschiede von Probe zu Probe.

Als Gemeinsamkeit bei den unterschiedlichen Lösungsmitteln ist bei den Undekanthiol-Monolagen ein Anwachsen der Methylenbande bei etwa 2895 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, so daß im Lösungsmittel ein deutlicher Peak statt wie an Luft nur eine schwache Schulter der Bande der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Streckschwingung zu sehen ist. Als weiterer Unterschied tritt in den Lösungsmitteln eine schwache Schulter der Fermi-Resonanz der

4. Lösungsmittel-Einflüsse auf Alkanthiol-Monolagen

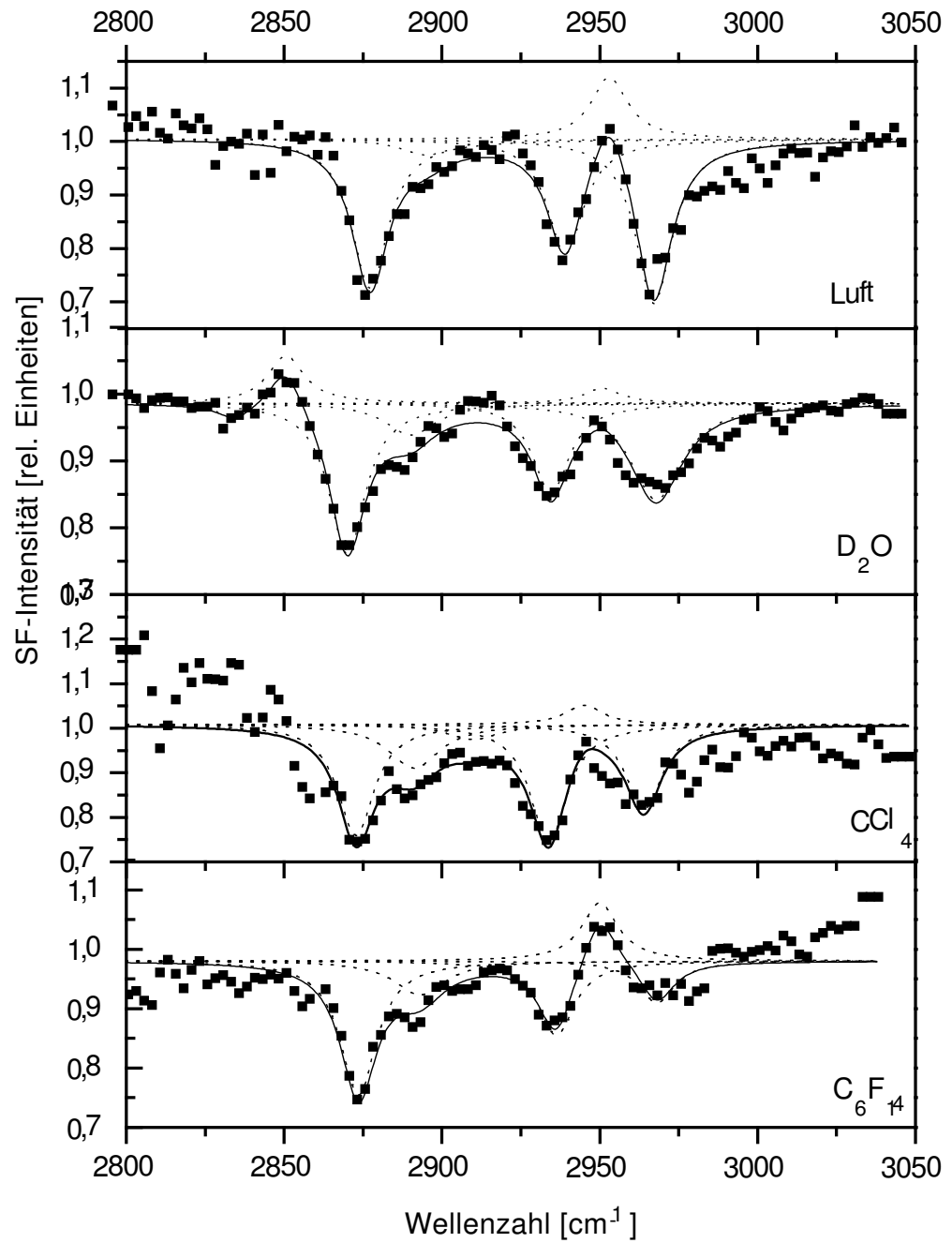


Abbildung 4.3.: Vergleich der SF-Spektren von Undekanthiol in Lösungsmitteln und an Luft

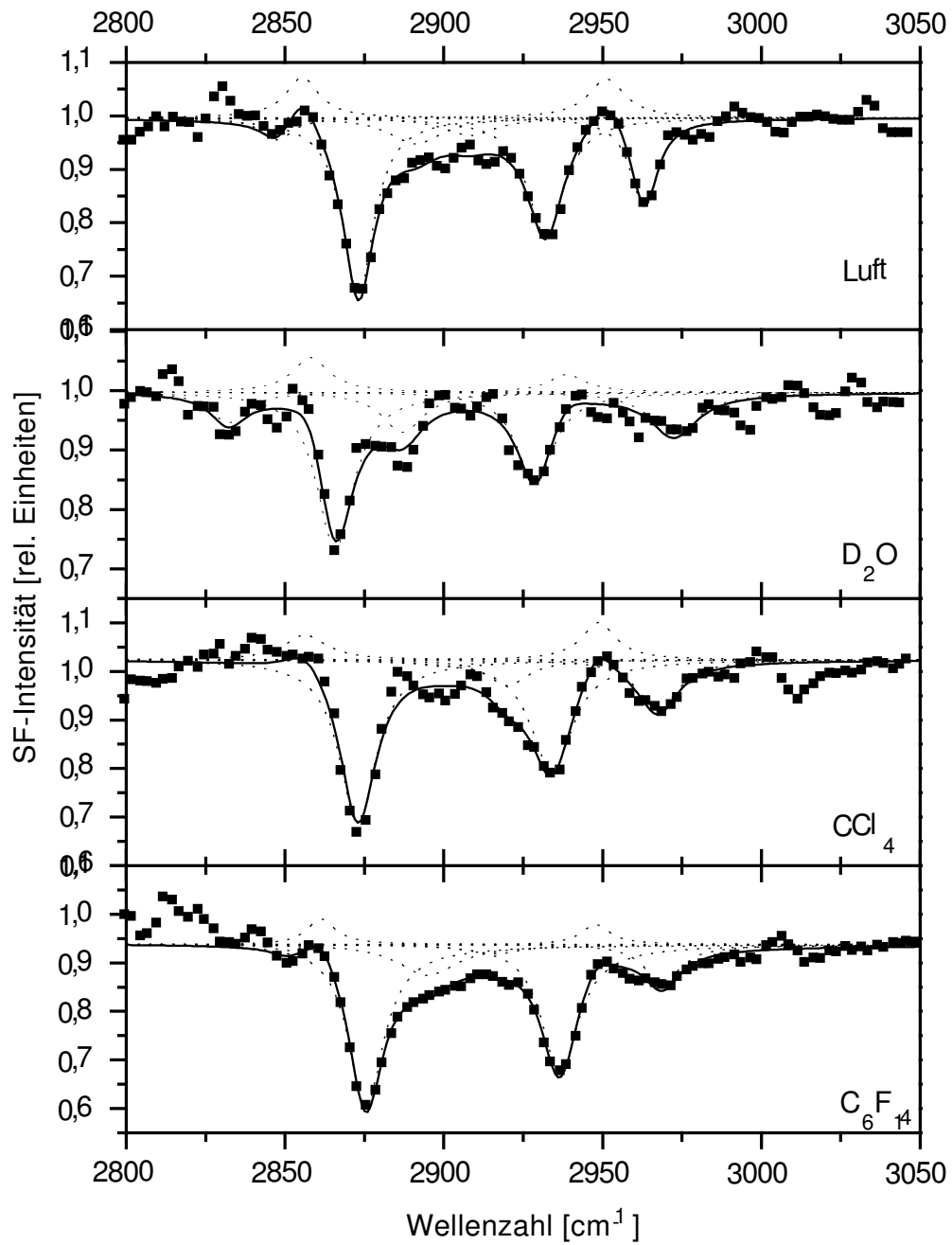


Abbildung 4.4.: Vergleich der SF-Spektren von Hexadecanthiol in Lösungsmitteln und an Luft [Zol97]

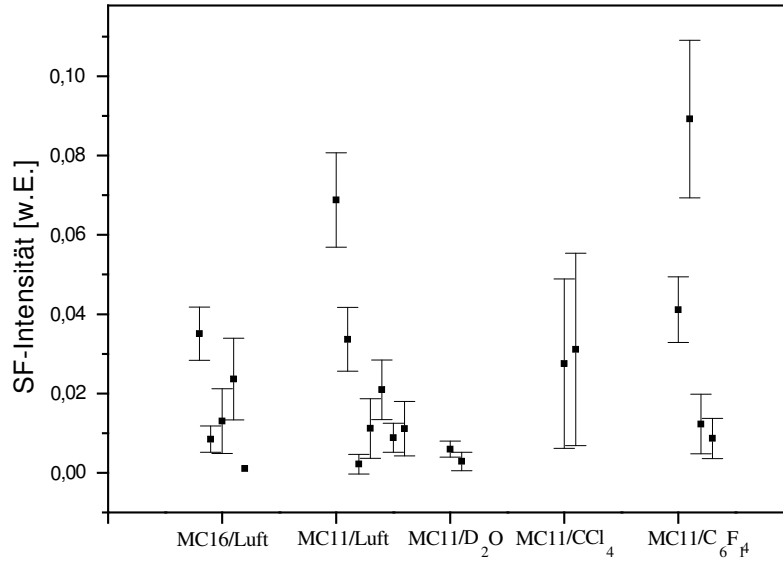


Abbildung 4.5.: Gesamtintensität der Methylschwingungen im Bereich  $2880 \text{ cm}^{-1} - 2920 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei entspricht jeder Punkt einem SF-Spektrum, die Fehlerbalken ergeben sich aus den Fits der  $\text{CH}_2$ -Resonanzen in den jeweiligen Spektren<sup>3</sup>.

symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung auf. Beim Vergleich der Gesamtintensitäten in diesem Bereich (Abb. 4.5) für die verschiedenen Proben ist allerdings im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Anwachsen der Methyl-Intensität zu bemerken.

In  $\text{D}_2\text{O}$  tritt die symmetrische endständige  $\text{CH}_2$ -Schwingung bei  $2855 \text{ cm}^{-1}$  stärker hervor, während in den anderen untersuchten Lösungsmitteln hier kein Peak zu sehen ist.

### 4.3. Orientierungsbestimmung mit SFG

Die Orientierung der endständigen Methylgruppe läßt sich wie in [Zol97] beschrieben aus den Intensitäten der symmetrischen und der asymmetrischen in-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung bestimmen. Nach Kap. 2.5 gilt für die Intensität der symmetrischen Methylschwingung

$$I_{ppp,r+}(\theta_0) = K_{sys} |N_A \beta_{ccc}|^2 \left| \frac{F_{xxz}}{2} [(\gamma_A + 1) \cos \theta_0 + (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] + F_{zzz} [\gamma_A \cos \theta_0 - (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] \right|^2 \quad (4.1)$$

<sup>3</sup>Bei einem MC16-Spektrum an Luft mussten die Parameter der einzigen  $\text{CH}_2$ -Resonanz in diesem Bereich für eine geeignete Anpassung konstant gehalten werden, daher fehlt hier der Fehlerbalken.

	MC11	MC16
Luft	$55^\circ \pm 5^\circ$	$26^\circ \pm 2^{o4}$
D <sub>2</sub> O	$52^\circ \pm 3^\circ$	$31^\circ \pm 8^\circ$
CCl <sub>4</sub>	$56^\circ \pm 3^\circ$	$29^\circ \pm 1^\circ$
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	$28^\circ \pm 2^\circ$	$18^\circ \pm 1^\circ$

Tabelle 4.2.: Aus den Summenfrequenzspektren ermittelte Orientierungen für Hexadecanthiol- und Undecanthiol-SAMs

und für die asymmetrische in-plane Schwingung

$$I_{ppp,r_{ip}^-}(\theta_0) = K_{sys} |\beta_{caa}|^2 \left| \left( F_{zzz} - \frac{1}{2} F_{xxz} \right) (\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0) \right|^2 \quad (4.2)$$

$K_{sys}$  ist hier eine Proportionalitätskonstante, die vom Aufbau des Experiments abhängige Faktoren (Größe des zeitlichen und räumlichen Überlapps) zusammenfaßt [Sup88]. Da zur Bestimmung der Orientierung unterschiedliche Schwingungsbanden *eines* Spektrums herangezogen wurden, hat diese Größe in den beiden obigen Gleichungen den selben Wert.

Dagegen muß, um das Verhältnis von Gl. 4.2 und 4.1 bilden zu können,  $\left| \frac{\beta_{caa}}{\beta_{ccc}} \right|^2$  bekannt sein. Für diesen Ausdruck wurde in [Zol97]

$$\left| \frac{\beta_{caa}}{\beta_{ccc}} \right|^2 = 2.80 \pm 1.60$$

ermittelt.

Mit der Kenntnis dieses Wertes läßt sich dann aus den gemessenen Intensitäten der symmetrischen bzw. asymmetrischen Methylbande  $I_{r^+,r_{ip}^-}$  nach

$$\frac{I_{r_{ip}^-}}{I_{r^+}} = \frac{I_{ppp,r_{ip}^-}(\theta_0)}{I_{ppp,r^+}(\theta_0)} \quad (4.3)$$

die Vorzugsorientierung  $\theta_0$  der Methylgruppe ermitteln.

Die auf diese Weise für Undecanthiol berechneten Werte sind in Tab. 4.3 im Vergleich mit den entsprechenden Werten für Hexadecanthiol zu sehen. Der in der Tabelle aufgeführte Wert für Hexadecanthiol an Luft wurde [Lam97] entnommen und diente zusammen mit den hier gezeigten MC16-Spektren dazu, den Wert von  $\left| \frac{\beta_{caa}}{\beta_{ccc}} \right|^2$  zu ermitteln.

<sup>4</sup>Referenzwert aus [Lam97]

#### 4.4. Diskussion der Ergebnisse

In [Zol97] wurde die in Kap. 4.3 beschriebene Methode vorgestellt, um aus dem Vergleich der Intensitäten von symmetrischer und asymmetrischer in-plane-Schwingung in einem Summenfrequenzspektrum den Winkel der terminalen Methylgruppe relativ zur Oberflächennormalen und damit die Orientierung des Alkanthiol-Moleküls zu bestimmen. Die Methode der Summenfrequenzspektroskopie erlaubt es, diese Bestimmung auch in situ, d.h. bei Kontakt der Probe mit Lösungsmitteln, durchzuführen. Allerdings wurde dort diese Meßreihe nur für Alkanthiol-Monolagen einer Kettenlänge, nämlich für Hexadekanthiol-SAMs, durchgeführt. Da deutliche Unterschiede zwischen Monolagen aus Alkanthiolen unterschiedlicher Kettenlängen auftreten können [Lam97], ist es von großer Bedeutung, auch SAMs anderer Kettenlänge zu untersuchen, um nachzuweisen, daß die vorgestellte Methode tatsächlich allgemein verwendbar ist und darüber hinaus weitere offene Fragen zu beantworten.

Für diese Arbeit fiel die Wahl auf Undekanthiol-Monolagen. Dabei ist aber zu beachten, daß diese SAMs an Luft nicht stabil sind. Es zeigte sich eine bereits nach kurzer Zeit auftretende Desorption, die in [Lam97] auf den Einfluß des Luftsauerstoffs zurückgeführt wurde. Bei den hier durchgeführten Experimenten zeigte sich, daß — obwohl die Temperatur im Labor während der Messungen konstant gehalten wurde — diese Desorption von den Außentemperaturen abhing: bei hochsommerlichen Temperaturen zeigte sich bereits nach wenigen Minuten eine Desorption der Monolage, während die SAMs bei niedrigeren Außentemperaturen über einen ganzen Tag hinweg keine meßbaren Veränderungen zeigten. Dies läßt vermuten, daß für die Desorption nicht der Luftsauerstoff ( $O_2$ ), sondern das durch Sonneneinstrahlung erzeugte Ozon ( $O_3$ ) verantwortlich ist. Auch in [Sch98] wurde eine Oxidation der Thiofilme an Luft beobachtet, für die das in der Luft enthaltene  $O_3$  verantwortlich gemacht wurde. Dagegen zeigte sich in einem anderen Experiment [Buc01], daß durch den Kontakt der Monolagen mit Ozon die Alkanthiol-Moleküle zwar oxidiert werden, aber auf der Oberfläche verbleiben, wogegen an Luft eine Desorption auftritt. Dies bedeutet, daß das Ozon nicht für die beobachtete Instabilität der Monolagen verantwortlich ist, die Ursache dieses Effekts ist weiter unklar.

Für die in diesem Kapitel vorgestellte Auswertung wurden nur solche Spektren in Betracht gezogen, bei denen keine Desorption der Moleküle der Monolage feststellbar war. Die hier vorgestellten Undekanthiol-Spektren zeigen gut geordnete Monolagen, was sich bereits bei einer rein qualitativen Betrachtung durch die typische Gestalt der Spektren (vgl. [Hin95, Him00]) zeigt. Die Spektren werden dominiert durch die Banden der  $CH_3$ -Schwingungsmoden, während die Intensität der Methylen-Peaks im Vergleich dazu äußerst gering ist. Bei dem hier gezeigten Spektrum von MC11 unter Umgebungsbedingungen konnte sogar nur eine schwache  $CH_2$ -Resonanz bei  $2895\text{ cm}^{-1}$  angepaßt werden. Deren Intensität beträgt etwa 1.4 % im Vergleich zur Intensität der symmetrischen  $CH_3$ -Schwingung.

Beim Vergleich der Spektren von Hexadekanthiol und Undekanthiol ist deutlich ein

gerade/ungerade-Effekt zu erkennen. Die Intensität der asymmetrischen in-plane-CH<sub>3</sub>-Schwingung ist für Undekanthiol etwa um den Faktor 3 größer als für Hexadekanthiol. Nicht nur bei dieser Schwingungsmode der Endgruppe, sondern auch bei den Methylenschwingungen um 2850 cm<sup>-1</sup> zeigt sich ein odd/even-Effekt: Die zwei bei MC16-Monolagen in diesem Bereich auftretenden Schwingungsbanden sind in den MC11-Spektren nicht zu sehen. In [Lam97] wurde für die symmetrische CH<sub>2</sub>-Streckschwingung bei 2848 cm<sup>-1</sup> derselbe Effekt beobachtet, die symmetrische  $\omega$ -CH<sub>2</sub>-Streckschwingung war dort allerdings bei geraden Kettenlängen trotz der geringeren Intensität noch zu sehen. Dieser Unterschied läßt sich auf das etwas schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis der hier vorgestellten Messungen zurückführen. Dadurch ließ sich keine Resonanz mit der erwarteten geringen Intensität hier anpassen.

Bei dem gezeigten Spektrum der Undekanthiol-Monolage ist auch eine höhere Intensität der asymmetrischen out-of-plane-CH<sub>3</sub>-Schwingung zu sehen. Dies ist unerwartet, da sich durch den gerade/ungerade-Effekt die Orientierung des Übergangsdipolmoments dieser Schwingung nicht ändern und somit die Intensität gleich bleiben sollte (vgl. Abb 4.2). Bei genauerer Betrachtung zeigt sich bei der Mittelung der Intensitäten über sämtliche Spektren eine Übereinstimmung zwischen den Alkanthiol-Monolagen mit gerader und ungerader Kettenlänge: Die Intensität beträgt für MC11  $0.0253 \pm 0.0211$ , für MC16  $0.0259 \pm 0.0104$ . Allerdings tritt bei diesen Werten ein sehr großer Fehler auf. Dieser erklärt sich dadurch, daß die Anpassung an die Daten an dieser Stelle sehr schwierig ist: Die Bande der asymmetrischen out-of-plane Schwingung wird überlappt von zwei benachbarten, relativ starken Banden, zum einen der Fermi-Resonanz der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung, zum anderen der asymmetrischen in-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung. Dadurch ist die Bestimmung der Intensität der asymmetrischen out-of-plane-Schwingung nur sehr ungenau möglich. Dies bedeutet wiederum, daß der in Abb. 4.1 zu sehende Effekt in diesem Bereich des Spektrums nicht signifikant ist. Es läßt sich anhand der Anpassungen nicht entscheiden, ob tatsächlich bei MC11 eine erhöhte Intensität gegenüber MC16 auftritt.

Bei Kontakt mit den untersuchten Lösungsmitteln bleibt die Ordnung der SAMs erhalten, was sich darin zeigt, daß die Gestalt der Spektren sich nur wenig verändert. Die Spektren werden weiterhin durch die CH<sub>3</sub>-Schwingungsbanden dominiert, während sich bei den CH<sub>2</sub>-Banden nur geringe Änderungen zeigen. Darüber hinaus ist auch im Lösungsmittel bei einem Vergleich der Spektren noch ein gerade/ungerade-Effekt zu sehen, was bei einer ungeordneten Monolage nicht der Fall wäre.

In [Zol97] wurde eine Möglichkeit beschrieben, aus den Summenfrequenzspektren die Orientierung der Endgruppe zu bestimmen (s. Kap. 2.5 und 4.3). Allerdings wurde diese Methode nur bei Hexadekanthiol-Monolagen angewandt. Um zu zeigen, daß dieses Verfahren allgemein anwendbar ist, müssen auch Alkanthiol-SAMs mit anderer Kettenlänge untersucht werden. Die Ergebnisse für Undekanthiol-Monolagen zeigen eine sehr gute Konsistenz mit denen für Hexadekanthiol. Der in den Spektren sichtbare gerade/ungerade-Effekt läßt sich auf diese Weise auch quantitativ nachweisen. Wie bei

MC16 ist auch bei MC11 keine Änderung der Orientierung bei Kontakt mit D<sub>2</sub>O und CCl<sub>4</sub> zu erkennen, dagegen zeigt sich für Hexan eine gegenüber Luft veränderte Orientierung.

Bei den Undekanthiol-Monolagen ist bei allen Lösungsmitteln ein Anstieg der Intensität des Peaks bei 2895 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Dies ist die Position der Fermi-Resonanz der symmetrischen Methylen-Streckschwingung. Allerdings ist nur bei D<sub>2</sub>O auch ein Anstieg der resonanten Intensität im Bereich der zugehörigen symmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung bei etwa 2850 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Dies muß allerdings nicht bedeuten, daß die Deutung dieses Peaks als Fermi-Resonanz falsch ist. Das Lösungsmittel könnte diese Methylenmode derart beeinflussen, daß sich das Verhältnis der Intensitäten von symmetrischer CH<sub>2</sub>-Schwingung und zugehöriger Fermi-Resonanz ändert (ein ähnlicher Effekt wird in [Dev98] beobachtet), was sich als Intensitätszunahme der Fermi-Resonanz gegenüber der CH<sub>2</sub>-Schwingung äußern könnte.

Eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Intensität einer Resonanz ist die Änderung der Orientierung, so daß sich durch die veränderte Richtung des Dipolmoments eine Intensitätsänderung ergibt. Diese Erklärung ist hier allerdings nicht anwendbar, da sich keine Änderung der Orientierung der Endgruppen zeigt. Eine andere Erklärung für eine erhöhte Intensität der Methylen-Schwingungsbanden ist das vermehrte Auftreten von gauche-Defekten in der Monolage, wodurch die lokale Inversionssymmetrie gebrochen wäre. Allerdings zeigt Abb. 4.5, daß die Gesamtintensität der Methylenbanden sich im Lösungsmittel nicht wesentlich ändert. Daher handelt es sich hier wahrscheinlich nur um einen geringen Zuwachs der gauche-Defekte an Domänengrenzen, so daß die Ordnung der Monolagen sehr gut erhalten bleibt. Dieser Effekt ist offenbar für MC11 stärker als für MC16, wo diese Resonanz nur in D<sub>2</sub>O anwächst. Die stärkere van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Hexadekanthiol-Ketten im Vergleich zu Undekanthiol stabilisiert möglicherweise die Monolage besser gegen diesen Einfluß der Lösungsmittel. Wie beim Vergleich der Spektren zu sehen ist, ist der Effekt des Lösungsmittels am stärksten bei D<sub>2</sub>O. Als möglicher Grund kommt die Minimierung der Grenzfläche zwischen dem hydrophoben Film und dem Wasser in Frage. Dies könnte dazu führen, daß an Domänengrenzen Defekte im Film durch Konformationsänderungen verringert werden.

Eine Erklärung für die Rotverschiebung der symmetrischen Methylschwingung in D<sub>2</sub>O besteht in einer Komprimierung des Films durch die Einwirkung des Lösungsmittels. Dies führt zu einer höheren Packungsdichte und damit zu einer Umgebung der Methylgruppen, die eine größere Ähnlichkeit mit der in kristallinen Alkanen hat. Bei solchen kristallinen *n*-Alkanen trat in [Mac84] die symmetrische CH<sub>3</sub>-Schwingung bei 2870 cm<sup>-1</sup> auf, was merklich niedriger liegt als die hier an Luft gemessenen 2877 cm<sup>-1</sup>. Die Position dieses Peaks könnte sich also durch die Annäherung an den kristallinen Zustand verschieben. Wie oben bereits erwähnt, läßt sich vermuten, daß das Lösungsmittel die Monolage hauptsächlich an Domänengrenzen beeinflusst. Dagegen rührt das Summenfrequenzsignal der Endgruppen von den geordneten Bereichen innerhalb der Domänen her, daher ist es fraglich, ob das Einwirken des Lösungsmittels auf die Domänengrenzen einen



solch starken Effekt auf diese Bereiche haben kann. Eine andere mögliche Erklärung ist die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit der Monolage, wie die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Durch solch eine Wechselwirkung könnte sich die Bande der symmetrischen Methylschwingung ebenfalls verschieben.

Sowohl in den Spektren der Hexadecanthiol-Monolagen als auch bei Undecanthiol ist beim Kontakt mit den Lösungsmitteln eine Verbreiterung der Bande der asymmetrischen Methylschwingung zu sehen. Auch in anderen Arbeiten wurde eine solche Verbreiterung gemessen [Sto90, And94, And96]. Dort wurde dies auf eine veränderte Orientierung der Endgruppe durch vom Lösungsmittel induzierte Unordnung an den Kettenenden zurückgeführt. Eine solche Orientierungsänderung ist aber bei den vorliegenden Spektren nicht zu erkennen, wie auch die SAMs in den Lösungsmitteln nur geringe Störungen zeigen. Eine mögliche Erklärung wäre eine inhomogene Verbreiterung aufgrund des Lösungsmittels, allerdings ist hierbei unklar, wieso dadurch nur eine der im Spektrum sichtbaren Methylschwingungen betroffen sein sollte. Man könnte den Effekt des Lösungsmittels auch als Lebensdauererweiterung deuten: In einer „halbklassischen“ Betrachtungsweise besitzt die Endgruppe Zustände, die sich nur durch eine Rotation von  $120^\circ$  um die Symmetrieachse unterscheiden und die durch Potentialbarrieren getrennt sind. Werden durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel diese Potentialbarrieren verringert, führt dies zu einer Verkürzung der Lebensdauer dieser einzelnen Zustände und damit zu einer Linienverbreiterung. Allerdings ist auch hier wieder die Frage, wieso nur die asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Schwingung von diesem Effekt betroffen sein sollte. Möglicherweise wird die asymmetrische Schwingung stärker beeinflusst als die symmetrische wegen der deutlich unterschiedlichen Richtungen der Dipolmomente. Durch diesen „geometrischen Effekt“ könnte die Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten der Wassermoleküle und dem der asymmetrischen Schwingung stärker sein als die mit dem der symmetrischen Schwingung.

Als einziges der untersuchten Lösungsmittel bewirkt Perfluorhexan eine Umorientierung der Monolage. Diese Umorientierung wird aber offenbar nicht durch gauche-Defekte der Alkylketten verursacht, denn in diesem Fall müßte eine stark angewachsene Intensität der Methylen-Resonanzen im Spektrum zu sehen sein. Andererseits läßt sich die geänderte Orientierung auch nicht durch ein einfaches Verkappen der Alkanthiol-Moleküle unter der Annahme völlig starrer Alkylketten erklären. Die Orientierung der Alkylkette wird durch zwei Parameter, den Twistwinkel  $\gamma$  und den Tiltwinkel  $\alpha$ , beschrieben (s. Abb. 2.3). Aus diesen ergibt sich bei einer Alkylkette in all-trans-Konformation die Vorzugsorientierung  $\theta_0 = f(\alpha, \gamma)$  der Endgruppe. Wie in Abb. 2.3 zu sehen ist, läßt sich sowohl das Molekülkoordinatensystem der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $a, b, c$ ) als auch das durch die Alkylachse und die Winkel  $\alpha$  und  $\gamma$  beschriebene System auf das Oberflächenkoordinatensystem ( $x, y, z$ ) transformieren. Setzt man diese beiden Transformationsgleichungen gleich, ergibt sich nach Umformen für die Beziehung zwischen den Winkeln  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\theta_0$

$$\pm \cos \gamma \sin \alpha \sin 34^\circ + \cos \alpha \cos 34^\circ = \cos \theta_0 \quad (4.4)$$

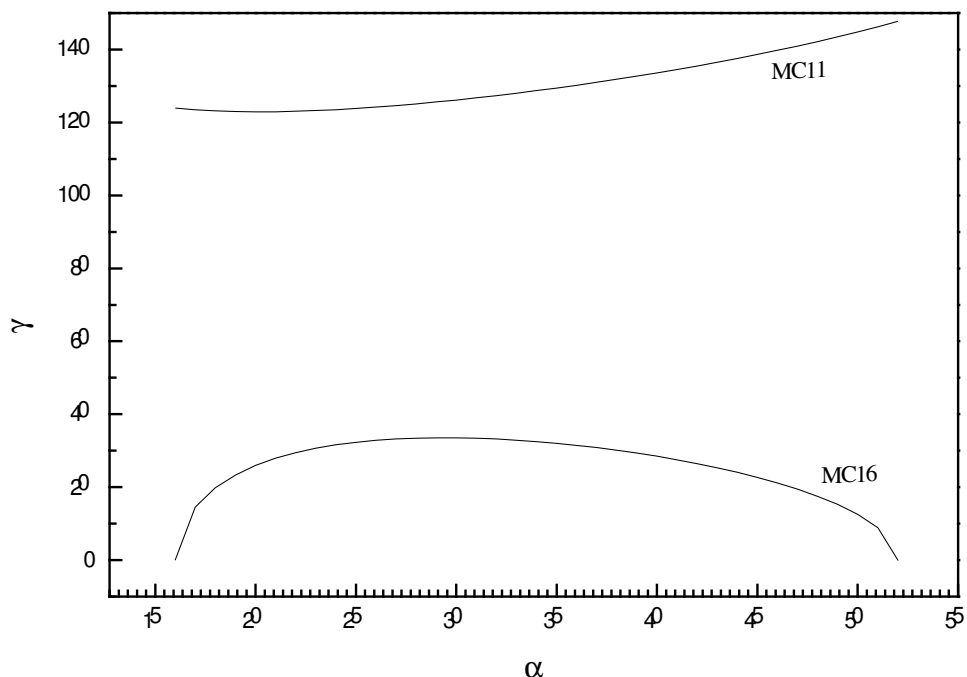


Abbildung 4.6.: Mögliche Werte für Twist- und Tiltwinkel, die zu den gemessenen Orientierungen der Endgruppe in Hexan führen.

Das positive Vorzeichen steht für ungerade, das negative für gerade Kettenlängen. Durch numerisches Lösen dieser Gleichung erhält man die möglichen Kombinationen von  $\alpha$  und  $\gamma$ , die zu den gemessenen Orientierungen der Endgruppe passen. Diese sind in Abb. 4.6 dargestellt. Bei unterschiedlichen Kettenlängen ändern sich Twist- und Tiltwinkel nicht, dagegen hängt die Orientierung der Endgruppe durch den gerade/ungerade-Effekt von der Anzahl der Methyleneinheiten in der Kette ab. Wenn das Lösungsmittel beide Monolagen in gleicher Weise beeinflusst, müßte es bei Alkylketten in all-trans-Konformation ein Paar  $(\alpha, \gamma)$  geben, durch das sich gleichzeitig die gemessenen Orientierungen für gerade und ungerade Kettenlängen erklären lassen. Dies ist aber offenbar nicht der Fall, die beiden Kurven in Abb. 4.6 schneiden sich nicht. Möglicherweise kann eine Entkopplung der terminalen Methylgruppe von der Alkylkette als Erklärung für die geänderte Orientierung gelten. Allerdings müßte dies dann auch die terminale Methylengruppe beeinflussen, was sich in den Spektren im Bereich der symmetrischen Schwingung dieser Gruppe bei etwa  $2855 \text{ cm}^{-1}$  bemerkbar machen müßte. Weder in Abb. 4.3 noch 4.4 ist aber ein Einfluß von Perfluorhexan auf diese Schwingung zu erkennen, daher bleibt hier ungeklärt, was die beobachtete Orientierungsänderung verursacht.

## 5. Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen

In diesem Kapitel werden Summenfrequenz-Experimente an Monolagen verschieden deuterierter Oligo(ethylenglykol)-terminierter Alkanthiole auf Gold vorgestellt. Diese Messungen dienen der Zuordnung der im SFG-Spektrum von EG3-OMe auftretenden Schwingungsbanden.

### 5.1. Vergleich der Summenfrequenzspektren

In Abb. 5.1 sind die untersuchten funktionalisierten Alkanthiol-Moleküle dargestellt. Bei der mit EG3-OMe bezeichneten Verbindung handelt es sich um ein Molekül bestehend aus einer Alkylkette mit Thiolgruppe, drei Ethylenglykoleinheiten und einer terminalen Methoxygruppe ( $\text{SH}-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ). Bei EG3-OCD<sub>3</sub> ist diese Endgruppe deuteriert, während bei dem mit EG3(d)-OCD<sub>3</sub> bezeichneten Molekül sowohl die Endgruppe als auch die Ethylenglykoleinheiten deuteriert sind. Schließlich wurde noch eine (sozusagen komplementäre) Verbindung untersucht, bei der nur die Alkylkette, nicht aber Endgruppe und EG-Einheiten deuteriert sind. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß bei diesem Molekül die Alkylkette nicht wie bei den anderen untersuchten Verbindungen aus elf, sondern nur aus zehn (hier deuterierten) Methylenheiten aufgebaut ist.

Von diesen Molekülen gebildete Monolagen auf Gold als Substratmaterial wurden mit SFG untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.2 zu sehen.

Das Spektrum von EG3-OMe zeigt drei relativ starke Banden bei etwa 2820, 2890 und 2982  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande bei 2820  $\text{cm}^{-1}$  weist eine Schulter auf der höherenergetischen Seite auf, bei der Anpassung der Daten zeigt sich, daß diese Bande sich aus zwei einzelnen Peaks bei 2815 und 2828  $\text{cm}^{-1}$  zusammensetzt, wobei derjenige bei 2815  $\text{cm}^{-1}$  deutlich stärker ist. Zwischen den beiden Peaks bei 2890 und 2982  $\text{cm}^{-1}$  sind schwache Peaks bei 2916 und 2945  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Bei 2874  $\text{cm}^{-1}$  und 2963  $\text{cm}^{-1}$  ragen zwei Peaks mit entgegengesetzter Phasenlage nur leicht über die vom nichtresonanten Untergrund gebildete Grundlinie hinaus.

Das Spektrum von EG3-OMe mit deuterierter Alkylkette zeigt große Ähnlichkeiten mit dem des undeuterierten EG3-OMe. Auch in diesem Spektrum lassen sich die stärk-

5. Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen

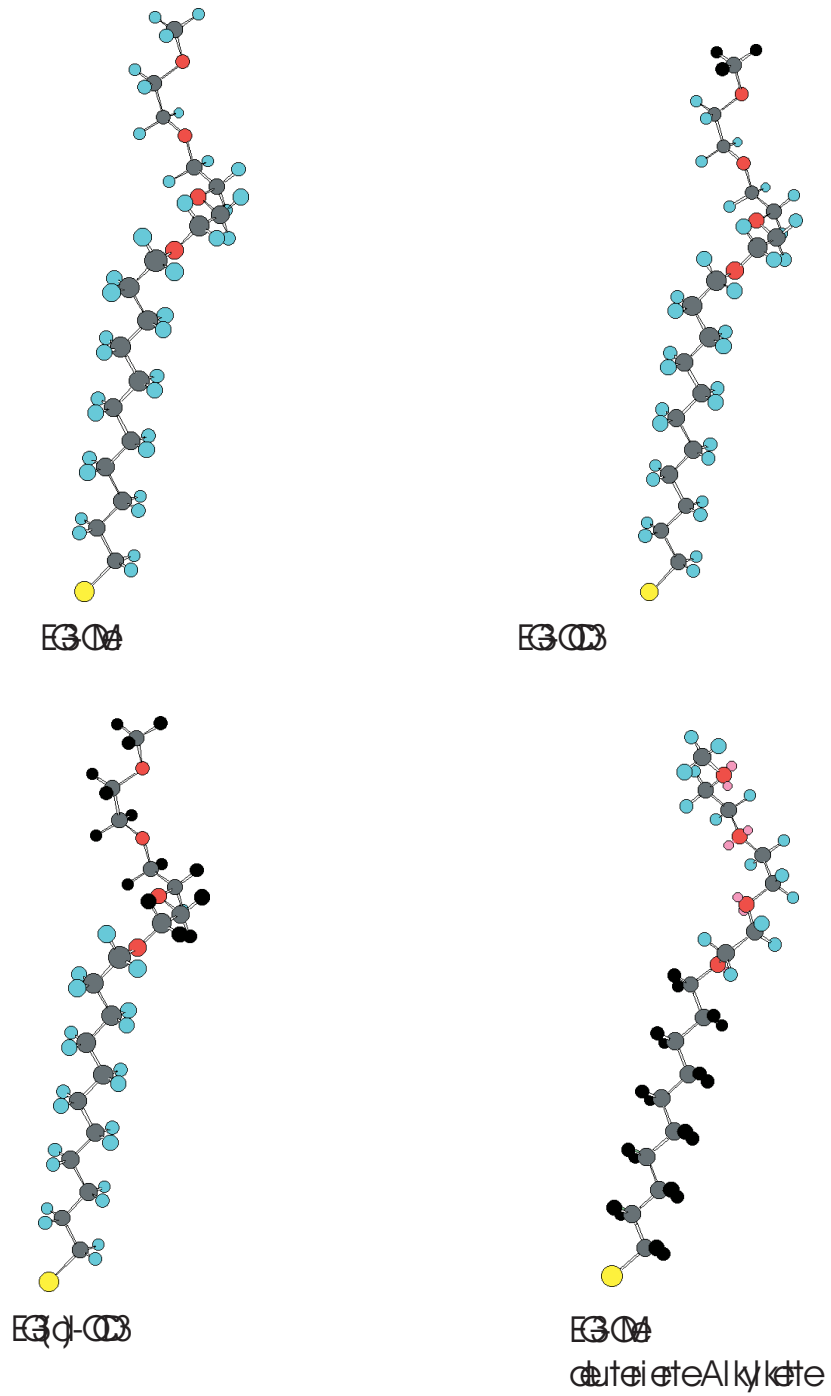


Abbildung 5.1.: Die untersuchten Oligo(ethylenglykol)-terminierten Alkanthiol-Moleküle. Die Deuterium-Atome sind schwarz markiert.

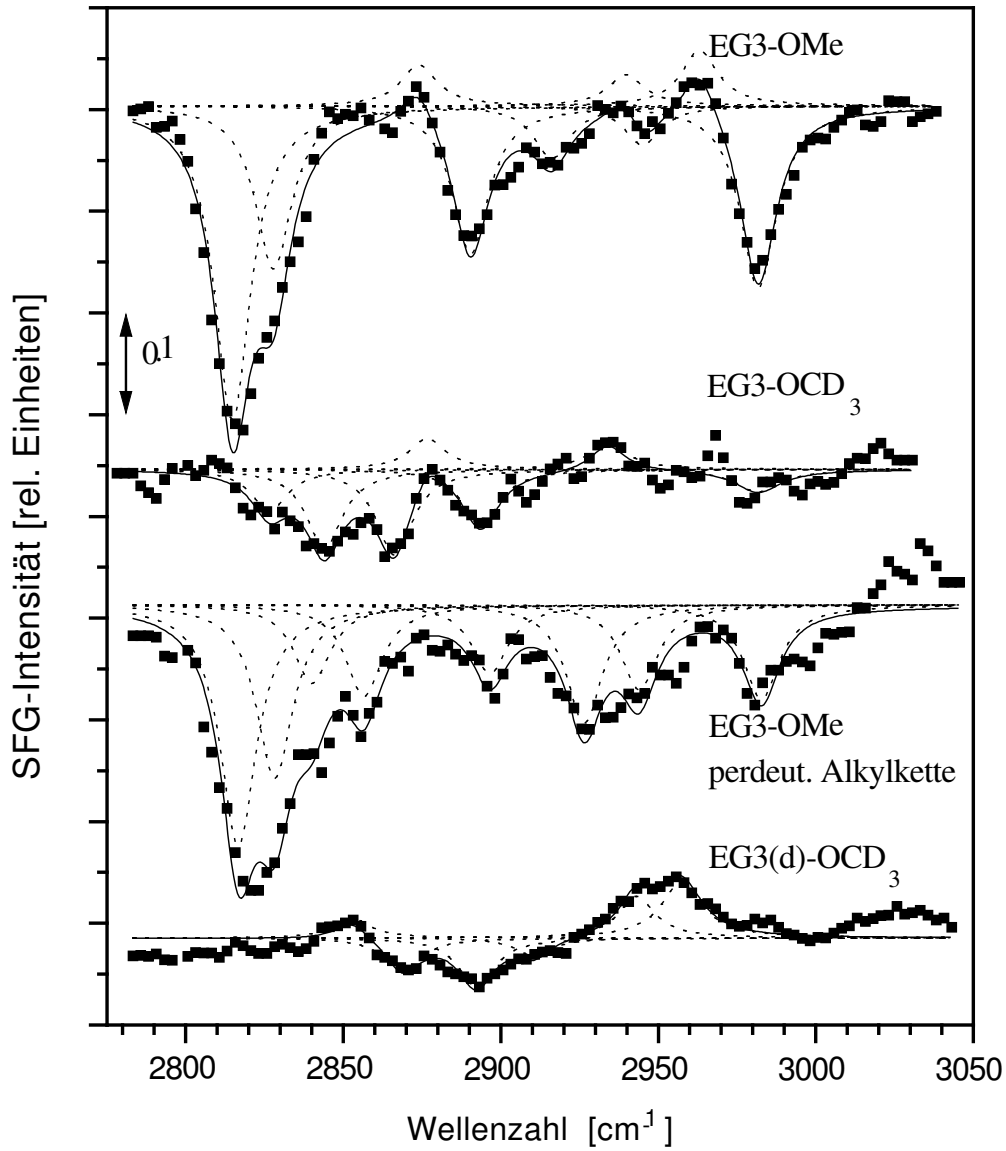


Abbildung 5.2.: Summenfrequenz-Spektren der ethylenglykol-terminierten Alkanthiol-Monolagen auf Gold. Dargestellt sind die Meßdaten (Punkte), die Anpassung an die Daten (durchgezogene Linie) und die einzelnen Peaks (gestrichelte Linien).

sten im EG3-OMe-Spektrum auftauchenden Peaks wiederfinden. Als erstes fällt auch hier wieder die Überlagerung zweier benachbarter Peaks bei 2817 bzw. 2828  $\text{cm}^{-1}$  ins Auge. Die anderen beiden dem EG3-OMe-Spektrum entsprechenden Banden liegen bei 2897  $\text{cm}^{-1}$  und 2983  $\text{cm}^{-1}$ . Allerdings ist in diesem Spektrum die Intensität aller dieser Banden im Vergleich zu EG3-OMe merklich geringer, was besonders bei dem Peak bei 2897  $\text{cm}^{-1}$  auffällt. Darüber hinaus ist im Bereich von 2920 – 2950  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Bande zu sehen, die sich in der Anpassung der Daten aus zwei Resonanzen bei 2926 und 2944  $\text{cm}^{-1}$  zusammensetzt. Auf der höherenergetischen Seite der stärksten Bande, bei 2840  $\text{cm}^{-1}$  und 2857  $\text{cm}^{-1}$  liegen weitere relativ starke Peaks.

In starkem Gegensatz zu den bisher beschriebenen Spektren stehen diejenigen der EG3-OCD<sub>3</sub>- und EG3(d)-OCD<sub>3</sub>-Monolagen. Hier ist keine Schwingungsbande einer solch hohen Intensität zu sehen wie beispielsweise bei EG3-OMe. Im EG3-OCD<sub>3</sub>-Spektrum ist eine breite Bande über den Bereich von 2820  $\text{cm}^{-1}$  bis 2875  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese setzt sich zusammen aus Resonanzen bei 2827, 2844 und 2866  $\text{cm}^{-1}$ . Auch bei 2894 und schwach erkennbar bei 2982  $\text{cm}^{-1}$  finden sich Peaks. Bei 2934  $\text{cm}^{-1}$  wiederum liegt ein Peak entgegengesetzter Phase, außerdem muß auch bei 2877  $\text{cm}^{-1}$  ein solcher zur korrekten Anpassung der Spektren berücksichtigt werden.

Bei EG3(d)-OCD<sub>3</sub> treten bis auf eine ausgeprägte, nach oben gerichtete Doppelpeakstruktur bei 2943 bzw. 2957  $\text{cm}^{-1}$  nur sehr schwache Resonanzen auf. Diese liegen im Bereich von 2860–2920  $\text{cm}^{-1}$ . Besonders bei den Spektren dieser Monolagen fällt es wegen der sehr geringen resonanten Intensitäten schwer, tatsächliche Resonanzen und durch Rauschen verursachte Artefakte der Messung zu unterscheiden. Daher wurde hier — wie auch bei allen anderen Messungen — die Laserwellenlänge mehrfach durch den Meßbereich durchgestimmt. Nur Änderungen der Summenfrequenzintensität, die bei jeder dieser Einzelmessungen an der selben Position auftraten, wurden als Resonanzen angesehen. Daher wurde in diesem Spektrum die Peaks bei 2850  $\text{cm}^{-1}$  und 2870  $\text{cm}^{-1}$  angepasst, nicht aber die schwachen „Wellen“ bei 2820 – 2835  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2. Zuordnung der Schwingungsbanden

Die Spektren der funktionalisierten Thiol-Monolagen lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen: auf der einen Seite stehen die Spektren der Thiole mit undeuterten Endgruppen, bei denen starke Schwingungsbanden zu sehen sind, auf der anderen Seite die der Thiole mit deutertierter Endgruppe, wo die resonanten Intensitäten nur relativ gering sind.

Bereits die Diskussion der Konformationsempfindlichkeit der Summenfrequenzerzeugung in Kap. 2.2 weist darauf hin, daß die starken im EG3-OMe-Spektrum auftretenden Resonanzen Schwingungsmoden der Methoxy-Endgruppe zuzuordnen sind. Da hier bei geordneten Monoschichten eine starke Symmetriebrechung vorliegt, erwartet man auch hohe Intensitäten des resonanten Summenfrequenzsignals.

Dies wird bestätigt durch FTIR-Untersuchungen von Monolagen unterschiedlicher oligo(ethylenglykol)-terminierter Alkanthiole [Har98]. Dort trat in den Spektren von EG3-OMe-Monolagen die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung bei  $2819\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung bei  $2982\text{ cm}^{-1}$  auf (s. Abb. 5.3). Der Vergleich der FTIR-Spektren von EG3-OMe- und EG3-OCD<sub>3</sub>-Monolagen [Her99] bestätigte diese Zuordnungen. Die Positionen der beiden stärksten Schwingungsbanden in den Summenfrequenzspektren stimmen sehr gut mit den Ergebnissen dieser IR-Messungen überein, allerdings wurde ein im IR-Spektrum bei etwa  $2894\text{ cm}^{-1}$  auftretender Peak als eine symmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung der Ethylenglykoleinheiten identifiziert, wohingegen der starke Rückgang der Intensität in diesem Bereich des EG3-OCD<sub>3</sub>-Spektrums gegenüber demjenigen der EG3-OMe-Monolagen eher darauf hindeutet, daß es sich hier um eine Schwingungsmode der Methoxy-Endgruppe handelt.

In den Spektren der EG3-OMe-SAMs mit perdeuterierter Alkylkette treten diese drei bisher besprochenen Peaks ebenfalls auf, womit sich bereits ausschließen läßt, daß diese durch Schwingungsmoden der Alkylketten verursacht werden. Entsprechend Kapitel 2.2 weist dies darauf hin, daß die Alkylketten der EG3-Monolagen eine hohe Ordnung aufweisen. Allerdings ist die Intensität der drei der Endgruppe zugeordneten Schwingungsbanden im EG3-OCD<sub>3</sub>- deutlich geringer als im EG3-OMe-Spektrum. Möglicherweise ist hierfür eine etwas andere Orientierung der Endgruppe aufgrund der geringeren Länge der perdeuterierten Alkylkette (zehn C-Atome statt wie im EG3-OMe elf) verantwortlich. Im Spektrum der deuterierten Monolage ist im Bereich von  $2820\text{ cm}^{-1}$  eine relativ starke Schulter der  $\text{CH}_3$ -Schwingung zu sehen, was eine gegenüber EG3-OMe etwas verringerte Ordnung der Monolage als Erklärung für die Intensitätsänderungen ebenfalls wahrscheinlich erscheinen läßt.

Während also die IR-Untersuchungen die Einschätzung bestätigen, daß die Peaks bei  $2820\text{ cm}^{-1}$  und  $2982\text{ cm}^{-1}$  von Schwingungen der Endgruppe herrühren, liefern diese Messungen keine Klarheit über den Ursprung der „Aufspaltung“ der Schwingungsbande bei  $2820\text{ cm}^{-1}$  sowie den Peak bei  $2894\text{ cm}^{-1}$ . In den IR-Spektren ist für den Peak bei  $2820\text{ cm}^{-1}$  keine dem SFG-Spektrum vergleichbare Doppelpeakstruktur zu erkennen. Dies könnte allerdings auch daran liegen, daß die FTIR-Spektren von den sehr starken Methylen-Schwingungen dominiert werden, so daß die Resonanz der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung nur noch als relativ schwache Schulter dieser Banden zu sehen ist. Eine eventuell vorhandene zweite Komponente dieser Bande könnte daher durch die Methylenbanden vollständig überdeckt sein.

In den Summenfrequenzspektren von methoxy-terminiertem Hexadekanthiol von Bain et al. [Ong93] ist eine ähnliche Struktur zu sehen: Hier ist der Abstand der zwei Peaks bei  $2810$  und  $2828\text{ cm}^{-1}$  etwas größer als bei den hier vorgestellten EG3-OMe-Spektren. In [Ong93] ist ebenfalls eine Bande bei  $2981\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Spektren wurden von Bain et al. mit Hilfe von Untersuchungen kristalliner Dimethylether aus [All71] gedeutet. Anders als bei einer „isoliert“ betrachteten  $\text{CH}_3$ -Gruppe sind im Molekül die H-Atome der Endgruppe nicht mehr äquivalent. Bain et al. erklärten daher das Peak-Dublett

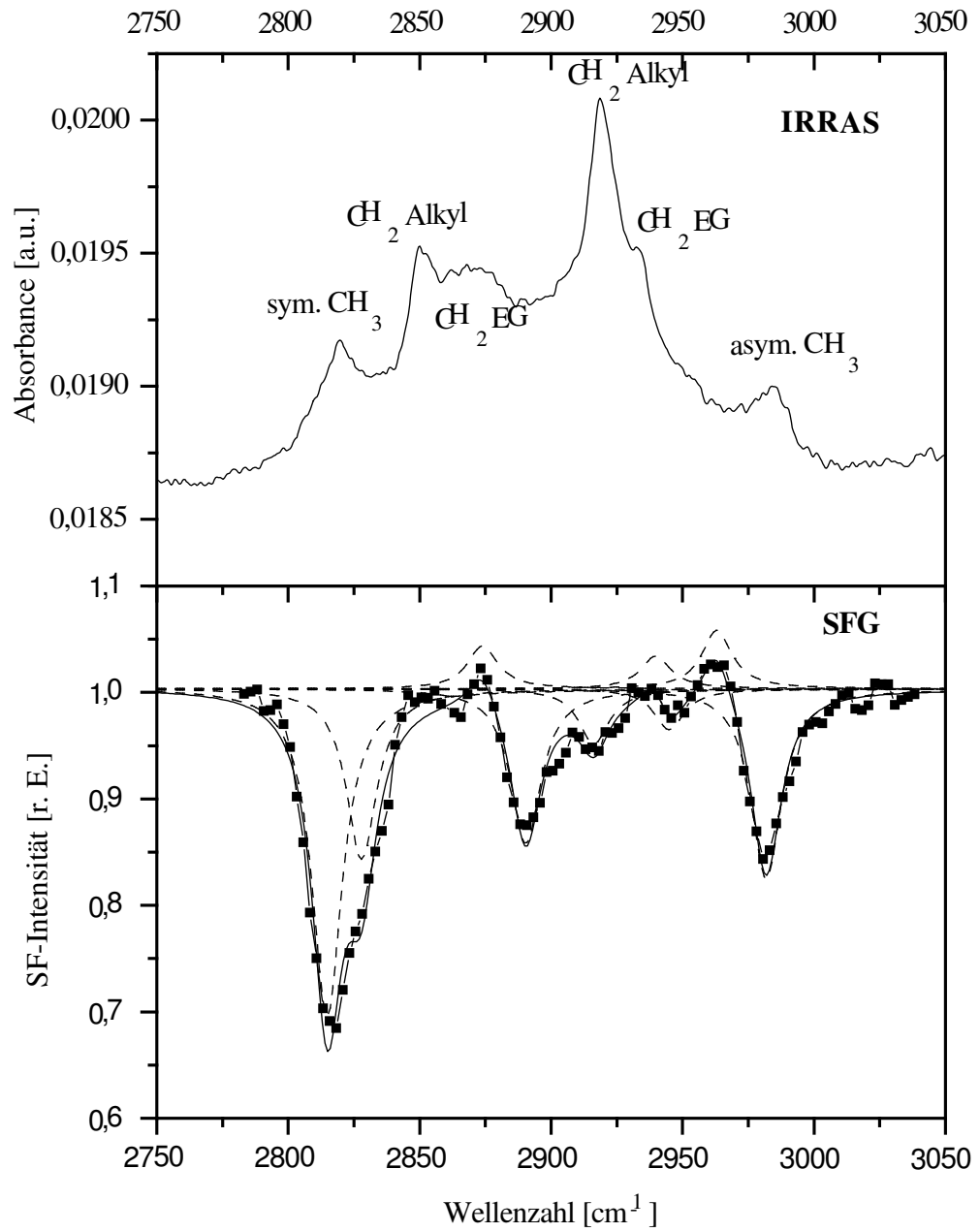


Abbildung 5.3.: Vergleich von IR- [Har99] und Summenfrequenz-Spektren von EG3-OME



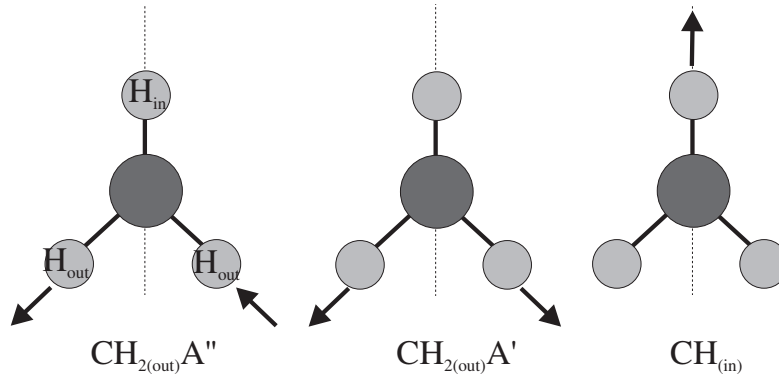


Abbildung 5.4.: Schwingungsmoden der Methoxy-Endgruppe [Ong93]

bei  $2810/2828\text{ cm}^{-1}$  mit einer Linearkombination der symmetrischen Schwingung der H-Atome, die außerhalb der Ebene der Alkylkette liegen (Anteil 85 %) mit der Schwingung des H-Atoms in dieser Ebene (15 %, siehe Abb. 5.4) — dies entspricht der bisher erwähnten symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung, da diese beiden Anteile in Phase sind. Entsprechend wurde dem Peak bei  $2981\text{ cm}^{-1}$  die komplementäre Linearkombination mit den Anteilen 15 % und 85 % zugeordnet, die gegenphasig schwingen — entsprechend der asymmetrischen Methylschwingung. In diesem Bild wird dann die Dublettstruktur bei  $2820\text{ cm}^{-1}$  durch eine Fermi-Resonanz dieser symmetrischen Streckschwingung der Endgruppe mit einer Kombination von Methyl-Deformationsschwingungen, nämlich der symmetrischen Methyl-Deformationsmode bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  und einer asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Biegeschwingung bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  erklärt. Der in [Ong93] ebenfalls auftauchende Peak bei  $2895\text{ cm}^{-1}$  wird als Oberton der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsmode bei  $1456\text{ cm}^{-1}$ , ein Peak bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  als asymmetrische out-of-plane Schwingung der Endgruppe identifiziert. Gegen die Übernahme dieser Erklärung für die EG3-OMe-Monolagen spricht, daß in den IR-Spektren der oligo(ethylenglykol)-terminierten SAMs auf Gold [Har99] weder bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  noch bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  eine Schwingungsbande auftritt.

Eine andere Zuordnung der Schwingungsbanden liefert eine ab-initio-Berechnung des IR-Spektrums eines Dimethoxyethan-Moleküls von M. Buck [Buc01] (Abb. 5.5). Dieses Molekül (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>) wird als repräsentativ für eine EG-Einheit angenommen. Für den Vergleich dieser Modellrechnung mit den Messungen müssen die berechneten Peakpositionen mit einem empirisch ermittelten Faktor skaliert werden. Wird für diesen Skalierungsfaktor der Wert 0.927 gewählt, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Rechnung sowohl mit den hier vorgestellten Spektren als auch mit den Messungen von Dreesen et al. [Dre01]. Dann läßt sich nach dieser Modellrechnung der Peak bei etwa  $2890\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen out-of-plane-CH<sub>3</sub>-Schwingung zuordnen, während im Bereich von  $2805\text{ cm}^{-1}$  bis  $2830\text{ cm}^{-1}$  mehrere Schwingungsmoden eine Rolle spielen. Es sind dies neben der symmetrischen Methylschwingung zwei gekoppel-

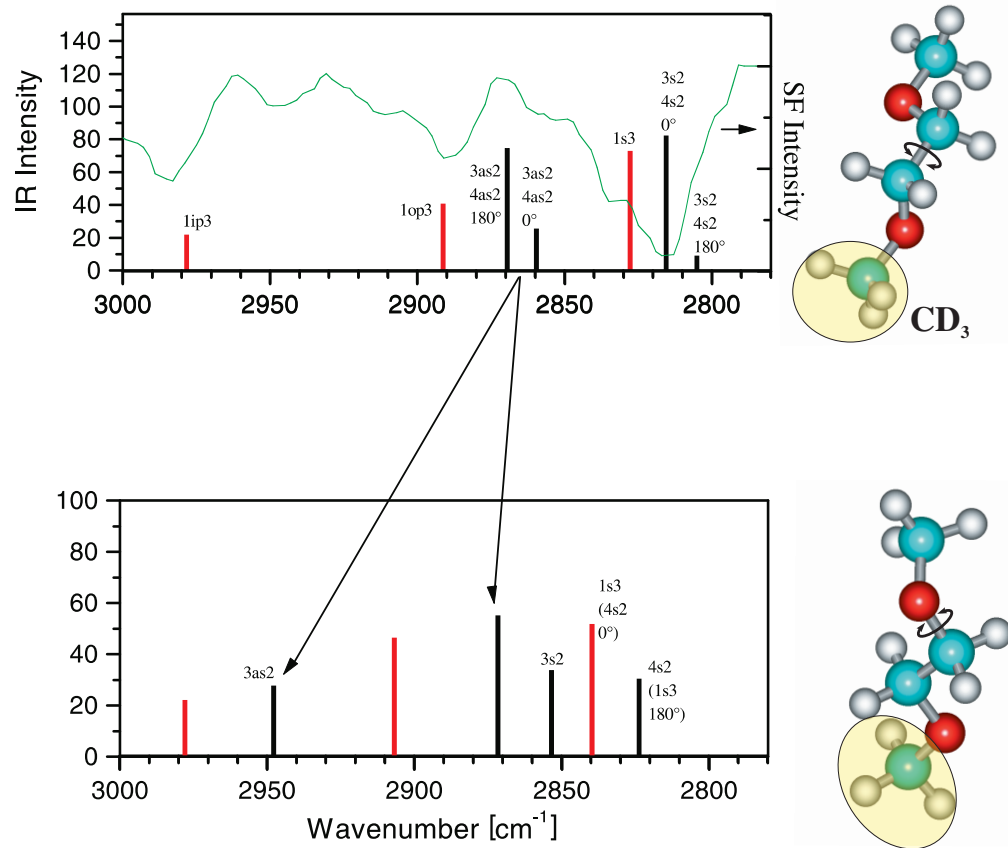


Abbildung 5.5.: Ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden eines Dimethoxyethanmoleküls in helikaler Konformation (oben) und mit zusätzlicher Drehung um die COC-Achse (unten). Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Linie im oberen Teil ein Spektrum von EG3-OMe. Bei den berechneten Schwingungsmoden bezeichnet die erste Zahl die Molekülgruppe (1=Methoxygruppe, 3=erste CH<sub>2</sub> usw.), der Rest gibt an, ob es sich um eine asymmetrische/symmetrische CH<sub>2</sub>- (as2/s2), eine symmetrische CH<sub>3</sub>- (s3) oder eine asymmetrische in-plane/out-of-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung (ip3/op3) handelt.

te symmetrische Streckschwingungen der zwei letzten Methylengruppen, wobei diese Gruppen einmal in Phase und zum anderen gegenphasig schwingen. Die entsprechenden asymmetrischen gekoppelten Schwingungen treten im berechneten Spektrum bei  $2860 - 2870 \text{ cm}^{-1}$  auf. Eine ähnliche ab-initio-Berechnung für ein methoxyterminiertes Butanthiolmolekül ( $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ , Abb. 5.6) widerspricht ebenfalls der oben erwähnten Peak-Zuordnung aus [Ong93]: Die Rechnung zeigt im Bereich  $2920 - 2930 \text{ cm}^{-1}$  nur Methylenschwingungen, keine Schwingung der Endgruppe.

Diese ab-initio-Berechnungen bieten eine Erklärung dafür, daß in den EG3-OCD<sub>3</sub>-Spektren trotz der deuterierten Endgruppe die resonante Intensität im Bereich um  $2820 \text{ cm}^{-1}$  nicht verschwindet. Es handelt sich nach diesem Modell um Schwingungsmoden der Methylengruppen der letzten Ethylenglykoleinheit. Dazu paßt, daß diese Peaks im Spektrum von EG3(d)-OCD<sub>3</sub>, wo neben der Endgruppe auch die EG-Einheiten deuteriert sind, nicht mehr zu sehen sind. Diese Überlegungen deuten darauf hin, daß die starke Bande bei  $2820 \text{ cm}^{-1}$  im EG3-OMe-Spektrum neben der symmetrischen Methylschwingung ebenfalls Methylenschwingungen der EG-Einheiten enthält. Allerdings ist die Gesamtintensität der Banden im Bereich von  $2815 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2830 \text{ cm}^{-1}$  deutlich geringer als die Intensität der Schulter des Peaks bei  $2820 \text{ cm}^{-1}$  im EG3-OMe-Spektrum. Die Intensität der Resonanzen in den EG3-OCD<sub>3</sub>-Spektren hier beträgt nur etwa 10 % der Intensität dieser Schulter. Ein möglicher Grund dafür ergibt sich aus der Kopplung der CH<sub>3</sub>-Schwingungen mit den CH<sub>2</sub>-Schwingungen der EG-Einheiten, die sich in der ab-initio-Berechnung zeigt: Im EG3-OMe-Molekül wird die Intensität der Resonanz durch das Gesamtdipolmoment, das sich aus den Dipolmomenten von Methyl- und Methylenschwingung durch vektorielle Addition zusammensetzt, bestimmt. Durch die Deuterierung der Endgruppe wird die Kopplung aufgehoben, so daß der Anteil der CH<sub>3</sub>-Schwingung am Gesamtdipolmoment wegfällt, nur der CH<sub>2</sub>-Anteil bleibt übrig. Damit ändert sich aber nicht nur die Größe, sondern auch die Richtung dieses Dipolmoments. Damit könnte diese andere Richtung, die zu einer größeren Komponente des Dipolmoments parallel zur Oberfläche und einer kleineren senkrecht zur Oberfläche führt, einen Rückgang der Intensität bei der deuterierten Monolage begründen.

Die Zuordnung der Methylen-Schwingungsmoden wird dadurch erschwert, daß zum einen mehrere verschiedene CH<sub>2</sub>-Spezies berücksichtigt werden müssen (in der Alkylkette, dem Schwefel oder den EG-Einheiten benachbart sowie Methylengruppen in den EG-Einheiten, s. Abb. 5.7), zum anderen überlappen die CH<sub>2</sub>-Schwingungsbanden stark untereinander sowie mit den Methylbanden. Da sowohl konstruktive Interferenz zwischen dem resonanten Summenfrequenzsignal der Methylenschwingungen und dem nichtresonanten Untergrund (die Peaks zeigen nach oben) als auch destruktive Interferenz (die Peaks zeigen nach unten) auftreten kann, können sich außerdem verschiedene überlappende Peaks nicht nur in der Intensität verstärken, sondern möglicherweise auch gegenseitig kompensieren und die sichtbare Intensität verringern.

Die von der Alkylkette herrührenden Schwingungen lassen sich mit Hilfe des EG3(d)-OCD<sub>3</sub>-Spektrums identifizieren, da alle dort auftretenden Schwingungsbanden von Al-

## 5. Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen

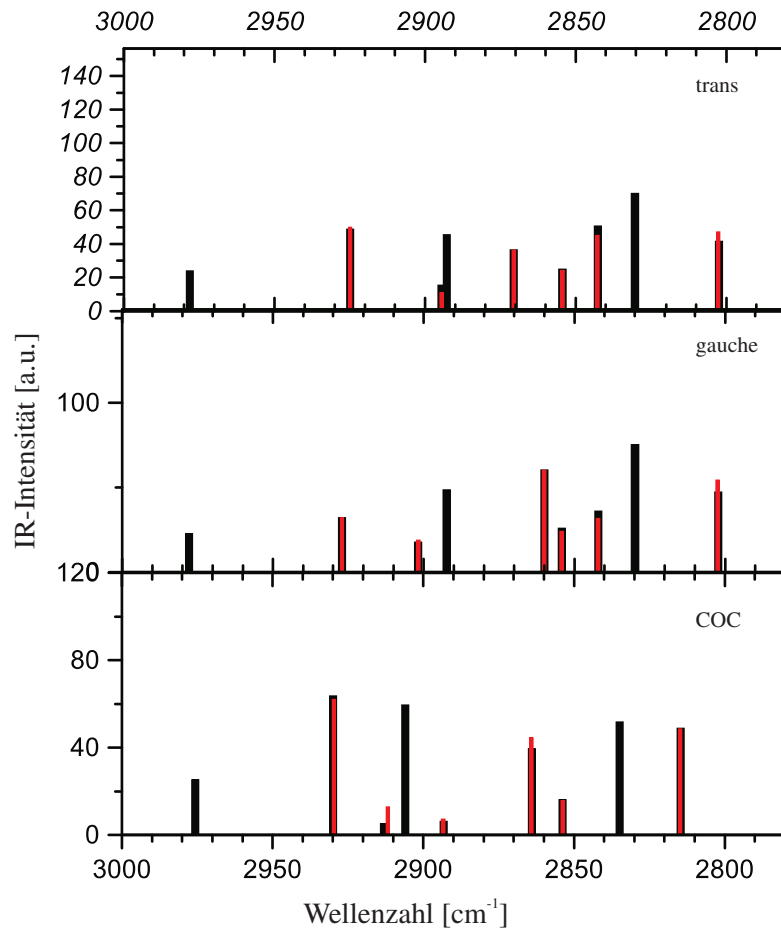
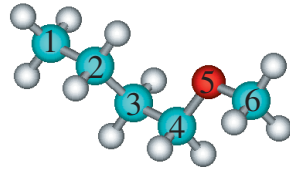


Abbildung 5.6.: Ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden einer Methoxy-terminierten Alkylkette. Die hellen Balken bezeichnen dabei die Schwingungsmoden, wenn beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen deuteriert sind, die dunklen Balken die Moden bei protonierter Methoxygruppe.

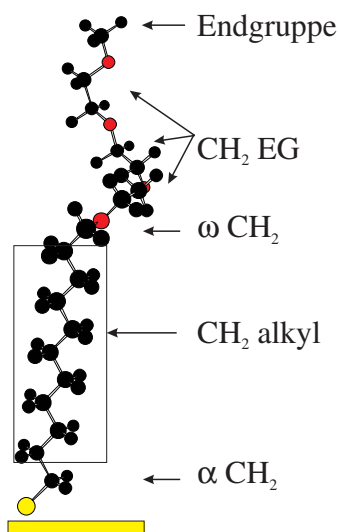


Abbildung 5.7.: Die verschiedenen Methylen-Spezies im EG3-OMe-Molekül

kyl-CH<sub>2</sub> stammen müssen. Bei etwa 2850 cm<sup>-1</sup> ist ein Peak zu sehen. Zwar liegt in diesem Bereich bei SAMs unfunctionalisierter Alkanthiole die symmetrische Methylen-schwingung, allerdings lassen sich die bei diesen Monolagen auftretenden Peakpositionen wegen der deutlich verschiedenen chemischen Umgebung nicht unverändert für EG3-Monolagen übernehmen. Bei etwa 2870 cm<sup>-1</sup> liegt ein weiterer Peak, an dieser Position des Spektrums erhält man aus der ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden der methoxyterminierten Alkylkette (Abb. 5.6) eine symmetrische Streck-schwingung der Methylen-einheiten der Alkylkette. Auch für den Peak bei 2940 cm<sup>-1</sup> liefert eine ab-initio-Berechnung eine mögliche Erklärung (s. Abb. 5.8). Die Abbildung zeigt die berechneten Schwingungsmoden eines Dimethoxyethanmoleküls in „COC-CC“- und „COC+CC“-Konformation. Bei dieser Konformation entsteht durch eine Drehung um die C-C-Achse vor der Methoxygruppe ein gauche-Defekt, während gleichzeitig eine weitere Drehung um die C-O-Achse in dieselbe („COC+CC“) bzw. entgegengesetzte („COC-CC“) Richtung wie diese erste Drehung stattfindet. In „COC-CC“-Konformation liegt dann bei 2940 cm<sup>-1</sup> ein CH<sub>3</sub>-Peak, und zwar die asymmetrische out-of-plane Methyl-schwingung.

Bei 2890 cm<sup>-1</sup> im EG3(d)-OCD<sub>3</sub>-Spektrum (und damit an der selben Position wie die asymmetrische out-of-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung bei EG3-OMe) ist ein Peak zu sehen, der Vergleich mit den Hexadekanthiol-Spektren deutet auf die Fermi-Resonanz der symmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung hin [Sny79]. Das berechnete Spektrum des methoxy-terminierten Butanmoleküls in Abb. 5.6 zeigt allerdings an dieser Stelle eine asymmetrische CH<sub>2</sub>-Streck-schwingung der Alkylkette.

Im Spektrum der EG3-OCD<sub>3</sub>-Monolagen sind zusätzlich zu den Alkyl-CH<sub>2</sub>-Schwin-gungen auch die Methylen-schwingungen der Ethylenglykol-Einheiten zu sehen. Bei

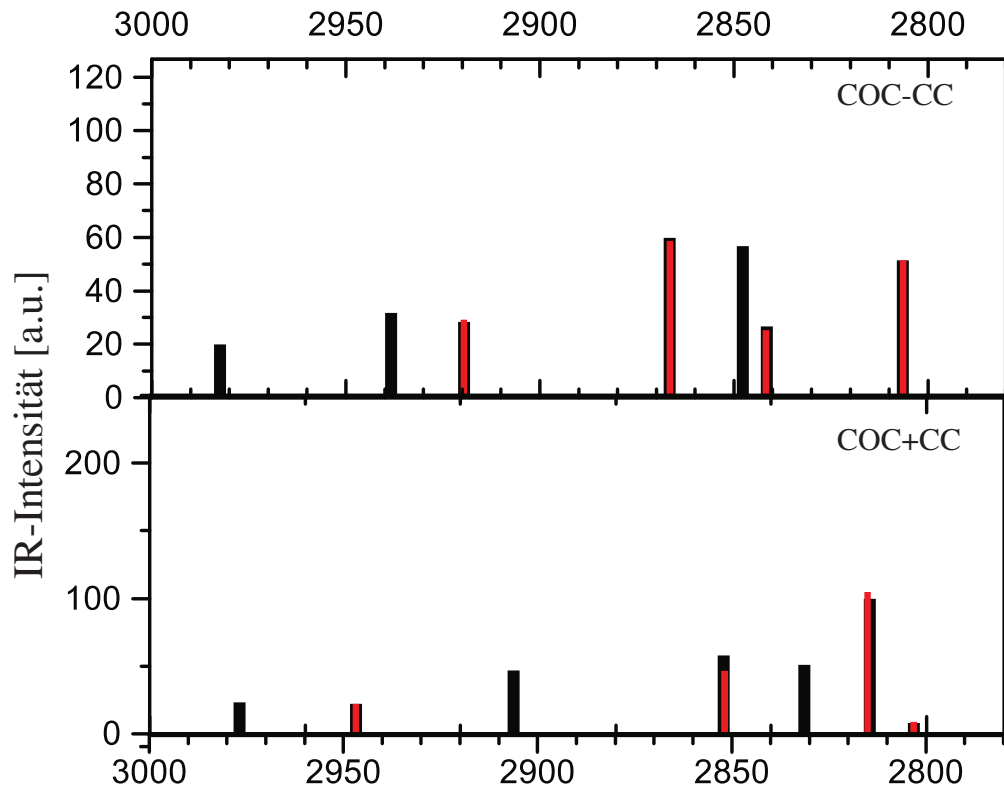


Abbildung 5.8.: Ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden eines Dimethoxyethanmoleküls in COC-CC- (oben) und COC+CC-Konformation (unten). Die hellen Balken bezeichnen dabei die Schwingungsmoden bei zwei deuterierten Methoxygruppen, die dunklen bei einer deuterierten Endgruppe.

2828  $\text{cm}^{-1}$  ist eine der bereits erwähnten Schwingungsmoden der Methylengruppen der EG-Einheiten zu sehen. Bei etwa 2840  $\text{cm}^{-1}$  tritt eine Resonanz auf, die bei EG3(d)-OCD<sub>3</sub> nicht zu sehen ist, daher handelt es sich um eine weitere EG-CH<sub>2</sub>-Schwingungs-mode. Bei etwa 2870  $\text{cm}^{-1}$  ist wie bei EG3(d)-OCD<sub>3</sub> eine Resonanz zu sehen. Der Vergleich mit den Spektren der Monolagen mit perdeuterierter Alkylkette, wo dieser Peak ebenfalls auftritt, weist darauf hin, daß an dieser Position nicht nur eine Alkyl-CH<sub>2</sub>-Schwingungsbande liegt, sondern ebenfalls die Bande einer EG-CH<sub>2</sub>-Schwingung. Dies stimmt mit den Modellrechnungen überein, die an dieser Position das Auftreten der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung der EG-Einheiten bei helikaler Konformation vorher-sagen. Es handelt sich dabei um eine gekoppelte Schwingung der zwei letzten Methy-leneinheiten, die gegenphasig schwingen. Bei den IR-Spektren [Har98] liegen in diesem Bereich ebenfalls Methylenstreckschwingungen der EG-Einheiten, die sich in einer heli-kalen Konformation befinden. Allerdings wird eine sichere Zuordnung dieses Peaks durch das bereits erwähnte Auftreten sehr vieler unterschiedlicher Methylenstreckschwingun-gen stark erschwert, denn bei etwa 2870  $\text{cm}^{-1}$  liegen ebenfalls die CH<sub>2</sub>-Schwingungen anderer Konformationen.

In den Spektren der Monolagen mit perdeuterierten Alkylketten tritt neben den bereits erwähnten Resonanzen der EG-CH<sub>2</sub>-Schwingungen bei etwa 2840 und 2870  $\text{cm}^{-1}$  auch ein relativ starker Peak bei etwa 2920  $\text{cm}^{-1}$  auf. In den IR-Spektren taucht an dieser Position die asymmetrische Alkyl-CH<sub>2</sub>-Schwingung auf [Har98, Har99]. Um diese kann es sich hier wegen der deuterierten Alkylketten nicht handeln. Dagegen zeigt Abb. 5.8, daß in COC-CC-Konformation an dieser Position die asymmetrische Schwingung der der Methoxygruppe benachbarten Methylengruppe liegt.

Im EG3-OMe-Spektrum sowie im Spektrum der Monolage mit deuterierten Alkyl-ketten tritt bei etwa 2950  $\text{cm}^{-1}$  ein Peak auf, dessen Intensität von Probe zu Probe deutlich schwankt. Für diesen Peak liefert die ab-initio-Berechnung unter der Annahme, daß sich die Ethylenglykoleinheiten in der in [Har98] beschriebenen helikalen Konforma-tion befinden, keine Erklärung. Wenn allerdings eine zusätzliche Drehung um die letzte C-O-C-Bindung angenommen wird, zeigt sich eine deutliche Verschiebung insbesonde-re der Methylenbanden. In diesem Fall tritt bei etwa 2950  $\text{cm}^{-1}$  eine asymmetrische Methylenschwingung auf. Gleichzeitig verschieben sich durch diese Konformationsände-rung die asymmetrische out-of-plane- und die symmetrische CH<sub>3</sub>-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen. Dadurch befindet sich die asymmetrische Schwingung in einem Wellenzahlbereich oberhalb von 2900  $\text{cm}^{-1}$ , in dem sich im EG3-OMe-Spektrum eine Reihe von relativ schwachen Peaks findet, für die es im berechneten Spektrum bei heli-kaler Konformation keine Entsprechung gibt. Gleichzeitig befinden sich die verschobenen Peaks der symmetrischen Methylschwingung in dem Bereich, in dem bei der Messung die Komponente höherer Energie des Doppelpicks beobachtet wird, so daß die beschriebene Konformationsänderung neben dem Auftreten der gekoppelten Methylenschwingungen ebenfalls als Erklärung der Schulter bei 2828  $\text{cm}^{-1}$  dienen kann.

Der Vergleich zwischen Messung und ab-initio-Berechnung zeigt, daß die Monolagen

## 5. Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen

Position [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
2815	sym. $\text{CH}_3$ (helikal)
2828 (sh)	sym. $\text{CH}_3$ (trans) / sym. $\text{CH}_2$ EG
2840	$\text{CH}_2$ EG
2850	?
2874	asym. $\text{CH}_2$ EG (helikal) / sym. $\text{CH}_2$ alkyl
2890	asym. out-of-plane $\text{CH}_3$ / asym. $\text{CH}_2$ alkyl
2916	?
2920	asym. $\text{CH}_2$ EG COC-CC
2940	asym. out-of-plane $\text{CH}_3$ COC-CC
2950	asym. $\text{CH}_2$ EG (COC-Drehung)
2963	$\text{CH}_2$ $\omega$ -alkyl
2982	asym. in-plane $\text{CH}_3$

Tabelle 5.1.: Zuordnung der in den SF-Spektren von EG3-OMe-Monolagen auftretenden Peaks

der ethylenglykol-terminierten Thiole offensichtlich weniger gut geordnet sind als die von beispielsweise Hexadecanethiol. Es treten in den Spektren Peaks auf, die sich durch Konformationsänderungen der Ethylenglykoleinheiten erklären lassen, das heißt, während sich die Moleküle der Monolage auf Gold überwiegend in der aus IRRAS-Untersuchungen [Har98] bekannten helikalen Konformation befinden, enthält der Film offenbar auch signifikante Anteile anderer Konformationen, wie die Analyse der SFG-Spektren zeigt. Dadurch läßt sich auch ein Effekt erklären, der die Deutung insbesondere der Spektren der Monolagen mit deuterierter Endgruppe, wo die resonanten SFG-Signale relativ schwach sind, erschwert: Bei diesen SAMs sind deutlich stärkere Unterschiede von Probe zu Probe zu beobachten als bei unfunctionalisierten Alkanthiolen. Als Beispiel sind in Abb. 5.9 die Spektren zweier EG3-OCD<sub>3</sub>-Proben dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der Gestalt der Spektren, bei der Anpassung der Daten ergibt sich, daß sich beide Spektren durch dieselben Peaks beschreiben lassen, die sich allerdings deutlich in ihren Intensitäten unterscheiden.

Die sich aus den hier dargestellten Überlegungen ergebende Zuordnung der in den Spektren der EG3-OMe-Monolagen auftretenden Schwingungsbanden ist in Tab. 5.1 zusammengefaßt.



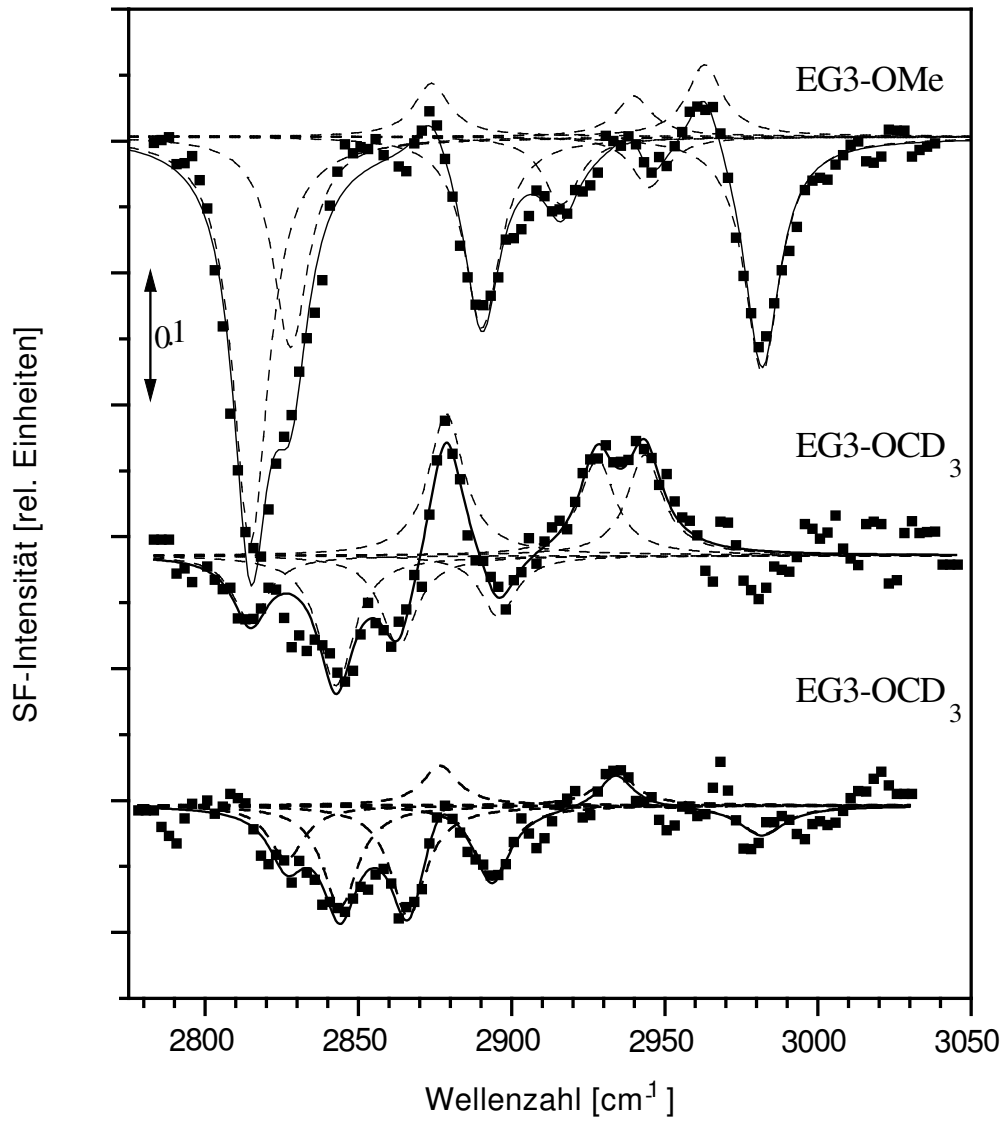


Abbildung 5.9.: Summenfrequenzspektren zweier EG3-OCD<sub>3</sub>-Monolagen. Zum Vergleich ist ein EG3-OMe-Spektrum zu sehen

5. *Oligo(ethylenglykol)-terminierte Monolagen auf Goldoberflächen*

---

## 6. Lösungsmiteleinflüsse auf OEG-Monolagen

Die hier vorgestellten Untersuchungen von Lösungsmiteleinflüssen sind Teil umfassender experimenteller und theoretischer Bemühungen, die Beziehung zwischen der mikroskopischen Struktur von EG-Filmen und deren makroskopischen Eigenschaften besser zu verstehen. Vor dem Hintergrund, die Ursachen für die Proteinresistenz dieser Filme zu verstehen, ist insbesondere die Wechselwirkung mit Wasser von Interesse.

### 6.1. EG3-OMe-Monolagen auf Goldoberflächen

In Abb. 6.1 sind die Spektren von EG3-OMe-SAMs in Kontakt mit  $D_2O$  und  $CCl_4$  im Vergleich mit einem unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen Spektrum zu sehen. Das Spektrum der Monolage an Luft wurde bereits in Kap. 5 besprochen, daher soll hier nur noch kurz auf die typische Gestalt eines EG3-OMe-Spektrums hingewiesen werden: Das Spektrum wird dominiert durch die drei Schwingungsmoden der Endgruppe, die symmetrische  $CH_3$ -Schwingung bei  $2815/2828\text{ cm}^{-1}$ , die asymmetrische out-of-plane-Schwingung bei etwa  $2890\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische in-plane-Schwingung bei  $2982\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich treten noch vor allem im Bereich  $2915 - 2960\text{ cm}^{-1}$  wesentlich schwächere Methylen-Schwingungen auf.

Durch den Kontakt mit Lösungsmitteln verändert sich die Gestalt der Spektren drastisch. In  $D_2O$  nimmt die Intensität der  $CH_3$ -Schwingungen stark ab. Gleichzeitig sind sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische in-plane- $CH_3$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die beiden Komponenten des symmetrischen  $CH_3$ -Peaks liegen in  $D_2O$  bei  $2823$  und  $2835\text{ cm}^{-1}$ , wobei hier im Gegensatz zu den Verhältnissen an Luft der bei höheren Wellenzahlen liegende Peak die etwas größere Amplitude hat. Die asymmetrische in-plane-Methylschwingung ist bis nach  $3001\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Im gesamten Bereich von etwa  $2850\text{ cm}^{-1}$  bis etwa  $2960\text{ cm}^{-1}$  ist eine breite Bande von Methylenschwingungsmoden zu sehen, nur bei  $2858\text{ cm}^{-1}$  und  $2929\text{ cm}^{-1}$  sind noch einzelne Peaks eindeutig auszumachen, wogegen sich insbesondere um  $2900\text{ cm}^{-1}$  nur ein breites Band von sich überlappenden und ineinanderübergehenden Resonanzen zeigt.

Ein ähnliches Bild bietet sich vom Spektrum der Monolage in Kontakt mit  $CCl_4$ . Die Intensität der Methylschwingungen geht ebenfalls stark zurück, allerdings zeigt sich

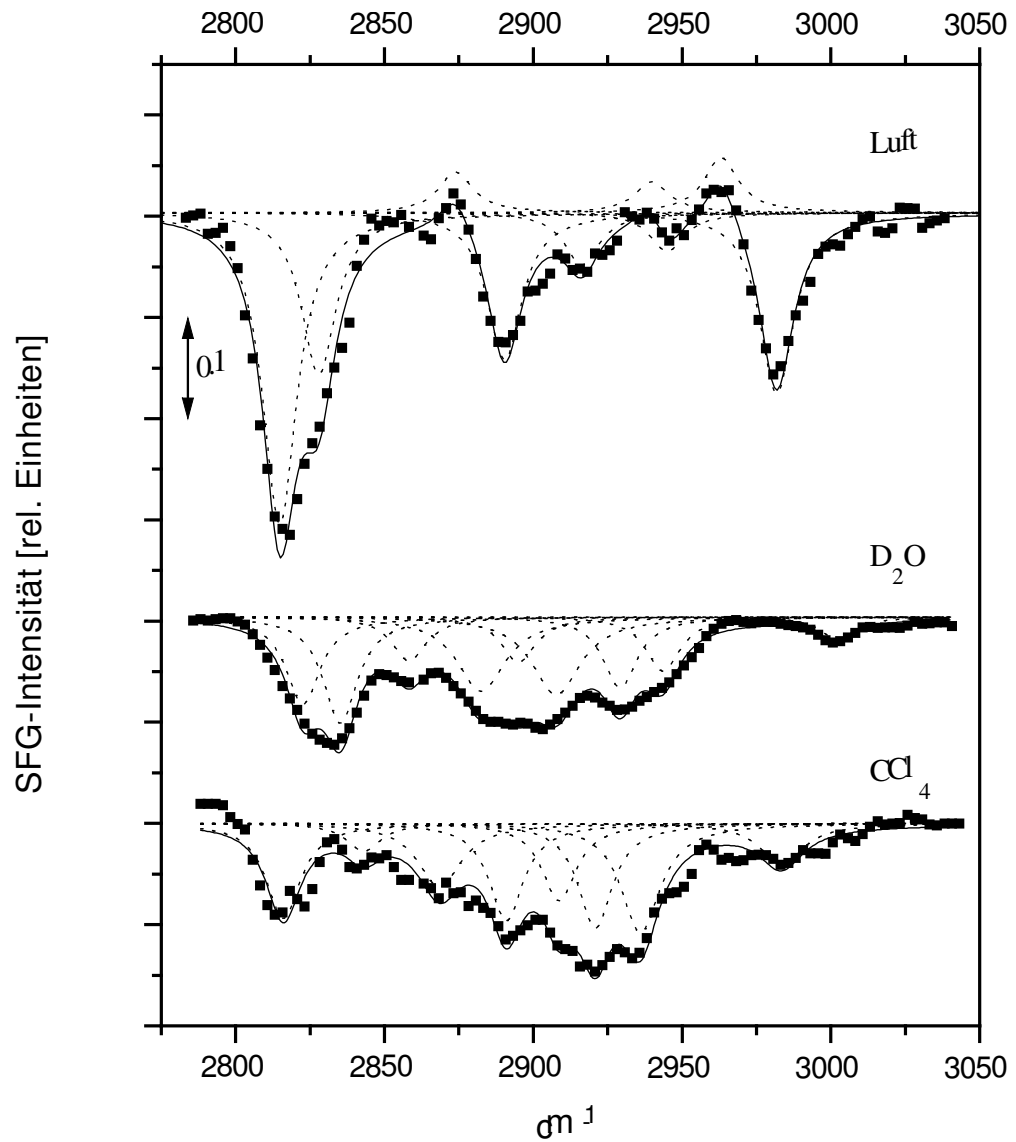


Abbildung 6.1.: Vergleich der SFG-Spektren von EG3-OMe auf Gold unter Umgebungsbedingungen, in D<sub>2</sub>O und CCl<sub>4</sub>. Dargestellt sind die Meßdaten (Punkte), die Anpassung an die Daten (durchgezogene Linie) und die einzelnen Peaks (gestrichelte Linien).

hier keine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Hier ist anders als bei den anderen Spektren in Abb. 6.1 keine Schulter bei der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingungsbande zu erkennen, es ist nur ein einzelner Peak bei 2816 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Die asymmetrische in-plane-CH<sub>3</sub>-Schwingung liegt bei 2983 cm<sup>-1</sup>, bei 2891 cm<sup>-1</sup>, an der Position der asymmetrischen out-of-plane-CH<sub>3</sub>-Schwingung, ist ebenfalls ein Peak zu sehen. Wie in D<sub>2</sub>O zeigt sich hier im gesamten Bereich von 2850 bis 2960 cm<sup>-1</sup> eine ganze Reihe sich überlappender Methylenpeaks, allerdings liegt die maximale Intensität des so entstandenen Bandes bei etwa 2920 cm<sup>-1</sup> statt bei 2900 cm<sup>-1</sup>.

### 6.1.1. Einfluß der Lösungsmittel

Die geordnete Struktur der Monolagen, wie sie sich in den Spektren unter Umgebungsbedingungen zeigt, wird durch die Lösungsmittel stark beeinflusst. Dieser Einfluß ist bei EG3-OMe deutlich stärker als bei unfunktionalisierten Alkanthiolen wie etwa Undekanthiol (s. Kap. 4.2).

Beim Kontakt der Monolagen mit D<sub>2</sub>O zeigen sich drastische Änderungen in den Spektren. Die Abnahme der Intensität der asymmetrischen Methylen-Schwingungen ist wesentlich stärker als bei methoxyterminierten Alkanthiolen [Ong93], der Peak der asymmetrischen in-plane Schwingung ist fast vollständig verschwunden. Die Intensität der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung nimmt ebenfalls deutlich ab, allerdings ist die genaue Bestimmung der Änderung im Lösungsmittel sowie der Vergleich mit der Intensitätsabnahme der asymmetrischen Schwingungen wegen des Auftretens der Methylen-Schwingungsbanden der Ethylenglykol-Einheiten in diesem Bereich schwierig. Die Gesamtintensität im Bereich der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung nimmt in D<sub>2</sub>O auf etwa 14 % der Intensität an Luft ab.

Eine starke Intensitätsabnahme der der Endgruppe zugeordneten Schwingungsbanden ist (zusammen mit einer Zunahme der Methylen-Intensitäten) meist ein Zeichen für den Verlust der Ordnung der Monolage. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die durch das Lösungsmittel verursachte Änderung der Einfallswinkel ebenfalls zu Intensitätsänderungen führen kann. Die durch die geänderten Einfallswinkel sowie die Dispersion des Lösungsmittels verursachten Intensitätsänderungen der Bande der symmetrischen Methyl-Streckschwingung sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die Intensität dieser Bande ergibt sich aus:

$$I_{ppp,r+}(\theta_0) \propto |\beta_{ccc}|^2 \left| \frac{F_{xxz}}{2} [(\gamma_A + 1) \cos \theta_0 + (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] + F_{zzz} [\gamma_A \cos \theta_0 - (\gamma_A - 1) \cos^3 \theta_0] \right|^2 \quad (6.1)$$

Auch hier wurde, wie in Kap. 2.5 beschrieben, davon ausgegangen, daß diese Gleichung eine brauchbare Näherung für die Methoxygruppe im EG3-OMe-Molekül darstellt, obwohl hier wie in unfunktionalisierten Alkanthiolen keine C<sub>3v</sub>-Symmetrie vorliegt. In

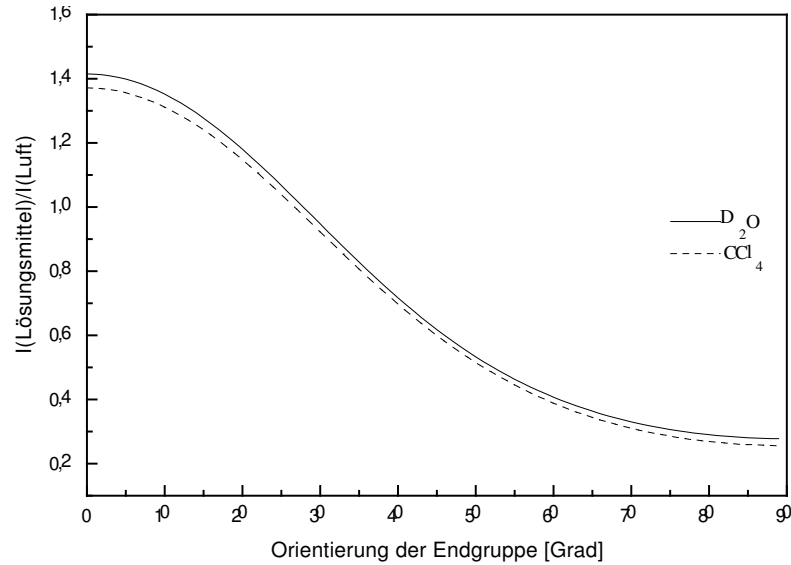


Abbildung 6.2.: Durch den Kontakt mit den Lösungsmitteln verursachte Änderung der Intensität der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung. Dabei wurde angenommen, daß sich die Orientierung der Endgruppe nicht ändert.

dieser Gleichung beeinflusst der Kontakt mit dem Lösungsmittel nur die nichtlinearen Fresneffaktoren  $F_{xxz}$  und  $F_{zzz}$ , so daß sich das Intensitätsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Luft unter der Annahme einer festen Vorzugsorientierung  $\theta_0$  durch Einsetzen der geänderten Fresneffaktoren ermitteln läßt. Das Diagramm zeigt, daß bei einer Ausrichtung der Endgruppen parallel zur Oberfläche ( $\theta = 90^\circ$ ) die Intensität bei Kontakt mit  $\text{D}_2\text{O}$  ca. 30 % der Intensität an Luft beträgt. Die gemessene Intensität liegt allerdings deutlich selbst unter dieser minimalen theoretischen Intensität. Wenn man zusätzlich bedenkt, daß in dem betrachteten Wellenzahlbereich auch Methylschwingungen liegen, dann ist die tatsächliche  $\text{CH}_3$ -Intensität im Lösungsmittel möglicherweise noch geringer als die sich aus der Addition aller Peakintensitäten in diesem Bereich ergebende. Diese Abschätzung zeigt damit, daß ein linear-optischer Effekt des Lösungsmittels wie der veränderte Brechungsindex als Ursache für die starke Intensitätsabnahme ausgeschlossen werden kann.

Eine weitere mögliche Ursache für die beobachtete Intensitätsabnahme ist eine durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verursachte Änderung der Elemente des Raman-Tensors  $A_{\nu,lm}$  oder des IR-Übergangsmatrixelements  $M_{\nu,n}$ . Da die molekulare Hyperpolarisierbarkeit durch diese zwei Faktoren bestimmt wird (s. Kap. 2.4), beeinflusst eine solche Änderung auch die beobachtete SF-Intensität. Obwohl es wahrscheinlich erscheint, daß eine solche Änderung auftritt, kann diese vermutlich nicht allein die Abnahme der

Intensität der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung erklären, denn die starke Zunahme der Intensität der Methylenbanden weist deutlich auf eine Änderung der Struktur der Monolage hin.

Daher ist diese Abnahme der Intensitäten der Methylenbanden ein deutliches Zeichen dafür, daß die Ausrichtung der Endgruppen verloren geht. Die Monolage erfährt eine Amorphisierung, bei der die Endgruppen eine weitgehend zufällige Orientierung annehmen.

Das Lösungsmittel beeinflusst nicht nur die Endgruppe, sondern auch die Methylen-einheiten. Die CH<sub>2</sub>-Peaks nehmen über den gesamten Bereich des Spektrums an Intensität zu. Werden die Intensitäten aller zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen in-plane Methylenbanden aufsummiert, ergibt sich bei Kontakt mit Wasser eine etwa dreimal höhere CH<sub>2</sub>-Intensität als an Luft. Selbst wenn man berücksichtigt, daß ein Teil der so aufsummierten Intensität von der asymmetrischen out-of-plane CH<sub>3</sub>-Schwingung bei etwa 2890 cm<sup>-1</sup> herrühren kann, weist die starke Intensitätszunahme eindeutig auf einen Verlust der Ordnung der Monolage hin. Darüber hinaus treten in Wasser nicht wie an Luft einige klar voneinander zu unterscheidende Methylenpeaks, sondern ein breites Band sich stark überlappenden Resonanzen auf. Dies ist auch bei ungeordneten Monolagen unfunctionalisierter Alkanthiole (z.B. [Him97]) zu beobachten und ein weiterer Hinweis auf schlecht geordnete oder ungeordnete Filme. Diese Effekte auf die Methylenbanden zeigen, daß die durch das Wasser verursachte Störung der Ordnung der Monolage sich nicht auf die Oberfläche des Films, d. h. die Endgruppen, beschränkt, sondern daß tieferliegende Schichten ebenfalls betroffen sind.

Der Kontakt der Monolage mit Wasser verursacht eine Blauverschiebung der Schwingungsbanden der Methylgruppe. Diese Verschiebung ist ebenfalls in Spektren von methoxy-terminierten Alkanthiolen zu sehen [Ong93] und wird dort auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Sauerstoffatom der Methoxygruppe zurückgeführt. Ab-initio-Berechnungen [Buc01] zeigen ebenfalls, daß eine solche Verschiebung auftritt, wenn die Wassermoleküle mit den Sauerstoffatomen der EG-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken.

Um die Bande bei etwa 2825 cm<sup>-1</sup> in D<sub>2</sub>O anzupassen, sind wie an Luft zwei Resonanzen bei 2823 bzw. 2835 cm<sup>-1</sup> nötig. Die Interpretation wird durch die große Zahl möglicher Schwingungsbanden in diesem Bereich (s. Kap. 5.2) erschwert. Zum einen besteht die Möglichkeit, daß es sich nur bei der stärkeren der beiden Resonanzen bei 2835 cm<sup>-1</sup> um eine verschobene Methylenbande handelt, während die schwächere einer der in diesem Bereich liegenden Methylenbanden der EG-Einheiten zuzuordnen ist. Eine andere mögliche Erklärung ist, daß es sich bei beiden Resonanzen um die symmetrische CH<sub>3</sub>-Schwingung handelt – allerdings mit unterschiedlicher Konformation der Ethylenglykol-Einheiten – die beide durch die Wasserstoffbrückenbindung mit den Lösungsmittelmolekülen gegenüber Luft verschoben sind. Da in diesem Fall die Intensität der Methylmoden höher ist als bei der ersten möglichen Erklärung, könnte dies auf eine geringfügig höhere verbleibende Ordnung der Monolage hindeuten. Die durch-

geführten Untersuchungen liefern allerdings keine eindeutige Zuordnung dieser Peaks.

Während sich in einer ab-initio-Berechnung der Wechselwirkung zwischen EG3-OMe-Monolagen und Wassermolekülen von Wang et al. [Wan97] Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den obersten Sauerstoffatomen der EG3-OMe-Moleküle zeigten, ergab sich aus dieser theoretischen Untersuchung, daß die Wassermoleküle nicht tiefer in die Monolage eindringen können, so daß keine Wechselwirkungen mit den tieferen Bereichen der EG-Einheiten stattfinden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dort eventuelle durch das Lösungsmittel verursachte Konformationsänderungen nicht berücksichtigt wurden, sondern daß eine feststehende helikale Konformation der EG3-OMe-Moleküle als Ausgangspunkt diente. Die hier vorgestellten Messungen zeigen, daß diese Annahme eine übermäßige Vereinfachung ist, die nicht mehr haltbar ist. Dagegen stimmen Monte-Carlo-Simulationen der Monolage im Kontakt mit Wasser [Per00] sehr gut überein mit den Meßergebnissen: In der Simulation zeigt sich, daß die Konformation der Moleküle in der Monolage durch den Kontakt mit dem Lösungsmittel gestört wird. Die Wassermoleküle können in die EG-Schicht der Monolage eindringen und dort Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der SAM-Moleküle eingehen. Diese Effekte lassen sich wie bereits beschrieben in den Summenfrequenzspektren beobachten.

Die Unordnung der Monolage im Kontakt mit Wasser wird also durch diese Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Ethylenglykol-Einheiten verursacht. Durch die Unordnung der Ethylenglykol-Schicht wird auch die gemeinsame Ausrichtung der Endgruppen weiter verringert. Dies dürfte zu einer stärkeren Störung der Endgruppen führen als sie durch die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit dem obersten Sauerstoffatom allein auftritt. Dadurch läßt sich die im Vergleich zu [Ong93] stärkere Intensitätsabnahme erklären.

In  $\text{CCl}_4$  zeigt sich ebenfalls ein starker Rückgang der  $\text{CH}_3$ -Intensitäten. Im Bereich der symmetrischen Methylschwingung tritt im Unterschied zu Luft und  $\text{D}_2\text{O}$  nur ein Peak bei  $2816\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Abnahme der Intensität dieser Bande im Vergleich zu Luft ist sogar stärker als im Kontakt mit  $\text{D}_2\text{O}$  – in  $\text{CCl}_4$  beträgt die Intensität dieser Bande nur noch 8 % der Intensität an Luft. Auch hier ist die gemessene Intensität deutlich geringer als die für eine geordnete Monolage erwartete von minimal etwa 25 % (s. Abb. 6.2). Dies ist wie in  $\text{D}_2\text{O}$  ein Anzeichen für den Verlust der Ordnung in der Monolage.

Die Intensität der  $\text{CH}_2$ -Schwingungen nimmt in  $\text{CCl}_4$  ebenfalls stärker zu als in  $\text{D}_2\text{O}$ . Im Spektrum der Monolage in  $\text{CCl}_4$  ist bei  $2890\text{ cm}^{-1}$  deutlich ein Peak zu sehen. Der Vergleich der unterschiedlichen deuterierten Monolagen in Kap. 5.2 ergab, daß in diesem Bereich sowohl die asymmetrische out-of-plane Methylschwingung als auch Methylschwingungen der EG-Einheiten und der Alkylkette liegen, daher läßt sich nicht feststellen, ob es sich bei dem im Spektrum des SAMs in  $\text{CCl}_4$  auftretenden Peak um eine Schwingungsmode der Endgruppe oder einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe handelt. Allerdings nimmt die Intensität der anderen Methylpeaks derart stark ab, daß auch hier vermutlich nur ein geringer Anteil der resonanten Intensität von einer Schwingungsmode der Endgruppe



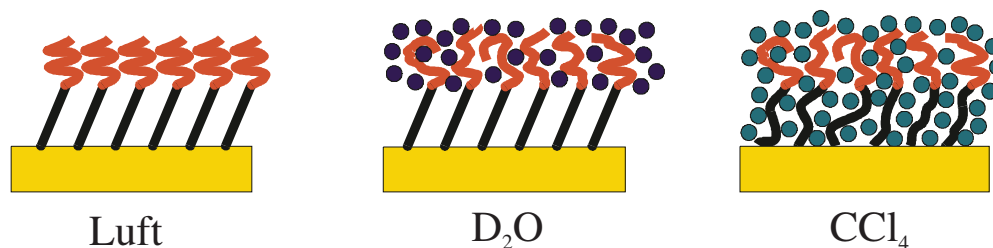


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung des Einflusses der untersuchten Lösungsmittel auf EG3-OMe-Monolagen auf Gold

stammt. Die gesamte Intensität der Resonanzen im Bereich von  $2840\text{ cm}^{-1}$  bis  $2960\text{ cm}^{-1}$  ist etwa vier- bis fünfmal so groß wie an Luft, je nachdem, ob die Intensität dieses Peaks mitberücksichtigt wird oder nicht. Im Wellenzahlbereich um  $2920\text{ cm}^{-1}$  liegen  $\text{CH}_2$ -Schwingungsmoden der Alkylkette. Daß die Methylen-Intensität bei Kontakt mit  $\text{CCl}_4$  hier ihr Maximum hat, zeigt, daß durch dieses Lösungsmittel anders als durch Wasser die Alkylketten ebenfalls deutlich beeinflusst werden. Offenbar kann das Lösungsmittel hier tiefer in die Monolage eindringen. Dies setzt voraus, daß in den Monolagen ein deutlich meßbarer Anteil an Defekten vorhanden ist, da bei dichtgepackten SAMs solch ein Eindringen nicht möglich wäre. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Monolage aus verschiedenen Konformeren zusammengesetzt ist (s. Kap. 5.2).

In  $\text{CCl}_4$  tritt anders als im Kontakt mit  $\text{D}_2\text{O}$  keine Verschiebung sowohl der symmetrischen als auch der asymmetrischen in-plane Methylschwingung auf. Das unpolare  $\text{CCl}_4$  kann nicht wie die  $\text{D}_2\text{O}$ -Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Monolage eingehen. Dagegen ist  $\text{CCl}_4$  besser in der Monolage löslich, was für die beobachteten Effekte des Lösungsmittels verantwortlich sein kann.

Das Modell der Lösungsmiteleinflüsse, das sich aus den Ergebnissen der hier vorgestellten Messung ergibt, zeigt zusammengefaßt Abb. 6.3. An Luft zeigt die Monolage eine relativ hohe Ordnung mit überwiegend helikaler Konformation der EG-Einheiten, in Wasser ist die Ordnung dieser EG-Schicht durch das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle gestört, während die  $\text{CCl}_4$ -Moleküle tiefer in den Film eindringen und größere Störungen der geordneten Struktur verursachen.

## 6.2. EG3-OMe-Monolagen auf Silberoberflächen

### 6.2.1. Spektren der Monolagen an Luft

Wie in Abb. 6.4 zu sehen ist, zeigen die Spektren der EG3-OMe-Monolagen auf Silber eine große Spannbreite, die noch über die auf Gold auftretenden Schwankungen von Probe zu Probe hinausgeht. Ein Grund dafür besteht in den Eigenschaften von Silber als Sub-

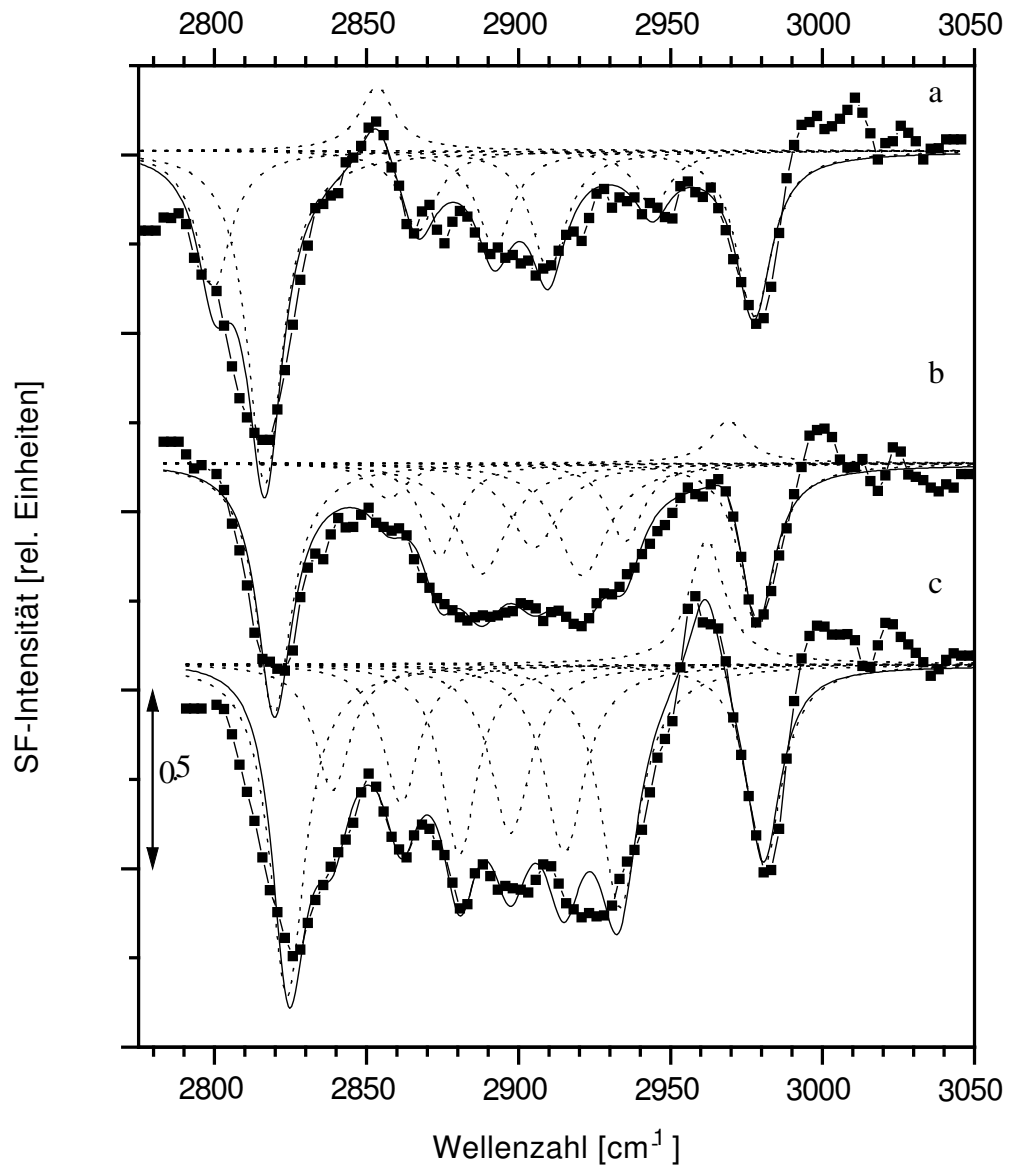


Abbildung 6.4.: Vergleich dreier SFG-Spektren von EG3-OME auf Silber unter Umgebungsbedingungen. Dargestellt sind die Meßdaten (Punkte), die Anpassung an die Daten (durchgezogene Linie) und die einzelnen Peaks (gestrichelte Linien).

stratmaterial: Anders als auf Gold bildet sich auf den Silberoberflächen bei Kontakt mit Luft eine Oxidschicht, die bei der Thioladsorption wieder reduziert werden muß [Him97]. Trotz möglichst gleicher Präparationsbedingungen können sich daher Unterschiede durch die Substrateigenschaften ergeben.

Die meisten im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren hatten eine Abb. 6.4a ähnliche Gestalt. Die Zuordnung der Banden orientiert sich an den für die Monolagen auf Goldoberflächen gewonnenen Ergebnissen, die in Tabelle 5.1 zusammengefaßt sind. In den Spektren der Monolagen auf Silber zeigt sich die sehr starke symmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung bei etwa  $2817\text{ cm}^{-1}$ . Die relative Intensität dieses Peaks ist auf Silber deutlich höher als auf Gold, was durch den wesentlich kleineren nichtresonanten Untergrund von Silber zu erklären ist. Außerdem stehen die Moleküle auf Silber fast senkrecht auf der Oberfläche [Har98], was zu einer größeren Komponente des Übergangsdipolmoments parallel zur Oberflächennormalen führt. Als weiterer Unterschied zeigt sich auf Silber nicht die ausgeprägte Doppelpeakstruktur, wie sie bei den Monolagen auf Gold zu sehen ist. Zwar wurde zur Anpassung des Spektrums in Abb. 6.4a eine weitere Resonanz bei etwa  $2800\text{ cm}^{-1}$  eingeführt, diese ist aber anders als der Doppelpeak auf Gold keineswegs charakteristisch für die Spektren der Monolagen auf Silber. Diese experimentellen Beobachtungen stimmen mit den in Abb. 6.5 gezeigten ab-initio-Berechnungen für das Infrarot-Spektrum von Dimethoxyethan in all-trans-Konformation [Buc01] überein. Dieses Molekül dient wie schon bei den Monolagen auf Gold als Modell für die terminale Ethylenglykoleinheit. Im berechneten Spektrum treten im Bereich der symmetrischen Methylschwingung drei sich überlappende Resonanzen auf, die durch Kopplung der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung mit der symmetrischen Schwingung der obersten Methylengruppe entstehen. Diese liegen deutlich näher zusammen als die in Abb. 5.5 zu sehenden Peaks bei helikaler Konformation. Zwar liegen diese Peaks im berechneten Spektrum bei höheren Wellenzahlen als im gemessenen Spektrum, dieser Unterschied könnte aber daher rühren, daß bei der ab-initio-Berechnung nur ein einzelnes Molekül untersucht wurde statt einer dichtgepackten Monolage.

Bei etwa  $2977\text{ cm}^{-1}$  liegt die Bande der asymmetrischen in-plane Methylschwingung. Darüber hinaus ist nach der ab-initio-Berechnung der Peak der asymmetrischen out-of-plane Methylschwingung bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, allerdings ist bei der Messung an dieser Stelle kein Peak klar zu erkennen, da in dem Bereich von  $2860 - 2920\text{ cm}^{-1}$  eine ganze Reihe sich überlappende Peaks zu einem breiten Band resonanter Intensität verschmelzen. Allerdings ergibt sich bei der Anpassung der Daten eine Resonanz bei  $2892\text{ cm}^{-1}$ , bei der es sich um die out-of-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung handeln könnte.

Bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  ist wie auf Gold ein schwacher Peak zu sehen. Dabei kann es sich um eine Streckschwingung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Ethylenglykoleinheiten handeln, die wie in Kap. 6.1 erläutert auf verschiedene Konformere in der Monolage auch auf Silberoberflächen hinweist. Bei  $2867\text{ cm}^{-1}$  ist ein schwacher Peak zu sehen; die ab-initio-Berechnung sowie IR-Spektren [Har99] zeigen, daß hier eine weitere EG- $\text{CH}_2$ -Schwingungsbande liegt. Dieser Peak könnte wie derjenige bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  von EG3-OMe-Molekülen, die sich nicht

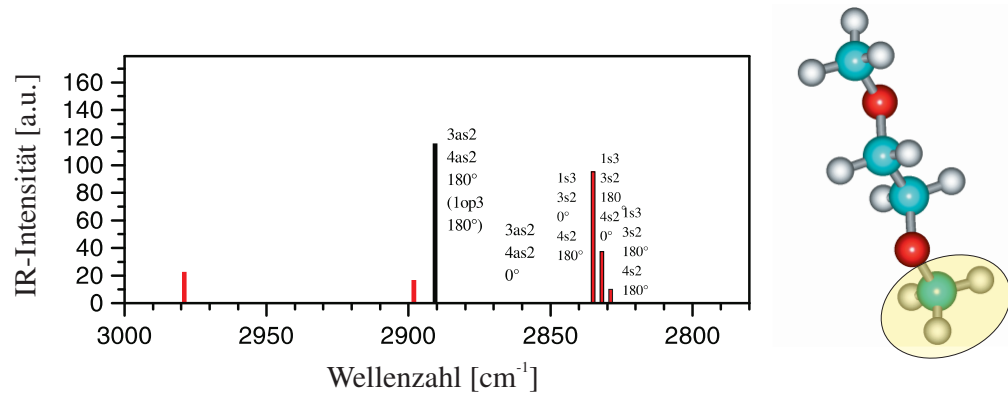


Abbildung 6.5.: Ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden von Dimethoxyethan in all-trans-Konformation

in all-trans-Konformation befinden, herrühren. Zusätzlich zu den erwähnten Schwingungsbanden sind Schwingungsmoden der Methylengruppen der Alkylkette zu erkennen: bei  $2853\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische und bei  $2910\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische  $\text{CH}_2$ -Schwingung.

Im Vergleich zu diesem Spektrum ist in Abb. 6.4b ein etwas anders aussehendes Spektrum zu sehen. Bei diesem Spektrum ist die Intensität der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung deutlich geringer (Abnahme auf ca. 50 %) als beim ersten Spektrum, dagegen bleibt die Intensität der asymmetrischen in-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung etwa gleich. Bei beiden Schwingungsbanden zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verschiebung.

Während die Intensität der symmetrischen Methylbande abnimmt, steigt die Intensität im Bereich von  $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu Spektrum a deutlich an. Beide beschriebenen Effekte sind üblicherweise ein Anzeichen für eine ungeordnete Monolage, allerdings stehen auch einige Eigenschaften des Spektrums im Widerspruch zu dieser Interpretation. Zum einen müßte bei einer Störung der Ordnung des SAMs beide im Spektrum sichtbaren Methylschwingungsbanden an Intensität verlieren, statt nur der symmetrischen Schwingung. Gleichzeitig wäre ein Anstieg der Intensität der Schwingung bei  $2950\text{ cm}^{-1}$ , die ja auf Defekte in der Monolage hinweist, zu erwarten. Tatsächlich ist in diesem Bereich beim Vergleich der Spektren a und b gerade *kein* Anstieg der resonanten Intensität festzustellen.

Einen Hinweis auf eine mögliche Interpretation der Unterschiede dieser zwei Spektren liefert Spektrum c. Bei dieser Probe war die Bildung von Multilagen zu beobachten. Diese Multilagenbildung äußert sich in einer von weißlichen Schlieren bedeckten Oberfläche der Proben [Har99, Par99]. Im SFG-Spektrum zeigt sich eine schwache Blauverschiebung der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung auf etwa  $2824\text{ cm}^{-1}$ , gleichzeitig ist bei etwa  $2840\text{ cm}^{-1}$  eine deutliche Schulter zu sehen, die in Spektrum b bereits andeutungsweise

zu sehen ist. Auch in Spektrum c sind über den gesamten Bereich von  $2850\text{ cm}^{-1}$  bis  $2950\text{ cm}^{-1}$  starke Methylen-Schwingungsbanden zu sehen. Insgesamt treten in Spektrum c die Merkmale, die Spektrum b vom zuerst gezeigten Spektrum der EG3-OMe-Monolage unterscheiden, noch deutlicher hervor. Dies führt zu einer anderen Erklärung der Unterschiede der Spektren: Möglicherweise zeigt Spektrum b einen Film bei dem bereits die Multilagenbildung eingesetzt hat. Dann ließen sich die Methylen-Schwingung im Bereich  $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$  einer ungeordneten Schicht von Alkanthiol-Molekülen auf der eigentlichen Monolage zuordnen.

### 6.2.2. Einfluß der Lösungsmittel

Die untersuchten Lösungsmittel haben auf die EG3-OMe-SAMs auf Silber einen ähnlichen Effekt wie auf die Monolagen auf dem Goldsubstrat. Bei Kontakt mit  $\text{D}_2\text{O}$  nimmt die Intensität der symmetrischen Methylbande ähnlich wie auf Gold auf etwa 13 % ab, während die asymmetrische in-plane Schwingung fast völlig verschwindet. Anders als auf Gold liegt bei Silber als Substratmaterial diese Abnahme in dem Bereich, der nach der oben erwähnten Abschätzung (s. Abb. 6.7) durch linear-optische Effekte verursacht werden kann. In den Silberspektren fehlt auch die bei Gold auftretende starke Zunahme der Intensität der Methylenbanden, im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Schwingungsmoden zwischen  $2870$  und  $2950\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich keine erhöhte Intensität der Resonanzen. Auch in der Monte-Carlo-Simulation einer Monolage in all-trans-Konformation im Kontakt mit Wasser zeigt sich, daß das Lösungsmittel die Ordnung der Monolage nur wenig beeinflusst [Per00]. Durch die höhere Packungsdichte der Monolage auf Silber können die Wasser-Moleküle nicht in den Film eindringen, wie es bei den Monolagen auf Gold der Fall ist. Die geringe Intensität der Methylenpeaks weist darauf hin, daß die Monolage auch in  $\text{D}_2\text{O}$  in Übereinstimmung mit der Simulation weiterhin relativ gut geordnet ist.

Neben diesen Intensitätsänderungen zeigt sich eine Verschiebung der Methylpeaks, die sehr gut der Verschiebung entspricht, die in den Spektren der Monolage auf Gold zu beobachten ist. Der Peak der symmetrischen Methylstreckenschwingung verschiebt sich hier von  $2817\text{ cm}^{-1}$  zu  $2826\text{ cm}^{-1}$ , der der asymmetrischen in-plane-Schwingung von  $2977$  zu  $2999\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung könnte wie die entsprechende Verschiebung in den Spektren der Monolage auf Gold durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht werden, die sich trotz der höheren Packungsdichte und anders als in [Per00] vorausgesagt, zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppe bilden. Ein Grund für diese Abweichung kann in den in einer realen Monolage anders als in der als ideal angenommenen Monolage in der Simulation immer vorhandenen Defekten und Domänengrenzen liegen, zumal die EG3-OMe-Monolagen wie bereits in früheren Kapiteln festgestellt im Vergleich zu MC16 relativ schlecht geordnet sind.

Anders als  $\text{D}_2\text{O}$  beeinflusst  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel die Monolagen auf Gold und Silber in sehr ähnlicher Weise. Bei Kontakt mit  $\text{CCl}_4$  ist die Intensität der Methylbanden im Vergleich zu Luft auf etwa 50 % verringert. Die Abnahme der Intensität ist hier

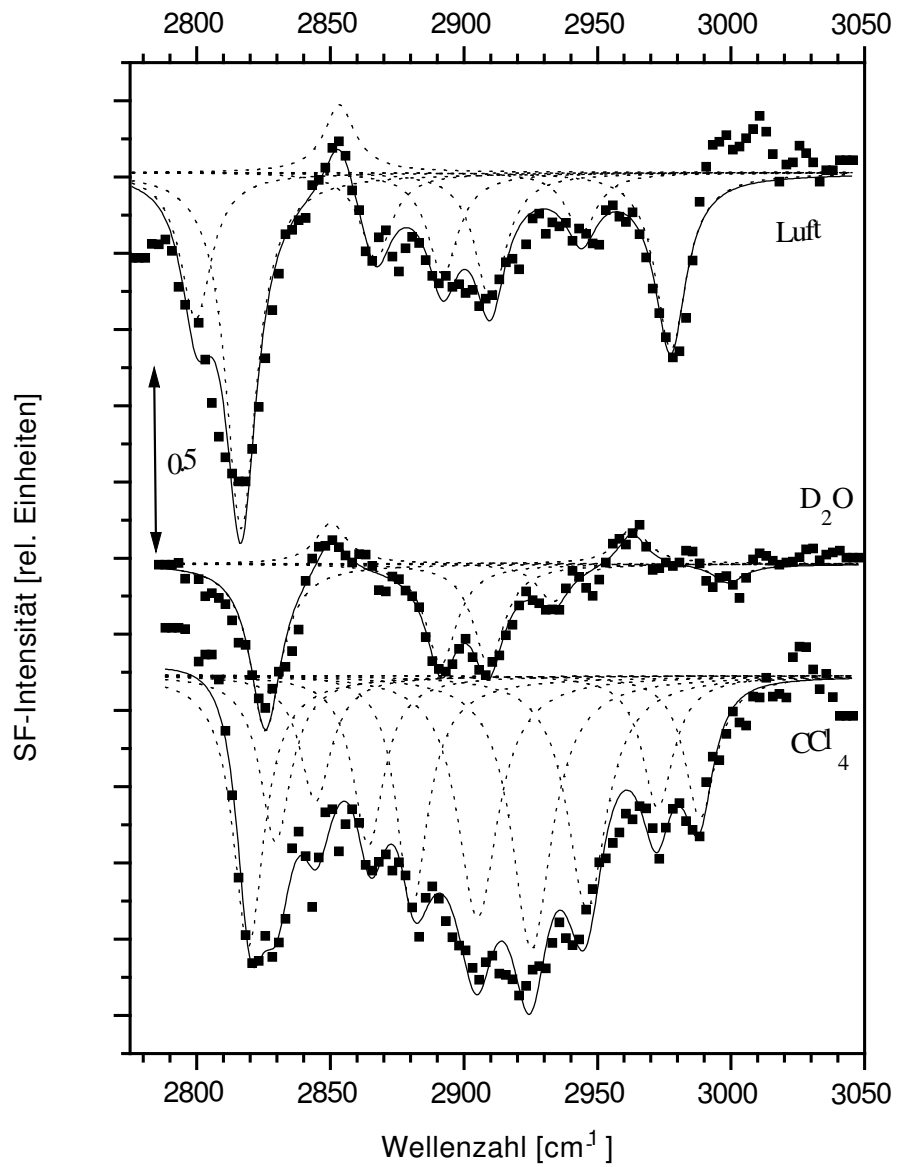


Abbildung 6.6.: Vergleich der SFG-Spektren von EG3-OMe auf Silber unter Umgebungsbedingungen, in D<sub>2</sub>O und CCl<sub>4</sub>. Dargestellt sind die Meßdaten (Punkte), die Anpassung an die Daten (durchgezogene Linie) und die einzelnen Peaks (gestrichelte Linien).

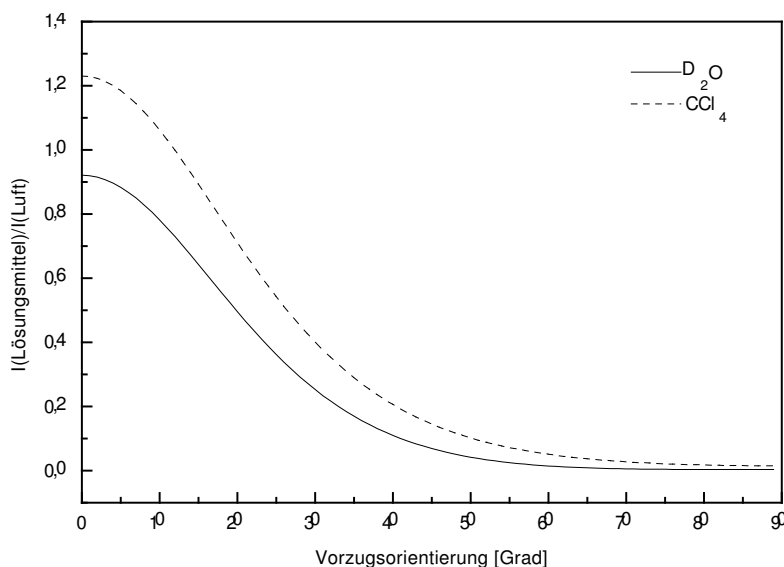


Abbildung 6.7.: Durch den Kontakt mit den Lösungsmitteln verursachte Änderung der Intensität der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung. Dabei wurde angenommen, daß sich die Orientierung der Endgruppe nicht ändert.

deutlich geringer als bei den Monolagen auf Goldsubstraten. Wie schon bei  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt die Abschätzung, daß dies durch linear-optische Effekte, d.h. die Änderung des Brechungsindex, verursacht worden sein könnte. Gegen die Annahme, daß dies allein für die beobachtete Abnahme der  $\text{CH}_3$ -Intensität verantwortlich ist, spricht allerdings die deutlich erhöhte Intensität (auf das 10–14-fache der Intensität an Luft) der Methylenbanden. Dabei liegt das Maximum der  $\text{CH}_2$ -Intensität bei etwa  $2920\text{ cm}^{-1}$ . Bei etwa  $2890\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich ebenfalls ein Peak. An dieser Position liegt zwar an Luft die asymmetrische out-of-plane Methylschwingung, allerdings treten hier auch Methylenschwingungen auf, welche für den in  $\text{CCl}_4$  sichtbaren Peak verantwortlich sein dürften. Bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich die EG-Methylenschwingung als Schulter einer deutlich stärkeren Methylenschwingung bei  $2936\text{ cm}^{-1}$ . Diese starke Zunahme der  $\text{CH}_2$ -Intensität deutet auf eine Abnahme der Ordnung der Monolage hin. Die Banden in diesem Bereich weisen auf eine Erhöhung des Anteils anderer Konformationen hin, was die Annahme der Verringerung der Ordnung stützt.

In  $\text{CCl}_4$  zeigt sich anders als in  $\text{D}_2\text{O}$  keine Verschiebung dieser Peaks, derjenige der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung liegt bei  $2816\text{ cm}^{-1}$ , der der asymmetrischen in-plane-Schwingung bei  $2983\text{ cm}^{-1}$ . Wie auf Goldsubstraten gibt es auch hier keine Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Verschiebung dieser Banden führen könnten.

## 6. Lösungsmiteleinflüsse auf OEG-Monolagen

---



## 7. Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf EG3-OMe-Monolagen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zeigt sich ein starker Einfluß von Wasser auf die EG3-OMe-Monolagen, verursacht durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den EG3-OMe-Ketten. Unter Umgebungsbedingungen befindet sich immer etwas Wasserdampf in der Luft, außerdem bildet sich auf Oberflächen dadurch ein dünner Wasserfilm [Hen91]. Hierbei stellt sich die Frage, ob diese Wassermoleküle in der Luft ebenfalls einen Einfluß auf die Konformation der Moleküle im Film haben. Dieser Frage soll in diesem Kapitel nachgegangen werden.

### 7.1. EG3-OMe-Monolagen bei niedriger Luftfeuchtigkeit

Die relative Luftfeuchtigkeit im Labor während der bisher beschriebenen Messungen betrug etwa 40 %. Um diesen Wert zu verringern, wurde der in Kap. 3.3 beschriebene Probenhalter verwendet. Während der Messungen wurde dieser mit Stickstoff, der vorher durch eine Kühlfalle geleitet wurde, gespült. Für den aus dem Probenhalter austretenden Stickstoffstrom wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 16 % gemessen.

Es zeigte sich von Probe zu Probe ein etwas unterschiedliches Verhalten nach dem Einleiten des Stickstoffs. In Abb. 7.1 und 7.2 ist ein Vergleich der Spektren zweier EG3-OMe-Probe unter Umgebungsbedingungen und in Stickstoffatmosphäre zu sehen.

Das Spektrum der Probe I (Abb. 7.1) unter Umgebungsbedingungen zeigt die mittlerweile bekannte Gestalt eines EG3-OMe-Spektrums. Der Doppelpeak der symmetrischen Methylschwingung liegt bei 2815 bzw. 2828  $\text{cm}^{-1}$ , die asymmetrischen Methylschwingungen sind bei 2890 und 2985  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Im Bereich von 2900 bis 2950  $\text{cm}^{-1}$  liegen einige Methylenresonanzen, die stärkste bei 2936  $\text{cm}^{-1}$ . Als Besonderheit dieses Spektrums ist anders als bei den bisher gezeigten Messungen die höherenergetische Komponente des Doppelpeaks der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung die stärkere. Darüber hinaus zeigen sich relativ starke, nach oben weisende Peaks bei etwa 2875  $\text{cm}^{-1}$  und 2960  $\text{cm}^{-1}$ .

Im Vergleich zu diesem Spektrum zeigen sich bei der Messung in Stickstoffatmosphäre nur relativ geringe Änderungen. Die Intensität der Bande der symmetrischen Methylschwingung hat auf etwa 40 % abgenommen. Gleichzeitig ist die Bande etwas schmaler geworden, in der Anpassung liegen die beiden Einzelpeaks jetzt bei 2818 und

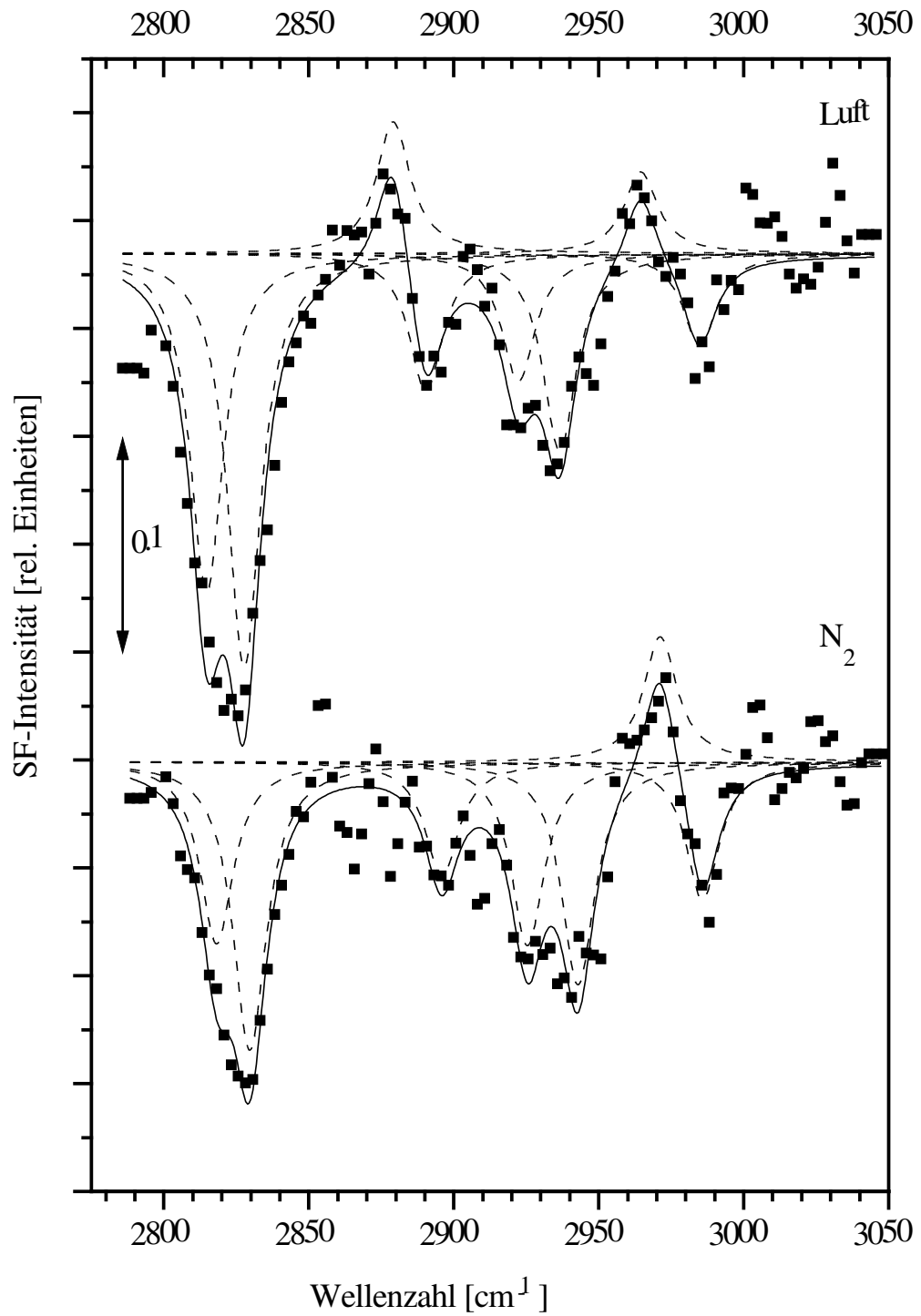


Abbildung 7.1.: Spektren der EG3-OMe-Monolage (Probe I) unter Umgebungsbedingungen (oben) und in Stickstoffatmosphäre (unten)

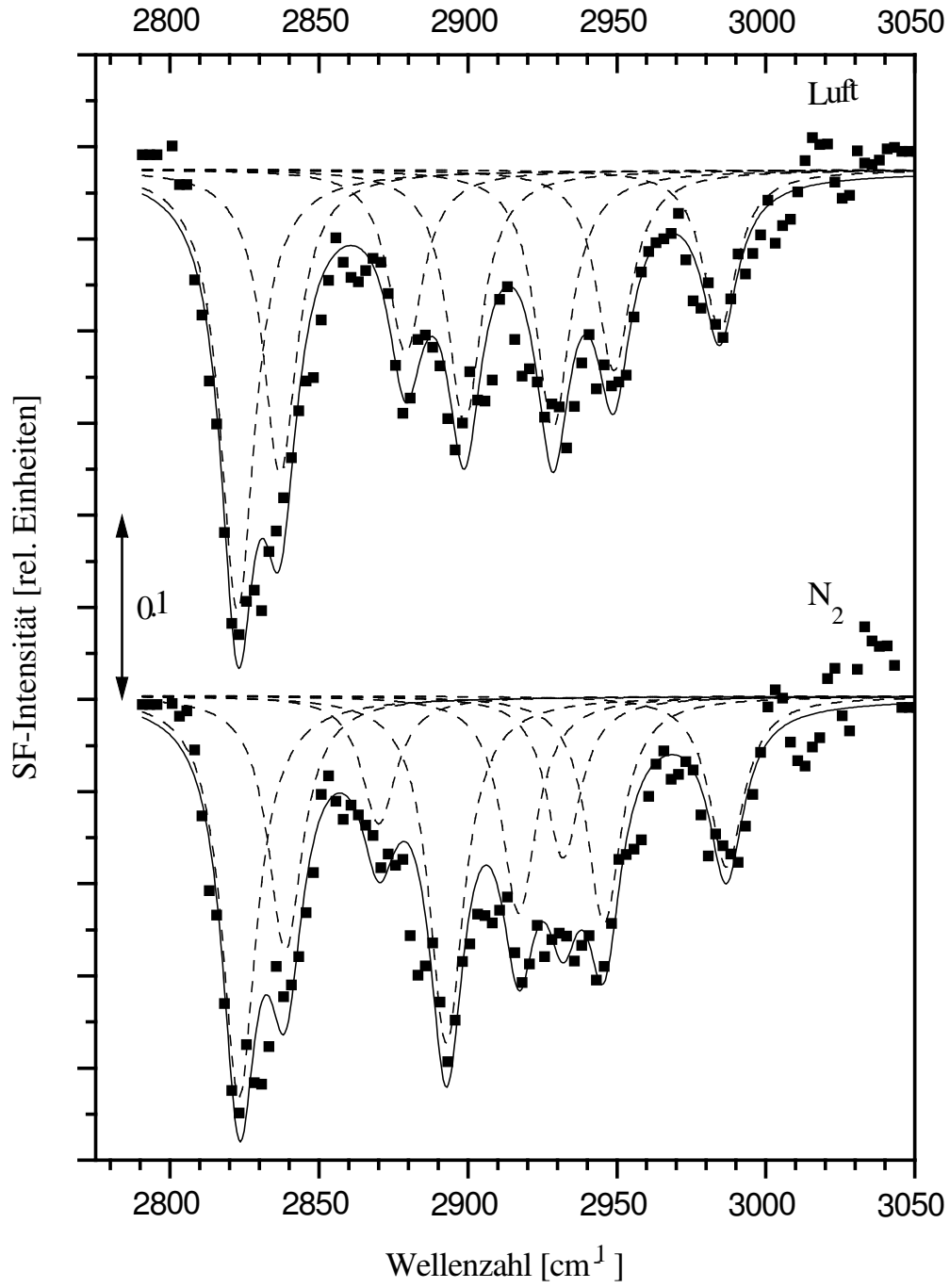


Abbildung 7.2.: Spektren der EG3-OMe-Monolage (Probe II) unter Umgebungsbedingungen (oben) und in Stickstoffatmosphäre (unten)

2829  $\text{cm}^{-1}$ . Im Unterschied zu der  $\text{CH}_3$ -Bande bleiben die Intensitäten der Methylenbanden bei 2900 – 2950  $\text{cm}^{-1}$  etwa gleich, so daß sich die Gestalt des Spektrums in diesem Bereich nicht ändert. Dagegen zeigt sich eine Abnahme des nach oben weisenden Peaks bei etwa 2875  $\text{cm}^{-1}$ .

Der Vergleich der Abbildungen 7.1 und 7.2 verdeutlicht einige Unterschiede zwischen den jeweiligen Spektren der Monolage an Luft. Zum einen unterscheidet sich wie bereits erwähnt die Gestalt der Bande der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung. Während bei der ersten Probe die höherenergetische Komponente dieses Doppelpeaks intensiver ist, ist dies bei der anderen Probe wie bei den in früheren Kapiteln gezeigten Spektren die Komponente niedrigerer Energie. Zum anderen ist bei Probe II die Intensität der Methylenpeaks über den gesamten Bereich des Spektrums höher, was sich unter anderem deutlich im Bereich von 2850 bis 2880  $\text{cm}^{-1}$  bemerkbar macht. Auch bei 2929 und 2950  $\text{cm}^{-1}$  liegen starke Methylenbanden.

In Stickstoffatmosphäre zeigen sich wie bei Probe I nur geringe Änderungen verglichen mit den durch Lösungsmittel verursachten Effekten. Die Bande der symmetrischen Methylschwingung zeigt eine Abnahme auf etwa 75 % der Intensität an Luft. Der Peak bei etwa 2890  $\text{cm}^{-1}$  weist dagegen eine starke Zunahme der Intensität auf. Bei den  $\text{CH}_2$ -Banden im Bereich 2900 – 2950  $\text{cm}^{-1}$  ist keine Zunahme der Intensität zu erkennen, während die Intensität des Peaks bei ca. 2875  $\text{cm}^{-1}$  sogar deutlich abnimmt.

### 7.2. EG3-OMe-Monolagen bei hoher Luftfeuchtigkeit

Um Messungen in einer Atmosphäre mit hoher Luftfeuchtigkeit durchführen zu können, wurde der Probenhalter mit Stickstoff, der vorher durch eine Waschflasche mit Millipore-Wasser geleitet wurde, gespült. Dadurch ergab sich eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 80 %.

Ein Vergleich zwischen den Spektren einer EG3-OMe-Monolage unter Umgebungsbedingungen und bei erhöhter Luftfeuchtigkeit ist in Abb. 7.3 dargestellt. Im Spektrum der Monolage an Luft fällt eine hohe Intensität der Methylenbanden im Bereich 2885 – 2950  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dadurch läßt sich die asymmetrische out-of-plane  $\text{CH}_3$ -Schwingung anders als bei den anderen gezeigten Spektren nicht mehr deutlich vom Methylen-, „Untergrund“ unterscheiden. Neben diesen Peaks zeigt sich bei etwa 2870  $\text{cm}^{-1}$  eine weitere Methylenbande, sowie bei 2822 bzw. 2836  $\text{cm}^{-1}$  der Doppelpeak der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Schwingung und bei 2986  $\text{cm}^{-1}$  die Bande der asymmetrischen in-plane-Schwingung.

Beim Übergang in die wasserdampfgesättigte Atmosphäre zeigt diese Probe wiederum nur relativ geringe Veränderungen. Die Intensität der symmetrischen Methylbande nimmt auf etwa 80 % der Ausgangsintensität ab, gleichzeitig nimmt aber der höherenergetische Peak dieser Bande an Intensität zu, so daß sich die Form dieser Bande geändert hat. Bei 2844  $\text{cm}^{-1}$  taucht ein relativ starker Methylenpeak auf, der an Luft nicht zu sehen war. Die Intensität der Resonanz bei 2866  $\text{cm}^{-1}$  bleibt etwa gleich, dagegen nimmt

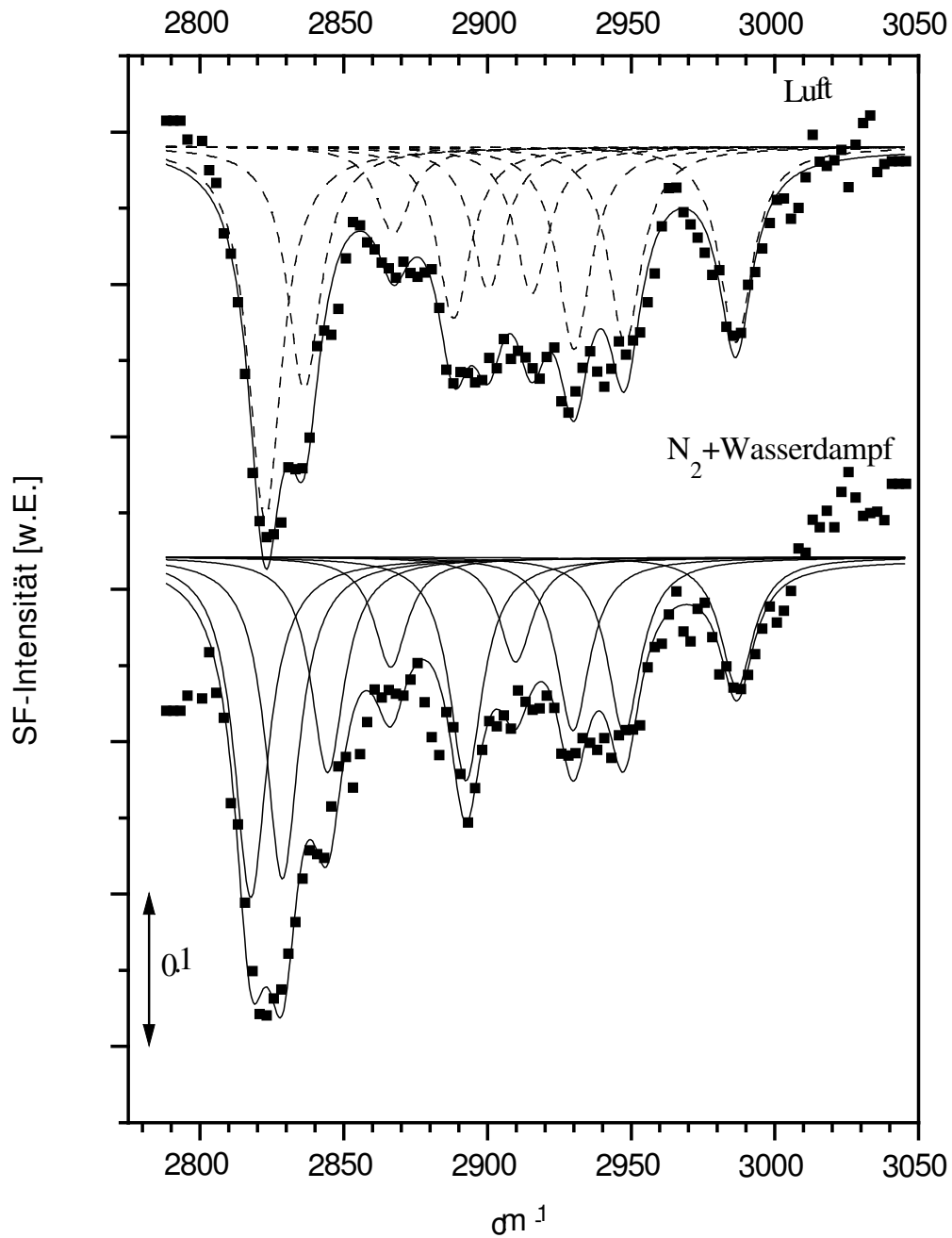


Abbildung 7.3.: Spektren der EG3-OMe-Monolage unter Umgebungsbedingungen (oben) und bei hoher Luftfeuchtigkeit (unten)

die Intensität der Methylenbanden im Bereich  $2900 - 2950 \text{ cm}^{-1}$  merklich ab, so daß jetzt anders als an Luft die Bande der asymmetrischen out-of-plane Methylen-Schwingung bei  $2892 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu sehen ist. Die Intensität der asymmetrischen in-plane Methylen-Schwingung nimmt ebenfalls etwas ab.

### 7.3. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Variationen der Umgebung – sowohl bei erhöhter wie auch bei verringerter Luftfeuchtigkeit – zeigen sich sehr deutliche Variationen von Probe zu Probe. Aus diesem Grund ist es zum einen wichtig, nur Spektren der selben Meßserie, bei der die selbe Probe verwendet wurde, zu vergleichen. Beim Vergleich der Spektren unterschiedlicher Proben käme es sonst sehr leicht zu falschen Schlüssen. Zum anderen ist es nötig, bei jeder Veränderung eines Parameters eine ausreichende Anzahl von Meßserien durchzuführen, damit sich trotz des etwas unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Proben zumindest eine gemeinsame Tendenz bei der Änderung der Umgebungsbedingungen herauslesen läßt.

Die starken Schwankungen der Meßergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion der Monolage auf die Änderung der äußeren Parameter stark von der Zusammensetzung der Monolage aus den verschiedenen Konformeren abhängig ist.

Bei Kontakt der Monolage mit Wasser bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den EG3-OMe-Molekülen [Per00]. Genauso könnten sich auch H-H-Bindungen zwischen den Molekülen der Monolage und Wassermolekülen aus der Luft bilden. Die Bindungsenergie der Wassermoleküle an die Monolage liegt dabei bei im Bereich von  $0.01 - 0.03 \text{ eV}$  [Wan97], diese ist relativ gering. Daher besteht die Frage, ob durch ein Spülen des Probenhalters mit trockenem Stickstoff diese Bindungen aufgebrochen und die Wassermoleküle entfernt werden können. Bei den Messungen zeigen sich tatsächlich beim Übergang von Umgebungsluft zu Stickstoffatmosphäre deutliche Änderungen in den Spektren der Monolage.

Betrachtet man die Intensitätsänderungen der Bande der symmetrischen Methylen-Schwingung, so erkennt man als Gemeinsamkeit bei allen Proben beim Übergang von Luft zu Stickstoff eine Abnahme dieser Bande. Diese Intensitätsabnahme fällt allerdings von Probe zu Probe deutlich unterschiedlich aus, das Verhältnis der gesamten Intensität des Doppelpeaks der symmetrischen Schwingung zwischen Luft und Umgebungsbedingungen liegt zwischen 40 und 80 %. Trotz des deutlichen Rückgangs der Intensität dieser Bande tritt hier nicht das deutliche Anwachsen der Methylen-Resonanzen auf, wie man es bei einer Störung der Monolage erwartet. Darüber hinaus ändern sich die Intensitäten der asymmetrischen Methylen-Schwingungen anders als die der symmetrischen nur wenig. Damit bleibt als Erklärung für die Intensitätsänderung eine Umorientierung der Endgruppe, dagegen spricht aber das Verhalten der asymmetrischen in-plane Methylen-Schwingung. Wie in Abb. 4.2 für unfunktionalisierte Alkanthiole zu sehen, müßte sich auch bei

EG3-OMe bei einer Verkippung der Endgruppe die Richtung des Dipolmoments nicht nur der symmetrischen Streckschwingung, sondern auch der asymmetrischen in-plane Streckschwingung ändern.

Als auffallendste Besonderheit der Spektren von Probe I zeigt sich die Gestalt der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Bande, bei der anders als bei den Spektren aus z.B. Abb. 6.1 die höherenergetische Komponente dominiert. In Kap. 5.2 wurde festgestellt, daß in diesem Bereich mehrere Schwingungsmoden auftauchen, daher gibt es zur Erklärung dieser Besonderheit ebenfalls mehrere Möglichkeiten. Zum einen liegt hier die symmetrische Methyl-Streckschwingung des all-trans-Konformers. Eine höhere resonante Intensität in diesem Bereich könnte daher auf einen besonders hohen Anteil dieses Konformers in der Monolage bei Probe I hindeuten. Allerdings zeigt sich bei der ab-initio-Berechnung der Schwingungsmoden dieses Konformers (Abb. 6.5), daß in all-trans-Konformation nicht nur die symmetrische Streckschwingung, sondern auch die asymmetrische out-of-plane Streckschwingung im Vergleich zur helikalen Konformation blauverschoben ist. Der Peak dieser asymmetrischen Schwingung müsste bei 2900 – 2905 cm<sup>-1</sup> auftreten, im Spektrum der Probe I ist an dieser Stelle aber keine Resonanz zu sehen, was die Annahme einer hohen Konzentration an all-trans-Konformeren nicht wahrscheinlich erscheinen läßt. Außerdem liegt etwa im Bereich dieser höherenergetischen Komponente des CH<sub>3</sub>-Peaks auch eine symmetrische CH<sub>2</sub>-Schwingung der EG-Einheiten. Eine höhere Intensität hier kann also auch auf eine verringerte Ordnung der Monolage zumindest im Bereich der EG-Einheiten hindeuten. Der relativ starke Peak bei etwa 2875 cm<sup>-1</sup> – hier liegt eine asymmetrische CH<sub>2</sub>-Mode der EG-Einheiten – könnte diese Annahme stützen. Allerdings zeigt sich ansonsten im Spektrum keine ungewöhnlich hohe CH<sub>2</sub>-Intensität, die auf eine verringerte Ordnung hindeutet. Eine erhöhte Intensität könnte auch bedeuten, daß eine Orientierungsänderung nicht nur der Endgruppe, sondern ebenfalls der EG-Einheiten stattfindet. Aus den SFG-Spektren läßt sich offenbar nicht feststellen, was die Ursache für die veränderte Bande der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung ist. Allerdings zeigt der Vergleich mit anderen Meßserien wie z.B. mit Probe II, daß die beobachteten Effekte beim Wechsel in die Stickstoffatmosphäre nicht mit der veränderten Gestalt der Bande zusammenhängen.

Auch bei Probe II, bei der die Bande der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung an Luft keine Besonderheiten aufweist, tritt eine Intensitätsabnahme auf, wenn auch schwächer als bei Probe I. Die Intensität der asymmetrischen in-plane Schwingung bleibt beim Wechsel in die Stickstoffatmosphäre etwa gleich, dagegen zeigt sich bei der asymmetrischen out-of-plane Schwingung bei 2890 cm<sup>-1</sup> sogar eine Zunahme der Intensität. Allerdings überlappen hier, wie Kapitel 5.2 zeigt, auch Methylenpeaks mit dem CH<sub>3</sub>-Peak, so daß sich nicht feststellen läßt, ob diese Zunahme der resonanten Intensität durch eine Methylen- oder durch die Methylschwingung verursacht wird. Die Intensität der CH<sub>2</sub>-Peaks bleibt etwa gleich oder nimmt sogar ab, z. B. bei 2870 cm<sup>-1</sup>, was eine merkliche Abnahme der Ordnung der Monolage beim Übergang in die Stickstoffatmosphäre als Erklärung für die Abnahme der Intensität der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung nicht

wahrscheinlich erscheinen läßt.

Als übereinstimmende Effekte der verringerten Luftfeuchtigkeit zeigten sich bei den meisten Proben eine Abnahme der Intensität der symmetrischen Methylschwingung, wogegen die asymmetrischen Schwingungen sich nicht änderten. Auch die CH<sub>2</sub>-Schwingungen zeigten nur sehr geringe Änderungen. Der Anteil der unterschiedlichen Konformere an der Monolage, auf den die Intensität des Peaks bei 2950 cm<sup>-1</sup> und möglicherweise auch die Gestalt der Bande der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Schwingung einen Hinweis gibt, scheint ebenso wie die anfängliche Intensität der CH<sub>2</sub>-Peaks dabei keinen Einfluß auf die auftretenden Veränderungen zu haben.

Da bei Kontakt mit Wasser Lösungsmittelmoleküle mit den Molekülen der Monolage über H-H-Bindungen wechselwirken können und dadurch eine Störung des Films verursachen [Per00], sind auch entsprechende Wechselwirkungen zwischen der Monolage und den Wassermolekülen einer Wasserdampf-gesättigten Stickstoffatmosphäre zu erwarten.

Es lassen sich tatsächlich Änderungen der Spektren beim Übergang von Luft zur Stickstoff/Wasserdampf-Atmosphäre beobachten. Die Intensität der Methylbande nimmt ab, während die Methylenintensität im Bereich von 2845 cm<sup>-1</sup> bis 2865 cm<sup>-1</sup> deutlich anwächst. Bei 2845 cm<sup>-1</sup> taucht in der Wasserdampf-atmosphäre ein Peak auf, der an Luft vorher nur schwach als Schulter der CH<sub>3</sub>-Bande zu sehen war. Dagegen zeigen die Methylen-schwingungen bei 2900 – 2950 cm<sup>-1</sup> eine merkliche Abnahme der Intensität. Während eine Abnahme der Intensität der der Endgruppe zugeordneten Banden im allgemeinen auf eine zunehmende Unordnung der Monolage hinweist, scheint die Abnahme der Methylenintensität eher auf das Gegenteil, nämlich eine Verringerung der Defekte und Störungen der Monolage, hinzuweisen.

Aus den aufgenommenen Spektren läßt sich keine eindeutige Erklärung der auftretenden Effekte finden. Die Interpretation wird dadurch erschwert, daß bereits an Luft — wie in den vorigen Kapiteln ebenfalls schon berichtet — deutliche Unterschiede in den Spektren verschiedener Proben auftreten. Dies dürfte auf eine gegenüber un-funktionalisierten Alkanthiolen schlechtere Filmqualität zurückzuführen sein. Sowohl bei gegenüber Umgebungsbedingungen erhöhter wie bei verringerter Luftfeuchtigkeit zeigen sich ähnliche Effekte: Während die Intensität der symmetrischen Methylschwingung abnimmt, läßt sich über das Verhalten der Methylen-schwingungen keine eindeutige Aussage treffen. Daher ist — unter anderem wegen der komplizierten Struktur der EG3-OMe-Spektren — unklar, woher die Abnahme der CH<sub>3</sub>-Intensität rührt, es läßt sich nur sagen, daß die Luftfeuchtigkeit einen Einfluß auf die Proben hat.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen zeigen, wie wichtig eine genauere Kontrolle der Filmstruktur, d.h. der Anteile der verschiedenen Konformere und Defekte innerhalb der Monolage ist. Die sich daraus ergebende bessere Reproduzierbarkeit der Spektren würde es nicht nur ermöglichen, besser einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Effekten in den Spektren und Änderungen der Struktur der Filme herzustellen, sondern auch eine genauere Zuordnung der Banden erlauben. Daher wären weitere Experimente zur Optimierung der Präparationsbedingungen von großem Nutzen.



# A. Nichtlineare Fresneffaktoren

Die nichtlinearen Fresneffaktoren berechnen sich wie in Kapitel 2.3 angegeben aus den linearen Fresneffaktoren

$$r_{12}^x(\omega) = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} e^{i\pi} \quad (\text{A.1})$$

$$r_{12}^y(\omega) = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (\text{A.2})$$

$$r_{12}^z(\omega) = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} e^{i\pi} \quad (\text{A.3})$$

Die verwendeten Brechungsindizes für Gold und Silber sind [Pal85] entnommen und in Tab. A.1 aufgeführt. Daraus ergeben sich die in Tabelle A.2 und A.3 angegebenen Fresneffaktoren für die verwendeten Lösungsmittel und Substratmaterialien.

	$n_{SF}$	$n_{vis}$	$n_{IR}$
Gold	1.357 - 1.826i	0.428 - 2.294i	2.046 - 21.3i
Silber	0.129 - 3.193i	0.159 - 2.480i	1.710 - 20.9i

Tabelle A.1.: Brechungsindizes der verwendeten Substratmaterialien Gold und Silber

	Luft	D <sub>2</sub> O	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>
$F_{xxz}$	0.11706 + i0.72867	0.25921 + i0.94838	0.27738 + i0.891212	0.19367 + i0.84030
$F_{yyz}$	-0.09886 + i0.53768	0.03634 + i0.87610	0.07852 + i0.84642	-0.01893 + i0.74052
$F_{zzz}$	0.93541 - i1.08428	0.30247 - i0.43788	0.21143 - i0.33031	0.40764 - i0.54231
$F_{zyy}$	-0.01647 + i0.0213266	-0.01971 + i0.03910	-0.02196 + i0.04997	-0.02236 + i0.03910
$F_{yzy}$	-0.00443 + i0.02684	0.00106 + i0.04542	0.00404 + i0.05490	-0.00072 + i0.04651

Tabelle A.2.: Nichtlineare Fresneffaktoren für Gold

A. Nichtlineare Fresneffaktoren

---

	Luft	D <sub>2</sub> O
$F_{xxz}$	$-0.34689 + i0.59663$	$-0.36175 + i0.8883$
$F_{yyz}$	$-0.33691 + i0.29179$	$-0.44218 + i0.64671$
$F_{zzz}$	$1.18411 - i1.60335$	$0.36808 - i0.67993$
$F_{zyy}$	$-0.02315 + i0.02633$	$-0.02863 + i0.05266$
$F_{yzy}$	$-0.01646 + i0.01838$	$-0.02181 + i0.03958$

Tabelle A.3.: Nichtlineare Fresneffaktoren für Silber

# Literaturverzeichnis

- [Alb96] Georg Albert. Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Goldschichten zur Verwendung in der Nanolithographie. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [All71] A. Allan, D. C. McKean, J.-P. Perchard und M.-L. Josien. *Spectrochimica Acta* 27A (1971),1400.
- [And94] M. R. Anderson und M. Gatin. *Langmuir* 10 (1994), 1638.
- [And96] M. R. Anderson, M. N. Evaniak und M. Zhang. *Langmuir* 12 (1996), 2327.
- [Bai89] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Yao, J. Evall, G. M. Whitesides und R. G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989),321.
- [Ber89] J. E. Bertie, M. K. Ahmed und H. H. Eysel. *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 2210.
- [Bey88] H. Beyer und W. Walter. *Lehrbuch der organischen Chemie*. S. Hirzel, Stuttgart, 1988.
- [Bis93] David M. Bishop. *Group Theory and Chemistry*. Dover Publications, New York, 1993.
- [Blo62] N. Bloembergen und P. S. Pershan. *Phys. Rev.* 128 (1962), 606.
- [Bor80] Max Born und Emil Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 6. Auflage, 1980.
- [Bri53] T. J. Brice und R. I. Coon. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953), 2921.
- [Bro91] M. A. Brown, C. D. Bain, P. B. Davies, T. Hui Ong und R. N. Ward. *Surface and interface analysis* 17 (1991), 529.
- [Buc91] M. Buck, F. Eisert, J. Fischer, M. Grunze und F. Träger. *Appl. Phys. A* 53 (1991), 552.
- [Buc01] M. Buck, 2001. persönliche Mitteilung.

- [But90] P. N. Butcher und D. Cotter. *The Elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1990.
- [Cam93] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu und G. J. Scoles. *J. Phys. Chem.* 98 (1993), 3503.
- [Col72] M. J. Colles und J. E. Griffith. *J. Chem. Phys.* 56 (1972), 3384.
- [Con86] Continuum. *PTL10 Operation and Maintenance Manual*, 1986.
- [Dev98] G. S. Devendorf, M. A. Hu und D. Ben-Amotz. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 10614.
- [Dhi95] A. Dhirani, M. A. Hines, A. J. Fisher, O. Ismail und P. Guyot-Sionnest. *Langmuir* 11 (1995), 2609.
- [Dmi97] Valentin G. Dmitriev, Gagik G. Gurzadyan und David N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer Series in Optical Sciences. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1997.
- [Dre01] L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry und A. Peremans. *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001), 327.
- [Dub93] Lawrence H. Dubois, Bernard R. Zegarski und Ralph G. Nuzzo. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 678.
- [Eim87] D. Eimerl. *Ferroelectrics* 72 (1987), 95.
- [Fel01] Thomas Felgenhauer, 2001. Dissertation, in Vorbereitung.
- [Fen93] P. Fenter, P. Eisenberger und K. S. Liang. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), 2447.
- [Fin96] H. O. Finklea. *El. Anal. Chem.* 105 (1996),.
- [Gol78] Herbert Goldstein. *Klassische Mechanik*. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 5. Auflage, 1978.
- [Häh93] G. Hähner, Ch. Wöll, M. Buck und M. Grunze. *Langmuir* 9 (1993), 1955.
- [Hal90] R. B. Hall, J. N. Russell, J. Miragliotta und P. R. Rabinowitz. *Chemistry and physics of solid surfaces VIII*. Springer, 1990.
- [Har87] A. L. Harris, C. E. D. Chidsey, N. J. Levinos und D. N. Loiacono. *Chem. Phys. Lett.* 141 (1987), 350.
- [Har92] J. M. Harris, Hrsg. *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: biotechnical and biomedical applications*. Plenum Press, New York, 1992.

- [Har98] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides und P. E. Laibinis. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 426.
- [Har99] Philipp Harder. *Oligo(ethylenglykol)-terminierte Alkanthiolatmonolagen auf Gold und Silber: Orientierung, Packungsdichte und Einfluß der molekularen Konformation auf die Proteinresistenz der Oberfläche*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.
- [Hen91] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [Her99] Sascha Herrwerth. *Herstellung und Untersuchung selbstorganisierender Oligoethylenglykol-Thiol-Monoschichten*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.
- [Her01] S. Herrwerth, W. Eck, M. Zolk, M. Buck und M. Grunze. *in Vorbereitung*, 2001.
- [Him97] Michael Himmelhaus. *Untersuchung der Filmbildung von Alkanthiolen auf Gold und Silber mit Hilfe nichtlinear optischer Vibrationsspektroskopie (SFS)*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [Him00] M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck und M. Grunze. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), 575–584.
- [Hin95] M. A. Hines, J. A. Todd und P. Guyot-Sionnest. *Langmuir* 11 (1995), 493.
- [Hir92] C. Hirose, N. Akamatsu und K. Domen. *Applied Spectroscopy* 46 (1992), 1051.
- [Hir93] C. Hirose, H. Yamamote, N. Akamatsu und K. Domen. *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 10064.
- [Hun87] J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest und Y. R. Shen. *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987), 189.
- [Jac62] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [Jeo91a] S. I. Jeon und J. D. Andrade. *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991), 159.
- [Jeo91b] S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade und P. G. de Gennes. *J. Colloid Interface Sci.*, 142:149–158, 1991.
- [Kne95] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist. *Laser*. B. G. Teubner, Stuttgart, 4. Auflage, 1995.

- [Lai91] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh und R. G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), 7152.
- [Lam97] Alexander Lampert. *Nichtlinear optische Vibrationsspektroskopie zur Untersuchung von Kettenlängenabhängigkeiten der Orientierung von selbstorganisierenden n-Alkanthiol Monoschichten auf Metalloberflächen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [Mac84] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder und C. A. Elliger. *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 334.
- [Miz88] V. Mizrahi und J. E. Sipe. *J. Opt. Soc. Am. B* 5 (1988), 660.
- [Nol33] Noller und Gordon. *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), 1091.
- [Nuz83] R. G. Nuzzo und D. L. Allara. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), 4481.
- [Ong93] T. Hui Ong, Paul B. Davies und Colin D. Bain. *Langmuir* 9 (1993), 1836.
- [Pal85] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, New York, 1985.
- [Pal91] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime und G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991), 13.
- [Par99] A. N. Parikh, S. D. Gillmor, J. D. Beers, K. M. Beardmore, R. W. Cutts und B. I. Swanson. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999), 2850.
- [Per00] A. J. Pertsin und M. Grunze. *Langmuir* 16 (2000), 8829.
- [Pfu35] A. H. Pfund. *J. Opt. Soc. Am.* 25 (1935), 351.
- [Pri93] K. L. Prime und G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 10714.
- [Ron01] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, Ch. Wöll und G. Helmchen. *Langmuir* 17 (2001), 1582.
- [San83] C. J. Sandroff, S. Garoff und K. P. Leung. *Chem. Phys. Letters* 96 (1983), 547.
- [Sch98] Mark H. Schoenfish und Jeanne E. Pemberton. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 4502.
- [Sch99] Dirk Schwendel. Untersuchung des Verhaltens Oligo(ethylenglykol)-terminierter Alkanthiolat-Filme auf Gold und Silber gegenüber Proteinen unter Variation der Temperatur und Studien zu möglichen Alternativen dieser Filme auf der Basis Permethoxyaminosorbit-terminierter Alkanthiole. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.

- 
- [She84] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, New York, 1984.
- [Sip87] J. E. Sipe. *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987), 481.
- [Sny79] R. G. Snyder und J. R. Scherer. *J. Chem. Phys.* 71 (1979), 3221.
- [Sto90] S. M. Stole und M. D. Porter. *Langmuir*, 6 (1990), 1199.
- [Str88] L. Strong und G. M. Whitesides. *Langmuir* 4 (1988), 546.
- [Sue95] W. Suetaka. *Surface Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*. Number 3 in Methods of surface characterization. Plenum Press, New York, 1995.
- [Sup88] R. Superfine, P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, C.T. Kao und Y. R. Shen. *Surf. Sci.* 200 (1988), L445.
- [Ulm91] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. Academic Press, Boston, 1991.
- [Ulm96] A. Ulman. *Chem. Rev.* 96 (1996), 1533.
- [Wan97] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer und M. Grunze. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 9767.
- [War93] R. N. Ward, P. B. Davies und C. D. Bain. *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 7141.
- [Wid91] C. A. Widrig, C. Chung und M. D. Porter. *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991), 335.
- [Wol94] K. Wolfrum, J. Löbau und A. Laubereau. *Appl. Phys. A* 59 (1994), 605.
- [Yat87] J. T. Yates und T. E. Madey. *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces*. Plenum Press, New York, 1987.
- [Zol97] Michael Zolk. In situ IR-vis-Summenfrequenzspektroskopie an selbstorganisierenden organischen Monolagen auf Gold- und Silberoberflächen. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.





# Danksagung

Zum Abschluß möchte ich allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Michael Grunze für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis sowie sein großes Interesse an dem Thema dieser Arbeit und die kritische Begutachtung der Ergebnisse, besonders der Untersuchungen der EG3-OMe-Monolagen.

Herrn Dr. Manfred Buck für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit, die vielfältigen wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge, ohne die diese Arbeit wohl wesentlich magerer ausgefallen wäre. Außerdem für die freundliche und angenehme Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe.

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Frank Eisert und Dr. Michael Himmelhaus für ihre Unterstützung bei experimentellen Schwierigkeiten, insbesondere auch für die Hilfe beim Schrauben am Laser.

Dr. Rolf Kohring für das maßgeschneiderte Auswerteprogramm, das zur Anpassung der Spektren benutzt wurde.

Dr. Philipp Harder und Dirk Schwendel für die Hilfe bei der Durchführung der IR-Messungen.

Sascha Herrwerth, Alex Küller und Dr. Jürgen Pipper für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Alkanthiole.

Georg Albert für die Bereitstellung der Substrate, selbst dann, wenn ich einmal einen Sonderwunsch hatte.

Dr. Shuzo Tokumitsu, Rupert „The Rupe“ Konradi und Mathias Sinther für die gute Zusammenarbeit im Laserlabor I. Rupert möchte ich außerdem für die Hilfestellungen zur Benutzung seines SHG-Probenhalters danken.

Dem damaligen XPS-Team, Dr. Arndt Heerwagen und Thomas Felgenhauer für ihre Hilfe bei den XPS-Messungen, die ich im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt habe. Thomas Felgenhauer außerdem für seine Einweisung in die Methode der Cyclovoltammetrie.

Thimo Bastuck und Dr. Martin Strobel, die das Computer-Netzwerk immer am Laufen hielten.

P. Jeschka und R. Lehnert für Hilfe bei Problemen elektronischer und elektrischer Art.

Den Glasbläsern Herrn Erhard und Herrn Wolfbeiß, durch deren Unterstützung ich

immer rechtzeitig Ersatz für die Glasteile der verschiedenen Probenhalter bekommen konnte.

Frau E. Boczek dafür, daß sie immer bereit war, es mit allen bürokratischen Hindernissen aufzunehmen, wenn es um Arbeitsverträge oder Abrechnungen ging.

Allen Mitgliedern des „Team APC“, auch denen, die ihre Schuhe vergessen haben oder zum Schneckenhof müssen, für den allwöchentlichen Kick — und natürlich die legendären Siege über die orangene Gefahr.

Ich möchte allen, auch den nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Stimmung, das angenehme Arbeitsklima und — nicht zu vergessen — die diversen Weihnachts- und Faschingsfeiern und Polterabende („once in a lifetime“) danken.

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, den 18.10.2001