

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jörg Fick

aus Bad Dürkheim

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2005

**Charakterisierung von biokompatiblen Oberflächen
mittels Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie und
Neutronenreflektometrie**

Gutachter:

Hochsch.-Doz. Dr. Reiner A. Dahint
Priv.-Doz. Dr. Hans-Robert Volpp

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden selbstaggregierende Monolagen (SAM) proteinresistenter ethylenglykolterminierter (EG) Alkanthiole auf Metallsubstraten mit Hilfe verschiedener Meßmethoden, wie der Summenfrequenzspektroskopie (SFS), der Neutronenreflektometrie, aber auch der Ellipsometrie und der Infrarotspektroskopie charakterisiert.

Da seit Beginn der 80er Jahre aus den Arbeiten von Jeon und Andrade et al. bekannt ist, daß die starke Wechselwirkung des Wassers über Wasserstoffbrückenbindungen mit Poly(ethylenglykol) (PEG) eine entscheidende Rolle für die Proteinrepulsion von PEG-beschichteten Oberflächen nach dem Mechanismus der sogenannten „sterischen Repulsion“ spielt, wurde in dieser Arbeit besonders die Wechselwirkung des Wassers mit PEG- bzw. oligo(ethylenglykol)terminierten (OEG) Alkanthiol-SAMs untersucht.^{i,ii,iii}

Bei der Optimierung der PEG- und OEG-SAM-Präparation auf Gold wurde nachgewiesen, daß die Gegenwart von Sauerstoff in der Reaktionslösung die Bildung dichtgepackter OEG-SAMs fördert und bei PEG-SAMs erst ermöglicht. Dies wurde dadurch interpretiert, daß der bei der Reaktion von Thiol mit Gold frei werdende Wasserstoff mit dem Sauerstoff reagiert und sich dadurch günstig auf die Reaktionsenthalpie auswirkt.

Des weiteren wurden die Banden der SFS-Spektren von SAMs bestehend aus methoxyhexa(ethylenglykol)terminiertem Undekanthiol (EG₆OMe) auf Gold zugeordnet und für die Interpretation anderer Messungen verwendet. Zu diesen zählen Experimente an EG₆OMe-Alkanthiolmischfilmen, die bei Erhöhung der Temperatur einen Phasenübergang aufweisen, durch den sie ihre Proteinresistenz verlieren.

Außerdem wurde die These aus früheren Experimenten von Herrwerth et al. bestätigt, daß die Proteinresistenz von dichtgepackten, kristallinen

ⁱ J. D. Andrade, V. Hlady, *Adv. Polym. Sci.*, 1, **1986**

ⁱⁱ S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade, P. G. De Gennes, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 149-158, **1991**

ⁱⁱⁱ S. I. Jeon, J. D. Andrade, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 159-166, **1991**

OEG-SAMs hauptsächlich von deren lateralen Packungsdichten und folglich von deren Hydratisierbarkeit abhängt.ⁱ

Bei der Untersuchung von EG-Filmen in wassergesättigter Stickstoffatmosphäre wurde eine Schichtdickenzunahme durch Bildung einer 2-3 nm dicken Wasserschicht auf PEG-SAMs und einer etwas dünneren Wasserschicht auf OEG-SAMs gemessen, die bei anderen hydrophilen Oberflächenbeschichtungen nicht gefunden werden konnte. Ferner war es möglich die feste Bindung von Wassermolekülen an die Endgruppen von OEG-SAMs mit Hilfe von SFS indirekt durch Untersuchung der Konformationsänderungen der Filme vor und nach Wasserkontakt nachzuweisen. Diese Resultate wurden als Hinweis auf die Bildung einer geordneten Wasserstruktur gedeutet, die nach Arbeiten von Kushmerick et al. einen möglichen Mechanismus der Proteinresistenz von dichtgepackten OEG-SAMs darstellt.ⁱⁱ Die feste Bindung bestätigt allerdings auch Arbeiten von Kreuzer et al.ⁱⁱⁱ und Chan et al.^{iv}, die die Bildung und Immobilisierung von Hydroxidionen als Grund für die Proteinabstoßung sehen. Diese beiden Mechanismen der Proteinresistenz von OEG-Filmen werden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

ⁱ S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9359-9366, **2003**

ⁱⁱ H. I. Kim, J. G. Kushmerick, J. E. Houston, B. C. Bunker, *Langmuir*, **19**, 9271-9275, **2003**

ⁱⁱⁱ H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8384-8389, **2003**

^{iv} Y.-H. M. Chan, R. Schweiß, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir*, **19**, 7380-7385, **2003**

Abstract

During the work for this dissertation self-assembled monolayers (SAM) of protein resistant, ethylene glycol (EG)-terminated alkanethiols on metal substrates have been characterized using different measuring methods like sum frequency spectroscopy (SFS), neutron reflectivity, but also ellipsometry and infrared spectroscopy.

Since the beginning 1980s it is well-known from the studies of Jeon and Andrade et al. that, according to their mechanism of steric repulsion, the strong interaction of water via hydrogen bonds with poly(ethylene glycol) (PEG) plays a vital role for the protein resistance of PEG-coated surfaces. Therefore this work focused mainly on investigating the interaction of water with SAMs consisting of PEG- and oligo(ethylene glycol) (OEG)-terminated alkanethiols respectively.^{i,ii,iii}

During the optimisation of PEG and OEG SAM preparation on gold surfaces it was proved, that the presence of oxygen in the reaction solution promotes the formation of densely packed OEG SAMs and is a necessity for forming densely packed PEG SAMs. This result has been interpreted as a reaction of oxygen with hydrogen originating from the reaction of thiol with gold, which is favourable for the enthalpy of the reaction.

In addition the bands from SFS spectra on methoxy hexa(ethylene glycol) (EG₆OMe)-terminated undecanethiol SAMs on gold were assigned and used for the interpretation of other measurements, such as the experiment on EG₆OMe/alkanethiol mixed monolayers, that lose their ability to resist the adsorption of proteins due to a phase transition when heating the film.

Furthermore the assumption from earlier experiments from Herrwerth et al., that the protein resistance of densely packed, crystalline OEG SAMs depends mainly on their lateral packing density and hence on their ability to be hydrated, could be verified.^{iv}

ⁱ J. D. Andrade, V. Hlady, *Adv. Polym. Sci.*, 1, **1986**

ⁱⁱ S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade, P. G. De Gennes, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 149-158, **1991**

ⁱⁱⁱ S. I. Jeon, J. D. Andrade, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 159-166, **1991**

^{iv} S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9359-9366, **2003**

A series of experiments in water saturated nitrogen atmosphere could show an increase in film thicknesses of 2-3 nm of OEG and PEG SAMs. Other hydrophilic surface coatings did not show a similar behaviour. In addition it was possible to prove indirectly the strong binding of water molecules to the OEG endgroups by investigating the conformational changes of films before and after water contact using SFS. These results could be interpreted as a clue for the formation of an ordered water structure that represents, according to the work of Kushmerick et al., a possible mechanism of protein resistance for the densely packed OEG SAMs.ⁱ But the strong binding of water to the endgroups of an OEG film also approves studies, carried out by Kreuzer et al.ⁱⁱ and Chan et al.ⁱⁱⁱ, which suggest that the formation and immobilisation of hydroxide ions from the bound water are the main reasons the protein repelling properties of OEG SAMs. Both mechanisms are discussed in this thesis.

ⁱ H. I. Kim, J. G. Kushmerick, J. E. Houston, B. C. Bunker, *Langmuir*, 19, 9271-9275, **2003**

ⁱⁱ H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8384-8389, **2003**

ⁱⁱⁱ Y.-H. M. Chan, R. Schweiß, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir*, 19, 7380-7385, **2003**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretische Grundlagen.....	15
2.1	Ellipsometrie	16
2.1.1	Welleneigenschaften des Lichtes	16
2.1.2	Fresnelkoeffizienten an einer Grenzfläche	18
2.1.3	Totale Reflexionskoeffizienten an Schichtsystemen	21
2.1.4	Phasenverschiebung und Fundamentalgleichung der Ellipsometrie	23
2.1.5	Auswertung ellipsometrischer Messungen	24
2.2	Vibrations-Summenfrequenzerzeugung	25
2.2.1	Entwicklung von der Theorie der spontanen Emission zu den ersten nichtlinearen Phänomenen	25
2.2.2	Grundlagen der linearen Optik.....	26
2.2.3	Grundlagen der nichtlinearen Optik.....	27
2.2.4	Optisch parametrischer Generator und Verstärker.....	31
2.2.5	Summenfrequenzerzeugung zur Untersuchung von selbstaggregierenden Monolagen	32
2.3	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) .	36
2.3.1	Grundlagen der IR-Spektroskopie	36
2.3.2	IR-Spektroskopie an Metalloberflächen	39
2.4	Neutronenreflektometrie.....	40
2.4.1	Neutronenreflektometrie an einer Grenzfläche.....	40
2.4.2	Neutronenreflektometrie an Schichtsystemen.....	44
2.4.3	Reflexion an rauen Grenzflächen.....	46
2.5	Selbstaggregierende Monolagen (SAM).....	48

2.6	Eigenschaften proteinresistenter Oberflächen und Mechanismen der Proteinresistenz	51
3	Experimenteller Teil.....	58
3.1	Ellipsometriemessungen	58
3.1.1	Prinzipieller Aufbau des Ellipsometers.....	58
3.1.2	Durchführung der Ellipsometriemessungen	59
3.2	Aufbau und Durchführung der SFG-Experimente.....	61
3.2.1	Aufbau des Lasersystems	61
3.2.2	Aufbau des Monochromators	65
3.2.3	Nachverstärkte CCD-Kamera als Detektionseinheit	67
3.2.4	Wellenlängenkalibration und Spektrenauswertung	69
3.3	Neutronenreflektometriemessungen.....	74
3.3.1	Neutronenquellen	74
3.3.2	Aufbau des Advanced Diffractometer for the Analysis of Materials (ADAM).....	75
3.3.3	Aufbau des V6 am Berlin Neutron Scattering Center.....	78
3.3.4	Auswertung der Neutronenreflektometriemessungen....	79
3.4	Probenpräparation	81
3.4.1	Verwendete Chemikalien	81
3.4.2	Präparation der Substrate	82
3.4.3	Präparation der selbstaggregierenden Monolagen	83
3.4.4	Test der Proteinresistenz	85
4	Ergebnisse	87
4.1	Präparation und Charakterisierung von PEG 2000- und EG ₆ OMe-SAMs.....	87
4.1.1	Adsorptionskinetik von PEG 2000 auf Gold.....	88
4.1.1.1	Lichtstreuung zur Untersuchung der Mizellenbildung von PEG 2000	91

4.1.1.2	Untersuchung des Quellverhaltens von PEG 2000-SAMs mittels Neutronenreflektometrie- und Ellipsometriemessungen	96
4.1.2	Präparation und Charakterisierung von EG ₆ OMe-SAMs mittels Ellipsometrie und IR-Spektroskopie	103
4.1.3	Adsorptionskinetik von EG ₆ OMe auf Gold	107
4.2	Desorption von PEG 2000- und EG ₆ OMe-SAMs.....	108
4.3	SFG-Messungen an EG ₆ OMe- und PEG 2000-SAMs	114
4.3.1	SFG-Messungen an EG ₆ OMe-SAMs an Luft	114
4.3.2	SFG-Spektren an EG ₆ OMe-Spektren mit verschiedenen Packungsdichten.....	117
4.3.3	SFG-Messungen an teilweise desorbierten EG ₆ OMe-SAMs	120
4.3.4	SFG-Messungen an PEG 2000-SAMs an Luft.....	121
4.3.5	SFG-Messungen an PEG 2000-SAMs in wassergesättigter Atmosphäre	124
4.3.6	SFG-Messungen an EG ₆ OMe-SAMs in und nach Wasserkontakt	125
4.3.7	SFG-Messungen an EG ₆ OMe/Alkanthiol-Mischfilmen ...	129
4.4	Proteinresistenz von EG-Filmen	135
4.4.1	Proteinresistenz von PEG 2000-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte.....	135
4.4.2	Proteinresistenz von EG ₆ OMe-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte.....	137
5	Diskussion	141
6	Anhang	151
6.1	Abkürzungsverzeichnis	151
7	Literaturverzeichnis.....	153

1 Einleitung

Auf Grund des hohen technischen und wissenschaftlichen Anwendungspotentials ultradünner Filme auf Oberflächen ist neben klassischen Methoden zur Bildung physisorbierter Schichten, wie z.B. dem Spin-Coating, auch die Erzeugung geordneter Filme mit Hilfe von Selbstaggregationsprozessen von großer Bedeutung. Zu den Anwendungsbereichen zählen z.B. die Haftvermittlung¹ und der Korrosionsschutz,² aber auch die Einstellung physikochemischer Eigenschaften wie des Reibungswiderstandes,³ der Benetzbarkeit und der Elastizität. Die Oberflächenbeschichtung ist oft auch in medizinischen Anwendungen von entscheidender Bedeutung, z.B. bei der Biokompatibilität von Transplantaten, damit diese nicht vom Körper abgestoßen werden,⁴ an Biosensoroberflächen, die resistent gegenüber unspezifischer Proteinadsorption sein müssen⁵ oder auch an der Oberfläche von Kontaktlinsen, um deren Trübung durch Adsorbate zu verhindern.

Für biomedizinische Anwendungen sind Poly- und Oligo(ethylenglykole) (PEG, OEG), die hervorragende proteinresistente Eigenschaften aufweisen, von besonderem Interesse. Diese Verbindungen lassen sich recht einfach durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid herstellen und besonders die PEGs sind toxikologisch unbedenklich und finden deshalb unter anderem als Salbengrundlage und Feuchthaltemittel, z.B. in Zahncremes, Verwendung.⁶ Die Proteinresistenz der PEGs war bereits in den 80er Jahren bekannt und wurde von De Gennes, Andrade und Jeon mit Hilfe des Modells der sterischen Repulsion erklärt.^{7,8,9} Dieses nimmt an, daß das an die Oberfläche gebundene, stark hydrophile PEG in wäßriger Lösung hydratisiert vorliegt und der Proteinadsorption widerstehen kann, da hierdurch Druck auf den PEG-Film ausgeübt würde. Dieser Druck würde einerseits das Wasser aus dem Film pressen, was eine große Energie benötigt, und zum anderen die freie Beweglichkeit der Polymerketten einschränken, so daß deren Entropie abnähme. Da dieser Verlust an freier Enthalpie nicht durch den Energiegewinn auf Grund von Bindung der Proteine an die Oberfläche kompensiert werden kann, wird die Proteinadsorption inhibiert.

Entscheidenden Einfluß auf die Proteinresistenz einer mit PEG beschichteten Oberfläche haben also die Hydratisierbarkeit und die

Beweglichkeit der Molekülketten. Besonders geeignete Meßtechniken, um diese beiden Faktoren zu untersuchen, sind die Neutronenreflektometrie und die Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie.

Die Neutronenreflektometrie ist eine Meßmethode, mit der Reflektivitäten an Grenzflächen gemessen werden können, die auf Grund ähnlicher Brechungsindizes nur schwache Reflexe für das üblicherweise verwendete sichtbare Licht aufweisen, da das Äquivalent des Brechungsindex für Neutronen, die Streulängendichte, unabhängig vom Brechungsindex ist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die reflektierenden Neutronen sensitiv auf Atomkerne, nicht jedoch auf Atomhüllen sind. Somit können mittels Isotopenaustausch der zu untersuchenden, chemischen Verbindungen Kontraste zwischen den Grenzflächen verstärkt oder abgeschwächt werden. Neben der Bestimmung von Schichtdicken und Rauigkeiten des Schichtsystems auf einer Oberfläche kann mit Hilfe der Neutronenreflektometrie auch die Streulängendichte und somit die Durchmischung von verschiedenen Substanzen ermittelt werden. Das bedeutet, daß die Menge an aufgenommenem Wasser eines Polymers bestimmt und somit auf dessen Hydratisierbarkeit geschlossen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Neutronenreflektometrie verwendet, um in wassergesättigter Atmosphäre die Menge an aufgenommenem Wasser eines PEG-Films definierter Morphologie zu bestimmen. Im Vergleich mit Messungen im direkten Wasserkontakt konnte so eine auf dem Film adsorbierte Wasserschicht abgeschätzt werden. Des weiteren wurde in Messungen bei erhöhten Temperaturen eine Desorption von PEG-Filmen beobachtet. Durch ergänzende Meßmethoden konnten die Veränderungen in der PEG-Beschichtung untersucht und auf dieser Basis ein möglicher Degradationsmechanismus vorgeschlagen werden.

Die Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie ist eine lasertechnische Meßmethode, bei der durch Mischen eines sichtbaren oder nahinfraroten Laserstrahls mit einem Strahl im mittleren Infrarot ein Summenfrequenzspektrum erzeugt wird, für das besondere Auswahlregeln gelten. Dies gründet sich insbesondere darauf, daß die nichtlineare Suszeptibilität erster Ordnung, also die Materialeigenschaft, die für die Summenfrequenzerzeugung verantwortlich ist, immer dann null wird, wenn das entsprechende Material amorph oder inversionssymmetrisch aufgebaut ist. Das bedeutet insbesondere, daß das Summenfrequenzsignal zweier aneinander grenzender isotroper Medien

hauptsächlich am Ort des Symmetriebruchs entsteht und somit äußerst grenzflächensensitiv ist. So ist es möglich die Molekülschwingungen an der Grenze zweier Medien zu messen, falls die zugehörigen Molekülgruppen eine Vorzugsorientierung aufweisen, so daß auf diese Weise auf die Anordnung der Moleküle in Oberflächenbeschichtungen geschlossen werden kann. Mit Hilfe dieser Meßmethode wurden im Rahmen dieser Arbeit Spektren von PEG-Filmen und OEG-Filmen verschiedener Packungsdichten an Luft aufgenommen und die Banden zugeordnet. Des weiteren wurde die Änderung der Konformation von OEG-SAMs im direkten Wasserkontakt durch Hydratation untersucht. Mittels Messungen an einem OEG-SAM nach Wasserkontakt konnten die besonders starken Wasserstoffbrückenbindungen von Wasser an OEGs indirekt nachgewiesen werden. Zuletzt wurde durch die SFG-Messungen ein Phasenübergang an OEG-Alkanthiolmischfilmen nachgewiesen, mit dem eine Änderung der Proteinresistenz einhergeht.

Insgesamt ergibt sich durch die Anwendung und Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Methoden ein detailliertes Bild der Grenzphase zwischen Wasser und ethylenglykolbeschichteten Oberflächen, auf dessen Basis eine neue Interpretation der Mechanismen der Proteinresistenz ethylenglykol-terminierter Oberflächen möglich wird.

Whitesides et al. präparierten selbstaggregierende Monolagen (SAM) bestehend aus OEG-terminierten Alkanthiolen, also dichtgepackte monomolekulare Filme, deren Moleküle sich quasikristallin anordnen. Bei der Überprüfung dieser SAMs auf Proteinresistenz konnten sie nachweisen, daß nicht nur langkettige PEGs, sondern auch die kurzkettigen, dichtgepackten OEGs zur Proteinresistenz einer Oberfläche führen können.^{10,11} Auf Grund der hohen Packungsdichte dieser Filme und der Kürze der EG-Ketten, mit nur etwa 2-6 Einheiten, kann das Modell der sterischen Repulsion nicht mehr zur Erklärung der Proteinresistenz angewendet werden. Zum einen sind die Filme bereits stark in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt, so daß der Entropieverlust durch Adsorption von Proteinen gering ist. Zum anderen können nur wenige Wassermoleküle in den SAM eindringen und diesen hydratisieren. Deshalb mußten neue Mechanismen der Proteinresistenz von OEGs entwickelt werden.

Ein Modell der Proteinrepulsion der OEGs basiert auf elektrostatischer Abstoßung. Hähner et al. konnten mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops

Kraft-Abstandskurven aufnehmen und dadurch nachweisen, daß OEG-terminierte Oberflächen auf Grund einer erhöhten Hydroxidionenkonzentration eine negative Ladung tragen.^{12, 13} Da die meisten Proteine ebenfalls eine negative Gesamtladung tragen, werden diese durch langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen (bis zu mehreren 10 nm Reichweite) vom OEG-SAM abgestoßen. Dadurch ist die Oberfläche proteinresistent. Die Stichhaltigkeit dieses Modells wurde durch verschiedene Methoden verifiziert, wie z.B. die Messung des Zetapotentials¹⁴ oder ab initio-Kalkulationen bezüglich der Stabilisierung von Hydroxidionen nahe der Oberfläche.¹⁵

Ein anderes Modell der Proteinresistenz basiert auf den Arbeiten von Kushmerick et al..¹⁶ Mit Hilfe von IFM (engl. interfacial force microscope)-Messungen konnten sie an einer bis zu 5 nm dicken Wasserzwichenschicht an der OEG-Wassergrenzfläche eine Erhöhung der Viskosität um einen Faktor 10^6 im Vergleich zum Volumen nachweisen. Zum einen folgerten Kushmerick et al. daraus, daß das Wasser der Zwischenschicht einen Phasenzustand zwischen dem von Wasser und dem von Eis bildet und die hohe Viskosität durch eine Wasserschicht hoher Ordnung erklärt werden kann. Zum anderen soll diese Zwischenphase die Adsorption von Proteinen kinetisch inhibieren. In der Literatur wird jedoch der Einfluß der geordneten Zwischenschicht auf die Proteinresistenz,¹⁷ bzw. die Existenz einer „langreichweitig“ (>2 nm) geordneten Zwischenschicht des Wassers an sich angezweifelt.¹²

Allen vorgeschlagenen Modellen und Erklärungsversuchen zur Beschreibung der Proteinresistenz von Poly- und Oligoethylenglykolen ist damit gemeinsam, dass der Hydratisierbarkeit und Beweglichkeit der Molekülketten entscheidender Einfluß auf die Proteinresistenz zugesprochen wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diese beiden Aspekte deshalb genauer untersucht werden. Zwei dafür besonders geeignete Meßtechniken sind die Neutronenreflektometrie und die Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie, mit deren Hilfe im Rahmen dieser Arbeit Hinweise auf eine besonders starke Wechselwirkung von PEG- und OEG-Filmen mit Wasser gefunden wurden. Die Ergebnisse deuten auf die Existenz einer geordneten Wasserschicht von einigen Nanometern Dicke und damit die Richtigkeit von Kushmericks Thesen hin. Diese stehen jedoch, wie darüberhinaus dargelegt wird, nicht im Widerspruch zu den Resultaten von Hähner zur elektrostatischen Abstoßung.

2 Theoretische Grundlagen

Die im Verlaufe dieser Arbeit hergestellten ultradünnen Schichten und ihre Eigenschaften wurden im wesentlichen durch die in diesem Kapitel beschriebenen oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Dies sind insbesondere die Vibrations-Summenfrequenzerzeugung und die Ellipsometrie, aber auch die Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie und die Neutronenreflektometrie.

Bei den verwendeten ultradünnen Schichten handelte es sich um selbstaggregierende Monolagen auf Metallsubstraten, deren Eigenschaften im Hinblick auf ihre Proteinresistenz untersucht wurden. Grundlagen zur Selbstaggregation und Proteinresistenz werden in den Kapiteln 2.5 und 2.6 beschrieben.

2.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Meßmethode, mit deren Hilfe aus der Polarisations- und Intensitätsänderung des Lichts bei der Reflexion an glatten Grenz- bzw. Oberflächen indirekt, d.h. durch Modellierung, beispielsweise optische Eigenschaften an der Grenzfläche oder Filmdicken von Beschichtungen bestimmt werden können.

Das Grundprinzip der Ellipsometrie besteht darin, Licht bekannter Polarisation, d.h. üblicherweise linear polarisiertes Licht, auf die Oberfläche zu strahlen und mit einem Detektor Polarisations- und Intensitätsänderungen des reflektierten Strahls zu messen. Der Name der Methode rührt daher, daß das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist.

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ellipsometrie zur Bestimmung der Schichtdicke ultradünner Filme angewendet. Hierzu werden bei bekannten Brechungsindizes des Oberflächensystems die Polarisationseigenschaften des reflektierten Lichtes für verschiedene Schichtdicken der Beschichtung mit Hilfe eines physikalischen Modells berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Als Schichtdicke wird der Wert angenommen, für den der Abstand von experimentellen und theoretischen Werten minimal ist.

2.1.1 Welleneigenschaften des Lichtes

Für die Berechnungen, die im Rahmen ellipsometrischer Experimente notwendig sind, genügt es, das Licht als elektromagnetische Welle darzustellen: d.h. man kann das Licht entsprechend Maxwells Theorie als eine Welle beschreiben, bei der das elektrische Feld $E(z,t)$ zur Zeit t am Ort z senkrecht zum magnetischen $B(z,t)$ und beide senkrecht zur z -Richtung, der Propagationsrichtung, stehen. Licht ist folglich eine sogenannte „transversale Welle“.

Für eine komplette Beschreibung der Welle genügt es, den elektrischen Feldvektor zu betrachten, da dadurch der magnetische Feldvektor automatisch festgelegt ist.

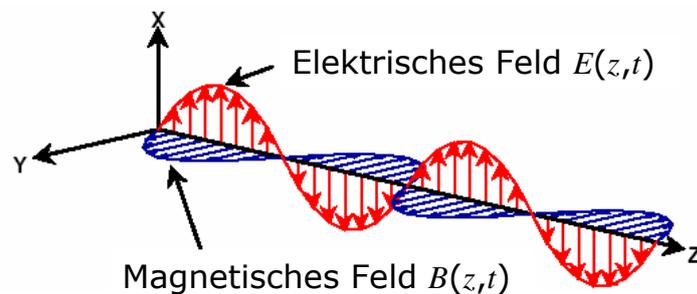


Abbildung 2.1 Elektrisches Feld $E(z,t)$ und magnetisches Feld $B(z,t)$ einer in z -Richtung propagierenden, linear polarisierten elektromagnetischen Welle (nach Ref. 18).

Ändert sich die Richtung des elektrischen Feldvektors in der x - y -Ebene zeitlich nicht, so spricht man von in Richtung des elektrischen Feldes linear polarisiertem Licht. Eine Darstellung der Wellengleichung lautet dann

$$E(z,t) = E_0 \sin\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(z - vt) + \xi\right).$$

E_0 bezeichnet man als Amplitude, v als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle, λ als die Wellenlänge und ξ ist ein willkürlich gesetzter Phasenwinkel, der nur beim Überlappen mehrerer Wellen eine Rolle spielt.

Licht einer bestimmten Wellenlänge läßt sich als transversale Welle in zwei zueinander senkrecht stehende, unabhängige Anteile in der x - y -Ebene zerlegen. Im allgemeinen Fall, wenn beide Anteile einen beliebigen relativen Phasenwinkel zueinander besitzen, spricht man von elliptisch polarisiertem Licht. Im Spezialfall gleicher Phasenwinkel der beiden Komponenten erhält man linear polarisiertes Licht. Ist die Phase gerade um eine Viertel Wellenlänge verschoben und sind die Amplituden der beiden Wellen gleich, so nennt man dies zirkular polarisiertes Licht.

2.1.2 Fresneffaktoren an einer Grenzfläche

Beim Einfall des Lichtstrahls auf eine Grenzfläche ist es sinnvoll die elektrischen Feldkomponenten senkrecht zur Einfallsebene polarisiert E^S und parallel zur Einfallsebene polarisiert E^P zu unterscheiden, da diese den Maxwell'schen Gleichungen zu Folge unterschiedlichen Grenzflächenbedingungen unterliegen. Als Einfallsebene wird hierbei die senkrecht zur Grenzfläche stehende Ebene bezeichnet, in der der einfallende Lichtstrahl liegt.

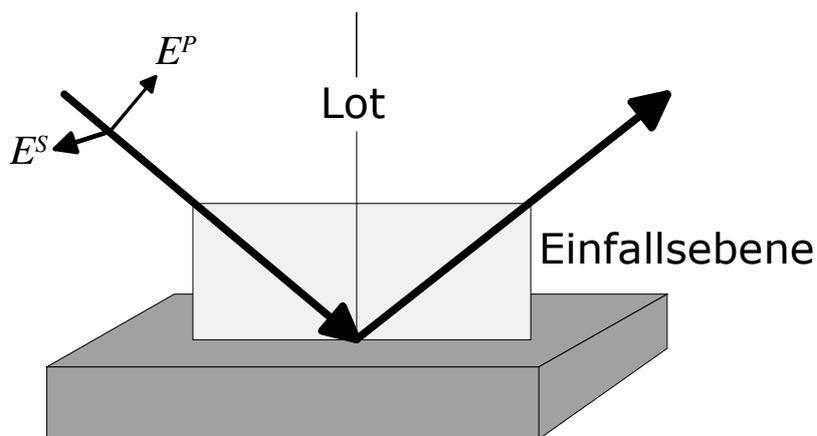


Abbildung 2.2 Darstellung der elektrischen Feldkomponenten senkrecht zur Einfallsebene E^S und parallel zur Einfallsebene E^P (nach Ref. 19).

Das Verhalten des Lichts an der Grenzfläche läßt sich mit Hilfe von Materialkonstanten, den komplexen Brechungsindizes N der beiden Phasen an der Grenzfläche berechnen. Diese sind zusammengesetzt aus dem Brechungsindex n , der das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Vakuum c zur Ausbreitungsgeschwindigkeit v im entsprechenden Medium angibt und dem Extinktionskoeffizienten k , der die Absorption entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz beschreibt.

$$N = n + ik$$

Lambert-Beersches Gesetz:
$$I(z) = I_0 e^{-\frac{4\pi k z}{\lambda}}$$

An der Grenzfläche werden die einzelnen Photonen entweder reflektiert oder gebrochen. Im Falle der Reflexion entspricht der Einfallswinkel Φ_I dem Ausfallswinkel. Für den Strahlenteil der gebrochen wird, gilt für den Ausfallswinkel des gebrochenen Strahls das Snellius'sche Gesetz

$$N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 .$$

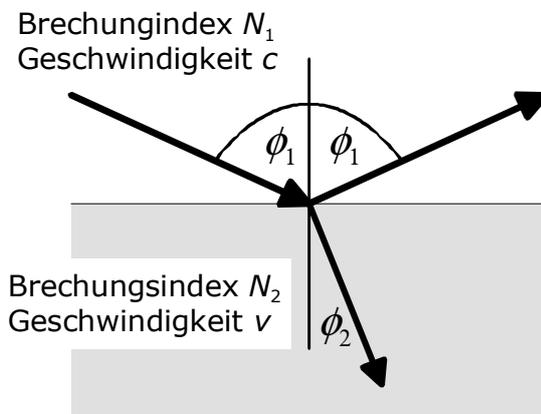


Abbildung 2.3 Reflexion und Brechung im Falle zweier optischer Medien (nach Ref. 19).

Das Verhältnis der Amplituden aus reflektiertem und einfallendem Strahl an einer Grenzfläche läßt sich mit Hilfe der Fresnelreflexionskoeffizienten r_{12} berechnen. Diese Fresnelkoeffizienten ergeben sich einfach aus der Grenzflächenbedingung, daß die Summen der magnetischen und der elektrischen Felder über und unter der Grenzfläche gleich sein müssen. Dabei muß zwischen der zur Einfallsebene senkrecht und der parallel oder kurz s- und p-polarisierten Komponente des elektrischen Feldes unterschieden werden. Es gilt

$$r_{12}^p = \frac{E_r^p}{E_0^p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad \text{und} \quad r_{12}^s = \frac{E_r^s}{E_0^s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} .$$

Die Gleichungen für die an der Grenzfläche transmittierten Anteile des Strahls sind im folgenden nicht näher beschrieben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß diese sich einfach berechnen lassen, da die Summe aus reflektierten und transmittierten Anteilen gerade 1 ergibt.

Die beiden E_0 stellen die Amplituden der einfallenden und E_r die der reflektierten Lichtwellen dar. Um die Reflektivität \mathcal{R} , d.h. das Verhältnis von reflektierter zu eingestrahelter Intensität zu berechnen, muß das Betragsquadrat der beiden elektrischen Felder gebildet werden.

Im Falle der Reflexion an einem Dielektrikum, bei dem die Absorption vernachlässigt werden kann, erhält man den in Abbildung 2.4 dargestellten Graphen. In diesem Falle wurden die Kurven für die Reflexion aus Luft ($n=1$; $k=0$) an Titanoxid ($n=2,2$; $k=0$) berechnet.

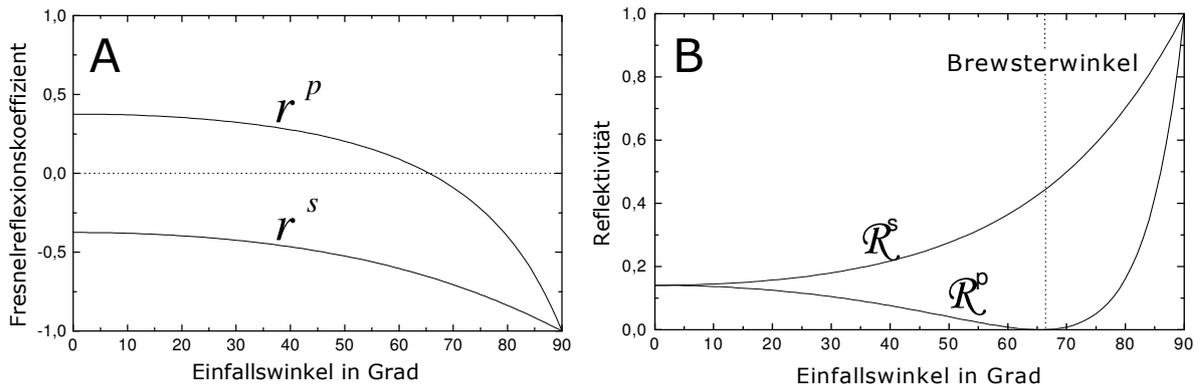


Abbildung 2.4 Fresnelkoeffizienten (A) und Reflektivitäten (B) für die Reflexion von s- und p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 632,8 nm an einer Titanoxidoberfläche mit $n=2,2$ (nach Ref. 19).

In den Graphen läßt sich erkennen, daß die Reflektivitäten der s- und der p-Komponente für geringe Einfallswinkel erwartungsgemäß gleich sind. Schließlich nimmt mit abnehmendem Winkel der Anteil der p-Welle, der parallel zur Oberfläche polarisiert ist, zu und ähnelt somit immer stärker der s-Welle, die komplett parallel zur Oberfläche polarisiert ist.

Außerdem läßt sich in der Abbildung der sogenannte „Brewsterwinkel“ ϕ_B ablesen, für den gilt

$$\tan \phi_B = \frac{n_2}{n_1} .$$

An diesem Winkel reflektiert, wie von David Brewster im frühen 19. Jahrhundert entdeckt wurde,²⁰ nur noch ein Teil der s-Komponente, während die p-Komponente komplett transmittiert. Dies stellte eine der ersten Möglichkeiten dar Licht linear zu polarisieren.

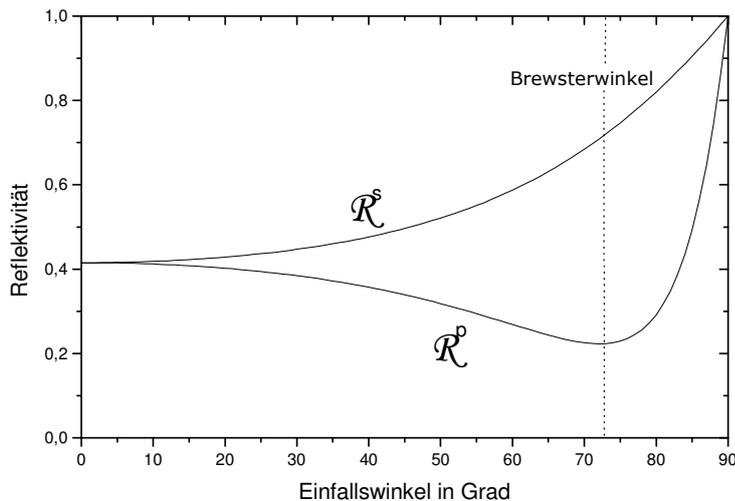


Abbildung 2.5 Reflektivitäten für s- und p-polarisiertes Licht der Wellenlänge 632,8 nm in Abhängigkeit des Einfallswinkels an einer Tantaloberfläche mit $n=1,72$ und $k=2,09$ (nach Ref. 19).

Im Falle der Reflexion an Metall- oder Halbleiteroberflächen, wenn also $k \neq 0$ ist, erhält man, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, einen ähnlichen Kurvenverlauf für die Reflektivität, allerdings geht das Minimum von \mathcal{R}^p am Brewsterwinkel nicht auf Null zurück.

2.1.3 Totale Reflexionskoeffizienten an Schichtsystemen

Bei der Berechnung der Reflektivität an einer Grenzfläche mit einer zusätzlichen Zwischenschicht muß man zu der direkt an der Grenzfläche reflektierten Intensität, die man, wie bereits gezeigt wurde, direkt aus den Fresneffaktoren erhält, noch die Intensität berücksichtigen, die erst, entsprechend Abbildung 2.6, nach Mehrfachreflexionen zwischen den beiden Grenzflächen zurückreflektiert wird.

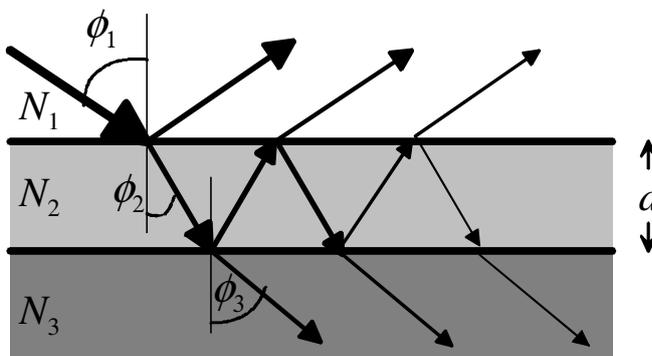


Abbildung 2.6 Reflexion und Transmission im Falle einer Zwischenschicht (nach Ref. 19).

Die Reflektivität läßt sich recht einfach errechnen, indem man die einzelnen, in Abbildung 2.6 dargestellten Strahlen aufsummiert. Für jeden Strahl wird dabei die Abnahme des elektrischen Feldes bei jeder Reflexion mit Hilfe des entsprechenden Fresnelkoeffizienten berechnet. Des weiteren muß noch der Gangunterschied durch den längeren Weg in der Zwischenschicht als Phasenunterschied zwischen den Teilstrahlen berücksichtigt werden. Die totalen Reflexionskoeffizienten R , die das Verhältnis von elektrischer Feldstärke des reflektierten zum ankommenden Strahl angeben, ergeben sich zu

$$R^p = \frac{E_r^p}{E_0^p} = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i2\beta}} \quad \text{und} \quad R^s = \frac{E_r^s}{E_0^s} = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i2\beta}}$$

$$\text{mit } \beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_2 \cos \phi_2 .$$

Eine detaillierte Herleitung der totalen Reflexionskoeffizienten findet man unter anderem bei Tompkins und McGahan.¹⁹ Diese Formeln waren bereits im vorletzten Jahrhundert bekannt. Die Herkunft wird oft Drude, einem Pionier der Ellipsometrie, für seine Veröffentlichung aus dem Jahre 1889 zugeschrieben.²¹ Allerdings soll laut Born und Wolf Airy bereits 1831 mit einer anderen Herleitung zum gleichen Ergebnis gekommen sein.²²

Analog zu den totalen Reflexionskoeffizienten lassen sich auch die totalen Transmissionskoeffizienten errechnen. Zusammen mit diesen können iterativ auch die totalen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für Mehrschichtsysteme mit mehr als einer Zwischenschicht berechnet werden. Ein Computerprogramm für diese Berechnungen wurde bereits 1969 von McCrackin geschrieben.²³

Da die totalen Reflexionskoeffizienten für p- und s-Polarisation verschieden sind, wird in Reflektometrieexperimenten eine Meßgröße $\tan \Psi$ als das Verhältnis derer Beträge definiert

$$\tan \psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} .$$

2.1.4 Phasenverschiebung und Fundamentalgleichung der Ellipsometrie

Bei der Reflexion an Schichtsystemen kommt es bei den s- und p-polarisierten Wellen zu einer Phasenverschiebung zwischen den beiden Komponenten, weil die beiden Wellen auf Grund ihrer verschiedenen Fresnelkoeffizienten durch Mehrfachreflexionen im Schichtsystem durchschnittlich unterschiedlich lange Wege zurücklegen.

Da im Gegensatz zur Reflektometrie bei der Ellipsometrie auch die Polarisation des reflektierten Strahls gemessen wird, läßt sich eine weitere Meßgröße Δ aufstellen. Diese stellt die Differenz aus dem Phasenunterschied zwischen p- und s-Welle vor der Reflexion δ_1 und nach der Reflexion δ_2 dar. Es gilt also

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2.$$

Da die Polarisation und somit die Meßgröße Δ wesentlich genauer bestimmt werden können als $\tan\Psi$, ist die Ellipsometrie sensitiver auf dünne Schichten, als z.B. die Reflektometrie, bei der nur die Intensitätsunterschiede der verschieden polarisierten Anteile des Lichts gemessen werden.

Definiert man nun noch eine komplexe Zahl ρ durch

$$\rho = \frac{R^p}{R^s},$$

so läßt sich daraus die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie herleiten als

$$\rho = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{oder} \quad \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s}.$$

Ψ und Δ stellen in dieser Gleichung die Meßgrößen eines Ellipsometers dar, während die Informationen über die gemessene Probe in der Größe ρ enthalten sind.

2.1.5 Auswertung ellipsometrischer Messungen

Die Unbekannten in der Fundamentalgleichung der Ellipsometrie sind die Variablen der totalen Reflexionskoeffizienten, d.h. der Einfallswinkel des Lichts, die Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten aller optischen Medien und die Dicken der Zwischenschichten. Effekte der Polarisator- und Analysatorposition und der Elektronik müssen mit Hilfe einer Kalibrationsmessung an einem Substrat bekannter optischer Eigenschaften untersucht werden.²⁴ Da die einzige Unbekannte der totalen Reflexionskoeffizienten bei dieser Messung der Einfallswinkel ist, kann man diesen mit Hilfe einer Anpassung an die Meßdaten bestimmen.

Um die Schichtdicken dünner organischer Filme an Luft durch Anpassung an die Meßdaten zu erhalten, wird bei bekannten optischen Eigenschaften des Substrats nur noch der Brechungsindex des Films benötigt. Da im Rahmen dieser Arbeit ein spektrales Ellipsometer verwendet wurde, bei dem nicht nur eine, sondern 44 verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Bereich des Lichts vermessen wurden, wird ein Modell benötigt, um den Brechungsindex für diese Wellenlängen zu berechnen. Hierfür wurde die im folgenden dargestellte, bereits 1830 veröffentlichte, Cauchy-Funktion²⁵

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

verwendet, die den Brechungsindex gut beschreibt, so lange es keine störenden elektronischen Resonanzen und folglich vernachlässigbare Absorption der zu untersuchenden Verbindung im fraglichen Spektralbereich gibt. n_0 ist hierbei der Brechungsindex für den Grenzfall großer Wellenlängen und A und B sind die Cauchykoefizienten.

2.2 Vibrations-Summenfrequenzerzeugung

Die Vibrations-Summenfrequenzerzeugung (engl. vibrational sum frequency generation, VSFG) stellt eine Laserspektroskopieart dar, die ausnutzt, daß Photonen an Grenzflächen miteinander koppeln können oder, anders ausgedrückt, die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ nicht null ist. Dazu werden zwei kurze Laserpulse, einer im sichtbaren oder nahinfraroten und einer im mittleren infraroten Frequenzbereich, auf einer Oberfläche räumlich und zeitlich überlappt.

Man erhält ein Spektrum, das im wesentlichen eine Überlagerung des nichtresonanten Hintergrundsignals - in unserem Fall von der Metalloberfläche - und der Schwingungsresonanzen an der Grenzfläche der Moleküle zur Luft- oder zum Lösungsmittel darstellt.

2.2.1 Entwicklung von der Theorie der spontanen Emission zu den ersten nichtlinearen Phänomenen

Bei der Betrachtung der linearen Optik genügte es, die Wechselwirkung von einzelnen Photonen mit Materie zu berücksichtigen. Geht man zur Beschreibung der nichtlinearen Optik über, bezieht man zusätzlich die Wechselwirkungen mehrerer Photonen in Materie miteinander ein. Diese sind üblicherweise vernachlässigbar und spielen erst bei sehr hohen Lichtintensitäten eine Rolle, so daß eine ausführliche Untersuchung nichtlinearer Effekte erst mit der Erfindung des Lasers beginnen konnte, mit dessen Hilfe mehrere Größenordnungen höhere Lichtintensitäten erreicht werden.

Die theoretische Grundlage für die Entwicklung des Lasers war, wie der Name LASER (=Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation) schon sagt, die 1917 von Einstein postulierte stimulierte Emission von Licht. Es dauerte allerdings mehr als 40 Jahre, ehe Maiman 1960 die stimulierte Emission mit Hilfe des von ihm entwickelten Rubinlasers nachweisen konnte.²⁶

Bereits kurz darauf konnten Franken et al. die Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. „second harmonic generation“, SHG) einer Lichtwelle nachweisen, womit die Entwicklung der nichtlinearen Optik ihren Anfang nahm.²⁷ Es handelt sich bei der SHG um einen Effekt, bei dem jeweils zwei Photonen eines Laserstrahls miteinander wechselwirken und ein Photon mit der halben Wellenlänge erzeugt wird. Unter Ausnutzung dieses Effekts in nichtlinear optisch aktiven Kristallen können in günstigen Fällen bis zu 90% eines Laserstrahls zu einem Laserstrahl mit der halben Wellenlänge umgesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich Laserlicht in Bereichen kurzer Wellenlängen zu erzeugen, die sonst nicht zugänglich wären.

Bevor nun eingehender auf die nichtlinear optischen Effekte eingegangen wird, werden nun noch kurz die aus der linearen Optik stammenden Grundbegriffe erklärt.

2.2.2 Grundlagen der linearen Optik

In der linearen Optik beschäftigt man sich mit der Wechselwirkung von einzelnen Photonen mit Materie. Das Licht, das, wie bereits in Kapitel 2.1.1 ausgeführt wurde, als elektromagnetische Welle beschrieben werden kann, beeinflusst die Materie im wesentlichen durch sein elektrisches Feld. Es kommt hierdurch zu einer Ladungsverschiebung in den einzelnen Molekülen, deren Dipolmoment μ sich dadurch in erster Näherung entsprechend folgender Gleichung verändert:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} .$$

μ_0 ist ein eventuell vorhandenes statisches Dipolmoment des Moleküls und α die molekulare Polarisierbarkeit. Man nimmt also an, daß sich die verschiebenden Elektronen in einem parabelförmigen Potential befinden. Die Auslenkung bei Feldstärken, wie sie von gewöhnlichen Lichtquellen hervorgerufen werden, ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

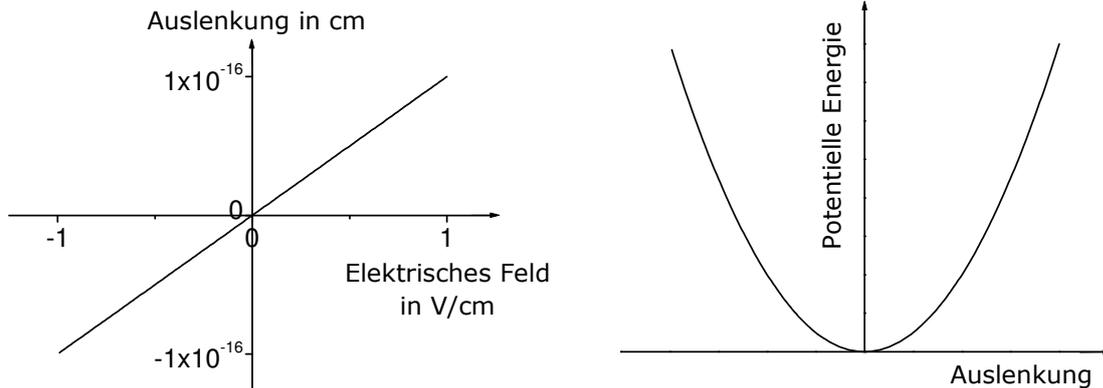


Abbildung 2.7 Auslenkung eines Elektrons in einem schwachen elektrischen Feld (links) und das dazugehörige Potential (rechts).

Die makroskopische Polarisierbarkeit P erhält man aus dem Quotienten Dipolmoment pro Volumeneinheit

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi \cdot \vec{E}.$$

Betrachtet man Polarisierbarkeit und elektrisches Feld als Vektoren, ist χ eine Matrix, die Suszeptibilität bzw. Suszeptibilität erster Ordnung genannt wird. Aus dieser lassen sich Eigenschaften der Materie bestimmen, die aus der linearen Optik bekannt sind. Beispielsweise kann der Brechungsindex mit Hilfe der Clausius-Mosotti-Beziehung, bestimmt werden.²⁸

2.2.3 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Zur Beschreibung der Optik im Falle hoher Lichtintensitäten genügt eine lineare Beschreibung der Polarisierbarkeit nicht mehr aus. Statt dessen empfiehlt sich eine Taylorreihenentwicklung über die Polarisierbarkeiten n -ter Ordnung P_n .

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{P}_3 \dots = \vec{P}_0 + \chi \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$$

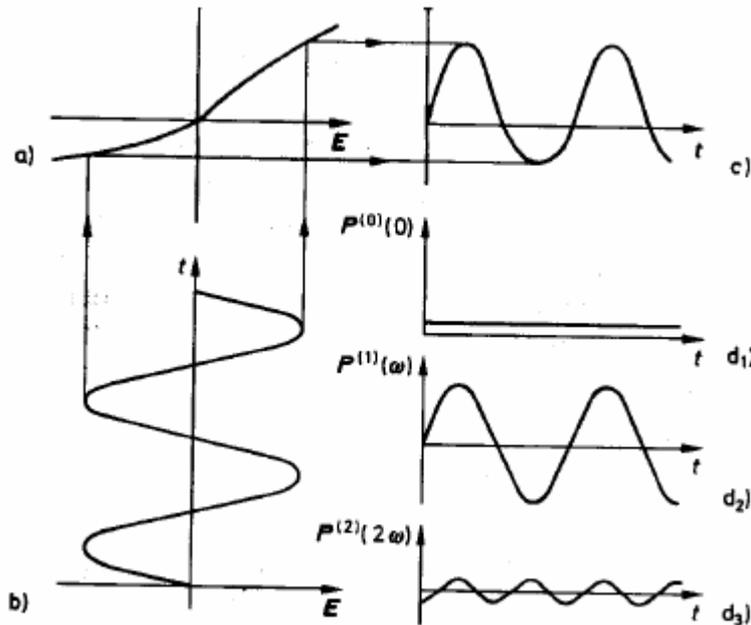


Abbildung 2.8 Eine Lichtwelle großer Intensität (b) ruft in Materie keine lineare Auslenkung der Elektronen hervor (a), so daß die sich bewegenden Elektronen eine Lichtwelle (c) emittieren, die aus einem statischen elektrischen Feld (d_1), Licht der ursprünglichen Wellenlänge (d_2) und Licht mit der doppelten Wellenlänge (d_3) zusammengesetzt ist (aus Ref. 29).

$\chi^{(2)}$ wird Suszeptibilität zweiter Ordnung bzw. nichtlineare Suszeptibilität erster Ordnung genannt, $\chi^{(3)}$ Suszeptibilität dritter Ordnung etc. Da die Materie in diesem Fall nicht mehr nur wie ein harmonischer Oszillator mit der Frequenz des eingestrahlt Lichts schwingt, wird auch Licht bei anderen Wellenlängen emittiert.

Bei den nichtlinearen Suszeptibilitäten handelt es sich um Tensoren, da diese mehrere elektrische Feldvektoren auf den Polarisierbarkeitsvektor abbilden müssen. Der im folgenden näher betrachtete Tensor $\chi^{(2)}$ bildet zwei elektrische Feldvektoren auf die Polarisierbarkeit \vec{P}_2 ab und stellt deshalb einen Tensor dritter Stufe mit $3 \times 3 \times 3$ Komponenten dar.³⁰ Eine genauere Darstellung über die Verknüpfung der Vektoren und des Tensors findet man bei Butcher und Cotter.³¹ Bei der Multiplikation der Vektoren mit dem Tensor vernachlässigt man allerdings die Bewegung der Atomkerne und geht nur von einer Verschiebung der Elektronenhülle aus.

Auf Grund der Suszeptibilität zweiter Ordnung können zwei Photonen unterschiedlicher elektrischer Wellen, E_1 und E_2 , miteinander wechselwirken und ein Photon einer resultierenden, dritten Welle erzeugen. In diesem Zusammenhang spricht man deshalb auch von Drei-Wellen-Mischprozessen, die anhand einer kurzen Beispielrechnung für den Fall

von zwei überlagerten, ebenen Wellen, $\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \sin(\omega_1 t)$ und $\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \sin(\omega_2 t)$, erläutert werden sollen.

Aus $\vec{P}_2 = \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}$ und $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}\vec{P}_2 &= \chi^{(2)} : (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)(\vec{E}_1 + \vec{E}_2) = \chi^{(2)} : (\vec{E}_1\vec{E}_1 + 2\vec{E}_1\vec{E}_2 + \vec{E}_2\vec{E}_2) \\ &= \chi^{(2)} : (\vec{E}_{01}\vec{E}_{01} \sin^2(\omega_1 t) + 2\vec{E}_{01}\vec{E}_{02} \sin(\omega_1 t)\sin(\omega_2 t) + \vec{E}_{02}\vec{E}_{02} \sin^2(\omega_2 t)).\end{aligned}$$

Mit Hilfe von $\sin \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) - \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta)$ kann man dies umformen zu:

$$\vec{P}_2 = \frac{1}{2} \cdot \chi^{(2)} : (\vec{E}_{01}\vec{E}_{01} + \vec{E}_{02}\vec{E}_{02})$$

Statisches elektrisches Feld

$$+ \frac{1}{2} \cdot \chi^{(2)} : (\vec{E}_{01}\vec{E}_{01} \cos(2\omega_1 t) + \vec{E}_{02}\vec{E}_{02} \cos(2\omega_2 t))$$

SHG von ω_1 und ω_2

$$+ \chi^{(2)} : \vec{E}_{01}\vec{E}_{02} (\cos((\omega_1 - \omega_2)t) - \cos((\omega_1 + \omega_2)t))$$

DFG

SFG

Man erhält somit durch das Mischen zweier Wellen ein statisches elektrisches Feld, zwei Wellen mit der jeweils doppelten Frequenz von ω_1 bzw. ω_2 , also der sogenannten „zweiten Harmonischen“ (engl. „second harmonic generation“, SHG) und die Wellen mit der Summenfrequenz (engl. „sum frequency generation“, SFG) und der Differenzfrequenz (engl. „difference frequency generation“, DFG) von ω_1 und ω_2 .

Nach dem Neumann-Prinzip besitzt jede physikalische Eigenschaft eines Systems die gleiche Punktgruppensymmetrie, die auch dem System zu eigen ist. Im Falle der im Zusammenhang mit SFG viel zitierten Inversionssymmetrie bedeutet das folgendes: Der Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung muß in einem Medium mit Inversionssymmetrie bezüglich des Inversionsoperators I invariant sein, also $I(\chi^{(2)}(\vec{r})) = \chi^{(2)}(\vec{r})$, mit $I(\chi^{(2)}(\vec{r})) = \chi^{(2)}(-\vec{r})$. Des weiteren ist $\chi^{(2)}$ ein polarer Tensor, so daß gilt

$$\chi^{(2)}(\vec{r}) = -\chi^{(2)}(-\vec{r}).$$

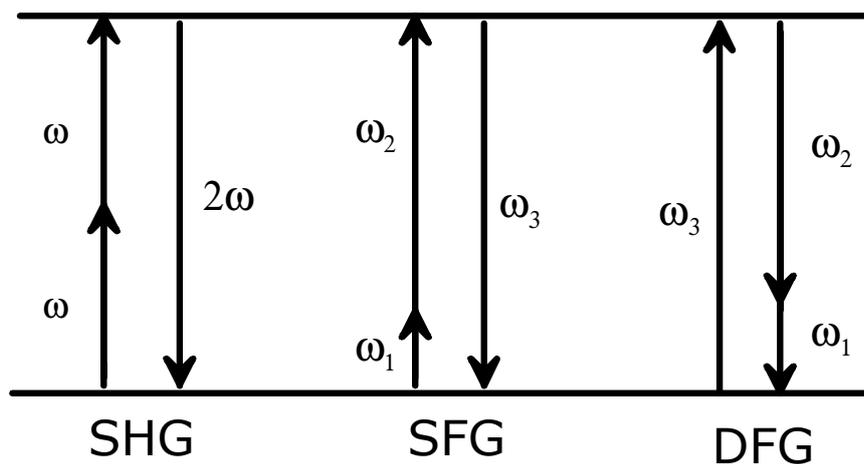


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung der möglichen Drei-Wellen-Mischprozesse. Die Frequenzen werden dabei nach aufsteigender Energie durchnummeriert.

Daraus ergibt sich, daß die Gleichung $\chi^{(2)}(-\vec{r}) = -\chi^{(2)}(\vec{r})$ erfüllt werden muß. Es folgt, daß in inversionssymmetrischen Medien die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ immer Null ist. Betroffen davon sind nicht nur regelmäßig geordnete Kristalle, sondern auch amorphe Medien, wie üblicherweise Gase und Flüssigkeiten, in denen die elektrischen Dipole auf der untersuchten Zeit- und Größenskala keine Vorzugsorientierung besitzen.

Dadurch erklärt sich die außerordentliche Grenzflächensensitivität der Summenfrequenzerzeugung an der Grenzfläche zweier inversionssymmetrischer Medien, denn nur dort ist $\chi^{(2)}$ verschieden von Null, so daß ein Summenfrequenzsignal nur in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche entstehen kann.

Die Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ ist verantwortlich für einen weiteren nichtlinearen Prozeß - die Selbstfokussierung. Für den Fall niedriger Lichtintensitäten ergibt sich der Brechungsindex aus der Clausius-Mosotti-Beziehung zu

$$n_0(\omega) = \sqrt{\text{Re}\{\epsilon_r(\omega)\}} = \sqrt{1 + \text{Re}\{\chi^{(1)}(\omega)\}}.$$

Bezieht man den nichtlinearen Term $P^{(3)}(\omega)$ mit ein - die Suszeptibilität zweiter Ordnung $P^{(2)}(\omega)$ kann vernachlässigt werden, da sie in einem homogenen Medium, wie oben beschrieben wurde, aus Symmetriegründen null ist - dann gilt für den Brechungsindex folgende Gleichung:

$$n(\omega) = \sqrt{\operatorname{Re}\{\varepsilon_r(\omega)\}} = n_0(\omega) + n_2(\omega)|E_0(\omega)|^2 \quad \text{mit} \quad n_2(\omega) = \frac{1}{2n_0(\omega)} \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}(\omega)\}.$$

D.h. der Brechungsindex ist im Falle hoher Lichtintensitäten, bei denen die Suszeptibilität dritter Ordnung eine Rolle spielt, intensitätsabhängig. Dies hat zur Folge, daß durch die damit hervorgerufene Änderung des Brechungsindex im Medium der Effekt einer Sammellinse hervorgerufen wird, der der Divergenz des Strahls entgegenwirkt und ab einer kritischen Leistung P_{krit} zur Selbstfokussierung des Strahls führt. Für die kritische

Leistung gilt nach He und Liu $P_{krit} \approx \frac{\lambda^2 c \varepsilon_0}{16\pi n_2}$.³²

Durch die intensitätsabhängige Brechungsindexänderung kommt es außerdem zu einer Verschiebung der Phasen im Strahl, wodurch auch neue Frequenzen im Laserpuls erzeugt werden. Dieser Effekt der Selbstfokussierung³³ wurde von Spence 1991 für die Umsetzung des sogenannten „Kerr-Lens Mode-Locking“ verwendet, das in vielen fs-Lasern Anwendung findet, um ultrakurze Pulse zu erzeugen.³⁴

2.2.4 Optisch parametrischer Generator und Verstärker

In einem optisch parametrischen Generator (OPG) können Photonen der Pumpstrahlung mit der Kreisfrequenz ω_p durch Wechselwirkung mit einem nichtlinear optisch aktiven Kristall Resonanzen hervorrufen, die zur Erzeugung zweier Photonen, dem höherfrequenten Signalphoton mit der Kreisfrequenz ω_s und dem niederfrequenten Idler mit der Kreisfrequenz ω_I führen. Dies entspricht gerade der Umkehrung der SFG, bei der durch Wechselwirkung mit Materie aus zwei Photonen ein Summenfrequenzphoton entsteht. Die Energieerhaltung muß hierbei erfüllt sein, so daß gilt

$$\omega_p = \omega_s + \omega_I.$$

Des weiteren besitzt ein solcher Prozeß eine höhere Wahrscheinlichkeit, wenn die Bedingung der Phasenanpassung

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_I$$

mit $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}n(\omega)$ erfüllt ist. Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine Formulierung der Impulserhaltung. Wenn diese für die drei Photonen nicht erfüllt ist, muß eine zusätzliche, sehr unwahrscheinliche Wechselwirkung mit den Phononen des Kristallgitters angenommen werden.

Durch die Bedingung der Phasenanpassung können nur einige Moden verstärkt werden, die man auf verschiedene Art und Weise beeinflussen kann. Beispielsweise ist es möglich den Kristall zu drehen und den damit verbundenen Einfallswinkel der Pumpstrahlung gegen die optischen Achsen des Kristalls zu verändern. Dadurch ist es möglich die Signal- und Idlerfrequenz durchzustimmen.^{35,36}

Bei der optisch parametrischen Verstärkung (engl. „optical parametric amplification“, OPA) handelt es sich um einen Spezialfall der OPG. Hierbei wird neben dem starken Pumpstrahl noch ein zweiter, schwacher Laserpuls eingestrahlt. Im Gegensatz zur OPG werden hierbei nicht alle Signale und Idler erzeugt, die die Bedingung der Phasenanpassung erfüllen, sondern nur das Strahlpaar, bei dem der schwache, eingestrahelte Laserpuls Signal bzw. Idler ist.

2.2.5 Summenfrequenzerzeugung zur Untersuchung von selbstaggregierenden Monolagen

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Summenfrequenzerzeugung (SFG) liegt in der Untersuchung von selbstaggregierenden Monolagen (SAM). Die wichtigsten Eigenschaften der SAMs und vor allen Dingen die in dieser Doktorarbeit untersuchte Proteinresistenz sind in den Kapiteln 2.5 und 2.6 dargestellt.

Da es sich bei SAMs um eine zweidimensional kristalline Anordnung von Molekülen handelt, weist die Struktur der Filme oft bestimmte Symmetrieeigenschaften auf. Am Beispiel eines einfachen, wie in Abbildung 2.10 dargestellten, Alkanthiols soll dies nun erläutert werden.

Die Grenzfläche zwischen einem Adsorbat-Metallsystem und einer isotropen Umgebung weist bei resonanter Anregung im wesentlichen drei Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität erster Ordnung auf: den Substratbeitrag χ_{NR} , der aus dem Symmetriebruch an der Substratoberfläche herrührt, einem Wechselwirkungsterm χ_{int} , der die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat beschreibt, sowie den resonanten Beiträgen des Adsorbats χ_R . Im Falle der IR-vis SFG besteht dieser Beitrag aus der Überlagerung der verschiedenen Molekylvibrationen.

$$\chi_{tot} = \chi_{NR} + \chi_{int} + \chi_R, \text{ mit } \chi_R = \sum_i \chi_i, i: i\text{-te Mode}$$

Im Falle der IR-vis SFG auf Gold- und Silberoberflächen ist der Substratbeitrag nichtresonant und erzeugt ein über weite Frequenzbereiche konstantes Signal. Für die hier untersuchten Systeme ist dieses Signal das stärkste. Es enthält jedoch keine Information über Molekülschwingungen der adsorbierten Moleküle.

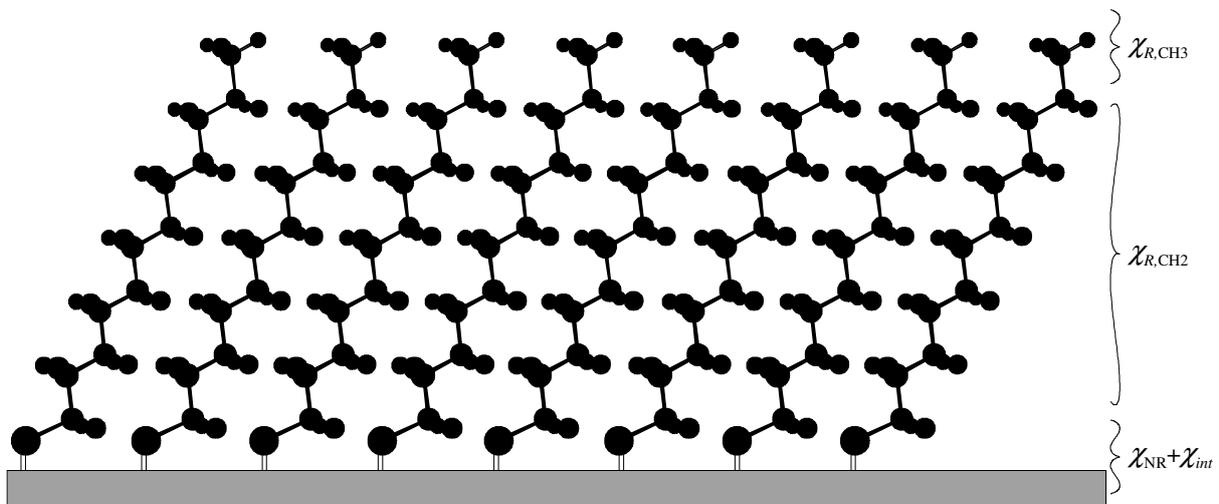


Abbildung 2.10 Anteile der nichtlinearen Suszeptibilitäten von Alkanthiolen auf einem metallischen Substrat.

Der Wechselwirkungsterm stellt in erster Linie eine Funktion der Bedeckung dar und hängt somit von der Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle ab.³⁷ Da in dieser Arbeit nahezu ausschließlich SFG-Messungen an dichtgepackten Filmen durchgeführt wurden, ist dieser Beitrag als konstant anzusehen.

Die resonanten Beiträge des Adsorbats bestehen nur aus den Vibrationsmoden, die sowohl infrarot- als auch Raman-aktiv sind. Im Falle der IR-vis SFG von Alkanthiolen im CH-Streckschwingungsbereich sind dies die symmetrischen und antisymmetrischen Methylen- und Methylstreckschwingungen. Dabei beträgt die nichtlineare Suszeptibilität χ_{CH_2} in einem gut geordneten Film null, da die Kette eine all-trans Konformation annimmt und alle Bindungen der Kette inversionssymmetrisch von CH_2 -Gruppen umgeben sind. Die Schwingungen sind daher entweder nur infrarot- oder nur Raman-aktiv und deshalb nicht SFG-aktiv.

Im Gegensatz dazu ist die nichtlineare Suszeptibilität χ_{CH_3} ist nicht null, da sich die Methylgruppe an der Grenzfläche zur Luft oder einem Lösungsmittel befindet, wo die Inversionssymmetrie gebrochen ist. Wenn einer der verwendeten Laserstrahlen im infraroten Frequenzbereich liegt, in dem CH-Schwingungen der Moleküle angeregt werden, dann wird ein resonantes SFG-Signal erzeugt, das mit dem nichtresonanten der Metalloberfläche überlagert ist. Dieses Signal kann nur an der Grenze zwischen den beiden Medien erzeugt werden, weshalb diese Laserspektroskopiemethode ist äußerst grenzflächensensitiv ist.³⁸

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Alkanthiolspektren lediglich zu Kalibrationszwecken verwendet. Größeres Interesse galt der Untersuchung von poly(ethylenglykol)- (PEG) und oligo(ethylenglykol) (OEG)-terminierten Alkanthiolen. Diese weisen, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, im wesentlichen drei verschiedene resonante Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität erster Ordnung auf.

Die Substrat- und Wechselwirkungsbeiträge sind wieder konstant, wie schon im Falle der unsubstituierten Alkanthiole.

Darüber folgen sukzessive die resonanten nichtlinearen Suszeptibilitäten erster Ordnung für das Alkanthiol $\chi_{CH_2}^R$, für die CH_2 -Gruppen der Ethylenglykoleinheiten $\chi_{CH_2}^{EG}$ und der endständigen CH_3 -Gruppen $\chi_{CH_3}^{EG}$.

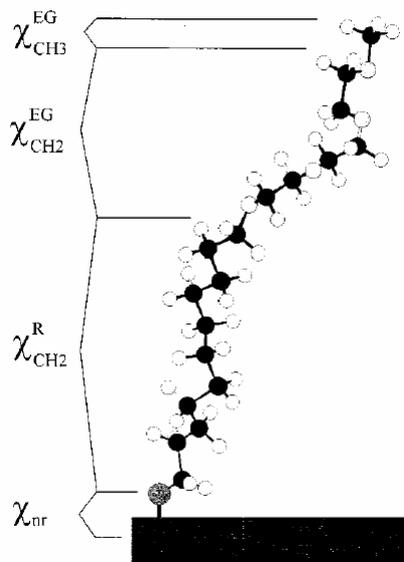


Abbildung 2.11 Nichtlineare Suszeptibilitäten erster Ordnung eines oligo(ethylenglykol)terminierten Alkanthiols (aus Ref. 39).

Im Falle eines hochgeordneten OEG-SAMs nimmt die Alkankette wieder eine inversionssymmetrische all-trans Konformation an, so daß von diesem Molekülteil kein Signal erwartet werden kann. Die Spektren werden von den endständigen, sich an der Grenzfläche zur Luft oder einem Lösungsmittel befindenden CH_3 -Gruppen dominiert. Bislang ist nicht geklärt, warum die Intensität der EG- CH_2 -Signale im Vergleich sehr viel geringer ist, obwohl diese auf Grund ihrer helikalen Konformation nicht inversionssymmetrisch angeordnet sind, wie die Alkyl- CH_2 -Gruppen, sondern sich sogar in einer chiralen Anordnung befinden. Möglicherweise hängt es damit zusammen, daß die Signale der statistisch verteilten rechts- bzw. linksgedrehten Helices sich durch Interferenz abschwächen. Es ist auch möglich, daß die mittels IR beobachtete, geringe Störung der Ordnung der Helices zu einer starken Signalabschwächung führt.

In Falle sehr dünn gepackter, amorpher OEG-Filme, in denen die Molekülgruppen frei beweglich sind, erhält man wie in einem isotropen Medium kein Signal, da die nichtlineare Suszeptibilität erster Ordnung null ist.

2.3 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)

Bei der IR-Absorptionsspektroskopie wird Licht im infraroten Spektralbereich von zirka 800 bis 4000 cm^{-1} durch die zu untersuchende Probe gestrahlt. Dort werden durch Wechselwirkung von IR-Licht mit den Dipolen der Moleküle Schwingungen angeregt, die zu einer Absorption des IR-Lichts führen. Da die angeregten Resonanzen molekülgruppenspezifisch sind und von der chemischen Umgebung abhängen, lassen sich Informationen über den Aufbau von Molekülen, aber auch deren intermolekulare Wechselwirkungen erhalten. Bei der IRRAS handelt es sich um eine Variante der IR-Spektroskopie, bei der die Strahlung an einer Oberfläche reflektiert wird, um einen darauf befindlichen, dünnen Film zu untersuchen.

Da man nur von Oberflächen mit einer hohen Reflektivität ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erhalten kann, werden im allgemeinen nur Metalloberflächen mit IRRAS untersucht. Andere Oberflächen, wie z.B. niedrig dotierte Halbleiteroberflächen, müssen in Transmission gemessen werden.

2.3.1 Grundlagen der IR-Spektroskopie

In einem einfachen Modell zur Beschreibung von Molekülen werden Atome oder Atomgruppen als Punktmassen beschrieben, die über Federkräfte miteinander verbunden sind. Man nimmt also an, daß entsprechend dem Hooke'schen Gesetz linear zur Auslenkung r der Atome aus der Ruhelage eine rücktreibende Kraft F wirkt. Das dazugehörige Potential $V(r)$ entspricht einer Parabel

$$F = -k \cdot r ; V(r) = \frac{1}{2} \cdot kr^2 .$$

Die Federkonstante k ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen und gibt deshalb spezifische Informationen über Atomgruppen im gemessenen Molekül.

Da es sich bei Molekülen um mikroskopische Teilchen handelt, ist es notwendig, deren Bewegungen quantenmechanisch zu beschreiben. Um die möglichen Energiezustände E der Schwingungen zu errechnen, muß folglich die Schrödingergleichung

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad \text{mit dem Hamiltonoperator} \quad H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} \cdot k r^2$$

gelöst werden und man erhält die Energieeigenwerte E_n der Schwingung für den Fall des harmonischen Oszillators:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu .$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js ist das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz der Molekülschwingung und $n \in \{0, 1, 2, \dots\}$ ist die Schwingungsquantenzahl. Der niedrigste Energiezustand für $n=0$ wird Nullpunktsenergie genannt. Die Schwingungsfrequenz ist abhängig von der Federkonstante k . Für den einfachen Fall eines zweiatomigen Moleküls mit den beiden Atommassen m_1 und m_2 kann man mit Hilfe klassischer mechanischer Betrachtungen errechnen, daß

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} .$$

μ ist die reduzierte Masse, für die gilt $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

Aus der Quantentheorie ergibt sich außerdem die Auswahlregel für Übergänge zwischen den anregbaren Energieniveaus E_n , wonach nur $\Delta n = \pm 1$ erlaubt ist.

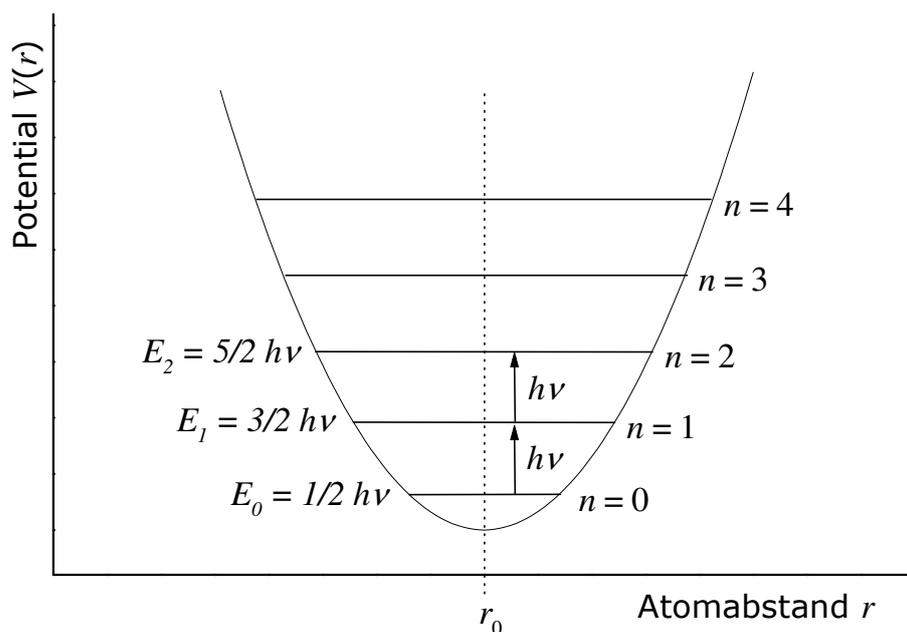


Abbildung 2.12 Potential, Energieniveaus und Anregungsübergänge des harmonischen Oszillators.

Für größere Moleküle nimmt die Zahl der möglichen Schwingungen zu. Sie beträgt für den Fall eines linear gebauten Moleküls mit N Atomen $3N-5$ und in allen anderen Fällen $3N-6$. Diese Schwingungen sind in den meisten Fällen miteinander gekoppelt, so daß es zu Verschiebungen der Resonanzfrequenz kommt, die sich im allgemeinen nicht exakt berechnen lassen. Deshalb können für Schwingungen von Atomgruppen lediglich charakteristische Frequenzbereiche angegeben werden.

Eine genauere Abschätzung der Frequenzen von Schwingungen eines bestimmten Moleküls erhält man nur mit Hilfe computergestützter Rechnungen. Bekannte Methoden sind die sogenannten „ab initio Kalkulationen“, es gibt aber auch semiempirische, quantenchemische Rechnungen.

Zur Änderung eines Schwingungszustandes mit Hilfe von IR-Strahlung kann es nur kommen, wenn sich bei dieser Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert und das IR-Licht in Richtung der Dipolmomentänderung polarisiert ist.⁴⁰ Ändert sich das Dipolmoment des Moleküls bei einer Schwingung nicht, muß die Raman-Spektroskopie verwendet werden.

2.4 Neutronenreflektometrie

Bei der Neutronenreflektometrie handelt es sich um eine Variante der Reflektometrie, die trotz des erheblichen Aufwandes der Neutronenerzeugung mit Hilfe von Kernreaktoren oder Spallationsquellen Anwendung findet. Ein Vorteil der Methode liegt in dem hervorragenden Auflösungsvermögen, das Änderungen im Tiefenprofil eines Schichtsystems bis auf einen Nanometer genau bestimmen kann.

Weitere Vorteile, die diese Methode gegenüber lichtoptischen Reflektivitätsmessungen auszeichnen, gründen sich auf die Unterschiede der Brechungsindizes, in der Neutronenreflektometrie Streulängendichte genannt. Da die Neutronen bevorzugt mit Atomkernen und nicht wie elektromagnetische Wellen mit der Atomhülle wechselwirken, läßt sich beispielsweise die Streulängendichte einer Verbindung durch Isotopenaustausch, z.B. von Protonen gegen Deuteronen verändern. Dadurch ist es möglich Kontraste zwischen Grenzflächen und dadurch ihre Reflexe zu verstärken, ohne daß man dabei die chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen verändert. Außerdem sind mit Hilfe der Neutronenreflektometrie Untersuchungen im Kontakt mit Flüssigkeiten möglich

Deshalb lohnt sich der Einsatz der Neutronenreflektivität insbesondere dann, wenn Polymer- und Flüssigkeitsgrenzflächen untersucht werden sollen, trotz der im Vergleich zu Röntgenquellen deutlich geringeren Intensität und höheren Kosten.^{42,43,44}

2.4.1 Neutronenreflektometrie an einer Grenzfläche

Nach der Theorie von DeBroglie besitzen Neutronen als mikroskopische Teilchen Wellencharakter, so daß sich ihnen eine Wellenlänge λ zuordnen läßt, die vom Impuls p der Neutronen abhängt:

$$\lambda = \frac{h}{p} .^{45}$$

Bei den Neutronenreflektometriemessungen werden typischerweise Neutronen mit einer kinetischen Energie von einigen hundertstel Elektronenvolt benutzt, so daß die Wellenlänge einige Ångstrom beträgt, mit denen bisher Auflösungsvermögen bis auf etwa einen Nanometer erreicht wurden. Mathematisch läßt sich die Reflexion der Neutronen an einer Oberfläche ähnlich beschreiben, wie die von Röntgenstrahlung, also elektromagnetischer Strahlung im gleichen Wellenlängenbereich.

Für Röntgenstrahlen und Neutronen ist es sinnvoll, für nichtmagnetische Substanzen den komplexen Brechungsindex wie folgt zu schreiben:

$$n = 1 - \delta + i\beta.$$

Der Absorptionskoeffizient β muß in der Neutronenreflektometrie nur für wenige, stark absorbierende Isotope wie z.B. Bor, Cadmium, Gadolinium, Lithium und Samarium berücksichtigt werden. Im Normalfall liegt dieser in der Größenordnung von 10^{-12} .

Da der Realteil des Brechungsindex sehr nahe an 1 liegt, wird in der Literatur normalerweise nur die Differenz davon, die sogenannte „Dispersion“ δ angegeben. δ ist meist positiv und liegt in der Größenordnung von 10^{-6} . Man kann die Dispersion eines Materials nach folgender Gleichung berechnen, wenn man die elementare Zusammensetzung kennt:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i^*}{A_i} b_i.$$

Man bezeichnet b_i als die Neutronenstreulänge, ρ_i^* ist die Dichte und A_i das Atomgewicht der i-ten Atomsorte in der untersuchten Substanz. Das Produkt

$$\rho_i = N_A \frac{\rho_i^*}{A_i} b_i$$

bezeichnet man als Streulängendichte.

Die Reflexion der Neutronen an einer Oberfläche kann man mit den in Kapitel 2.1.2 dargestellten Fresnelkoeffizienten beschreiben. Es gibt

allerdings einige Unterschiede im Vergleich zur Verwendung von sichtbarem Licht.

Mit Neutronen kann auf Grund der ansonsten zu niedrigen Reflektivität nur bei Einfallswinkeln nahe 90° gearbeitet werden. Deshalb gibt man den Winkel im streifenden Einfall $\alpha_i = 90^\circ - \phi_1$ an, der in den folgenden, sich mit Neutronenreflektometrie beschäftigenden Kapiteln als Einfallswinkel bezeichnet wird.

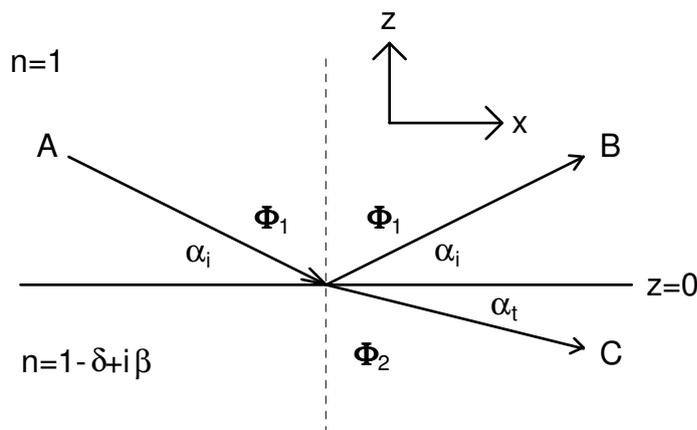


Abbildung 2.14 Reflexion und Transmission eines Neutronenstrahls bei streifendem Einfall.

Des weiteren ist δ üblicherweise größer als null, so daß der Brechungsindex des Substrats geringer als der von Luft ist. Berechnet man für diesen Fall nach dem Snellius'schen Gesetz

$$(1 - \delta) \sin(90^\circ - \alpha_c) = 1 \sin(90^\circ - \alpha_t)$$

den Ausfallswinkel des gebrochenen Strahls $\alpha_t = 90^\circ - \phi_2$, so erhält man den kritischen Einfallswinkel $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$, bei dem der Strahl zu einem Winkel $\alpha_t = 0^\circ$ gebrochen wird. Wenn dieser Einfallswinkel unterschritten wird, kommt es zur Totalreflexion. In diesem Fall haben die Neutronen nur noch eine kleine Eindringtiefe in das dünnere Medium und werden an der Grenzfläche, abgesehen von geringen Absorptionsverlusten, komplett reflektiert.

Die Fresneffaktoren für die Reflexion von Neutronen lassen sich wie folgt schreiben:

$$r_{12}^p = \frac{(1-\delta)\cos\phi_1 - \cos\phi_2}{(1-\delta)\cos\phi_1 + \cos\phi_2}; \quad r_{12}^s = \frac{\cos\phi_1 - (1-\delta)\cos\phi_2}{\cos\phi_1 + (1-\delta)\cos\phi_2}$$

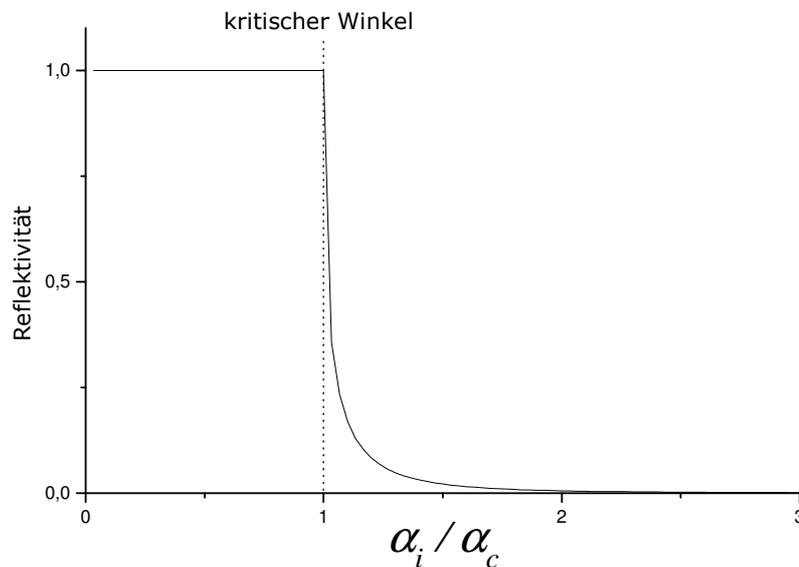
Da δ wesentlich kleiner als eins ist, kann man die Fresneffaktoren für beide Polarisationsrichtungen näherungsweise gleich setzen.

Berechnet man aus den Fresneffaktoren die Reflektivität \mathcal{R} , ergibt sich für Einfallswinkel, die zirka dreimal größer sind als der kritische Winkel, der folgende Intensitätsabfall

$$\mathcal{R} \cong \left(\frac{\alpha_c}{2\alpha_i} \right)^4.$$

Auf Grund der stark abfallenden Reflektivität wird bei Neutronenreflektometriemessungen typischerweise über 5 bis 6 Größenordnungen der Intensität gemessen.

Abbildung 2.15
Reflektivität einer glatten Oberfläche mit der typischen, stark abfallenden Totalreflexionskante.



Normalerweise wird die Reflektivität nicht, wie in Abbildung 2.15, als Funktion des kritischen Winkels aufgetragen, sondern in Abhängigkeit des Impulsübertrags der Neutronen auf die Grenzfläche $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha_i$.

2.4.2 Neutronenreflektometrie an Schichtsystemen

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 über Ellipsometrie dargestellt wurde, begann man bereits im 19. Jahrhundert die Reflektivität von Schichtsystemen für sichtbares Licht mathematisch zu beschreiben.²¹ Die Reflektivität von Röntgenstrahlen wurde 1929 von Picht zum ersten Mal theoretisch behandelt⁴⁶ und 1950 konnte Abelès einen Matrizenformalismus aufstellen, mit dessen Hilfe die Reflektivität für Systeme mit beliebig vielen Schichten berechnet werden konnte.⁴⁷

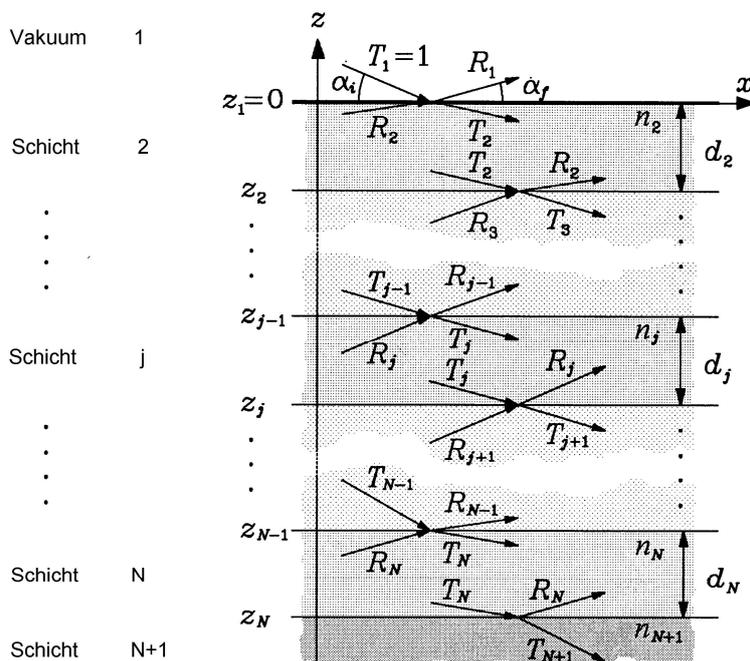


Abbildung 2.16 Reflexion an einem System mit N Grenzflächen und N+1 Schichten (aus Ref. 48).

Der vermutlich meist zitierte Artikel auf dem Forschungsgebiet der Röntgenreflektometrie stammt von L. G. Parratt aus dem Jahr 1954.⁴⁹ Er entwickelte ein rekursives Verfahren, bei dem das Verhältnis X_j von totalem Reflexions- zu Transmissionskoeffizienten einer Grenzschicht nach folgender Formel berechnet werden kann, wenn das Verhältnis X_{j+1} für die darunterliegende Schicht bekannt ist.

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j}z_j}} \quad \text{mit} \quad k_{z,j} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \alpha_j}$$

Da normalerweise die Strahlung, die in die unterste Schicht eindringt, nicht mehr reflektiert wird, beträgt X für diese Schicht null und man kann die Reflektivität für das komplette Schichtsystem rekursiv berechnen. Dieses Verfahren ist auch für die Neutronenreflektometrie anwendbar.

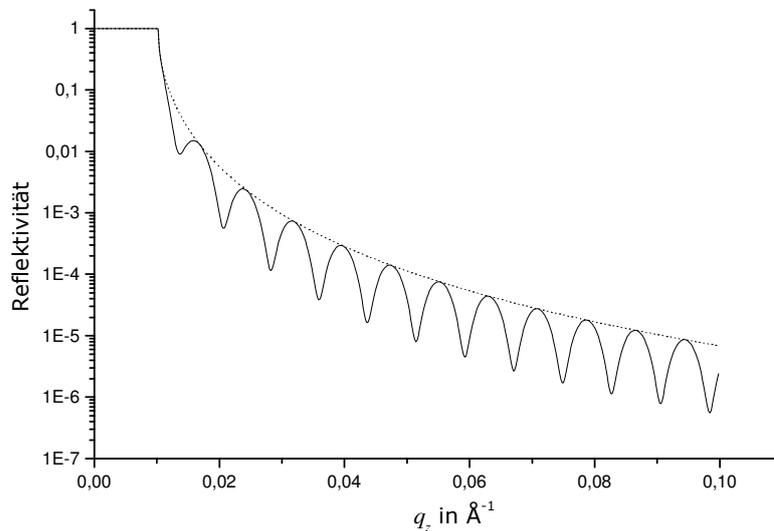


Abbildung 2.17 Berechnete Reflektivität von Neutronen an einer mit 80 nm Poly(ethylenglykol) bedeckten Siliziumoberfläche (durchgezogene Linie) und einer blanken Siliziumoberfläche (Einhüllende, gepunktet).

In Abbildung 2.17 ist eine Berechnung der Reflektivität von Neutronen an einer Siliziumoberfläche mit Poly(ethylenglykol)film dargestellt. Man erhält ein Spektrum, bei dem der typische q_z^{-4} -Abfall auf Grund von Interferenz der mehrfach zwischen den beiden Grenzflächen reflektierten Neutronen, überlagert ist mit Oszillationen, den sogenannten „Kiessig-fringes“. ⁵⁰ Durch den Abstand der einzelnen Fringes läßt sich auch ohne genauere Auswertung die Schichtdicke d abschätzen als $d = 2\pi/\Delta q_z$, wobei Δq_z den Abstand zweier benachbarter Minima darstellt.

Außerdem läßt sich nach Majkrzak, Berk und Perez-Salas die bestmögliche Auflösung l des Tiefenprofils einer Messung aus dem größten gemessenen q_z -Wert q_{\max} am besten abschätzen als

$$l \approx \pi / q_{\max}$$

im Gegensatz zu dem weithin angenommenen $2\pi/l$. ⁵¹

2.4.3 Reflexion an rauhen Grenzflächen

In Abbildung 2.18 sind die simulierten Graphen der Reflektivität an einer glatten und an einer rauhen Oberfläche aufgetragen. Man erkennt, daß die Reflektivität der rauhen Oberfläche stärker abnimmt als die der glatten und die relative Abweichung der beiden Kurven voneinander mit steigendem q_z größer wird.

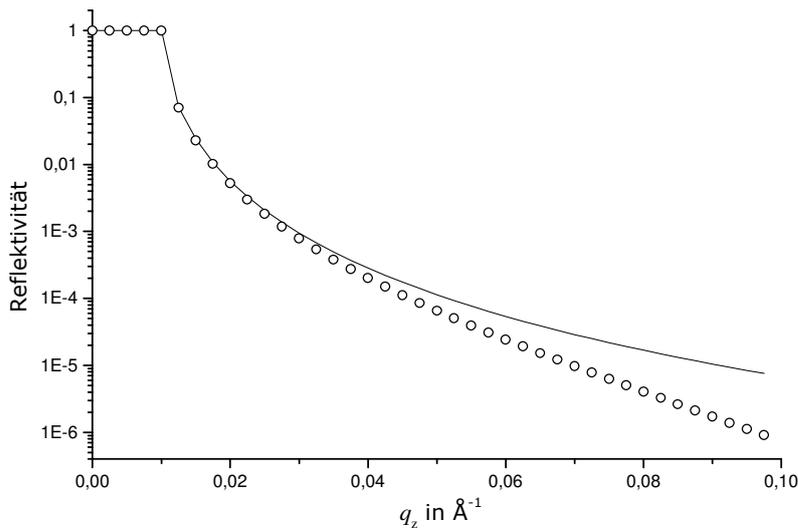


Abbildung 2.18 Simulation der Neutronenreflektivität an einer glatten (durchgezogene Linie) und einer Siliziumoberfläche mit 15 Å Rauigkeit (Kreise).

Es ist folglich notwendig, das Modell zur Berechnung der Reflektivität zu erweitern.

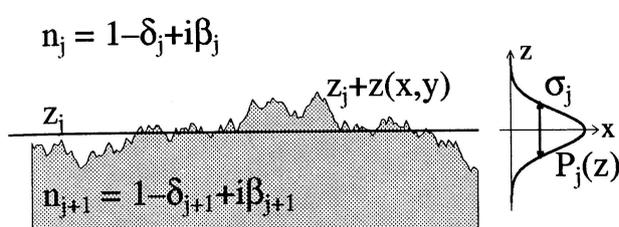


Abbildung 2.19 Abweichung einer rauhen, realen Grenzfläche von der mittleren Grenzfläche. Auf der rechten Seite ist die Wahrscheinlichkeitsdichte die Grenzfläche in der Tiefe z anzutreffen dargestellt (aus Ref. 48).

Im einfachsten Fall weicht die reale Grenzschicht, wie in Abbildung 2.19 dargestellt, von der j -ten zur $(j+1)$ -sten Schicht gaußförmig von einer mittleren Koordinate z_j ab und man kann als Modell zur Berechnung einen

kontinuierlichen Übergang der Streulängendichte von n_j zu n_{j+1} entsprechend der folgenden Formel annehmen:

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j} \right) \text{ mit der Errorfunktion } \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

σ_j stellt dabei ein Maß für die Rauigkeit der Grenzfläche dar. Névot und Croce konnten für diesen Brechungsindexübergang die dazugehörigen Fresnelkoeffizienten

$$r_{12}^* = r_{12} e^{-2k_{z1}k_{z2}\sigma_1^2} \text{ und } t_{12}^* = t_{12} e^{(k_{z1}-k_{z2})^2\sigma_1^2/2} \text{ mit } k_{z,j} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \alpha_i} ; j = 1,2$$

berechnen.⁵² Im Rahmen dieser Arbeit kann dieses Modell in den meisten Fällen als ausreichend angesehen werden. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß andere Herleitungen, wie z.B. die von Beckmann und Spizzichino⁵³ oder von Fisk und Widom,⁵⁴ zu anderen Ergebnissen kommen. Letztere konnten zeigen, daß für Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen der Brechungsindexübergang besser als Tangens hyperbolicus beschrieben wird.

2.5 Selbstaggregierende Monolagen (SAM)

Phänomene der Selbstaggregation sind schon lange bekannt. Einer alten Seefahrerweisheit folgend, nach der man Öl ins Wasser gießen soll, um die Wogen zu glätten, beobachtete Benjamin Franklin an einem windigen Tag im Jahre 1773, daß eine geringe Menge Öl, „nicht mehr als ein Teelöffel voll“, sich auf einem Teich ausbreitete und dadurch den Wellengang beruhigte, so daß ein „Viertel des Teiches, vielleicht ein halber Acre (etwa 2000 m²), so glatt wie ein Spiegel“ war.⁵⁵ Mit Hilfe einer groben Abschätzung können wir annehmen, daß er dadurch Zeuge der Ausbildung eines monomolekularen Filmes auf der Wasseroberfläche wurde.⁵⁶

Filme von Ölen auf Wasser werden heute im allgemeinen als Langmuir-Filme bezeichnet, benannt nach Irving Langmuir, der sich unter anderem um das Verständnis der Struktur solcher Filme verdient gemacht hat und eine allgemeine Theorie adsorbierter Filme aufstellen konnte, wofür ihm 1932 der Chemie-Nobelpreis verliehen wurde. Mit seiner Hilfe gelang es Katherine Blodgett monomolekulare Filme von der Wasser-Luft-Grenzfläche auf feste Oberflächen Schicht für Schicht aufzuziehen. Diese sogenannten „Langmuir-Blodgett-Filme“ fanden viele Anwendungsgebiete z.B. zur Verringerung von Linsenfehlern in Optiken und als Anti-Reflexbeschichtungen.⁵⁷

Die ersten systematischen Untersuchungen der Bildung von selbstaggregierenden Monolagen (SAM), d.h. der spontanen Adsorption von langkettigen Molekülen zu einem monomolekularen, kristallinen Film auf festen Substraten, wurden von Zisman et al. durchgeführt und 1946 publiziert.⁵⁸ Die treibende Kraft der Moleküladhäsion auf der Oberfläche waren in den frühen Arbeiten polare oder ionische Wechselwirkungen der Molekülkopfgruppen mit der Oberfläche, die zur Physisorption führten. Zu Beginn der 80er Jahre stieg das Interesse an der Bildung von SAMs stark an, nachdem Sagiv die Adsorption von Organosilanen auf hydroxyterminierten Oberflächen, wie z.B. Glas oder Siliziumoxid auf Silizium⁵⁹, und Allara und Nuzzo die Bildung von SAMs bestehend aus Dialkyldisulfiden auf Gold nachweisen konnten.⁶⁰ Bei diesen SAMs entstand, im Gegensatz zu den früheren Arbeiten, eine chemische Bindung zwischen Substrat und adsorbiertem Molekül, wodurch die

Stabilität der Filme und damit auch deren Anwendbarkeit zur Beschichtung von Substraten deutlich verbessert wurde.

Es kann festgehalten werden, daß die für die Bildung von SAMs verwendeten Moleküle eine reaktive Kopfgruppe, im allgemeinen eine lange Molekülkette und eine Endgruppe besitzen. Die Kopfgruppen der Moleküle reagieren mit dem Substrat; es kommt zur Physisorption oder Chemisorption. Die Adsorption wird dabei oft aus einer Lösung durchgeführt, aber auch Reaktionen aus der Gasphase sind bekannt.^{61,62,63} Die Bildung dicht gepackter Filme kann nur erfolgen, wenn der Energiegewinn aus der Adsorption auf dem Substrat und der van der Waals-Wechselwirkungen der Ketten den Entropieverlust durch Adsorption der Moleküle überkompensiert, wobei die van der Waals-Wechselwirkungen einen geringeren Beitrag leisten.⁶⁴

Zu den Kopfgruppen-Substrat-Systemen, bei denen die Bildung von SAMs gezeigt werden konnte, gehören beispielsweise Carbonsäuren auf Aluminiumoxid^{65, 66, 67}, Organosilane auf Glas oder Siliziumoxid auf Silizium⁵⁹ und Schwefelverbindungen auf Edelmetalloberflächen. Zu letzteren gehören Dialkylsulfide auf Gold,⁶⁸ Dialkyldisulfide auf Gold^{60,69} und Alkanthiole auf Gold,^{69,70} Silber⁷¹ und Kupfer.⁷²

Eine lange Molekülkette des Adsorbates ermöglicht durch Maximierung der van der Waals-Wechselwirkungen eine hohe Ordnung des adsorbierten Films. Durch Variation der Endgruppen können die Eigenschaften der Oberfläche sehr kontrolliert verändert werden. Deshalb wurden zur Untersuchung der Proteinresistenz von Oberflächenbeschichtungen im Rahmen dieser Arbeit SAMs gewählt. Die verwendeten Moleküle sind im wesentlichen oligo- und poly(ethylenglykol)terminierte Alkanthiole, die auf Gold bzw. Silber adsorbiert wurden.

Bei der Adsorption von Alkanthiolen auf Gold bzw. Silber wird unter Wasserstoffabspaltung eine Schwefel-Metallbindung ausgebildet, bei der formal das Metall oxidiert wird.⁷³ Diese Reaktion hat mehrere Vorteile. Zum einen sind Goldsubstrate chemisch sehr stabil, so daß sich mit dem Luftsauerstoff keine Oxidschicht bilden kann und deshalb die Handhabung unter Umgebungsbedingungen unkompliziert ist. Des weiteren ist bekannt, daß die Adsorptionsreaktion stark exotherm und die bei der Bildung der Schwefel-Gold-Bindung frei werdende Energie mit zirka 165-190 kJ/mol^{74, 75} groß genug ist, um eine nahezu vollständige

Besetzung aller Adsorptionsplätze zu erzielen. Dazu trägt auch bei, daß die Moleküle über ihre Schwefelatome zwar an der Oberfläche verankert, im Gegensatz zu anderen Systemen, wie z.B. Silanen auf Siliziumoxid, jedoch nicht fest an ihren Adsorptionsplatz gebunden sind, sondern noch eine laterale Mobilität aufweisen. Es wird oft angenommen, daß die Schwefelatome auf einer Au(111)-Oberfläche in der „hollow“-Position, also zwischen drei Goldatomen binden, auch wenn es diesbezüglich eine Kontroverse gibt.⁷⁶ Die Schwefelatome ordnen sich auf Grund ihrer Beweglichkeit in der bevorzugten $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur an,^{77, 78} wodurch der optimale Bedeckungsgrad erreicht wird. Vor wenigen Jahren wurde gezeigt, daß das Modell der einfachen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Struktur nicht ausreicht, sondern von einer c(4x2)-Überstruktur der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Struktur ausgegangen werden muß.^{79, 80} Der Abstand zwischen den Schwefelatomen beträgt etwa 4,97 Å.⁸¹ Da dies größer ist als der Abstand für optimale van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und der Schwefel an der Kopfgruppe sp^3 -hybridisiert ist⁸², bevorzugt der Schwefel einen kleinen Gold-Schwefel-Kohlenstoff-Bindungswinkel. Dadurch verkippen die Ketten um zirka 30°.

2.6 Eigenschaften proteinresistenter Oberflächen und Mechanismen der Proteinresistenz

Die Eigenschaft von Oberflächen, der Adsorption von Proteinen zu widerstehen, wird Proteinresistenz genannt. Sie ist beispielsweise notwendig für Implantate, auf denen adsorbierte Proteine denaturieren können und anschließend zur Abstoßung des Implantats durch den Körper führen würden.

Deshalb war es von besonderem Interesse, als zu Beginn der 80er Jahre entdeckt wurde, daß durch die Beschichtung einer Oberfläche mit Poly(ethylenglykol) (PEG) die Adsorption von Proteinen verhindert werden kann.⁸³ Um den Mechanismus der Proteinresistenz des PEG zu verstehen, ist es notwendig, seine wichtigsten Eigenschaften zu kennen, zu denen unter anderem das Quellverhalten zählt. PEG-Moleküle zeigen auf Grund ihrer Hydrophilie starke Wechselwirkungen mit Wasser. Wie wichtig diese Wechselwirkung ist, zeigt die Vielzahl an Publikationen zu diesem Thema:

Mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten konnte nachgewiesen werden, daß es im Wasser zu langreichweitigen Wechselwirkungen kommt, die eine gewisse Ordnung der Wassermoleküle hervorruft⁸⁴, und auch die Bildung stabiler PEG-Wasser-Cluster konnte so beobachtet werden.⁸⁵

In einer Vielzahl von Arbeiten wurde die Wasseraufnahme von PEG und kurzkettigen Oligo(ethylenglykolen) (OEG) untersucht. Unter Verwendung kalorimetrischer Methoden erhielt man Ergebnisse zwischen 2 und 4 Wassermolekülen pro EG-Einheit.^{86,87,88,89} Eine Untersuchung von Lüsse und Arnold⁹⁰ mittels Relaxationszeiten im NMR ergab in Übereinstimmung mit Neutronenstreuexperimenten von Maconnachie⁹¹ die Aufnahme von nur einem Wassermolekül pro EG. Mittels Gravimetrie wies Klose 1,5 Wassermoleküle pro EG nach.⁹² Dies stimmt mit den Ergebnissen einer ab-initio Kalkulation überein, die aus Kraft-Abstandkurven, die mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) bestimmt wurden, 1-2 Wassermoleküle pro EG-Einheit berechnete.^{93,94}

Zur Erklärung der Proteinresistenz einer mit physisorbiertem PEG beschichteten Oberfläche wurde von De Gennes, Andrade und Jeon das allgemein anerkannte Modell der sterischen Repulsion entwickelt, bei der

die PEG-Wasser-Wechselwirkung ebenfalls eine Rolle spielt.^{7,8,9} Dabei wird angenommen, daß ein Protein, das sich der Oberfläche nähert, einen Druck auf diese ausübt. Zum einen würde dadurch Wasser aus dem Film herausgedrückt, was energetisch unvorteilhaft wäre. Zum anderen würde durch ein adsorbiertes Protein die Beweglichkeit der PEG-Ketten eingeschränkt. Dies wäre auch entropisch für den Adsorptionsprozeß ungünstig, weshalb dieser inhibiert wird.

Nach Jeon et al. ist es für die Proteinresistenz einer Oberfläche von Vorteil, wenn die Kettenlänge der PEGs und auch die Packungsdichte der Filmes groß ist. Eine höhere Packungsdichte verhindert attraktive van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Protein und Substratoberfläche, während eine größere Kettenlänge bei Proteinadsorption zu einem größeren Entropieverlust der Polymerkette führt.

Die Experimente von Gölander et al. zeigten beispielsweise, daß bei OEGs mit 12 EG-Einheiten, die auf PVC-Oberflächen chemisorbiert wurden, zwar die Proteinadsorption reduzieren, jedoch nicht komplett unterbinden konnten.^{95,96} Als man die ersten kristallinen SAMs von OEG-terminierten Alkanthiolen herstellen konnte, erwartete man deshalb keine Proteinresistenz dieser Oberflächen. Zumal das Modell der sterischen Repulsion kaum noch zutreffen konnte. Die OEG-SAMs sind sehr dicht gepackt, so daß zum einen nur wenig Wasser in den Film eindringen und die Ketten hydratisieren kann, um die Proteinadsorption durch energetisch unvorteilhaftes Herauspressen aus dem Film zu verhindern. Zum anderen bilden die Ketten ohnehin sehr dicht gepackte, wohlgeordnete Filme. Durch die Adsorption von Proteinen kann es folglich kaum zu einem weiteren Entropieverlust kommen.

Im Rahmen der Arbeiten von Whitesides et al. wurden SAMs bestehend aus Alkanthiolen mit einem aus lediglich zwei EG-Einheiten bestehenden Terminus präpariert. Bei der Überprüfung der Filme auf Proteinresistenz wurde wider Erwarten festgestellt, daß diese der Adsorption von Proteinen widerstehen.^{10,11}

Folglich können auch OEGs mit sehr kurzen Kettenlängen, zumindest bei sehr hohen Bedeckungsgraden der Oberfläche, Proteinresistenz aufweisen. Diese ist nicht mehr mit dem Modell der sterischen Repulsion zu erklären. Auf der Suche nach einem anderen Mechanismus wiesen Harder et al. nach, daß auch die Struktur der OEG-SAMs eine Rolle spielt. Bei der

Adsorption von verschiedenen OEGs auf Gold bzw. Silber konnte gezeigt werden, daß die Filme, bei denen die EG-Einheiten an Luft eine helikale oder amorphe Konformation annehmen, proteinresistent sind. Auf Silber wurde auf Grund der von Gold verschiedenen Oberflächenkorrugation des chemischen Potentials im Falle des methoxytri(ethylenglykol)terminierten Alkanthiols (EG₃OMe) eine noch höhere Packungsdichte erreicht, die die EG-Ketten in eine all-trans Konformation zwingt. Diese Filme erwiesen sich als nicht mehr proteinresistent. Folglich besteht eine Korrelation zwischen Konformation und Proteinresistenz der Filme. Dieses Resultat und die Ergebnisse aus quantenmechanischen Rechnungen von Wang et al.⁹⁷ über das Solvationsverhalten von OEG-Ketten verschiedener Konformationen wiesen darauf hin, daß die helikalen, nicht jedoch die all-trans angeordneten OEG-Moleküle in der Lage sind eine Wasserschicht stabil zu binden. Dies ist im Einklang mit der Hypothese, daß die Wechselwirkung von Wasser mit dem Film auch für die Proteinrepulsion von OEG-SAMs eine wichtige Rolle spielt.⁹⁸

Angemerkt sei an dieser Stelle, daß die Annahme einer helikalen Konformation für OEG-SAMs nicht überrascht, da Miyazawa et al. mittels IR-Spektroskopie bereits 1962 zeigen konnten, daß dies der Konformation des PEGs im kristallinen Feststoff entspricht.⁹⁹ Die später von ihnen durchgeführten IR-Messungen an geschmolzenem PEG konnten die Zuordnung der IR-Banden der PEG-Moleküle komplettieren und halfen dadurch bei der Ermittlung der Konformation von OEG-SAMs im Rahmen dieser Arbeit weiter.¹⁰⁰

Unterstützt wird die Ansicht, daß die Wechselwirkung von Wasser und OEGs eine Rolle für die Proteinresistenz dieser Filme spielt, auch durch die weiterführende Arbeit von Herrwerth et al., in der durch die Synthese einer Vielzahl von etherterminierten Alkanthiolen gezeigt werden konnte, daß eine hohe Hydrophilie der Endgruppen und Etherketten eines Moleküls förderlich für die Proteinresistenz der dazugehörigen SAMs ist. Es gelang auch Proteinadsorption auf OEG-SAMs mit helikaler Konformation nachzuweisen und dadurch zu widerlegen, daß nur OEG-Filme in all-trans Konformation Proteine adsorbieren. Allerdings konnten starke Hinweise auf eine Abhängigkeit der Proteinrepulsion von der lateralen Dichte der adsorbierten Moleküle erbracht werden. Es war allerdings nicht möglich, Proteinresistenz unabhängig von Effekten der verwendeten Substrate und OEG-Kettenlängen zu betrachten.¹⁰¹

Die Tatsache, daß ein Interagieren von Wasser mit der Beschichtung von großer Bedeutung für das Verständnis der proteinabweisenden Eigenschaften von Oberflächen ist, führte dazu, diese Wechselwirkung einerseits durch Messungen der Filme im direkten Wasserkontakt und andererseits mit Hilfe von Computersimulationen zu untersuchen.

Mit Hilfe einer großkanonischen Monte-Carlo-Simulation konnten Pertsin et al. errechnen, daß in einem an Luft helikal angeordneten EG₃OMe-SAM auf Gold an zirka 75% der Methoxysauerstoffatome und 2% der zweitobersten Sauerstoffatome Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Rechnungen für den dichter gepackten EG₃OMe-SAM, dessen Packungsdichte derjenigen eines all-trans-Films auf Silber entspricht, ergaben, daß die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die, wie bereits bei den Ergebnissen von Harder et al. erwähnt wurde, zur Ausbildung eines an die OEG-Wasser-Grenzfläche gebundenen Wasserschicht führen können, fast unmöglich ist. Dies ist ein Hinweis darauf, daß auch bei den OEGs, in Entsprechung zu den PEGs, die notwendige Dehydratation des Filmes bei Anlagerung eines Proteins zu dessen Repulsion führt.¹⁰² Bei der Fortführung seiner Rechnungen sagte Pertsin den Übergang der Konformation eines an Luft helikal angeordneten EG₃OMe-Films zur all-trans Konformation im Wasserkontakt voraus, wodurch mehr Platz zwischen den Ketten frei wird, so daß Wassermoleküle in den Film eindringen können.¹⁰³

Allerdings zeigen ab-initio Kalkulationen von Wang et al., daß die all-trans Konformation für eine einzelne OEG-Kette in Kontakt mit Wasser nicht die stabilste ist. Es können sich in diesem Fall zwischen Wasser und der OEG-Kette nur einzelne, schwache Wasserstoffbrücken bilden, während z.B. für eine Kette in helikaler Konformation Wassermoleküle mit zwei Wasserstoffbrücken im Film gebunden werden können.^{104,105}

Eine Antwort darauf, wie sich die Konformation des Films in Wasser- bzw. Lösungsmittelkontakt ändert, konnte von Zolk et al. gegeben werden. Ein helikal geordneter EG₃OMe-Film auf Gold wurde mit SFG an Luft und auch in Kontakt mit Deuteriumoxid und Tetrachlormethan untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß von den an Luft geordneten Molekülen die OEG-Endgruppen durch Wasserkontakt in ihrer Konformation gestört und bei Kontakt mit Tetrachlormethan auch die Alkylketten stärker amorph werden.³⁹

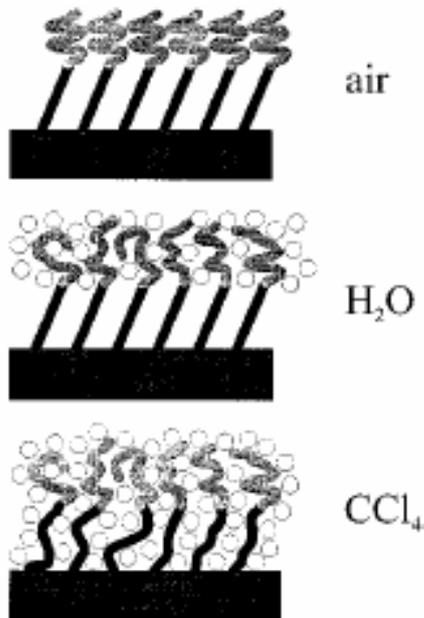


Abbildung 2.20 Konformationsänderung eines EG₃OMe-Films in Kontakt mit Wasser bzw. Tetrachlormethan (aus Ref. 39).

Ab-initio Rechnungen zeigen, daß der Verlust von Ordnung nicht überraschend ist, da es eine Vielzahl von Konformationen der OEG-Ketten in Wechselwirkung mit Wasser gibt, die energetisch nahezu gleich sind.⁹³

Bei SFG-Messungen an EG₃OMe-Monolagen auf Silber zeigte sich, daß sich die Konformation im Vergleich zu den Messungen an Gold weniger stark änderte. Die Wechselwirkung von Wasser mit dem dichter gepackten Film scheint also schwächer zu sein als mit dem weniger dicht gepackten.¹⁰⁶

Ein Vorschlag für den Mechanismus der Proteinresistenz von OEGs stammt von Kushmerick et al., in deren Experimenten mit Hilfe eines Interfacial Force Microscope (IFM) die Kraft bestimmt werden konnte, die von verschiedenen Oberflächen, darunter auch Goldoberflächen mit einem hydroxytri(ethylenglykol)terminierten Alkanthiol-SAM (EG₃OH), im Wasserkontakt auf die Sonde eines IFMs bei verschiedenen Annäherungsgeschwindigkeiten und verschiedenen Abständen ausgeübt wird. Dabei konnte eine von der Beschichtung der Sonde unabhängige, repulsive Kraft der EG₃OH-Oberfläche nachgewiesen werden. Als Ursache gilt eine bis zu 5 nm dicke Wasserschicht, eine „Zwischenphase“ auf dem OEG-Film, die eine um den Faktor 10⁶ höhere Viskosität als Wasser im Volumen besitzt und die dadurch erklärt werden kann, daß das Wasser sehr starke Wasserstoffbrücken zum OEG ausbildet, die zu einer

„langreichweitigen“ Ordnung der Wassermoleküle führt. Dadurch wird die Proteinadsorption kinetisch gehindert.¹⁶

Allerdings scheint der Einfluß geordneter Wassermoleküle auf die Proteinresistenz in der Literatur immer noch umstritten,¹⁴ da beispielsweise Schwendel et al. die Proteinresistenz verschiedener EG-SAMs bis auf 85 °C nachweisen konnten und daraus schlossen, daß in diesem Fall die Ordnung der Wassermoleküle durch thermische Bewegung gestört sein müßte,¹⁷ wenn auch keine genauen Angaben über das Ausmaß der Störung gemacht werden konnten, da diese Temperatur keinesfalls ausreicht, um z.B. OEG-Ketten zu dehydratisieren.¹⁰⁷ Des Weiteren wurden in AFM-Experimenten Kraft-Abstandskurven bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen gemessen, die keine geordnete Wasserschicht in einem Abstand von mehr als 2 nm, aber dafür elektrostatische Wechselwirkungen mit noch größerer Reichweite über mehrere 10 nm zwischen Oberfläche und AFM-Sonde nachweisen konnten. 2 nm entsprechen allerdings gerade der Größenordnung der Schichtdicke der geordneten Wasserzwischenphase und auch die Annäherungsgeschwindigkeit der AFM-Sonde an die Oberfläche ist in diesem Artikel nicht dokumentiert, so daß diese Messungen nur begrenzte Aussagekraft in Bezug auf die Größe der repulsiven Kraft der viskosen Zwischenphase besitzen.¹² In einer weiterführenden Arbeit wurde die elektrostatische Wechselwirkung als alternativer Mechanismus der Proteinresistenz näher untersucht. Aus den Experimenten konnte geschlossen werden, daß Hydroxidionen auf EG₃OMe-SAMs in einem weiten pH-Bereich zu einer negativen Oberflächenladung führen und dadurch eine abstoßende Kraft auf die üblicherweise negativ geladenen Proteine ausüben.¹³ Die elektrostatische Wechselwirkung kann jedoch nicht als der einzige Mechanismus der Proteinresistenz gesehen werden, denn es bleibt ungeklärt, warum auch Lysozym, ein (bei neutralem pH) positiv geladenes Protein, auf verschiedenen OEG-terminierten Oberflächen nicht adsorbiert.¹⁰⁸

Im Rahmen dieser Dissertation wurde im Hinblick auf die Proteinresistenz von EG-Beschichtungen besonderes Augenmerk auf die starke Wechselwirkung von PEG- und OEG-terminierten Oberflächen mit Wasser gelegt, wie sie von Kushmerick et al. entdeckt wurde. Hierzu wurde die Adsorption von Wasser auf einem tri(ethylenglykol)- bzw. einem PEG 2000-terminierten Alkanthiol (PEG 2000) untersucht. Das PEG 2000 ist

dabei in seinen Eigenschaften zwischen denen eines OEGs und denen eines physisorbierten PEGs anzusiedeln.

Des Weiteren wurden in einem empirischen Ansatz zur Untersuchung der Proteinresistenz die SFG-Banden im Spektrum von OEG-SAMs zugeordnet und mit verschiedenen OEGs überprüft. Außerdem wurden die Änderungen der Konformationen verschiedener EG-Filme im Wasserkontakt mittels SFG gemessen und mit ab-initio Rechnungen und Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Zuletzt wurde die substratunabhängige Proteinresistenz als Funktion der Packungsdichte von EG₆OMe- und PEG 2000-Filmen bestimmt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Ellipsometriemessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mit Hilfe eines spektralen Ellipsometers M-44[®] der Firma J.A. Woollam Inc. durchgeführt. Nachfolgend wird auf den prinzipiellen Aufbau des Ellipsometers und auch die Funktionsweise der mitgelieferten Software WVASE 32[™] eingegangen.

3.1.1 Prinzipieller Aufbau des Ellipsometers

Bei dem verwendeten J.A. Woollam M-44[®] handelt es sich um ein Rotations-Ellipsometer, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.1 dargestellt ist und folgenden näher beschrieben werden soll.^{109,110}

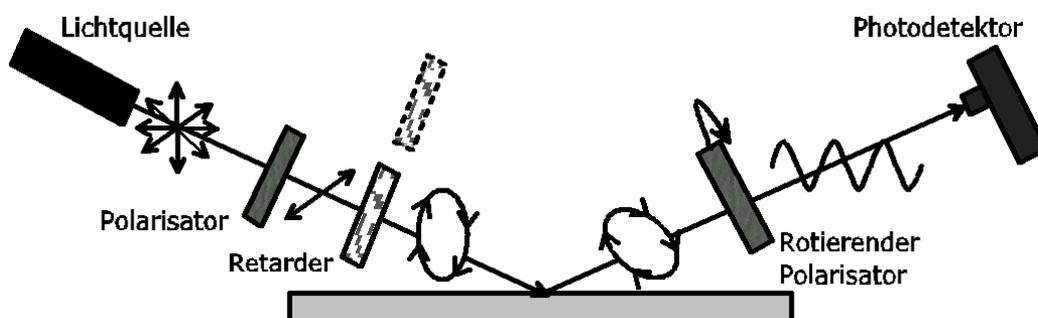


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau eines Rotationsellipsometers (nach Ref. 19).

Als Lichtquelle verwendet man im allgemeinen Laser für Ein-Wellenlängenellipsometer oder Bogenlampen für die spektralen Ellipsometer, bei denen mehr als eine Wellenlänge gemessen wird.

In unserem Fall wird eine Xenon-Bogenlampe verwendet, da hierdurch Messungen in einem weiten Spektralbereich bei stabiler Intensität durchgeführt werden können. Das Licht wird durch ein Glasfaserkabel zum optischen Aufbau transportiert.

Für ellipsometrische Messungen muß zunächst ein Lichtstrahl bekannter Polarisation erzeugt werden. Mit Hilfe eines Calcit-Kristalls in Glan-Taylor-Konfiguration wird linear polarisiertes Licht erzeugt, das auf die Probe eingestrahlt wird.

Die Intensität des nach der Reflexion im allgemeinen elliptisch polarisierten Lichts wird nach Durchgang durch einen weiteren, mit 60 Hz rotierenden Polarisator, dem sogenannten „Analysator“, mit dem Detektor gemessen. Aus der Abhängigkeit der Intensität von der Polarisationsrichtung des Lichts wird die Elliptizität des Lichts bestimmt.

Im Detektor des M-44[®] fällt das Licht zunächst auf ein Gitter, wodurch es spektral zerlegt wird. Auf einem Siliziumdiodenarray können so die Intensitäten von 44 Wellenlängen im sichtbaren Bereich des Lichts von 420-742 nm parallel gemessen werden.

Es gibt im wesentlichen zwei Nachteile bei diesem Aufbau. Zum einen wird durch das Gitter Licht verschiedener Polarisationsrichtung unterschiedlich stark reflektiert, so daß es notwendig ist, den Detektor zu kalibrieren, um die Reflektivität der gemessenen Probe zu bestimmen. Zum anderen wurde von Aspnes¹¹¹ gezeigt, daß der Detektor in dieser Anordnung zwar sehr sensitiv auf zirkular polarisiertes Licht ($\Delta \approx 90^\circ$), aber sehr unsensitiv auf nahezu linear polarisiertes Licht ($\Delta \approx 0$ oder 180°) ist und rechts- von linkspolarisiertem Licht nicht unterschieden werden kann.

Dieses Problem läßt sich lösen, indem Retarder in den Strahlengang eingesetzt werden, die die beiden verschieden polarisierten Komponenten des Lichts unterschiedlich verzögern und Δ somit in günstigere Meßbereiche verschieben. Beim M-44[®] kann ein Retarder, bestehend aus MgF_2 , der eine feste Phasenverschiebung hervorruft, manuell eingesetzt werden. Dies ist bei den Messungen an Gold- und Silberoberflächen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, jedoch nicht notwendig.

3.1.2 Durchführung der Ellipsometriemessungen

Der Strahldurchmesser für die ellipsometrischen Messungen wurde mit Hilfe einer Blende vor der Lichtquelle auf zirka 4-5 mm Durchmesser

eingestellt. Es wird mit einem Polarisatorwinkel von 30° gemessen und die Meßdaten werden aus der Mittelung über 10 einzelne Messungen erhalten.

Die Kalibrationsmessung wurde mit einer Probe bekannter optischer Eigenschaften durchgeführt. Es wurde dazu ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer mit einer zirka 25 nm dicken Oxidschicht gewählt. Durch Anpassung an die Meßdaten wurde der Einfallswinkel des Lichts auf die Probe, der üblicherweise bei 75° liegt, genau bestimmt.

Für die Schichtdickenbestimmung beschichteter Gold- und Silberproben wurden zunächst die blanken Metallsubstrate gemessen. Aus den erhaltenen Meßdaten Ψ und Δ wurden die Brechungsindizes der Metallbeschichtungen bestimmt. Zur Auswertung der Meßdaten beschichteter Substrate wurde, wie bereits in Kapitel 2.1.5 erläutert, ein Cauchy-Modell angenommen, das von einem quadratisch abfallenden Brechungsindex der Beschichtung ausgeht. Als Cauchy-Parameter wurden $n_0 = 1,45$ und $A = 0,01 \mu\text{m}^2$ gewählt. Daraus ergibt sich ein Brechungsindex von 1,48 für die Frequenz der Na-D-Linie. Dieser Wert unterscheidet sich für Ethylenglykole um weniger als 5% von den Literaturdaten.¹¹²

3.2 Aufbau und Durchführung der SFG-Experimente

Im nun folgenden Unterkapitel wird zunächst auf den Aufbau des Lasersystems, mit Seed-Laser, Verstärker und optisch parametrischem Verstärker, eingegangen. Dann werden der Pulsformer und anschließend die Detektionseinheit beschrieben.

Im letzten Unterkapitel wird auf die Wellenlängenkalibration und Referenzierung der Spektren, sowie die Datenanpassung zur Quantifizierung der Resultate eingegangen.

3.2.1 Aufbau des Lasersystems

Da sich in Femtosekundenlasern die für SFG-Experimente notwendige Energie nicht direkt erzeugen läßt, muß man die erzeugten Pulse noch nachverstärken. Der zu verstärkende Laserpuls wird Seedpuls (engl. seed = Samen) und der den Seedpuls erzeugende Femtosekundenlaser Seedlaser genannt.

In dem von uns verwendeten Lasersystem dient ein Vitesse der Firma Coherent als Seedlaser. Bei diesem Laser handelt es sich um ein System aus zwei sogenannten „Laserköpfen“. Ein Diodenlaser regt im Verdi, dem ersten Laserkopf, den laseraktiven Nd:YVO₄-Kristall an. Im Resonator wird die Frequenz des erzeugten Laserstrahls mit einer Wellenlänge von 1064 nm durch einen Lithiumtriborat (LiB₃O₅)-Kristall, kurz LBO, verdoppelt. Ein Heizer hält den LBO-Kristall auf der optimalen Betriebstemperatur. Der so erzeugte Laserstrahl mit einer Leistung von zirka 2 Watt wird ausgekoppelt und über einen piezogesteuerten Spiegel in den zweiten, den VPUF (Verdi Pumped Ultra-Fast)-Laserkopf eingekoppelt.

Die Strahlung des Verdis regt im VPUF-Laserkopf einen Titan-Saphir-Kristall an. Der mit Hilfe von Piezoelementen gesteuerte Umlenkspiegel vor dem VPUF-Laserkopf gewährleistet eine optimale Justage und somit eine stabile Ausgangsleistung des Vitesse.

Der so erzeugte Seedstrahl wird mit einer durchschnittlichen Leistung von zirka 250 mW betrieben. Die Halbwertsbreite der Bandbreite des Lasers ist größer als 10 nm. Dies entspricht einer mit Hilfe der Unschärferelation abschätzbaren Pulslänge von weniger als 100 fs. Die Repetitionsrate beträgt 1 kHz, die Wellenlänge etwa 800 nm und der Strahldurchmesser 1 mm.

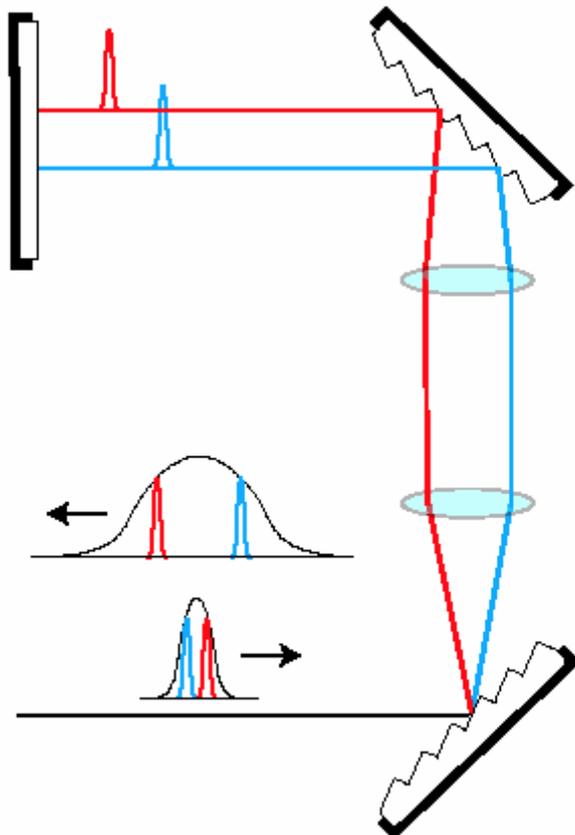


Abbildung 3.2 Aufbau eines „Stretchers“, einer Gitteranordnung zur Verlängerung eines Pulses, durch Auseinanderziehen der Lichtwellen verschiedener Frequenz (aus Ref. 113).

Zur Verstärkung des Seedpulses wird ein regenerativer Verstärker der Firma Qnantronix namens Titan verwendet. Bei einem regenerativen Verstärker wird der Seedpuls mit Hilfe einer Pockelszelle in einem Laserresonator bis zur maximalen Verstärkung eingefangen und dann wieder ausgeworfen.¹¹⁴ Da der verstärkte Femtosekundenpuls eine so hohe Leistung hätte, daß dadurch optische Elemente beschädigt würden, muß der Puls reversibel zeitlich verlängert werden. Dazu werden die unterschiedlichen Frequenzen des Laserpulses unter Verwendung der in Abbildung 3.2 dargestellten Gitteranordnung, die kurz als „Stretcher“ bezeichnet wird, verschieden stark verzögert und so von weniger als 100 fs auf einige 10 ps gestreckt.^{115,116} Der Puls hat nun einen „Chirp“.

Im Verstärker wird ein Titan-Saphir-Kristall durch einen Teil der Leistung eines 16 W Nd:YLF-Pumplasers angeregt. Danach wird durch Anlegen einer Hochspannung in der Pockelszelle ein Magnetfeld erzeugt, das die Polarisationsrichtung des Seedpulses dreht, damit das Licht durch einen Dünnschichtpolarisator, ein im Brewsterwinkel angebrachtes Glasfenster, transmittiert und somit nicht mehr aus dem Laserresonator herausreflektieren kann. Wenn die Anregung im laseraktiven Ti-Saphir-Kristall nachgelassen hat und der Seedpuls maximal verstärkt wurde, wird die Polarisationsrichtung des Lichtes im Resonator durch Schalten der Pockelszelle erneut gedreht, so daß der verstärkte Laserpuls ausgeworfen wird. Man spricht hierbei von „Chirped Pulse Amplification“.¹¹⁷

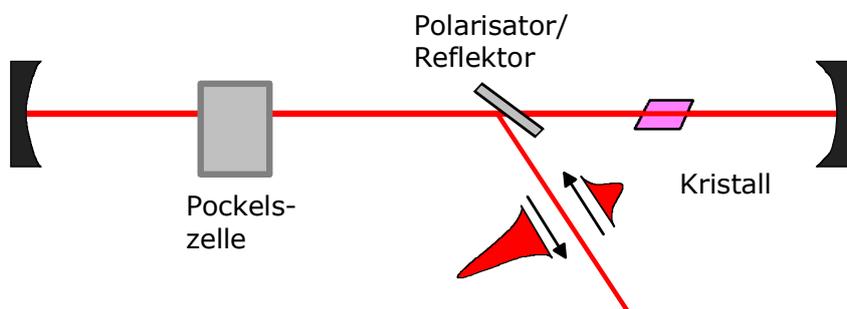


Abbildung 3.3 Aufbau eines regenerativen Verstärkers.

Die verbliebene Leistung des 16 W Pumplasers wird verwendet, um einen weiteren, wassergekühlten Titan-Saphir-Kristall anzuregen. Durch diesen läuft der Laserpuls zwei weitere Male und wird dadurch nachverstärkt.

Anschließend muß der Chirp des Laserstrahls wieder kompensiert werden, um aus dem Pikosekundenpuls wieder einen Femtosekundenpuls zu erhalten. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau eines dafür benötigten Kompressors dargestellt. Dabei können die letzten beiden Gitter auch durch einen Spiegel hinter dem zweiten Gitter ersetzt werden. Man läßt den Strahl über die beiden ersten Gitter seitlich versetzt zurücklaufen.

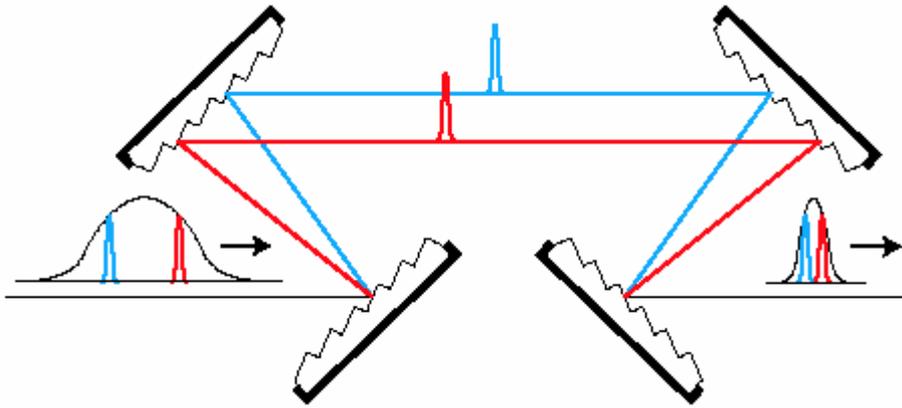


Abbildung 3.4 Aufbau eines Kompressors zur Verringerung des Chirps eines verstärkten Pulses (aus Ref. 113).

Nach der Rekompensation erhält man Laserpulse mit einer typischen Pulslänge von 100 fs und einer Energie von 2,8 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Der Strahldurchmesser beträgt 8 mm bei einer Wellenlänge von etwa 800 nm.

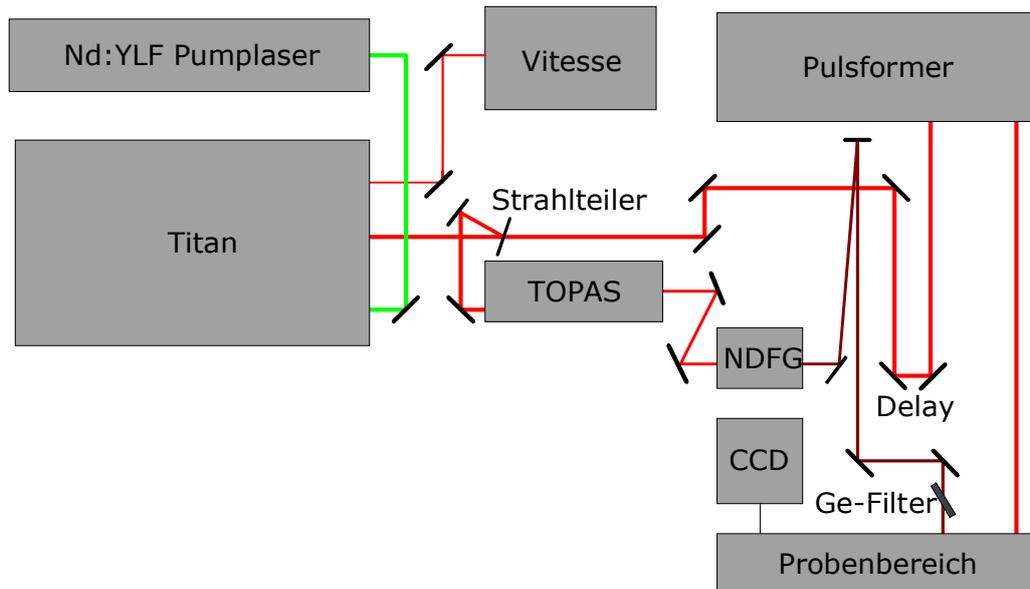


Abbildung 3.5 Aufbau des SFG-Experiments.

Mit einem Strahlteiler werden 80 % der Intensität abgetrennt, um einen optisch parametrischen Generator und Verstärker zu pumpen. Verwendet wird ein TOPAS (Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence) der Firma Light Conversion. Bei der Erzeugung einer mittleren Wellenzahl von 2940 cm^{-1} erhält man IR-Strahlung mit einer Halbwertsbreite von zirka 170 cm^{-1} und einer Energie von $20 \mu\text{J}$ pro Puls.

Die restlichen 20 % der Energie werden in den Monochromator geleitet, der im folgenden Unterkapitel beschrieben ist, und dadurch auf eine Bandbreite zwischen 0,6 und 1,1 nm (9 bis 17 cm^{-1}) gebracht.

Die beiden so erzeugten Strahlen werden im Probenbereich unter einem Winkel von 50° für den NIR-Strahl und 60° für den IR-Strahl auf die Probe eingestrahlt. Das SFG-Signal, das auf Grund der Impulserhaltung zwischen den beiden reflektierten Strahlen liegt, wurde mit einem Spalt abgetrennt und zur CCD-Kamera gelenkt.

Einige SFG-Messungen an EG₆OMe-SAMs im Wasserkontakt und zur Untersuchung von eingelagertem Wasser im Film wurden hingegen sowohl am Femtosekunden-, als auch von Dr. R. Y. Wang am Pikosekundenlasersystem unseres Lehrstuhls durchgeführt. Dieses Lasersystem ist z.B. in der Dissertation von M. Himmelhaus ausführlich beschrieben.¹¹⁸ Der Hauptvorteil der Messungen am Pikosekundenlaser liegt darin, daß dieser eine bessere Auflösung als der Femtosekundenlaser aufweist. Deshalb wird die Bandenzuordnung der EG₆OMe-SAMs auch mit Hilfe der Spektren des Pikosekundenlasers durchgeführt. Der Nachteil dieses Lasersystems bezüglich der SFG-Messungen liegt darin, daß die Intensität der Laserstrahlung und auch des SFG-Signals geringer ist als am Femtosekundenlaser und entsprechend die Meßzeiten beträchtlich höher, im Bereich von Stunden, liegen.

3.2.2 Aufbau des Monochromators

Bei den SFG-Experimenten wird ein spektral schmalerbandiger, nahinfraroter Pikosekundenlaserpuls mit einem breitbandigen, infraroten Femtosekundenpuls überlagert. Die bestmögliche spektrale Auflösung wird durch die Bandbreite des nahinfraroten Strahls bestimmt. Um diesen Strahl zu erhalten, werden durch einen Strahlteiler zirka 20% des Femtosekundenlaserpulses vor dem OPA abgetrennt und in den Monochromator geleitet.

Die üblicherweise verwendeten Monochromatoren, wie z.B. der Czerny-Turner-Monochromator, können im Falle von Femtosekundenlaserpulsen nicht benutzt werden, da bei diesen die Wellenfront, wie in Abbildung 3.6

dargestellt ist, verkippt wird. Dadurch wird der Laserpuls einige Pikosekunden länger. Dies kann in unserem Fall nicht vernachlässigt werden, da der Laserpuls nach dem Monochromator auch ohne Verkipfung noch eine Pulslänge in der gleichen Größenordnung besitzt. D.h. die Intensität und entsprechend auch das SFG-Signal, das proportional zur Intensität ist, sinken um etwa einen Faktor 2 ab.

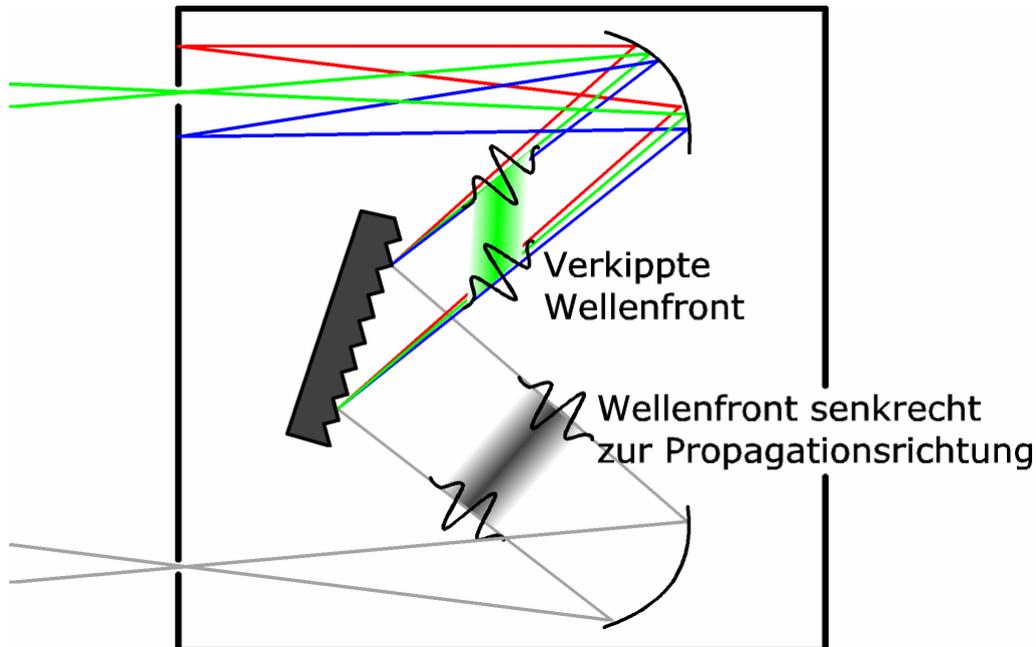


Abbildung 3.6 Verkipfung der Wellenfront in einem Czerny-Turner Monochromator.

Deshalb wurde ein selbstgebauter Monochromator entsprechend Abbildung 3.7 verwendet. Der ankommende Strahl wird durch ein Gitter aufgeweitet und dann mit Hilfe eines gekrümmten Spiegels auf einen Spalt fokussiert. Hier wird ein schmales Frequenzband des Lichts reflektiert und läuft über den Spiegel zurück. Dabei läuft der Laserpuls auf selber Höhe auf das Gitter zurück, so daß die Verkipfung durch die Beugung der ersten Reflexion gerade wieder kompensiert wird.

Der zurücklaufende Strahl wird lediglich seitlich versetzt, so daß er über einen weiteren Spiegel den Monochromator verlassen kann.

Bevor der Strahl in Richtung Probenhalterung reflektiert wird, wird der Strahldurchmesser mit Hilfe eines Teleskops von etwa 1 cm noch auf die Hälfte verkleinert, da er sonst an den folgenden Spiegeln und Blenden abgeschnitten werden könnte.

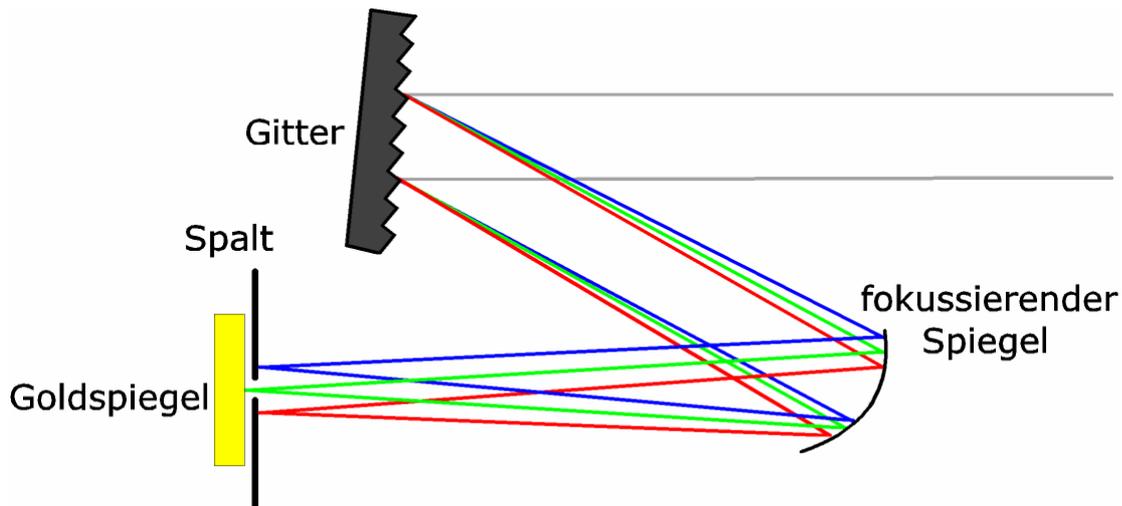


Abbildung 3.7 Prinzipieller Aufbau des verwendeten Monochromators.

3.2.3 Nachverstärkte CCD-Kamera als Detektionseinheit

Zur Aufnahme der SFG-Messungen wurde eine bildverstärkte PI-MAX: 1K (Gen III) CCD-Kamera der Firma Princeton Instruments, Inc., mit einem 1024 x 1024 Pixel-Detektionsarray und einer Quanteneffizienz von etwa 40 % verwendet. Dazu wird das SFG-Signal, das bei Messungen im CH-Schwingungsbereich typischerweise bei etwa 651 nm liegt und eine Halbwertsbreite von 10 nm aufweist, mit Hilfe eines Acton Research Corporation SpectraPro 2300i auf das CCD-Array abgebildet. Über ein Gitter werden die Wellenlängen des Signals räumlich getrennt und auf verschiedenen Positionen der x-Achse des CCD-Chips detektiert, so daß der x-Achsenposition jedes Pixels ein Wellenlängenintervall zugeordnet werden kann. Auf die genaue Bestimmung der Wellenlänge der zu jeder SFG-Signalwellenlänge gehörenden IR-Strahlung wird weiter unten eingegangen.

CCD steht für „Charged Coupled Device“ und bezeichnet eine Gruppe von Sensoren, die aus einem Detektorarray bestehen, das auf einem dotierten Siliziumchip untergebracht ist. Auf diesem Chip werden auf Grund des Photoeffekts durch einfallendes Licht Elektronen in das Leitungsband angeregt. Mit Hilfe von Elektroden werden Ladungssenken bzw. -barrieren erzeugt, die so angeordnet sind, daß die angeregten Elektronen nicht abfließen können. Die Quantenausbeute ist im allgemeinen sehr hoch und beträgt typischerweise 50-90 %. Jeder Pixel der Kamera stellt folglich eine

solche Ladungssenke dar, in der solange Elektronen akkumuliert werden, bis die Messung beendet wird oder so viele Elektronen akkumuliert wurden, daß die Barriere ein Abfließen der Elektronen nicht mehr verhindern kann. Dann ist das Signal eines Pixels nicht mehr linear zu der Anzahl der eingefallenen Photonen, weshalb ein solcher Überlauf vermieden werden sollte. Wenn eine Messung beendet wird, ist die Information über die eingefallene Lichtintensität in Form von angeregten Elektronen auf dem Chip gespeichert. Um diese auszulesen, werden sukzessive die einzelnen Ladungsbarrieren mit Hilfe der Elektroden abgeschaltet und der Strom der abfließenden Elektronen gemessen.

Bei der von uns verwendeten CCD-Kamera ist dem CCD-Chip noch ein Bildverstärker vorgeschaltet. Das Licht fällt also nicht direkt auf den Chip sondern zunächst auf eine Halbleiter/Alkalimetallphotokathode, aus der dadurch Primärelektronen herausgelöst werden, die in Richtung der Anode beschleunigt werden. Diese Elektronen durchlaufen dabei die sogenannte „Microchannel Plate“ (MCP, Mikrokanalplatte). Diese vervielfältigt, analog zu einer gewöhnlichen Photomultiplier Tube (PMT, Sekundärelektronenvervielfacher), die herausgelösten Elektronen. In diesem Fall ist die Information wichtig, an welcher Stelle auf der Photokathode das Primärelektron erzeugt wurde, weshalb die MCP, eine weniger als 1 mm dicke und nur wenige Zentimeter durchmessende Glasplatte, mehrere Millionen wenige Mikrometer durchmessende Kanäle besitzt. Jeder Kanal der der MCP ist mit einem sekundärelektronenerzeugenden Material, wie z.B. Cäsium- oder Kupferiodid, beschichtet und kann somit als PMT dienen. Die Elektronen treffen nach der Verstärkung auf einen fluoreszierenden Schirm, auf dem so anstelle des einen eingefallenen Photons mehrere Photonen erzeugt werden. Die Quantenausbeute ist bei den bildverstärkten CCD-Kameras durch die Photokathode begrenzt und dadurch deutlich niedriger als im Falle nichtverstärkter Kameras. Bei der von uns verwendeten PI-MAX beträgt sie etwa 40 %, während nichtverstärkte Kameras oft Ausbeuten von um 90 % haben können.¹¹⁹ Einen Ausgleich für diesen Nachteil kann die hohe Verstärkung liefern. Der besondere Vorteil der bildverstärkten Kameras gegenüber den nichtverstärkten liegt darin, daß durch das Anlegen verschiedener Spannungen an die Photokathode die Kamera im „Gating“-Modus betrieben werden kann. Da nur dann Photonen auf dem CCD-Chip akkumuliert werden, wenn die Spannung an der Photokathode weniger stark positiv ist als an der MCP, kann durch Veränderung dieser Spannungen die Kamera für kurze Zeitintervalle, die sogenannten „Gates“,

aktiviert werden. Dies ist von Nutzen, wenn bekannt ist, wann Signalphotonen zu erwarten sind, da dadurch die Anzahl der detektierten Streuphotonen stark verringert wird. In unserem Fall wird die Kamera beispielsweise an die Elektronik der Pockelszelle angeschlossen und dadurch an die Erzeugung der Laserpulse gekoppelt. Es wurden hierdurch 1000 Gates pro Sekunde geöffnet, deren Länge auf wenige Mikrosekunden festgesetzt wurde.

Die weiteren Vorteile, die eine CCD-Kamera auszeichnen, bestehen in der hohen Empfindlichkeit und der über weite Teile des Meßbereichs hervorragenden Linearität des gemessenen Signals zur eingefallenen Lichtmenge. Einige Faktoren gilt es jedoch bei der Auswertung der Meßdaten zu beachten. Damit durch das Rauschen beim Auslesen der Kamera keine negativen Werte erhalten werden bzw. das Ausleserauschen symmetrisch bleibt, addiert die Elektronik automatisch den ausgelesenen Wert auf einen konstanten Wert. Dieser Wert ist das sogenannte „Null-Niveau“ oder „Bias-level“. Ein weiterer Faktor, der nicht vernachlässigt werden darf, ist der Dunkelstrom. Auf Grund der Wärme des CCD-Chips können einige Elektronen in das Leitungsband übergehen. Der Dunkelstrom hängt von der Temperatur des Chips und der Meßdauer ab. Durch diese Faktoren ist das ausgegebene Signal größer als Null, auch wenn kein Licht auf die Kamera fällt. Um dies zu verhindern wurden die Meßzeit und die Anzahl der Akkumulationen im Verlaufe einer SFG-Meßserie konstant gehalten und die Summe aus Bias-level und Dunkelstrom bestimmt, indem pro Meßreihe eine zusätzliche „Dark“- oder Dunkelmessung mit den gleichen Parametern, aber ohne das SFG-Signal durchgeführt wurde. Zieht man die Dark-Messung von den SFG-Messungen ab, dann ist das Verhältnis von SFG-Intensität zu gemessener Intensität konstant.^{120,121}

3.2.4 Wellenlängenkalibration und Spektrenauswertung

Auf dem CCD-Chip wird, wie bereits oben dargestellt, das Meßsignal als Funktion der SFG-Wellenlänge auf der x-Achse aufgetragen. Um aus dem zweidimensionalen Bild der CCD-Kamera, wie in Abbildung 3.8 dargestellt ist, ein Rohspektrum zu erhalten, wurden für jeden x-Wert alle Pixel entlang der y-Achse aufsummiert.

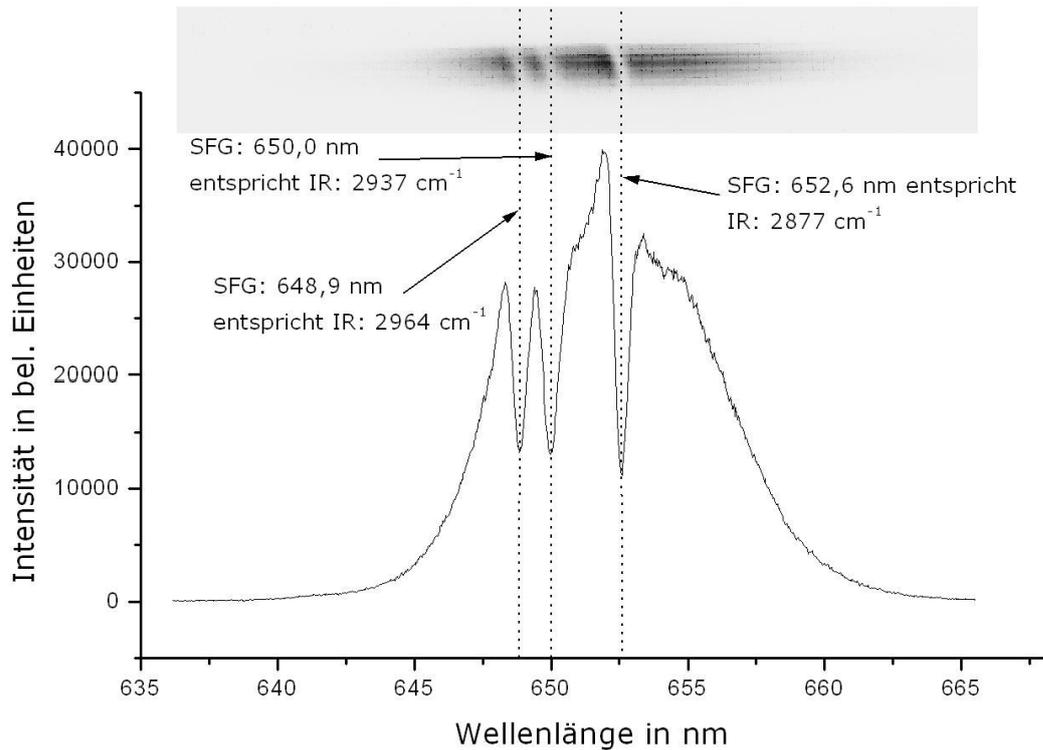


Abbildung 3.8 Spektrum eines Oktadekanthiol-SAMs auf Gold. Oben: Ausschnitt aus dem Bild der CCD-Kamera (dunkle Farben stehen für ein starkes, helle für ein schwaches Signal). Unten: Dazugehöriges Rohspektrum aus Summation der Signale aller Pixel entlang der y-Achse.

Da mittels SFG die Resonanzen im IR-Bereich untersucht werden, trägt man in den fertigen Spektren die Intensität als Funktion der Wellenlänge des verwendeten IR-Laserstrahls auf. Diese läßt sich, wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt, aus der Energiedifferenz von SFG-Photon und NIR-Photon des Titan-Saphir-Lasers bestimmen. Das Problem besteht dabei darin, daß die exakte Wellenlänge des NIR-Strahls nicht bekannt ist, da nur ein schmaler Frequenzbereich aus dem spektral etwa 10 nm breiten Strahl verwendet wird. Zu dessen Wellenlängenbestimmung wurde deshalb bei jeder Meßserie mit Hilfe einer alkanthiolterminierten Goldoberfläche eine Kalibrationsmessung durchgeführt. Alkanthiol-SAMs sind für die Kalibration besonders geeignet, da sie ein einfaches und wohlbekanntes Spektrum mit drei Banden aufweisen.¹²² Die Position dieser drei Banden ist im Infraroten aus der Literatur und für die SFG-Wellenlängen, aus der Kalibrationsmessung bekannt. Die genaue Frequenz des NIR-Strahls kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{1}{\lambda_{NIR}} = \frac{1}{\lambda_{SFG}} - \frac{1}{\lambda_{IR}}$$

Berechnet man die NIR-Wellenlänge nach den in Abbildung 3.8 dargestellten drei Banden erhält man folgendes Ergebnis:

Wellenzahl IR	2877 cm ⁻¹	2937 cm ⁻¹	2964 cm ⁻¹	Durchschnitt:
Wellenlänge SFG	652,6 nm	650,0 nm	648,9 nm	
Wellenlänge NIR	803,5 nm	803,4 nm	803,4 nm	803,4 nm

Mit Hilfe der gleichen Formel und der nun bekannten NIR-Wellenlänge können für alle Messungen der jeweiligen Meßreihe die Einheiten auf der x-Achse von der SFG-Wellenlänge in nm auf die IR-Wellenzahl in cm⁻¹ umgerechnet werden.

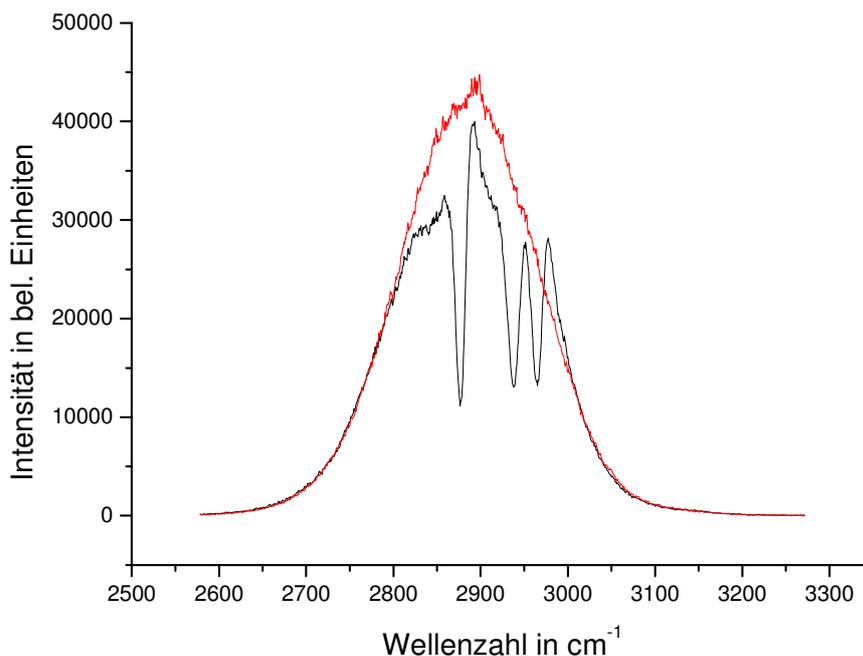


Abbildung 3.9 Rohspektrum eines Oktadkanthiolfilms (schwarz) und eines, auf dessen Intensität normierten, perdeuterierten Dodekanthiolfilms (rot) auf Gold.

Das Rohspektrum wird danach auf das nichtresonante Signal des Goldes normiert. Dazu wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Eine Möglichkeit besteht darin, zusätzlich einen Goldwafer zu messen, der, z.B. auf Grund der Beschichtung mit einem deuterierten Alkanthiol, keine

Resonanzen im CH-Bereich aufweist. Das Rohspektrum dieses Wafers wird anschließend auf die Intensität des zu untersuchenden Spektrums normiert. Danach dividiert man das zu normierende Spektrum durch das Spektrum des deuterierten Films.

Die andere Möglichkeit besteht darin ein Gauß- bzw. Voigtprofil an das zu normierende Spektrum anzupassen und dieses daraufhin durch die Datenanpassung zu dividieren. Dies funktioniert nur dann gut, wenn die Banden des Spektrums über einen nicht zu großen Wellenlängenbereich verteilt sind.

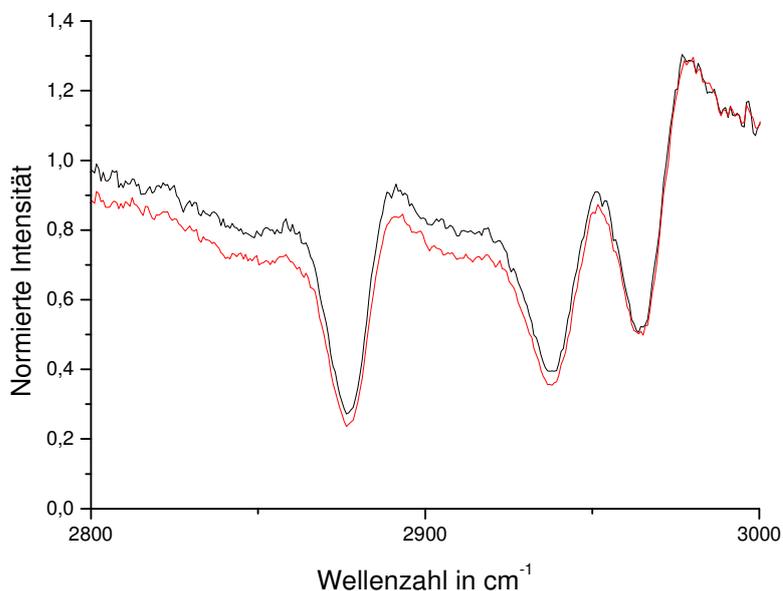


Abbildung 3.10 Normiertes Spektrum eines Oktadecanthiolfilms auf Gold nach Normierung durch ein Referenzspektrum (schwarz) bzw. mit Hilfe der Anpassung eines Voigtprofils (rot).

Die Spektren wurden mit Hilfe einer Datenanpassung an folgende Gleichung modelliert:

$$I_{VSFS}(\omega_{IR}) \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2.$$

Dabei wird angenommen, daß die Metalloberfläche auf Grund seiner nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{NR}^{(2)}$ ein über den Meßbereich konstantes,

nichtresonantes Signal mit einer auf eins normierten Intensität hat. Der andere Term der Gleichung beschreibt die resonanten Signale mit Hilfe eines Lorenzprofils. Dabei steht ω_q für die Position eines Lorenzprofils, A_q für die Amplitude, und Γ_q für die Bandbreite. Die Intensität der q -ten Bande konnte mit Hilfe der folgenden Gleichung quantifiziert werden:¹²³

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma} \right|^2 d\omega_{IR} = \frac{A_q^2}{\Gamma_q}$$

3.3 Neutronenreflektometriemessungen

Die Neutronenreflektometriemessungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden an zwei verschiedenen in diesem Unterkapitel kurz beschriebenen Instrumenten durchgeführt. Dies sind das Advanced Diffractometer for the Analysis of Materials (ADAM) am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble und das V6 am Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) des Hahn-Meitner-Instituts (HMI).

Die Reflektometer V6 und ADAM messen die Reflektivität als Funktion des Impulstransfers q_z , indem die Probe gegen den monochromatischen Neutronenstrahl um einen schrittweise zunehmenden Winkel θ gedreht wird. Da sich dadurch auch der Ausfallswinkel des reflektierten Strahls im gleichen Maße verändert, muß der Detektor um den Winkel 2θ um die Probe gedreht werden. In allen Messungen wurde die Meßgeometrie so gewählt, daß der Neutronenstrahl aus der Gasphase auf die beschichtete Probe fällt.

Die Präparation der gemessenen Proben wird in den Kapiteln 3.4.2 und 3.4.3 dargestellt.

3.3.1 Neutronenquellen

Es gibt zwei verschiedene Sorten von Neutronenquellen, die für Neutronenreflektometrieexperimente benutzt werden. Zum einen gibt es sogenannte „Spallationsquellen“ und zum anderen die Kernreaktoren, wie sie am ILL und am HMI bei der Durchführung der Neutronenexperimente dieser Arbeit verwendet wurden.

In Kernreaktoren werden Neutronen durch spaltbares Material erzeugt. Zu Beginn der Reaktion entstehen durch spontane Zerfälle der verwendeten Atomkerne, meist Uran 235, schnelle Neutronen. Durch einen Moderator, der üblicherweise aus Kohlenstoff oder Wasser besteht, werden die Neutronen abgebremst. Langsame Neutronen können vom spaltbaren Kern absorbiert werden, wodurch ein kurzlebige Isotop entsteht, das in kürzester Zeit zerfällt. Meistens zerbricht der Kern in zwei kleinere Kerne und mehrere schnelle Neutronen, wodurch neue Zerfallsreaktionen

eingeleitet werden können. Die beiden Bruchstücke der Atomkerne besitzen eine hohe kinetische Energie und erzeugen beim Abbremsen Wärme, die in Kernkraftwerken zur Erzeugung von Elektrizität benutzt wird. Damit im Kernreaktor die Reaktion mit einer festen Geschwindigkeit abläuft und nicht außer Kontrolle gerät, werden Steuerstäbe aus einem neutronenabsorbierenden Material (z.B. Cadmium) zwischen verschiedene Brennstoffreservoirs, die sogenannten „Brennstäbe“, so weit eingeführt, daß pro zerbrochenem Atomkern durchschnittlich ein Neutron eine neue Reaktion eingeht.

Im Gegensatz zu einem üblichen, stromerzeugenden Kernreaktor werden Forschungsreaktoren, wie die am HMI und am ILL verwendeten, dazu gebaut einen möglichst hohen Fluß überschüssiger Neutronen vom Reaktor abzuleiten, auf verschiedene Geschwindigkeiten abzubremesen und für wissenschaftliche Zwecke nutzbar zu machen. Der Reaktor am HMI wird mit einer Leistung von 10 MW betrieben und zählt damit zu den typischen Mittelflußreaktoren. Der Reaktor am ILL gilt mit einer Leistung von 58 MW als Hochflußreaktor. Im Vergleich dazu werden in stromerzeugenden Kernreaktoren zirka 100 mal höhere Leistungen erreicht.

3.3.2 Aufbau des Advanced Diffractometer for the Analysis of Materials (ADAM)

Das ADAM wurde am Institut Laue-Langevin mit finanzieller Unterstützung des BMBF und unter der Leitung von Prof. Dr. Hartmut Zabel, Ruhr-Universität Bochum, aufgebaut und Ende der 90er Jahre in Betrieb genommen. In den Publikationen von Zabel et al. wurden der Aufbau und die Spezifikationen des ADAM hinreichend beschrieben, so daß diese hier nur kurz dargestellt werden sollen.^{124,125,126}

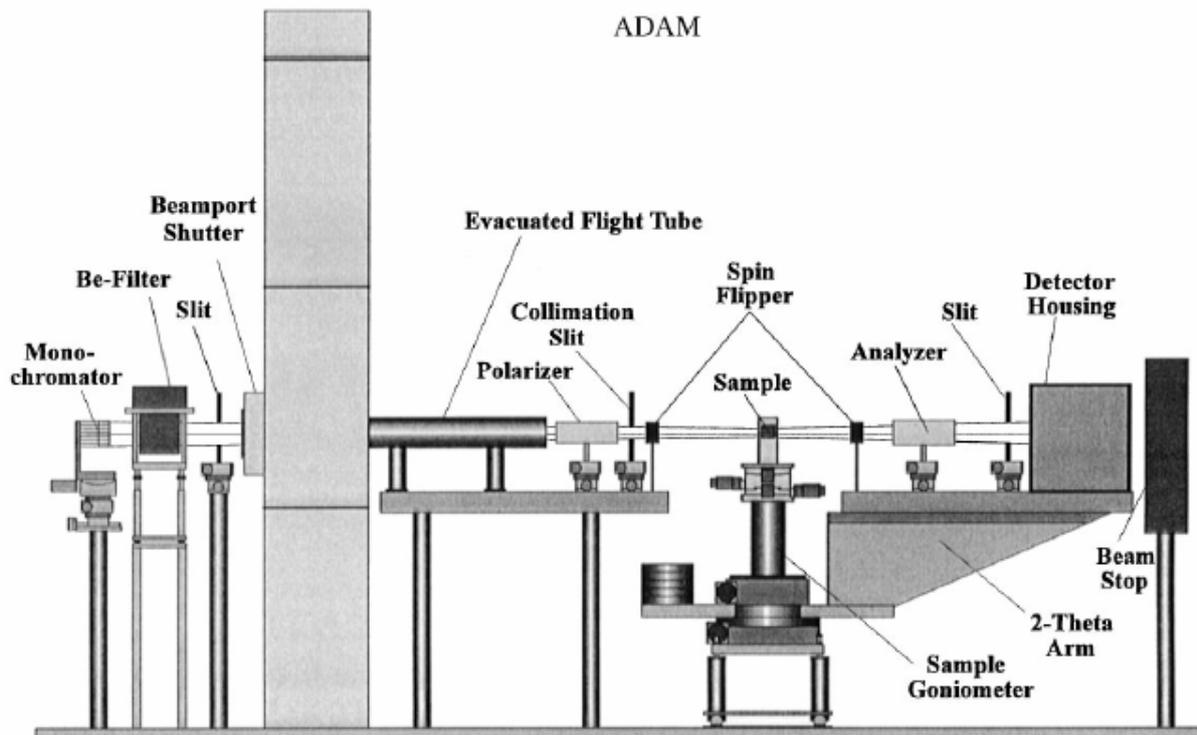


Abbildung 3.11 Aufbau des Advanced Diffractometer for the Analysis of Materials (ADAM) am ILL, Grenoble (aus Ref. 125).

In Abbildung 3.11 ist der ADAM-Aufbau dargestellt. Der Neutronenfluß des Forschungsreaktors wird durch flüssiges Deuterium moderiert und durch den Neutronenleiter H53 zum Monochromator des ADAM geleitet.^{127,128} Durch den vertikal fokussierenden (002)-Graphitmonochromator können die Wellenlängen mit $2,2 \text{ \AA}$ und $4,4 \text{ \AA}$ aus dem polychromatischen Neutronenstrahl in Richtung Probe reflektiert werden. Unsere Messungen verwendeten Neutronen mit $4,4 \text{ \AA}$ Wellenlänge.

Anschließend wird der Strahl noch durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Berylliumfilter geleitet und durch zwei verstellbare Spalte, einem vor und einem nach der Probe, die sich in einem Abstand von rund 2 m befinden, kollimiert. Die Einstellung der Spalte wurde so gewählt, daß man eine Auflösung von $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ erreichte. Die Polarisatoren und Spin Flipper wurden bei unseren Experimenten nicht benötigt, da ausschließlich nichtmagnetische Oberflächen gemessen wurden, so daß die Polarisation der Neutronen, wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Messung hat.

Die Probe wird in vertikaler Position in den eigens dafür konstruierten Meßzellen auf dem Probenstisch montiert. Eine genaue Beschreibung der

Meßzellen, mit denen Messungen in Kontakt zu Flüssigkeiten, Vakuum oder Gase möglich sind, findet sich in der Dissertation von D. Schwendel.¹²⁹

Der Neutronenfluß an der Probe beträgt bei einem Öffnungswinkel von 1 mrad zirka $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Bei den Messungen wurde der ^3He -Detektor verwendet, der über eine Effizienz von 80% verfügt.

Da die gemessenen Intensitäten die Summe der Fresnelreflektivität der Probe und der Hintergrundstrahlung, z.B. von mehrfach an der Probe gestreuten Neutronen, darstellen und in den Modellrechnungen zur Auswertung nur die Fresnelreflektivität einfließt, ist es notwendig die Hintergrundstrahlung zu messen und abzuziehen.

Am ADAM wurde dieses Problem gelöst, indem der Detektor aus der spekulären Reflexion, d.h. der Reflexion, bei der der Ausfallswinkel dem Einfallswinkel entspricht, herausgefahren wurde, um dann Testmessungen mit versetztem Detektor durchzuführen. Es zeigte sich, daß die Hintergrundstrahlung bei kleinen Winkeln im Vergleich zum spekulären Reflex vernachlässigbar klein ist, bei großen Winkeln jedoch auf Grund der niedrigen Intensität an reflektierter Strahlung berücksichtigt werden muß. Da die Hintergrundstrahlung in diesem Bereich im Rahmen der Meßungenauigkeit konstant ist, genügt es, die für große Winkel gemessene Hintergrundstrahlung als konstant für alle Winkel anzunehmen und von den gemessenen Intensitäten abzuziehen.

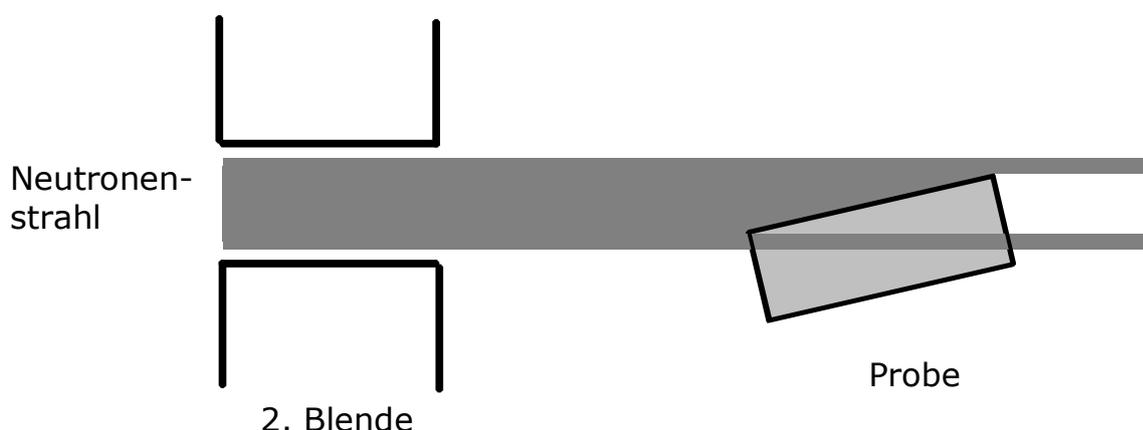


Abbildung 3.12 „Überleuchten“ der Probe, d.h. bei flachen Einfallswinkeln ist der Strahl so breit, daß nur ein Teil des Strahls auf die Probe trifft.

Am ADAM und am V6 müssen zur Normierung der Daten die gemessenen Zählraten noch durch die Anzahl der eingestrahnten Neutronen dividiert werden. Des Weiteren ist eine Korrektur bei kleinen Einfallswinkeln notwendig, denn bei diesen wird die Probe „überleuchtet“, d.h. nur ein Teil der einfallenden Neutronen trifft, wie in Abbildung 3.12 dargestellt, überhaupt auf die Probe und auch nur dieser Teil darf zur Normierung der Daten verwendet werden.¹²⁹

3.3.3 Aufbau des V6 am Berlin Neutron Scattering Center

Mit Hilfe von hyperkritischem Wasserstoff bei Temperaturen von 25-35 K und 14-17 bar werden die Neutronen moderiert und dann durch den Neutronenleiter NL4 zum V6 geleitet. Der grundsätzliche Aufbau des V6 ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

Die Neutronen treffen auf den Monochromator, der aus pyrolytischen (002)-Graphitkristallen besteht. Die Wellenlänge der in Richtung Probe reflektierten Neutronen beträgt typischerweise 0,466 nm. Diese kann jedoch durch Veränderung des Streuwinkels variiert werden. Der Strahl wird durch zwei Cadmiumspalte kollimiert. Der typische Neutronenfluß an der Probe beträgt $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und ist damit mehr als eine Größenordnung geringer als am ADAM. Deshalb ist auch der meßbare q_z -Bereich kleiner als am ADAM.

In unseren Messungen wurde üblicherweise für Einfallswinkel kleiner als $1,25^\circ$ eine Auflösung von 10^{-3} \AA^{-1} gewählt. Bei größeren Winkeln sind die Fringes in den von uns gemessenen Spektren normalerweise recht schwach ausgeprägt, so daß die Spalte etwas weiter geöffnet werden konnten, um bei einer etwas schlechteren, aber in diesem Fall ausreichenden Auflösung von $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ etwas höhere Intensitäten zu erhalten.

Im Gegensatz zum ADAM wird die Probe in horizontaler Richtung angebracht, so daß sogar die Möglichkeit besteht, Flüssigkeitsoberflächen zu messen. Diese Option wurde von uns jedoch nicht genutzt.

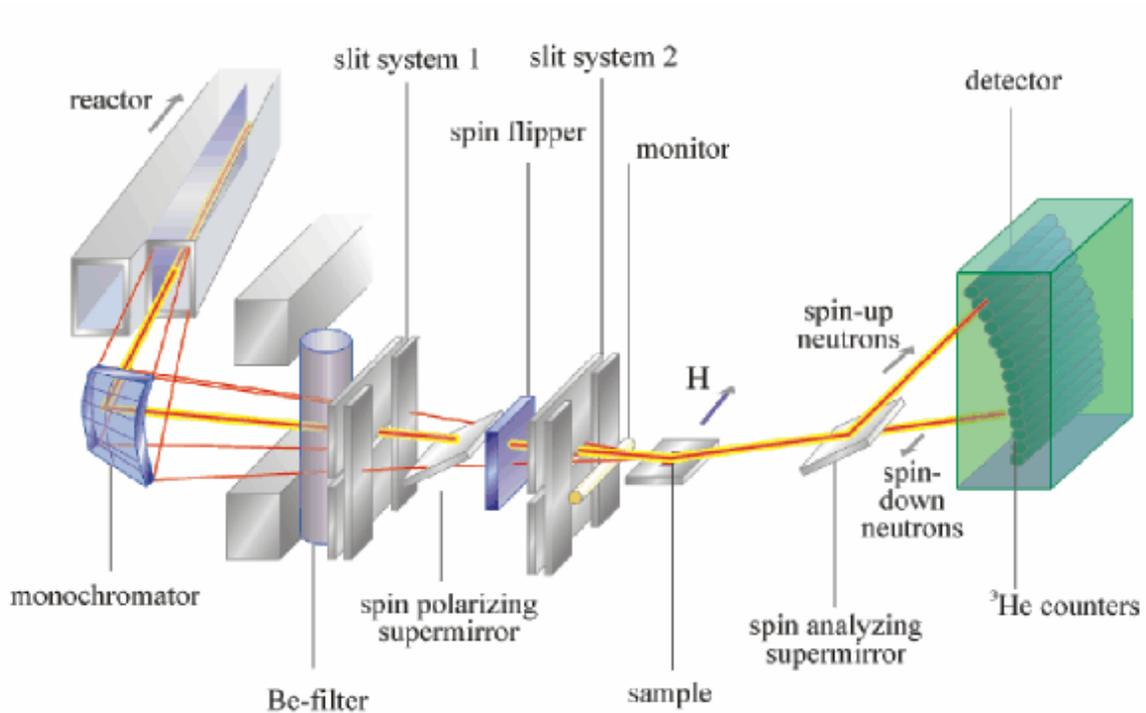


Abbildung 3.13 Schematischer Aufbau des V6 am BENSC.¹³⁰

Die Neutronen werden mit Hilfe eines Arrays von 48 ^3He -Detektoren gemessen, deren Effizienz bei einer Neutronenwellenlänge von 4 \AA 90% beträgt. Durch das Array wird gleichzeitig zur eigentlichen Messung die Intensität der Hintergrundstrahlung ermittelt, so daß von der Software automatisch die Fresnelreflektivität errechnet und ausgegeben werden kann.

3.3.4 Auswertung der Neutronenreflektometriemessungen

Die Neutronendaten wurden mit Hilfe des vom Hahn-Meitner-Institut zur Verfügung gestellten Programms Parratt32 ausgewertet.¹³¹ Dieses Programm berechnet die Reflektivität nach der Theorie von Parratt,⁴⁹ wobei die Rauigkeiten durch die veränderten Fresnelkoeffizienten nach Névot und Croce⁵² Berücksichtigung fanden.

Zur Auswertung wurde zunächst die Reflektivität der Probe mit physikalisch sinnvoll angenommenen Werten berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Die angenommenen Schichtdicken und

Rauhigkeiten wurden solange variiert, bis eine grobe Übereinstimmung mit den Meßdaten erzielt wurde.

Mit Hilfe des in Parratt32 implementierten Fitalgorithmus, können Schichtdicken, Rauhigkeiten und Streulängendichten vom Programm automatisch variiert werden, um ein Minimum der quadratischen Abweichung der gemessenen von den berechneten Daten zu suchen.

Durch Variation der Anfangsbedingungen wurden dann verschiedene Minima der quadratischen Abweichung der Meßdaten von den berechneten Werten gesucht. Im allgemeinen kann nicht ohne weiteres gesagt werden, welches der Minima den realen Werten am nächsten kommt. Oft ist es jedoch möglich, zu einer eindeutigen Lösung zu gelangen, da beispielsweise die Schichtdicken der Metalle aus der Bedampfung auf einige Nanometer genau bekannt und die typischen Rauhigkeiten der Oberflächen mit AFM-Messungen bestimmt wurden, so daß berechnete Werte, die hiervon abweichen, von vorneherein ausgeschlossen werden können.

3.4 Probenpräparation

3.4.1 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden für die Durchführung der Experimente verwendet:

- N,N-Dimethylformamid (DMF) puriss p.a. von Fluka
- N,N-Dimethylformamid für die organische Spurenanalyse von Merck
- Ethanol p.a. von Riede-de Haën
- Wasser für HPLC von Riedel-de Haën
- Deuteriumoxid, 99%, von Aldrich
- Deuteriumoxid, 99%, von Deutero
- Konzentrierte Schwefelsäure p.a. von Riedel-de Haën
- Wasserstoffperoxid p.a. vom Zentralbereich Neuenheimer Feld
- Isopropanol p.a. von J. T. Baker
- Phosphate Buffered Saline Tablets (PBS-Puffer) von Sigma Aldrich
- Fibrinogen von Sigma-Aldrich
- Stickstoff Reinheitsgrad 4.6
- Vollentsalztes (VE) Wasser aus der hauseigenen Versorgung
- Dodecanthiol von Sigma-Aldrich
- Hexadecanthiol von Sigma-Aldrich
- Octadecanthiol von Sigma-Aldrich
- 11-Mercapto-1-undecanthiol ($C_{11}OH$) von Sigma-Aldrich

Bei dem im folgenden als Milliporewasser bezeichneten Wasser handelt es sich um VE-Wasser, das noch einmal in einer Millipore-Anlage (QPAK Plus, Millipore Cooperation, Bedford, MA, USA) gefiltert wurde, so daß die elektrische Leitfähigkeit unter $0,055 \mu S/cm$ lag.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Ethylenglykolthiole wurden in der Arbeitsgruppe hergestellt.

11-[Hydroxy(hexaethylenglykol)]-undecan-1-thiol (EG_6OH) wurde entsprechend der Vorschrift von Whitesides¹⁰ synthetisiert. In einer verallgemeinerten Form wurde diese Vorschrift auch für die Synthese des

11-[Methoxy(hexaethylenglykol)]-undecan-1-thiol (EG₆OMe)^{11,132} und des 11-[Methoxy(polyethylenglykol)]-undecan-1-thiol (PEG 2000)¹³³ verwendet. Beim PEG 2000 wurde eine durch Polymerisation von Ethylenoxid hergestellte Polyethylenglykolkette mit einem durchschnittlichen Molgewicht von zirka 2000 g/mol an die Alkanthiolkette angehängt, so daß sich ein Molgewicht von insgesamt etwa 2157 g/mol ergab.

Perdeuteriertes Dodekanthiol wurde analog zur Synthesevorschrift von Whitesides et al. aus dem perdeuterierten Bromid hergestellt.¹³⁴

3.4.2 Präparation der Substrate

Als Substrate dienen für die meisten Experimente 0,5 mm dicke und 10 cm durchmessende, einseitig polierte Silizium (100)-Wafer von Silicon Sense, Nashua, NH.

In den Neutronenexperimenten kamen außerdem Quarzeinkristalle der Firma CrysTec GmbH, Berlin, zum Einsatz. Es wurden Substrate mit 83 mm x 38 mm x 12 mm verwendet. Die mittlere Rauigkeit der Substratoberfläche beträgt laut Hersteller zwischen 0,2 und 0,5 nm/μm².

AFM-Messungen am Lehrstuhl zeigten, daß diese Werte größtenteils bestätigt werden konnten, es auf der Substratoberfläche allerdings auch lokale Abweichungen mit bis zu 1,0-1,2 nm/μm² gab. Auf Grund des hohen Preises wurden die Quarzsubstrate nach der Verwendung zum Wiederaufpolieren an den Hersteller zurückgeschickt. Dadurch erhöhte sich die mittels AFM und Neutronenreflektometrie bestimmte Rauigkeit auf mehr als 3 nm/μm².¹²⁹

Die Quarzsubstrate wurden vor ihrer Beschichtung zunächst mit „Piranha“-Lösung, einer stark oxidierenden Mischung aus einem Drittel Wasserstoffperoxid und zwei Dritteln konzentrierter Schwefelsäure, von organischen Verschmutzungen befreit. Danach spülte man die Proben sukzessive mit destilliertem Wasser und Isopropanol p.a. und lagerte sie anschließend bis zur Bedampfung unter Millipore-Wasser.

Die Silizium- und Quarzsubstrate wurden in einer lehrstuhleigenen Ultrahochvakuumanlage von Georg Albert, von der Firma PVD-Beschichtungen, bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar bedampft. Auf die Siliziumwafer wurden üblicherweise 3 nm Titan als Haftvermittler und im direkten Anschluß daran zirka 60 nm Gold bzw. Silber aufgebracht. Alternativ verwendete man bei den Quarzsubstraten und Siliziumwafern für die Neutronenreflektometriemessungen mit 1 nm Titan und 50 nm Gold dünnere Metallschichtdicken, um die Neutronenabsorption zu minimieren. Dadurch erhielt man polykristalline Metalloberflächen mit einer Rauigkeit von rund 1,2 nm.¹³⁵

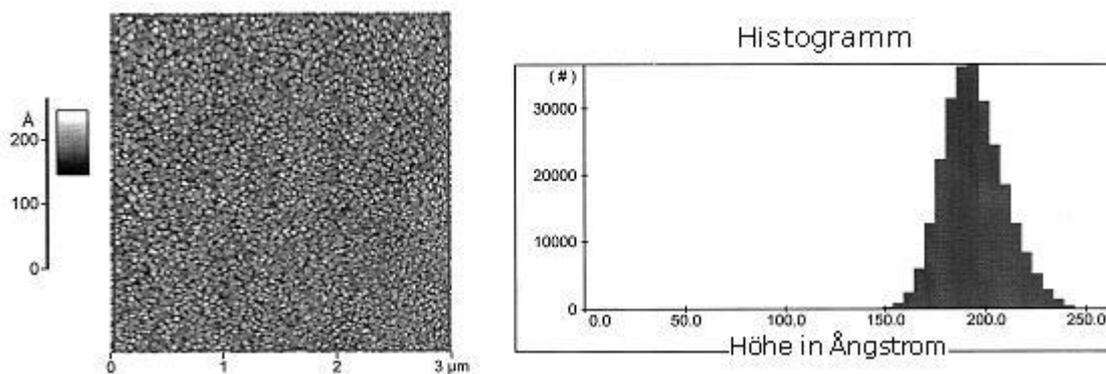


Abbildung 3.14 Bestimmung der Rauigkeit einer blanken Goldoberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie.

Vor der Beschichtung mit den selbstaggregierenden Monolagen wurden die Siliziumwafer mit einem Waferschneider noch in kleinere Stücke geteilt. Für die Neutronenexperimente genügte es, sie lediglich zu halbieren, für die sonstigen Versuche zerlegte man den Wafer in zirka 1 cm x 2 cm große Stücke.

3.4.3 Präparation der selbstaggregierenden Monolagen

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden selbstaggregierende Monolagen verschiedener Moleküle präpariert. Zur Herstellung einer Reaktionslösung von Alkanthiolen oder deuterierten Alkanthiolen löste man die Moleküle in

einem einfachen Schraubdeckelglas in typischerweise 20-50 ml Ethanol oder DMF mit einer Konzentration von 1 mmol/l.

Die Reaktionslösungen der oligo- und poly(ethylenglykol)-terminierten Alkanthiole wurden normalerweise in DMF angesetzt und vor ihrer Verwendung im Abzug über Nacht an Luft rühren gelassen. Die Konzentration betrug im Falle der oligo(ethylenglykol)terminierten Alkanthiole 1 mM bzw. bei den Untersuchungen der Adsorptionskinetik 50 μ M und im Falle der poly(ethylenglykol)terminierten Alkanthiole stets 50 μ M. Für die Präparation von Mischfilmen bestehend aus EG₆OMe bzw. EG₆OH und Alkanthiolen wurde eine Mischung aus 5 % einer 1 mM C₁₂D₂₅SH- und 95 % einer 1 mM EG₆OMe bzw. EG₆OH-Lösung hergestellt.

Bei den Versuchen zur Untersuchung der Adsorptionskinetik in Abhängigkeit vom Gasgehalt wurden die Lösungen in 50 bzw. 100 ml-Rundkolben mit NS 29er Schliff und einem zusätzlichen Hahn hergestellt. Im Kolben wurde zunächst das DMF vorgelegt und entgast. Hierzu wurde drei- bis viermal unter Rühren mit einem Magnetrührer kurz Ölpumpenvakuum an den Kolben angelegt und anschließend wieder mit Stickstoff gespült. Danach gab man das Thiol im Stickstoffgegenstrom in den Kolben und rührte, bis es vollständig gelöst war. Vor der eigentlichen Reaktion wurde die Lösung mit Stickstoff bzw. Sauerstoff gesättigt, indem ein entsprechender Gasstrom mit einer Glaspipette für 5 Minuten durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Anschließend hielt man den Kolben unter Atmosphäre des untersuchten Gases.

Nachdem die Reaktionslösungen vorbereitet worden waren, legte man die Waferstücke im Normalfall über Nacht, mindestens jedoch drei Stunden in die Lösungen ein, um dicht gepackte, kristalline Filme zu erhalten.

Anschließend wurde der Wafer mit einer Pinzette von der Reaktionslösung direkt in ein Becherglas mit zirka 10 ml Ethanol überführt und dann für 5 Minuten mit Hilfe eines Ultraschallbads gereinigt, um physisorbierte Moleküle von der Waferoberfläche zu lösen. Im Anschluß daran wurden die Proben mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Wenn die Waferoberfläche dann noch mit bloßem Auge erkennbare Verunreinigungen aufwies, wiederholte man die Reinigungsprozedur. Danach wurden die Proben bis zu den Messungen unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Die wesentlich größeren Quarzsubstrate legte man in Kristallisationsschalen in die Reaktionslösung ein und reinigte sie nach der Reaktion genauso wie die Wafer im Ultraschallbad. So konnten allerdings keine Reaktionen unter Luftausschluß durchgeführt werden.

3.4.4 Test der Proteinresistenz

Die Proben wurden mit Hilfe von Fibrinogen auf ihre Proteinresistenz getestet.

Zunächst wurde eine PBS-Puffer Tablette in 200 ml Millipore-Wasser gelöst. Davon wurden einige Milliliter entnommen, um anschließend 1 mg/ml des zu untersuchenden Proteins zu lösen.

Die zu untersuchende Waferprobe wurde zunächst in einem 5 bis 20 ml fassenden Gefäß mit 2 ml Millipore-Wasser überschichtet. Dadurch sollte verhindert werden, daß sich durch die direkte Zugabe von Proteinlösung auf die Probe ein Langmuir-Blodgett-Film bildet. Nach einigen Minuten gab man 2 ml der Proteinlösung in das Millipore-Wasser und ließ die Lösung für 30 Minuten bis zu einer Stunde stehen. Danach verdünnte man die Lösung durch Zugabe von mehr als 100 ml destilliertem Wasser und ließ dabei auch das Gefäß überlaufen. Dadurch wurde das Protein so stark verdünnt, daß auf der Probe beim Herausziehen kein Langmuir-Blodgett-Film des Proteins entstehen kann. Anschließend wurde die Probe aus der Lösung herausgenommen und sukzessive mit Millipore-Wasser und mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Bis zu den Messungen wurden die Proben unter Stickstoff gelagert.

4 Ergebnisse

4.1 Präparation und Charakterisierung von PEG 2000- und EG₆OMe-SAMs

Die Präparation von PEG 2000-Filmen auf goldbeschichteten Siliziumwafern wurde bereits in einer früheren Publikation von Tokumitsu et al. beschrieben.¹³³ Es konnte mittels Ellipsometrie- und XPS-Messungen gezeigt werden, daß das PEG 2000 eine stark lösungsmittelabhängige Adsorptionskinetik aufweist und in DMF durch unterschiedliche Einlegezeiten der Wafer PEG 2000-Schichtdicken von weniger als 20 Ångstrom bis auf über 100 Ångstrom erzielt werden können. Durch IR-Spektroskopie an den auf diese Weise präparierten PEG 2000-Filmen konnte nachgewiesen werden, daß die PEG-Ketten im Falle dünner Filme amorph sind, während sie in den dichtgepackten Filmen eine helikale, kristalline Ordnung, analog der von dichtgepackten OEG-SAMs aufweisen. Allerdings sind die Endgruppen weniger gut geordnet, da die Kettenlänge der PEGs auf Grund der Herstellung durch Polymerisation variiert und zumindest die längeren Ketten viele Freiheitsgrade besitzen.

In einer weiterführenden Arbeit¹³⁶ konnte mit Hilfe der Neutronenreflektometrie gezeigt werden, daß die dünnen PEG-Filme im Wasserkontakt quellen und 1,5 Wassermoleküle pro EG-Einheit aufnehmen, während es bei den dichter gepackten Filmen lediglich 0,3 Wassermoleküle pro EG-Einheit sind. Die Wasseraufnahme von 1,5 Wassermolekülen pro EG-Einheit gibt dabei einen weiteren Hinweis auf eine amorphe Konformation des PEGs, da für diese eine solche Wasseraufnahme erwartet wird.⁹²⁻⁹⁴ Des weiteren konnte nachgewiesen werden, daß verschiedene Faktoren, wie z.B. Wasser- und Gasgehalt der Reaktionslösung in DMF einen Einfluß auf die Adsorptionskinetik haben können.

In diesem Kapitel wird gezeigt, daß der Sauerstoffgehalt der PEG 2000-Lösung in DMF entscheidend für die Bildung kristalliner PEG 2000-SAMs ist. Dadurch wird ein Hinweis auf den Mechanismus der Reaktion vom Thiol

des PEG 2000 mit Gold gegeben. Des weiteren war es durch das bessere Verständnis der Adsorption möglich, die Herstellung von EG₆OMe-SAMs zu optimieren und dichter gepackte Filme zu präparieren als die bis zu diesem Zeitpunkt aus der Literatur bekannten. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Untersuchungen zur Proteinresistenz von EG-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte von Interesse, da bei diesen die Packungsdichte über einen möglichst großen Bereich variiert werden muß. Deshalb wurde in dieser Arbeit einem besseren Verständnis der Filmbildung und der daraus resultierenden Kontrolle über die Adsorption von EG-Filmen großer Wert beigemessen.

Außerdem werden in diesem Kapitel die Ergebnisse einer Neutronenreflektometriemesserie von PEG 2000-Filmen an wassergesättigter Luft dargestellt, die die Ergebnisse der Messungen im direkten Wasserkontakt vervollständigen und die einen Hinweis auf eine ordnende Wechselwirkung von EGs auf Wasser gibt.

4.1.1 Adsorptionskinetik von PEG 2000 auf Gold

Da die Adsorptionskinetik des PEG 2000 nicht immer reproduzierbar war, wurde bereits in einer früheren Arbeit der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Kinetik untersucht.¹³⁶ Dabei wurde festgestellt, daß Gas- und Wassergehalt sowie die Alterung der Reaktionslösung einen Einfluß auf die Adsorptionskinetik haben können. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, welcher dieser Faktoren dominiert und auf welche Weise somit die Kinetik kontrolliert werden kann.

Um dies zu klären, wurden Kinetikmessungen aus 50 µmolarer PEG 2000-Lösung in DMF entsprechend der in Kapitel 3.4.3 dargestellten Versuchsvorschrift durchgeführt. Dabei wurden die Adsorptionskinetiken von stickstoff- und sauerstoffgesättigten Reaktionslösungen verglichen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Adsorption wesentlich davon abhängt, ob Sauerstoff in der Reaktionslösung vorhanden ist oder nicht. Im Falle sauerstoffgesättigter Lösungen führte die Adsorption der PEG 2000-Moleküle auf der Oberfläche zu den bekannten, dichtgepackten, kristallinen Filmen. Es scheint sich dabei nicht um einen rein

physikalischen Effekt des Gases zu handeln, da die mit Stickstoff gesättigten Vergleichslösungen nur dünne Filme mit ähnlich niedrigen Schichtdicken wie die aus der früheren Arbeit bekannten Filme aus entgastem Lösungsmittel ergeben.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit aus der sauerstoffgesättigten Lösung nahezu so schnell ist wie die schnellste bisher in der Literatur beschriebene Kinetik,¹³³ können andere Effekte, wie z.B. Wassergehalt und Alterung der Lösung, höchstens einen geringen Einfluß auf die Adsorptionskinetik haben.

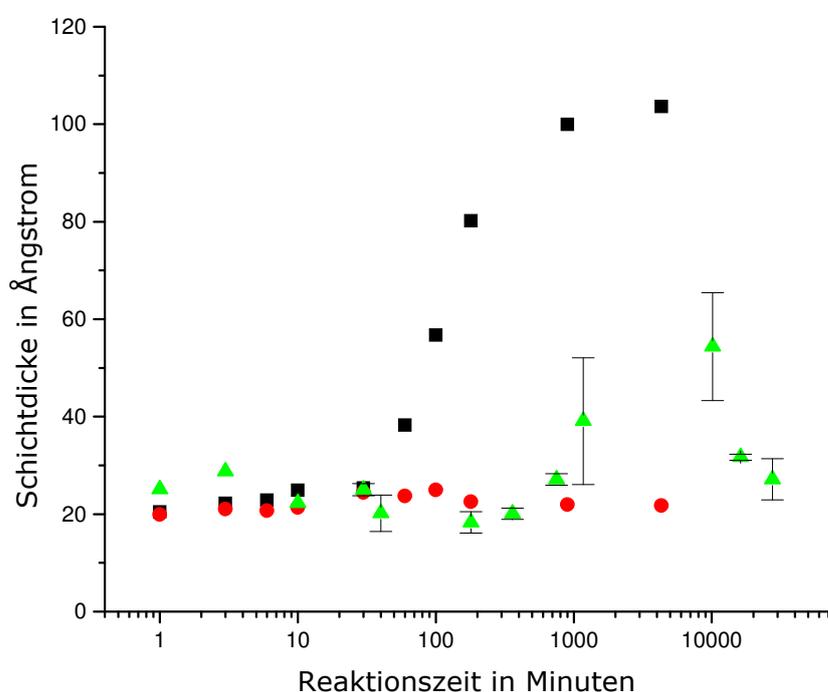
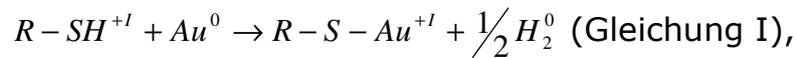


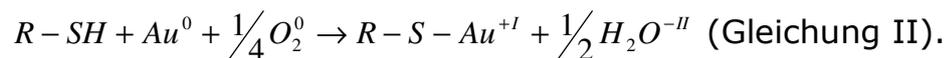
Abbildung 4.1 Adsorptionskinetik von PEG 2000 aus 50 μM Lösung in DMF für sauerstoff- (schwarze Quadrate) und stickstoffgesättigte (rote Kreise) sowie entgaste (grüne Dreiecke) Reaktionslösungen.

Mit Hilfe verschiedener Methoden, wie z.B. XPS¹³⁴, Raman und IRRAS,¹³⁷ aber auch elektrochemischer Studien¹³⁸ konnte gezeigt werden, daß Thiole auf Gold unter Abspaltung des Wasserstoffatoms eine Schwefel-Gold-Bindung bilden. Ungeklärt ist bislang, wie der Wasserstoff des Thiols weiterreagiert. Die Adsorptionskinetik konnte eindeutig die Notwendigkeit von Sauerstoff in der Reaktionslösung zeigen, um einen vollständigen Ablauf der Reaktion zu gewährleisten. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß

die Reaktion in diesem Fall möglicherweise nicht, entsprechend nachfolgender Reaktionsgleichung, unter Bildung von elementarem Wasserstoff abläuft



sondern die energetisch vorteilhafte Reaktion zu Wasser nach unten stehender Gleichung bevorzugt scheint:



Ein direkter Nachweis dafür konnte bislang jedoch nicht geführt werden. Es gibt jedoch die im folgenden dargestellten Hinweise darauf, daß beide Reaktionen ablaufen können.

In einer weiteren Studie wurde die Adsorption von Oktadekanthiol auf goldbeschichteten Siliziumwafern untersucht. Dabei konnte kein signifikanter Unterschied in der Kinetik von sauerstoff- zu stickstoffgesättigter Lösung beobachtet werden.

Die thermodynamischen Aspekte dieser Reaktion wurden, wie im folgenden dargestellt wird, von Karpovich et al. eingehend untersucht.¹³⁹ Berechnungen aus Kinetikmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen mit Hilfe einer Quarzmikrowaage (quartz crystal microbalance, QCM) ergaben mit Hilfe der Reaktionsenthalpie von Thiolen auf Gold (nach Nuzzo et al.¹⁴⁰ -117 kJ/mol) eine freie Enthalpie der Adsorptionsreaktion von etwa -23 kJ/mol. Dies bestätigt einen Reaktionsablauf nach Gleichung I, denn dieser gemessene Wert stimmt gut mit dem berechneten von -21 kJ/mol überein, den man mit Hilfe der freien Dissoziationsenthalpien der Bindungen RS-H (364 kJ/mol), RS-Au (167 kJ/mol) und H-H (435 kJ/mol) erhält. Die Entropie besitzt einen mit $-201 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ erwartungsgemäß großen, negativen Wert, der durch die hohe Ordnung der SAMs zu erklären ist.

Das bedeutet, daß die energetisch unvorteilhaftere Reaktionsgleichung I bei der Bildung eines $C_{18}H_{37}SH$ -Filmes auf Gold ablaufen kann und zur Ausbildung eines dichtgepackten SAMs genügt. Bei den PEG 2000-Filmen ist die Ausbildung der kristallinen Phase auf Grund der im Vergleich mit Oktadekanthiol bedeutend größeren Moleküllänge entropisch noch

ungünstiger. Da die freie Enthalpie der Reaktion schon beim $C_{18}H_{37}SH$ nur schwach negativ ist, reicht der Energiegewinn aus der Reaktionsenthalpie nach Gleichung I nicht mehr aus, um SAMs mit hoher Ordnung zu präparieren, so daß die Filmbildung auf der Stufe amorpher Filme stehenbleibt. Der Übergang zu den kristallinen Filmen kann nur bei der Anwesenheit von Sauerstoff vonstatten gehen, da dieser eine Reaktion entsprechend Gleichung II ermöglicht, bei der der Enthalpiegewinn groß genug ist, um den Entropieverlust bei der Bildung kristalliner Filme zu kompensieren. Mit Hilfe der Standardbildungsenthalpie von Wasser ($-285,8 \text{ kJ/mol}$)⁶ kann man aus Gleichung II berechnen, daß die Reaktionsenthalpie im Vergleich zur Gleichung I um $-142,9 \text{ kJ/mol}$ größer ist.

Eine andere denkbare Reaktion des Sauerstoffs ist z.B. die Bildung von Peroxiden mit den Ethylenglykolen; es ist allerdings nicht einsichtig wie diese Reaktion zur Bildung einer hohen Schichtdicke oder einer Beschleunigung der Adsorptionskinetik beitragen soll. Ganz im Gegenteil scheint diese Reaktion für die Desorption von EG-Filmen verantwortlich zu sein. Darauf wird in Kapitel 4.2 näher eingegangen werden.

Die Reaktion der Thiole auf der Oberfläche scheint folglich von den beiden dargestellten Reaktionsgleichungen sinnvoll beschrieben zu werden. In einer weiterführenden Untersuchung könnte versucht werden, den Einfluß der Entropie der PEG-Ketten auf die Endbedeckung bzw. die Adsorptionskinetik durch Variation der Temperatur nachzuweisen. Allerdings birgt eine Temperaturerhöhung, wie ebenfalls in Kapitel 4.2 dargestellt wird, die Gefahr der Desorption der EG-Einheiten in sich.

4.1.1.1 Lichtstreuung zur Untersuchung der Mizellenbildung von PEG 2000

In früheren Arbeiten ist die Adsorptionskinetik des PEG 2000 aus verschiedenen Lösungsmitteln bereits phänomenologisch untersucht worden.^{133,141} Aus einigen Lösungsmitteln wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. So schwankten die erhaltenen Schichtdicken bei Aceton und Toluol bei konstanter Reaktionszeit stark von Probe zu Probe. Weniger stark schwankende Kinetiken konnten mit DMF und Wasser

erhalten werden. Dabei wurde festgestellt, daß die PEG-Filme aus Wasser wesentlich niedrigere Endbedeckungen besitzen als die Filme aus DMF. Deshalb wurde an PEG 2000-Lösungen in DMF und Wasser mit Hilfe des Pikosekundenlasers unseres Lehrstuhls ein Lichtstreuexperiment durchgeführt. Eine nähere Beschreibung des hierbei verwendeten Lasers findet sich z.B. in der Dissertation von Himmelhaus.¹¹⁸ Die wesentlichen Parameter des Laserstrahls sind die folgenden: Es wurden zirka 40 ps lange Laserpulse, mit einer Wellenlänge von 355 nm, aus der Verdreifachung eines Nd:YAG-Laserstrahls verwendet. Die Energie pro Puls betrug etwa 5 mJ und die Repetitionsrate lag bei 10 Hz.

Der Strahl wurde durch eine UV-durchlässige Küvette mit einer Länge und Breite von je 1 cm justiert, in die die PEG 2000-Lösungen gefüllt wurden. Mit Hilfe eines pyroelektrischen Detektors wurde die gestreute Intensität in einem Winkel von 90° zur Einfallrichtung des Lichts in einem Abstand von wenigen Zentimetern zur Küvette gemessen.

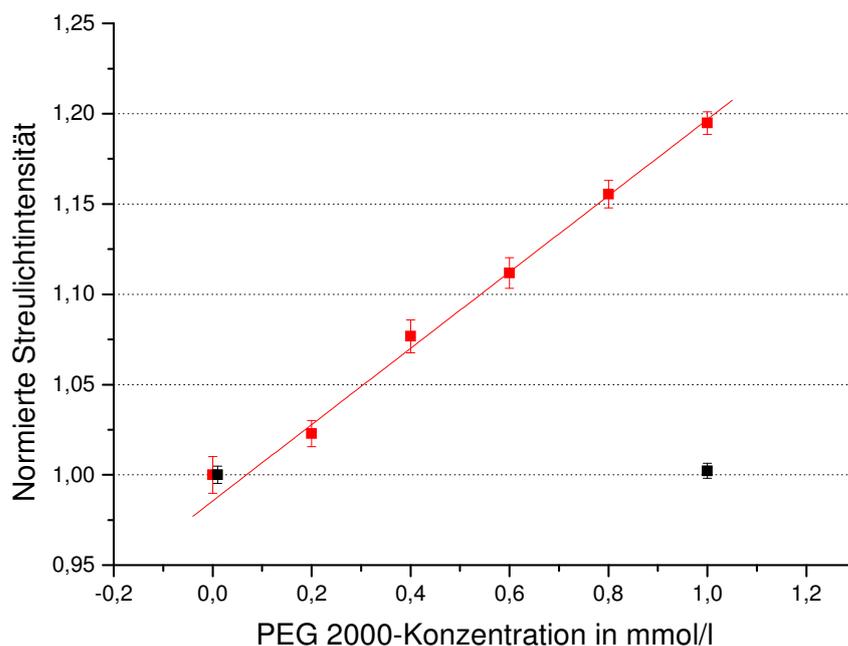


Abbildung 4.2 Normierte Lichtstreuung in Abhängigkeit von der PEG 2000-Konzentration in DMF (rote Punkte) und Wasser (schwarze Punkte).

Man erhält für die PEG 2000-Lösungen in Wasser eine mit zunehmender Konzentration linear ansteigende Streuintensität, während die Intensität der DMF-Lösung nahezu gleich bleibt, wenn man, wie in Abbildung 4.2

dargestellt, reines DMF mit einer 1 mM PEG 2000-Lösung vergleicht. Das bedeutet, daß sich im Wasser größere Aggregate bilden, die zu einer erhöhten Lichtstreuung führen, während im DMF hauptsächlich Monomere des PEG 2000 vorliegen.

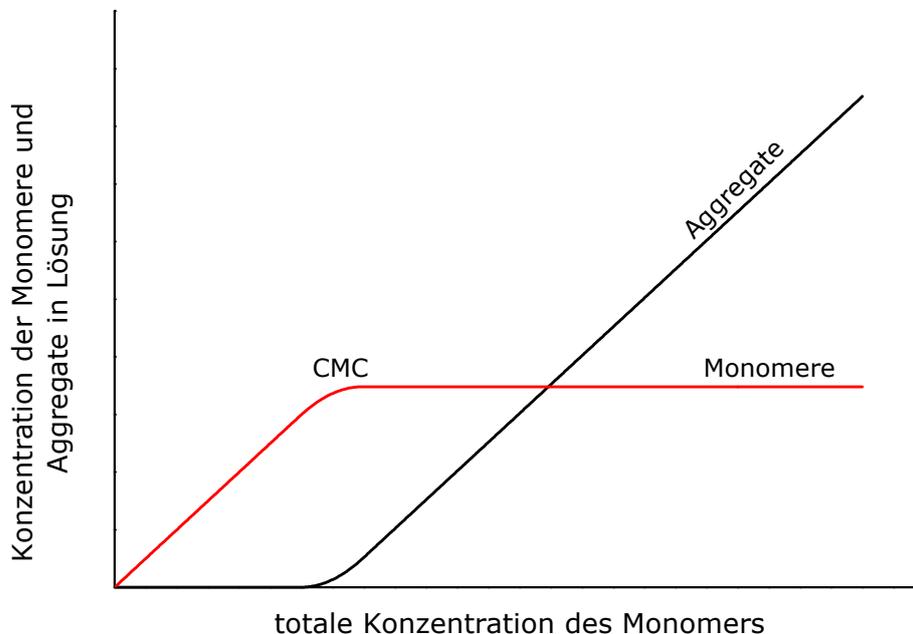


Abbildung 4.3 Zunahme der Konzentration der Aggregate und Monomere in Abhängigkeit der totalen Monomerkonzentration (nach Ref. 142).

Dieses Ergebnis kann mit Hilfe der im folgenden dargestellten Eigenschaften der Rayleigh-Streuung und der Mizellenbildung verstanden werden. Nach Israelachvili erwartet man, wie in Abbildung 4.3 dargestellt ist, einen linearen Anstieg der Konzentration der Aggregate, sobald die kritische Mizellenkonzentration (engl. critical micelle concentration, CMC) überschritten wird.¹⁴² Die Größe der Aggregate liegt unabhängig von der totalen Konzentration des Monomers bei einer mittleren Größe M , wobei die Anzahl der Aggregate für Konzentrationen unterhalb der CMC vernachlässigbar gering ist. Im Falle der Bildung kugelförmiger Mizellen ist deren Größenverteilung in etwa gaußförmig. Dies beinhaltet die erwartete Standardabweichung σ von zirka \sqrt{M} .

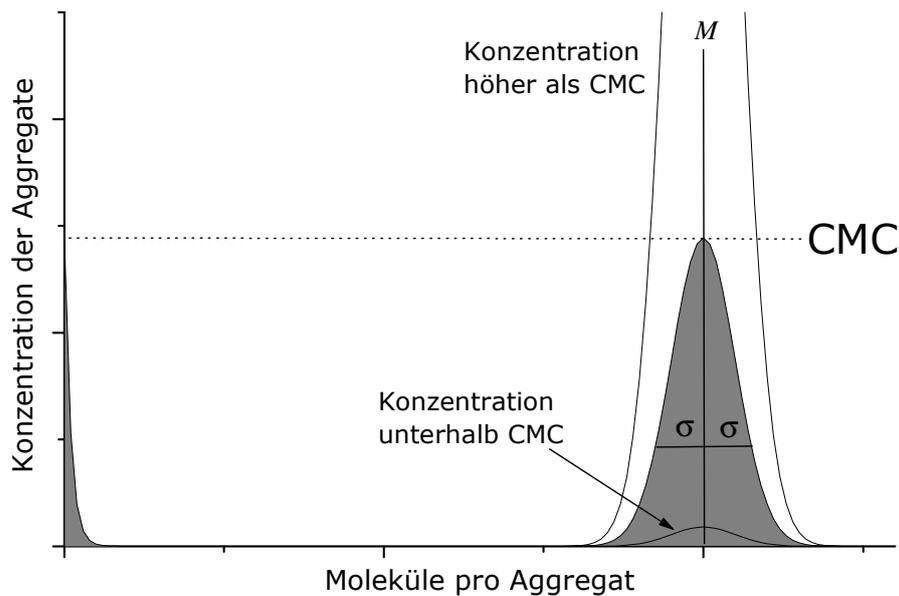


Abbildung 4.4 Aggregatskonzentration in Abhängigkeit von der Größe der Aggregate (nach Ref. 142).

Die Abhängigkeit der Intensität des gestreuten Lichts von der Mizellenkonzentration läßt sich einfach abschätzen, wenn Rayleigh-Streuung angenommen werden kann, d.h. wenn die Aggregate im Vergleich zur Wellenlänge des verwendeten Lichts klein sind. Für die Streustrahlung I_1 an einem einzelnen Dipol gilt in diesem Fall

$$I_1 = \frac{\pi^2 \Delta\alpha^2}{\lambda^4 r^2} I_0 \sin^2 \Phi_s \cdot (*)$$

λ ist die Wellenlänge und I_0 die Intensität der für das Experiment benutzten Strahlung, r ist der Abstand des Streuzentrums zum Detektor und Φ_s der Winkel des Dipols zur Ausbreitungsrichtung der Streuwelle. Der Wert $\Delta\alpha$ stellt die Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen dem gelösten Teilchen und einem gleich großen Volumen des Lösungsmittels dar. Sie beträgt

$$\Delta\alpha = 3 \frac{n_m^2 - n_l^2}{n_m^2 + 2n_l^2} v_m \cdot$$

Dabei sind n_m und n_l die Brechungsindizes der Mizellen bzw. des Lösungsmittels und v_m das Aggregatvolumen.¹⁴³ Die Streuintensität eines

einzelnen Aggregats hängt folglich quadratisch von dessen Volumen ab. Da Gleichung (*) für einen einzelnen Dipol gilt, nimmt die Gesamtintensität linear mit der Anzahl der Mizellen zu. Daraus folgt, daß bei konstanter totaler Monomerkonzentration mehr Licht gestreut wird, je größer die Aggregate sind.

Für totale Monomerkonzentrationen kleiner als die CMC liegen die Polymere im wesentlichen als einzelne Ketten vor, die auf Grund ihrer geringen Größe kaum Licht streuen, so daß das Signal bei verschiedenen Konzentrationen konstant bleibt. Für die totalen Monomerkonzentrationen größer als die CMC nimmt die Anzahl der Mizellen und somit auch die Streuintensität linear zu. Die CMC stimmt folglich mit der Konzentration überein, bei der die linear ansteigende Streuintensität der Intensität des reinen Lösungsmittels entspricht. Durch Anpassung einer Geraden an die Meßpunkte ansteigender Streuintensität von PEG 2000 in Wasser erhielt man eine sehr niedrige, mit der Sensitivität des durchgeführten Experiments kaum nachweisbare CMC von etwa $68 \pm 25 \mu\text{mol/l}$.

Im Gegensatz dazu findet man für DMF kaum eine Änderung der Streuintensität für reines Lösungsmittel im Vergleich mit 1 mM PEG-Lösung. Da das DMF einen höheren Brechungsindex als Wasser aufweist, sollte die Polarisierbarkeitsdifferenz gegen das PEG 2000 geringer und somit auch die Streuintensität niedriger sein. Um abzuschätzen, ob das Signal noch nachweisbar sein müßte, falls sich Mizellen in DMF bilden, wurde das Verhältnis der Polarisationsdifferenzen zwischen PEG 2000 gegen Wasser $\Delta\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ und PEG 2000 gegen DMF $\Delta\alpha_{\text{DMF}}$ berechnet.

$$\frac{\Delta\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta\alpha_{\text{DMF}}} = 3 \frac{n_d^2 - n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_d^2 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^2} v_{d,\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1}{3} \frac{n_d^2 + 2n_{\text{DMF}}^2}{n_d^2 - n_{\text{DMF}}^2} \cdot v_{d,\text{DMF}}^{-1} = \frac{n_d^2 - n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_d^2 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot \frac{n_d^2 + 2n_{\text{DMF}}^2}{n_d^2 - n_{\text{DMF}}^2} \cdot \frac{v_{d,\text{H}_2\text{O}}}{v_{d,\text{DMF}}}$$

Unter der Annahme gleich großer Mizellen, also $v_{d,\text{H}_2\text{O}} = v_{d,\text{DMF}}$, ergibt sich für das Verhältnis $\Delta\alpha_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta\alpha_{\text{DMF}} = 2,7$. Die verwendeten Brechungsindizes für Wasser $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,35$ und DMF $n_{\text{DMF}} = 1,46$ im Wellenlängenbereich um 355 nm sind aus der Literatur bekannt.¹⁴⁴ Der Wert für PEG 2000 wurde mit Hilfe des in den Kapiteln 2.1.5 und 3.1.2 dargestellten Cauchy-Modells berechnet. Dadurch erhält man einen Wert von $n_d = n_{\text{PEG}} = 1,53$. Aus dem daraus resultierenden Verhältnis $\Delta\alpha_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta\alpha_{\text{DMF}}$ kann man ablesen, daß das Streusignal für PEG 2000-Mizellen in DMF, bei gleicher Größe der Mizellen wie im Wasser, zirka 30 bis 40 % des Wertes der Mizellen in Wasser

betragen würde. Ein solches Signal sollte noch nachweisbar sein. Ein Unsicherheitsfaktor bei dieser Abschätzung ist dabei mit Sicherheit der Brechungsindex von PEG 2000. Allerdings fand Bastuck durch Anpassung ellipsometrischer Meßdaten heraus, daß dieser Wert im Falle von PEG 2000-SAMs eher als eine untere Grenze zu sehen ist, wobei ein höherer Brechungsindex ein für eine hohe Streuintensität des PEG 2000 in DMF noch günstigeres Verhältnis von $\Delta\alpha_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta\alpha_{\text{DMF}}$ ergeben würde.¹⁴⁵

Aus den Messungen der Lichtstreuung kann deshalb geschlossen werden, daß die CMC für DMF-Lösungen nicht im Bereich mikromolarer Lösungen liegt, so daß in den für die Filmpräparation verwendeten Reaktionslösungen hauptsächlich Monomere vorliegen, oder die Mizellen sehr viel kleiner sind als im Fall der Wassermessungen.

Daraus kann man folgern, daß für eine schnelle Reaktionskinetik und hohe Endbedeckung große Mizellen von Nachteil sind. Im Falle von Wasser als Lösungsmittel war auch bereits bekannt, daß PEG stabile Cluster bilden kann.⁸⁵ Es ist möglich, daß die niedrige Endbedeckung darauf zurückzuführen ist, daß Wasser-PEG-Cluster auf der Oberfläche adsorbieren, die dort stabil sind und deshalb amorph bleiben und folglich auch keine gestreckten Konformationen annehmen können, wie es für die Bildung eines dichtgepackten, kristallinen Films notwendig ist.

4.1.1.2 Untersuchung des Quellverhaltens von PEG 2000-SAMs mittels Neutronenreflektometrie- und Ellipsometriemessungen

Um die Wechselwirkung von EG mit Wasser zu quantifizieren, wurde bei den Neutronenreflektometrieexperimenten am HMI und ILL das Quellverhalten von PEG-Filmen in Kontakt mit Wasser bzw. wassergesättigter Luft gemessen.

Das Quellverhalten von dicht und dünn gepackten PEG-Filmen wurde bereits im Rahmen einer früheren Arbeit untersucht.^{136,146} Dabei wurde festgestellt, daß bei den dicht gepackten PEG-Filmen nur 0,2 bis 0,3 Wassermoleküle pro EG-Einheit in den Film eindringen. In den dünnen Filmen nehmen die PEG-Ketten eine amorphe Konformation an, in der

zirka 1,5 Wassermoleküle pro EG-Einheit absorbiert werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Klose⁹² und den auf AFM-Messungen beruhenden ab initio-Rechnungen von Kreuzer.^{93,94}

In einer Meßserie im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde am Hahn-Meitner-Institut in Berlin die Wasseraufnahme der dicht und dünn gepackten PEG-Filme in Kontakt mit deuteriumoxidgesättigter Luft untersucht. Die verwendeten Substrate waren halbierte, mit 1 nm Titan als Haftvermittler und 50 nm Gold bedampfte Siliziumwafer. Es wurden insgesamt vier PEG 2000-Filme auf jeweils einem halben Wafer präpariert. Unter Anwendung der Ergebnisse von Kapitel 4.1.1 konnten durch Variation der Einlegezeit zwei Filme mit einer hohen und zwei mit einer niedrigen Schichtdicke hergestellt werden.

Zur Beschreibung der Reflektometriemessungen an diesen Proben wurde ein Modell mit drei Schichten, einem PEG-Wasser-Mischfilm, der Goldschicht und einer dünnen Titan-Siliziumoxidschicht angenommen. Als Variablen wurden die Grenzflächenrauigkeiten von PEG zu Gold und von Gold zur Titan-Siliziumoxidschicht, alle Schichtdicken und auch die Streulängendichte vom PEG und der Titan-Siliziumoxidschicht verwendet.

Beim Versuch die Schichtdicken und Rauigkeiten der Titan- und Siliziumoxidschicht getrennt voneinander anzupassen wurde festgestellt, daß die Rauigkeiten gegen viel zu hohe, physikalisch nicht sinnvolle Werte konvergieren. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß diese beiden Schichten sehr dünn im Vergleich zu ihrer Rauigkeit sind, was durch das verwendete Modell von Parratt, bzw. Nevot und Croce nicht ausreichend beschrieben werden kann. Als Alternative wurde deshalb auf Grund der hohen Durchmischung der beiden Materialien für diese eine einzelne Schicht angenommen, deren Streulängendichte vom Mischungsverhältnis abhängt und wegen der unbekanntem Zusammensetzung als Variable verwendet wurde. Da die Durchmischung der beiden Schichten nicht homogen ist, gibt es bei der Auswertung zwar immer noch einen systematischen Fehler, der jedoch bedeutend kleiner ist, als wenn man beide Schichten getrennt voneinander auswertet. Des weiteren mußte für die Rauigkeit des Siliziumwafers mit 3 Ångstrom ein typischer Wert fest angenommen werden,¹⁴⁷ da die Rauigkeiten teilweise miteinander gekoppelt sind und dann bei der Datenanpassung durch Parratt32, das eine solche Kopplung nicht vorsieht, gegen unrealistische Werte konvergieren.

Durch den Kontakt der Filme mit deuteriumoxidgesättigter Atmosphäre erhöhen sich durch Quellen die Schichtdicke und die Streulängendichte der PEG-Filme, die deshalb in der Anpassung als Variablen gewählt wurden. Aus beiden Werten kann die Wasseraufnahme als Moleküle pro EG-Einheit berechnet werden. Die Berechnung aus der Streulängendichte ist im folgenden dargestellt:

$$x_m = \frac{\rho_{Mix} - \rho_{PEG}}{\rho_{D2O} - \rho_{PEG}} \rightarrow y = \frac{x_m}{20 \frac{g}{mol}} \cdot \frac{2157 \frac{g}{mol}}{1 - x_m} \rightarrow z = \frac{y}{44}$$

ρ_{Mix} = Streulängendichte des PEG-Films mit absorbiertem Wasser

x_m = Massenanteil des Wassers im PEG-Film

y = Wassermoleküle pro PEG-Kette

z = Wassermoleküle pro EG-Einheit

Der Massenanteil x_m wird, über den Volumenanteil x_V , aus der Schichtdicke des gequollenen PEG-Films berechnet:

$$x_V = \frac{d_{Mix} - d_{PEG}}{d_{Mix}} \rightarrow x_m = x_V \cdot \frac{\rho_{D2O}^*}{\rho_{PEG}^*}$$

x_V = Volumenanteil des Wassers im PEG-Film

d_{Mix} = Schichtdicke des gequollenen PEG-Films

d_{PEG} = Schichtdicke des trockenen PEG-Films aus Ellipsometrie

ρ_{D2O}^* = 1,1073 g/cm³ = Dichte von schwerem Wasser⁶

ρ_{PEG}^* = 1,178 g/cm³ = Dichte von PEG¹⁴⁸

Für die Ermittlung der Fehler wurde der Bereich bestimmt, in dem die χ^2 -Abweichung um weniger als 10 % variiert. Die Anpassungen der ersten, zweiten und vierten Probe haben eine ähnliche Qualität und die χ^2 -Abweichungen liegen zwischen 0,06 und 0,09. Als Beispiel sind in Abbildung 4.5 die Daten der zweiten Probe dargestellt.

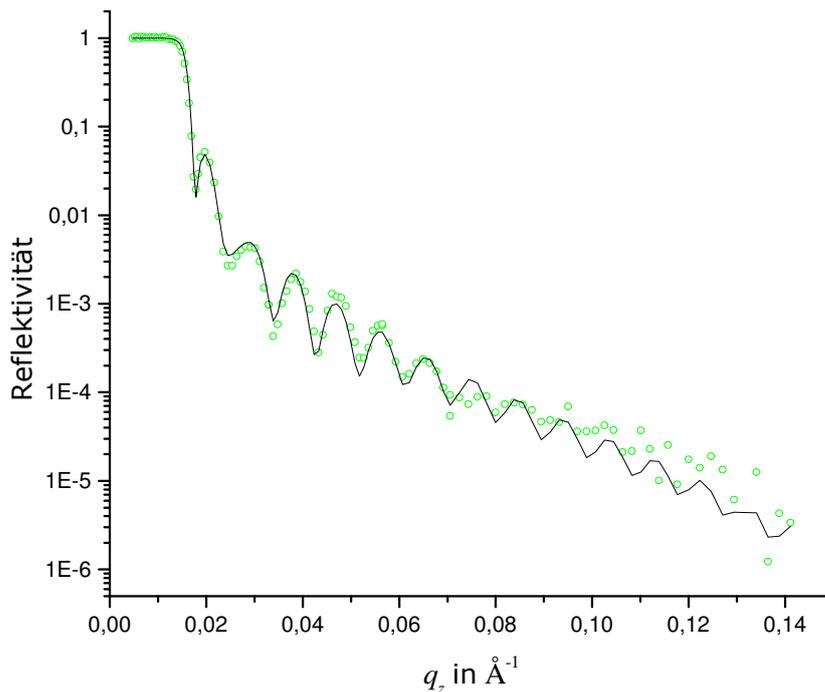


Abbildung 4.5 Anpassung (durchgezogene Linie) an die Meßdaten (grüne Kreise) des 129 Ångstrom dicken PEG 2000-Films.

Die Anpassung ist nicht so gut wie bei Messungen auf Quarzeinkristallen. Ein Grund dafür ist, wie oben bereits dargestellt wurde, der systematische Fehler, den es bei der Beschreibung der Titan- und Siliziumoxidschicht gibt. Wie weiter unten erläutert wird zeigen die Ergebnisse für Filme in wasserhaltiger Atmosphäre eine größere Wasseraufnahme, als die Filme im direkten Wasserkontakt. Man kann deshalb darauf schließen, daß an der Grenzschicht vom Film zur Luft, wo die unterschiedlich langen Moleküle dünn gepackt sind, ein Wasserfilm existiert. Da das verwendete Modell, wie auch bei der Titan- und Siliziumoxidschicht, nicht geeignet ist, dünne Schichten mit hoher Rauigkeit anzupassen, konnte dieser dünne Wasserfilm nicht in das Modell miteinbezogen werden. Dies ist ein weiterer Grund für die vergleichsweise hohen χ^2 -Werte.

Ein weiteres Problem gab es bei der Messung gegen den 28 Å dicken Film. Bei diesem gab es mehrere Anpassungen mit ähnlich hohem χ^2 -Wert. Es gibt nur eine physikalisch sinnvolle Lösung, allerdings ist die Anpassung nicht so gut wie die der anderen Messungen und weist einen vergleichsweise hohen χ^2 -Wert von 0,11 auf. Entsprechend groß ist auch der Fehler der daraus bestimmten Variablen. Die Messung ist besonders

unsensitiv auf die Schichtdicke des PEG-Films, da die Streulängendichten von Film und Gold fast gleich sind.

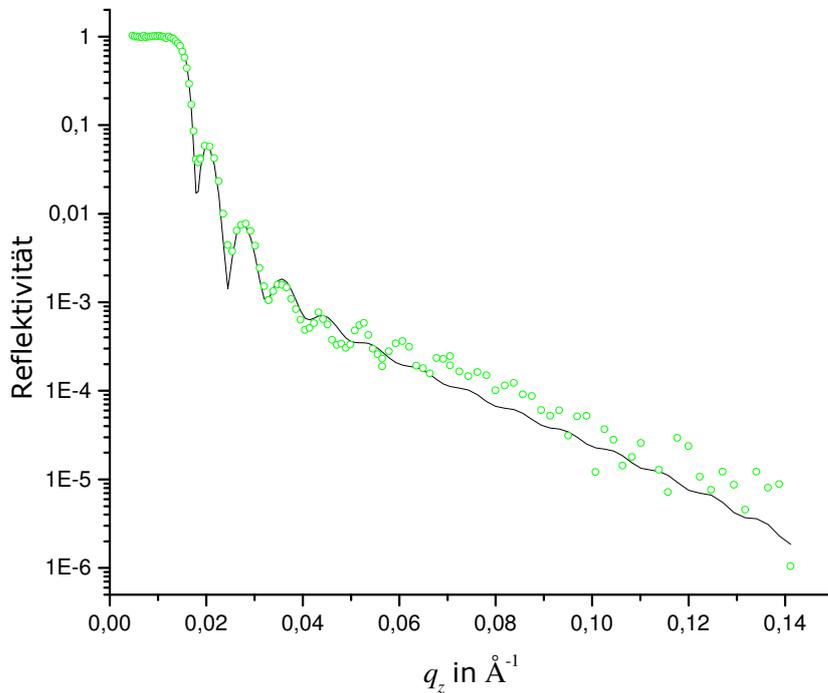


Abbildung 4.6 Anpassung (durchgezogene Linie) an die Meßdaten (grüne Kreise) des 28 Å dicken PEG 2000-Films.

Aus der Datenanpassung ergaben sich für die vier Filme folgende Werte:

d_{PEG} in Å	d_{Mix} in Å	ρ_{Mix} in 10^{-6} \AA^{-2}	Wassermoleküle pro EG-Einheit aus		
			d_{Mix}	ρ_{Mix}	Gemittelt
120	$139,8 \pm 6,7$	$1,79 \pm 0,30$	$0,38 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,20$	$0,47 \pm 0,17$
99	$128,8 \pm 18$	$2,88 \pm 0,26$	$0,68 \pm 0,40$	$1,49 \pm 0,29$	$1,1 \pm 0,3$
28	$59,3 \pm 31$	$4,65 \pm 0,34$	$2,4 \pm 2,2$	$5,5 \pm 1,6$	$4,0 \pm 1,9$
18,5	$51,5 \pm 10$	$4,16 \pm 0,30$	$3,7 \pm 1,0$	$3,8 \pm 0,8$	$3,8 \pm 0,9$

Die Messungen ergaben, daß die Anzahl an adsorbierten Wassermolekülen pro EG-Einheit analog zu den Messungen im direkten Wasserkontakt mit zunehmender Packungsdichte abnimmt. Allerdings erhält man auf Grund der zusätzlichen Wasserschicht höhere Werte für die Zahl der wechselwirkenden Wassermoleküle.

Mit Hilfe der Ellipsometrie wurde überprüft, ob eine solche zusätzliche Wasserschicht allgemein für hydrophile Filme zu erwarten ist. Dazu wurde die Schichtdicke eines SAMs entweder beim schrittweisen Senken der Temperatur der Probe bis knapp über den Kondensationspunkt von Wasser gemessen oder bei konstanter Temperatur und unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit. In letzterem Fall wurde die Schichtdicke der Probe im Vergleich von trockenem zum wassergesättigten Stickstoffstrom bestimmt.

Für diese Untersuchung wurden 11-Mercapto-1-undekanthiol-SAMs ($C_{11}OH$) auf Gold gewählt, da diese eine hohe Hydrophilie aufweisen, die sogar noch größer als die der PEG 2000-Filme ist. Trotzdem wurde bei diesen SAMs keine Schichtdickenänderung durch unterschiedlich starke Wasseradsorption gefunden. Die Sensitivität der Methode konnte jedoch bei Messungen an verschiedenen EG-terminierten Filmen gezeigt werden. In Abbildung 4.7 ist die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke an einem amorphen PEG 2000-Film im Vergleich zu einem $C_{11}OH$ -SAM dargestellt.

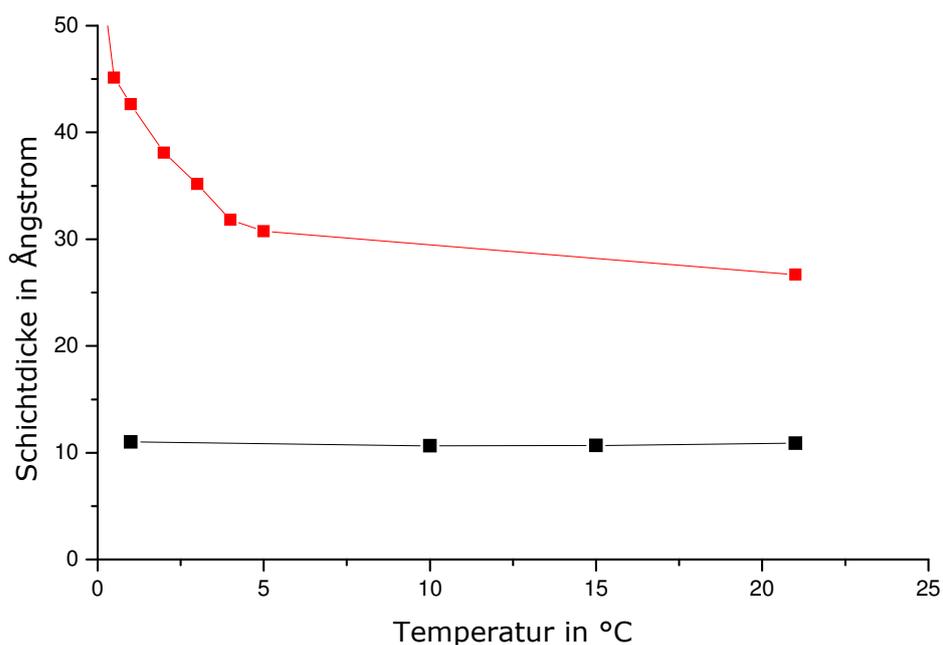


Abbildung 4.7 Bestimmung der Adsorption von Wasser mittels ellipsometrisch ermittelter Schichtdicke eines $C_{11}OH$ - (schwarz) bzw. eines amorphen PEG 2000-Films (rot) bei verschiedenen Temperaturen.

Neben PEG und $C_{11}OH$ wurden auch tri(ethylenglykol)terminierte Alkanthiole (EG_3OMe) untersucht. Auch in diesem Fall kam es zur

Adsorption von Wasser. Die Schichtdickenzunahme betrug beim Abkühlen von 18 auf 5 °C etwa 0,7 nm.

Der Nachteil der Ellipsometrie im Vergleich zur Neutronenreflektometrie liegt darin, daß die Methode zu unsensitiv auf den Brechungsindex der dünnen Beschichtungen ist, so daß dieser, im Gegensatz zu den Messungen mit Neutronen, nicht als Variable bei den Datenanpassungen verwendet werden kann. Außerdem erwartet man für einen zunehmenden Wassergehalt des SAMs ein Absinken des Brechungsindex und damit bei der Bestimmung der Schichtdicke einen zusätzlichen, bis auf zirka 10 % ansteigenden systematischen Fehler, der aber den qualitativen Verlauf der Meßkurve nicht beeinflußt und den nachgewiesenen Effekt etwas schwächer erscheinen läßt als er ist.

Die Neutronenmessungen konnten also mit Hilfe der ellipsometrischen Messungen zeigen, daß der PEG-Film eine starke Wechselwirkung mit Wasser aufweist. Es gibt nicht nur die Absorption von 1,5 Wassermolekülen pro EG-Einheit im Film, wie unter anderem bei den Messungen von amorphen Filmen im direkten Wasserkontakt gezeigt werden konnte,^{136,146} oder die von Lüsse und Arnold mittels NMR⁹⁰ und Maconnachie et al. mit Hilfe von Neutronenstreu-experimenten⁹¹ nachgewiesene, direkte Wechselwirkung jeder EG-Einheit mit nur einem Wassermolekül, sondern offenbar noch eine Wechselwirkung mit größerer Reichweite, die das Wasser auf der Oberfläche binden kann. Eine Erklärung hierfür wäre, daß die Wassermoleküle, die direkt mit den EG-Einheiten wechselwirken, über Wasserstoffbrücken so fest an diese gebunden sind, daß sie kaum noch Bewegungsfreiheitsgrade besitzen und ihr dadurch in seiner Richtung stabilisiertes Dipolmoment andere Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken binden und auf diese ordnend wirken kann. Dies würde auch erklären, warum kalorimetrische Methoden, mit deren Hilfe man Änderungen der Gibbs'schen freien Enthalpie in einem System nachweist und die damit auch auf die Ordnung von Wassermolekülen sensitiv sind, eine Wechselwirkung von 2-4 Wassermolekülen pro EG-Einheit zeigen⁸⁶⁻⁸⁹ und durch Lichtstreuexperimente langreichweitige Kräfte zwischen PEG-Molekülen bewiesen werden konnten, die durch die Ordnung der um das PEG liegenden Wassermoleküle erklärt werden können.⁸⁴

Zu den Messungen, die direkt an EG-SAMs durchgeführt wurden, um das Verhalten von Wasser in der Nähe der Oberfläche zu untersuchen, zählen

die Neutronenreflektometrieexperimente von Schwendel et al., die zeigen konnte, daß das Wasser, in Übereinstimmung mit Rechnungen von Pertsin et al.,¹⁴⁹ in der Nähe der Grenzfläche von hydroxytri(ethylenglykol)-(EG₃OH) bzw. hydroxyhexa(ethylenglykol)terminierten (EG₆OH) Oberflächen eine 4 nm dicke „Verarmungszone“ aufweist, in der die Wasserdichte um 10 bis 15 % reduziert ist.¹⁵⁰ Eine Studie von Kushmerick et al., die sich mit der Viskosität des Wassers an der Grenzfläche beschäftigte, wies im Wasserkontakt, mit Hilfe eines Interfacial Force Microscope (Grenzflächenkraftmikroskop, IFM), bei verschiedenen Annäherungsgeschwindigkeiten der IFM-Sonde an eine hydroxytri(ethylenglykol)terminierten (EG₃OH) Oberfläche, eine starke, rein repulsive Kraft auf die Sonde nach.¹⁶ Die Messungen zeigten, daß es an der Grenzfläche zum Wasser eine bis zu 5 nm dicke Wasserzweischenschicht gibt, deren Viskosität um sechs Größenordnungen über der von Wasser im Volumen und sieben Größenordnungen unter der von Eis liegt. Kushmerick et al. folgerten daraus, daß sich das Wasser an der Grenzfläche in einer „Zwischenphase“ befindet, die zwischen der normalen flüssigen Phase von Wasser und der von Eis liegt und dadurch kinetisch die Adsorption von Proteinen der Oberfläche verhindert. Eine solche, fest gebundene Wasserschicht paßt direkt zu unseren oben dargestellten Ergebnissen der Neutronenreflektometrie- und Ellipsometriemessungen, die zeigen konnten, daß PEG 2000-terminierte Oberflächen an wassergesättigter Stickstoffatmosphäre eine Wasserschicht von ~3 nm adsorbieren, während andere Oberflächen üblicherweise kein solches Verhalten aufweisen.

4.1.2 Präparation und Charakterisierung von EG₆OMe-SAMs mittels Ellipsometrie und IR-Spektroskopie

Bei der Präparation der EG₆OMe-SAMs wurde, wie im Falle der PEG 2000-SAMs, darauf geachtet, daß Sauerstoff in der Lösung ist. Es wurde eine Testserie durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch in diesem Fall die Gegenwart von Sauerstoff vorteilhaft ist, um dichter gepackte Filme zu erhalten. Dazu wurden jeweils drei Filme aus stickstoff- bzw. sauerstoffgesättigter Lösung auf Gold und aus sauerstoffgesättigter Lösung auf Silber präpariert. Die mittels Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken sind in untenstehender Tabelle dargestellt.

	O ₂ -gesättigte Lösung, Gold	N ₂ -gesättigte Lösung, Gold	O ₂ -gesättigte Lösung, Silber
Schichtdicke Film 1	28,1 Å	27,8 Å	33,0 Å
Schichtdicke Film 2	30,3 Å	27,7 Å	32,4 Å
Schichtdicke Film 3	30,2 Å	27,5 Å	34,1 Å
Durchschnitt und Standardabweichung	29,5 Å ± 0,7 Å	27,7 Å ± 0,1 Å	33,2 Å ± 0,5 Å
Moleküle pro nm ²	3,9 ± 0,1	3,7 ± 0,1	4,4 ± 0,1

Die Adsorption aus sauerstoffgesättigter Lösung hat wie beim PEG 2000 eine Erhöhung der Packungsdichte bei der Endbedeckung zur Folge, so daß höhere Dichten als bei Herrwerth et al. erreicht werden können.¹⁰¹ Eine Messung der Adsorption aus stickstoffgesättigter Lösung auf Silber wurde allerdings bislang nicht durchgeführt.

Es ist möglich, daß bei den Messungen an Silber die Bildung einer dünnen Silberoxidschicht zu einem systematischen Fehler führen kann, durch den die gemessene, ellipsometrische Schichtdicke etwas höher ist als die reale Schichtdicke. Dieser Fehler kann mit Hilfe der Arbeit von Herrwerth auf 2,5 Å abgeschätzt werden,¹³² indem die systematische Abweichung einer der mittels IRRAS und einer mittels Ellipsometrie gemessenen Schichtdicke bestimmt wird. Zieht man diesen Wert von der EG₆OMe-Schichtdicke ab und berechnet die laterale Dichte, so erhält man 4,1 Moleküle pro nm². Dieser Wert ist weiterhin höher, als der von Herrwerth et al. erreichte.

Interessanterweise konnten auch Ratner et al. OEG-Filme mit erhöhter lateraler Packungsdichte, als der von Herrwerth et al. präparieren.¹⁵¹ Um dies zu erreichen fügten sie Wasser in die Reaktionslösung hinzu. Bereits in einer früheren Studie konnte gezeigt werden, daß das Wasser einen geringen Einfluß auf die Adsorptionskinetik von PEG 2000 besitzt.¹³⁶ Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, scheint jedoch bei PEG 2000 der Sauerstoffgehalt der Lösung die entscheidende Rolle zu spielen. Ein analoges Experiment für OEGs wurde bislang noch nicht durchgeführt.

Die IR-Spektren der aus sauerstoffgesättigter Lösung präparierten EG₆OMe-Filme sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Sie weisen sowohl auf Gold, als auch auf Silber eine kristalline Konformation auf.

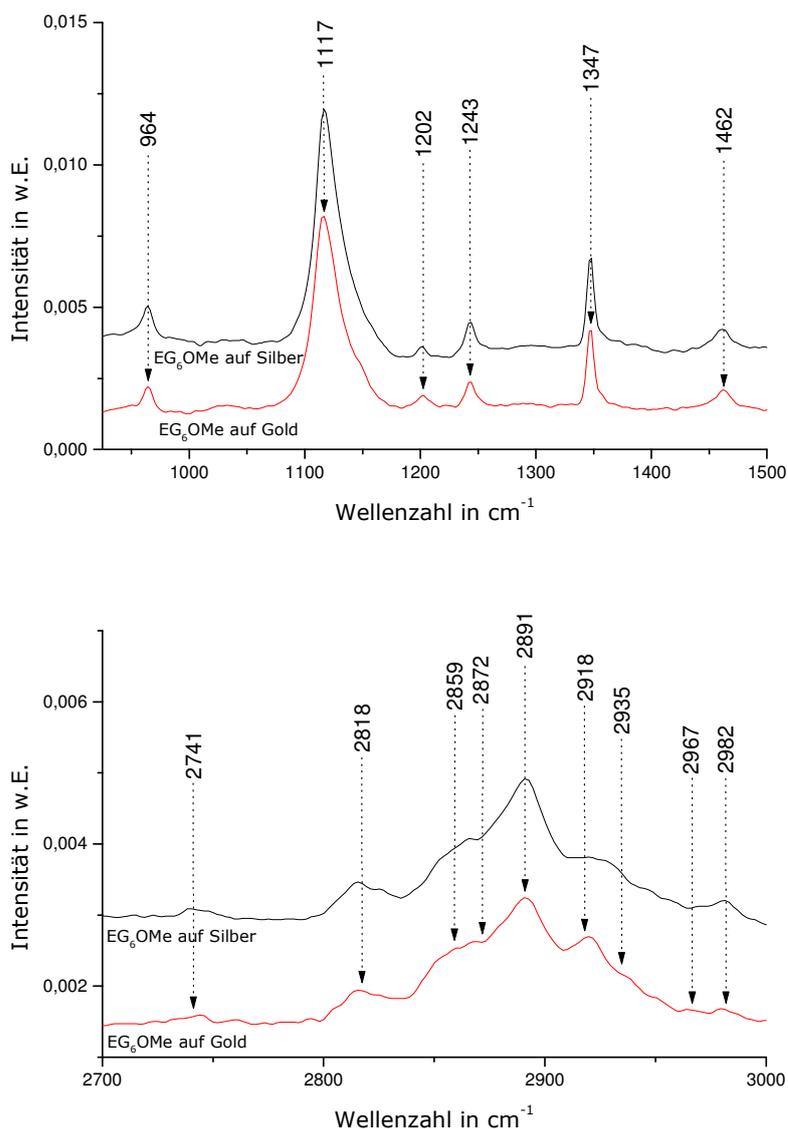


Abbildung 4.8 IR-Spektren im CO- und CC-Streckschwingungsbereich von dicht gepackten EG₆OMe-Filmen.

Eine Aufstellung der IR-Bandenzuordnung im CO- bzw. CC-Streckschwingungsbereich ist in unten stehender Tabelle dargestellt. Verwendet wurden dazu die Ergebnisse von Miyazawa et al., Harder et al. und Vanderah et al.¹⁵². In den Arbeiten von Miyazawa wurde 1962 gezeigt, daß kristallines PEG in einer helikalen Konformation vorliegt.⁹⁹ Durch Vergleich mit Messungen der gleichen Gruppe aus dem Jahre 1969 an geschmolzenem PEG¹⁰⁰ wurden von Harder⁹⁸ die Banden verschiedener OEG-SAMs zugeordnet.

Vergleicht man die IR-Spektren von EG₆OMe mit den publizierten Ergebnissen, erkennt man, daß durch das senkrecht zur Oberfläche polarisierte IR-Licht fast ausschließlich Schwingungen parallel zur Achse der helikalen Konformation angeregt werden. Folglich sind die EG₆-Helices gut geordnet und stehen senkrecht zur Oberfläche. Anderenfalls würden auch die Schwingungen senkrecht zur Achse der Helices angeregt werden. Ein Maß für die Ordnung des Films wird deshalb durch die Intensität der Schulter bei 1140 cm⁻¹ dargestellt.

Zugeordnete Schwingung	Polarisation oder ⊥ zur Helix	OEGs nach Harder	Kristallines PEG nach Miyazawa	EG ₆ OMe
CH ₃ asym. stretch		2980 sh-2982 s		2982 w
EG CH ₂ asym. stretch	⊥	~2930 sh		2935 sh
Alkyl CH ₂ asym stretch		2919-2925 s		2918 s
EG CH ₂ sym. stretch		2870 b-2894 s		2891 s
	⊥	2870 b-2896 s		2872 sh
Alkyl CH ₂ sym. stretch		2853 sh-2855 s		2859 sh
CH ₃ sym. stretch		2819 sh-2820 s		2818 m
CH ₃ sym. Stretch		2740 w-sh		2741 w
combination vibration				
Alkyl CH ₂ scissor		1467 sh		
EG CH ₂ scissor (gauche)	⊥	1463-1465 m	1470 m	
		1461 m	1460 m	1462 m
EG CH ₂ wag (gauche)		1348-1350 m/s	1345 s	1347 s
EG CH ₂ wag (trans)		1325 w		
EG CH ₂ twist	⊥	1296-1297 m	1283 m	
		1244-1250 m/s	1244 m	1243 m/s
CH ₃ rocking		1202 m (nach Vanderah ¹⁵²)		1202 m
C-O, C-C stretch	⊥	1145 sh	1149 s	1140 sh
	⊥	1130 s	1119 s	
		1114 vs	1102 vs	1117 vs
	⊥		1062 m	
EG CH ₂ rocking		948-964 m/s	963 s	964 m/s

w für engl. weak=schwach; m für engl. medium=mittel; s für engl. strong=stark; vs für engl. very strong=sehr stark; sh für engl. shoulder=Schulter

4.1.3 Adsorptionskinetik von EG₆OMe auf Gold

Die aus 50 μM EG₆OMe-Lösung in DMF auf goldbedampften Siliziumwafern erhaltene Adsorptionskinetik ist in Abbildung 4.9 dargestellt. So ist es, wie beim PEG 2000, durch Variation der Einlegezeit möglich, die Packungsdichte der EG₆OMe-SAMs zu variieren.

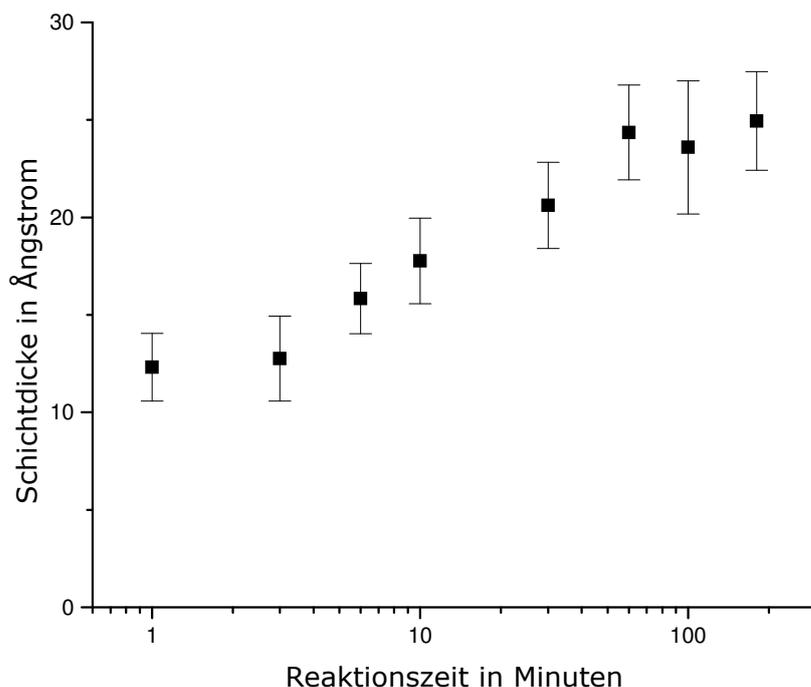


Abbildung 4.9 Adsorptionskinetik von EG₆OMe aus 50 μM DMF-Lösung.

Die Kinetik zeigt analog zu den Ergebnissen der PEG 2000-Adsorptionskinetik einen zweistufigen Reaktionsmechanismus.¹³³ Bereits nach einer Minute ist es zur Ausbildung eines dünnen, amorphen Films auf dem Substrat gekommen. Die Schichtdicke bleibt dann in etwa konstant, bis die zweite Adsorptionsstufe nach zirka 5 Minuten einsetzt und der Film bis zur Endbedeckung anwächst. Die Kinetik verläuft dabei schneller als bei den wesentlich längeren PEG 2000-Ketten, deren Übergang von amorpher zu gestreckter Konformation mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Die bei dieser Kinetikmessung erhaltenen Filme wurden einerseits verwendet, um die Ordnung der EG₆OMe-Moleküle mit SFG zu untersuchen (Kapitel 4.3.2). Andererseits war es möglich, die Proteinadsorption in Abhängigkeit der lateralen Packungsdichte zu messen,

ohne dabei, wie in der bereits erwähnten Studie von Herrwerth et al., das Substrat oder die Kettenlänge der Moleküle variieren zu müssen (Kapitel 4.4.2).

4.2 Desorption von PEG 2000- und EG₆OMe-SAMs

Bei Neutronenreflektometriemessungen an PEG 2000-SAMs in Grenoble am Institut Laue-Langevin wurde versucht das Quellverhalten von PEG 2000-Filmen bei verschiedenen Temperaturen zu messen, um dessen Abhängigkeit von der Entropie zu untersuchen.

Bei den Neutronenmessungen an kristallinen Filmen wurde im Wasserkontakt bei 55 °C festgestellt, daß die Reflektivitätskurven sich mit zunehmender Meßzeit ändern. Eine der beiden Messungen an einem dichtgepackten Film ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

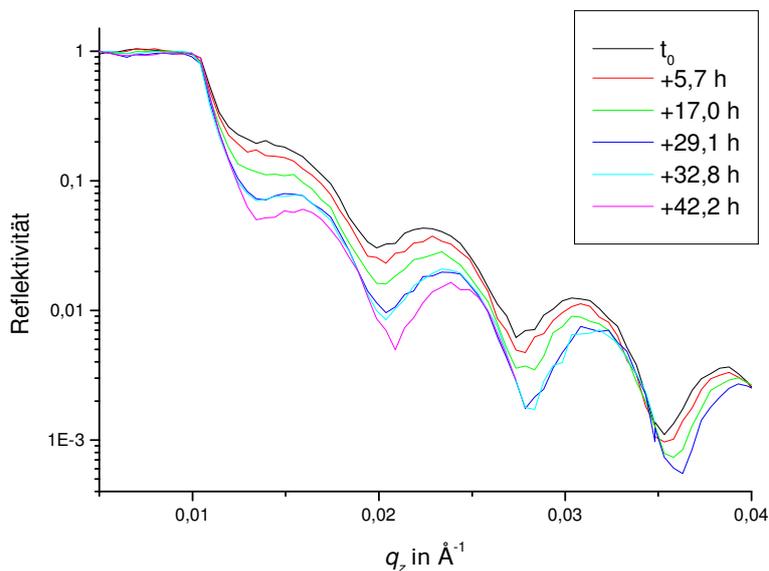


Abbildung 4.10 Änderung der Neutronenreflektivität einer Probe mit dicht gepacktem PEG 2000-Film in Kontakt mit Deuteriumoxid bei 55 °C in Abhängigkeit von der Zeit.

Durch Auswertung der Reflektivitäten konnte nachgewiesen werden, daß die Schichtdicke des PEG-Films in Abhängigkeit von der Zeit im Wasserkontakt abnimmt. Die in Abbildung 4.11 dargestellte

Desorptionskinetik läßt sich empirisch gut mit dem folgenden exponentiellen Gesetz beschreiben:

$$y = y_0 + A \cdot e^{-t/t_0}$$

Aus einer Anpassung an die Daten erhält man, daß die Desorption auf einer Zeitskala von $t_0 = 34 \text{ h} \pm 6 \text{ h}$ abläuft und auch nach langer Desorptionszeit eine endliche Schichtdicke, $y_0 = 27 \text{ \AA} \pm 6 \text{ \AA}$, übrig bleibt. Der Faktor A beträgt $91 \text{ \AA} \pm 6 \text{ \AA}$.

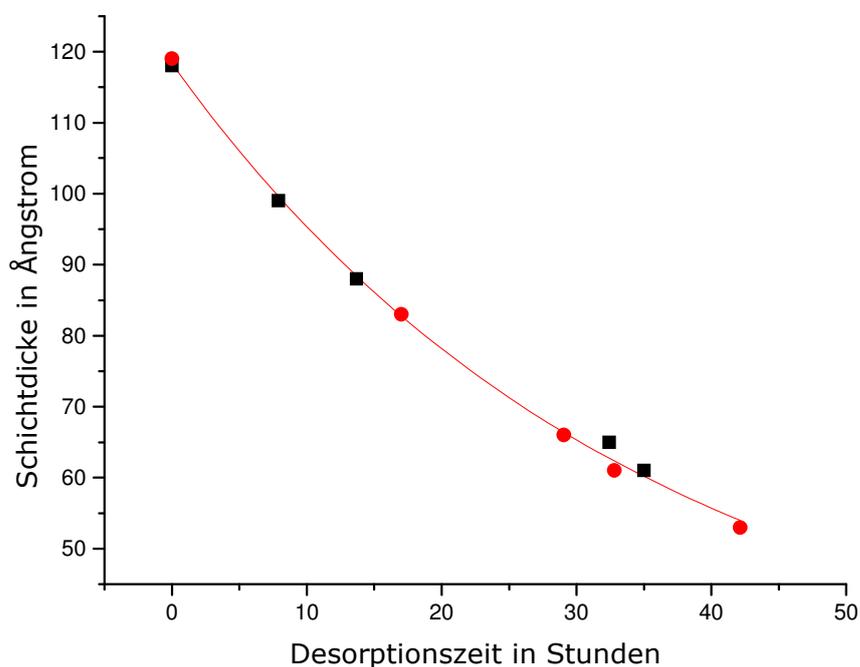


Abbildung 4.11 Desorptionskinetik der beiden mit Hilfe von Neutronenreflektometrie gemessenen kristallinen Filme bei einer Temperatur von 55 °C im Kontakt mit Deuteriumoxid.

Dies war ein unerwartetes Ergebnis, da bis zu diesem Zeitpunkt lediglich bekannt war, daß kristalline PEG 2000-Filme im Wasserkontakt bei Raumtemperatur stabil sind. Nur bei amorphen Filmen trat, nicht immer reproduzierbar, eine Desorption auf.¹⁵³ Die nächsten Ziele waren deshalb die Ermittlung des Desorptionsmechanismus und der Faktoren, die die Kinetik beeinflussen.

Es wurden daraufhin weitere Desorptionsexperimente in Wasser durchgeführt. Man erhielt die im folgenden dargestellten Ergebnisse:

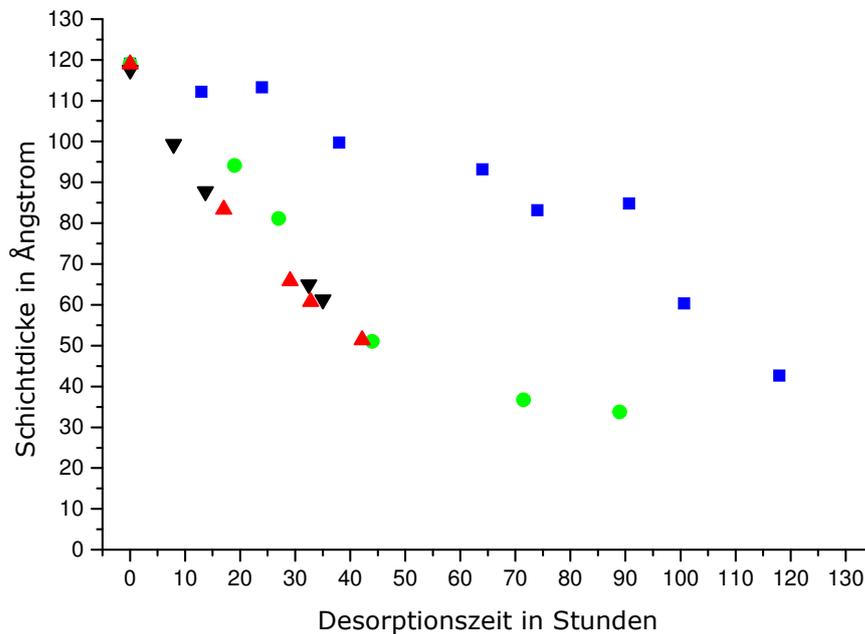


Abbildung 4.12 Desorption von kristallinen PEG 2000-Filmen bei 55 °C in Millipore-Wasser. Dargestellt sind die zwei Meßreihen der Neutronenmessungen (rote und schwarze Dreiecke) und zwei der Ellipsometrie (grüne Kreise und blaue Dreiecke)

Waferstücke mit kristallinen PEG 2000-Filmen wurden bei 55 °C in Millipore-Wasser für unterschiedliche Zeiten eingelegt, um anschließend die Schichtdicke mit Hilfe der Ellipsometrie zu bestimmen. Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, weist die Desorption von PEG 2000-Filmen in Kontakt mit Millipore-Wasser, analog zu früheren Ergebnissen amorpher PEG 2000-Filme,¹⁵³ keine reproduzierbare Kinetik auf.

In einer weiteren, mit Hilfe der Ellipsometrie durchgeführten, Untersuchung wurde bei EG₆OMe-Proben auf Gold festgestellt, daß kristalline Filme mit Schichtdicken von ursprünglich rund 28 Ångstrom bei Raumtemperatur in Wasser keine Desorption aufweisen. Dies konnte nachgewiesen werden, indem die Proben sukzessive für Zeitabstände von 5 bis 16 Stunden in Millipore-Wasser bzw. Wasser p.a. und das bei den Neutronenreflektometriemessungen verwendete Deuteriumoxid eingelegt wurden. Des weiteren wurden entgastes und nicht entgastes Wasser bzw. Deuteriumoxid getestet. In allen Fällen blieb die Schichtdicke trotz

insgesamt über 24 Stunden Wasserkontakt, bis auf kleine statistische Schwankungen, die maximal 0,6 Ångstrom betragen, von Messung zu Messung konstant. Diese Schwankungen können durch die Inhomogenität der Proben erklärt werden.

Da bei den in den Kapiteln 4.3.6 und 4.3.7 dargestellten SFG-Messungen in Wasserkontakt eine Aluminiumfolie auf den Goldproben als Abstandshalter diente, wurde bei zwei Proben in das Wasser zusätzlich ein Stück Aluminiumfolie eingelegt, um zu untersuchen, ob dies zu einer Beschleunigung der Desorption führt, doch auch in diesem Fall blieb die Schichtdicke konstant.

Allerdings konnte eine Desorption beobachtet werden, wenn in dem Wasser 1 mg/ml Chrom(III)chlorid gelöst wurde. Dies entspricht einer Konzentration von 6 mmol/l. Die Schichtdicke sank in diesem Fall nach 5 Stunden Wasserkontakt bei Messungen an Luft um 1,8 Ångstrom. Dies weicht signifikant von den statistischen Schwankungen, die weniger als 0,6 Ångstrom betragen, ab.

Genauere Untersuchungen wurden bislang nicht durchgeführt, aber es kann festgehalten werden, daß Verunreinigungen mit Metallsalzen die Desorption fördern können. Dies liefert auch einen Erklärungsansatz dafür, weshalb Goldwafer mit Chrom als Haftvermittler weniger gute PEG 2000-Filme bilden. Da das Chrom beim Bedampfen zum Teil in das Gold hineindiffundiert, ist es möglich, daß sich bei einer dünnen Goldschicht einzelne Chromatome an der Oberfläche befinden und auf Grund ihres negativen Normalpotentials durch Wasser zu Chromionen oxidiert werden können. Außerdem ist es möglich, daß die Gegenwart von Metallionen auch bei der Desorption im Rahmen der Neutronenreflektometriemessungen eine Rolle gespielt hat, da diese Messungen in einer Aluminiumzelle durchgeführt wurden.

Des Weiteren wurde untersucht, ob PEG 2000-Filme durch Lösen eines Goldclusters inklusive der PEG 2000-Kette, durch Brechen der Gold-Schwefel-Bindung oder durch Bindungsbrüche in den EG-Einheiten von der Oberfläche desorbieren. Das Ziel dieser Messungen war es, Aufschluß über den Desorptionsmechanismus zu erhalten. Dazu wurden Messungen mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) an desorbierten Filmen durchgeführt.

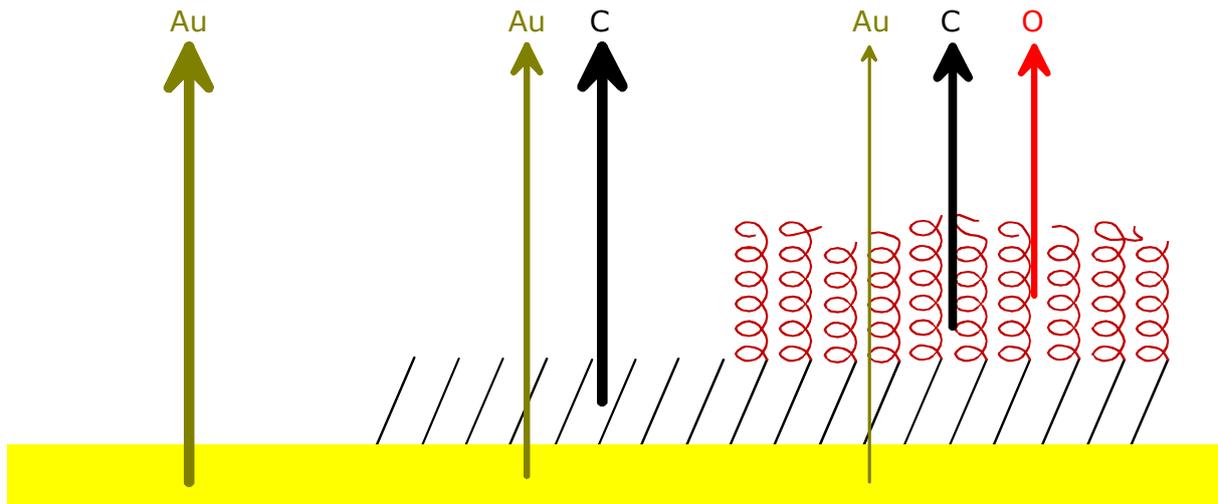


Abbildung 4.13 XPS-Signale an einer Goldoberfläche mit PEG 2000-Film (rechts), nach Desorption der EG-Einheiten (mitte) bzw. Desorption der ganzen Moleküle (links).

In Abbildung 4.13 ist die Änderung des XPS-Signals in Abhängigkeit des Desorptionsmechanismus schematisch dargestellt. Wenn bei der Desorption lediglich die EG-Einheiten abgespalten werden, erwartet man eine Abnahme des Sauerstoffsignals, während das Kohlenstoffsignal stark bleibt und das Goldsignal zunimmt, da es durch den dünneren Film weniger abgeschirmt wird. Bei der Desorption der ganzen Moleküle müßten sowohl die Sauerstoff- als auch die Kohlenstoffsignale abnehmen und letztendlich verschwinden, wobei das Verhältnis der beiden Signale etwa gleich bleibt.

Mit Hilfe der XPS-Messungen konnte gezeigt werden, daß der erste Mechanismus, bei dem nur die EG-Einheiten desorbieren, der richtige ist. Wie erwartet konnte eine Abnahme des Sauerstoff 1s-Signals festgestellt werden. Das Kohlenstoff 1s-Signal besteht aus zwei Anteilen: dem Signal für Kohlenstoffatome der Undekankette bei etwa 285,2 eV und dem Signal der Kohlenstoffatome, die direkt an Sauerstoff gebunden sind, bei zirka 286,8 eV. Die Messung zeigte, daß das Kohlenstoffsignal der EG-Einheiten bei etwa 286,8 eV stark abnahm, während das Kohlenstoffsignal des Alkans, auf Grund der geringeren Abschirmung durch EG-Einheiten, sogar zunahm.

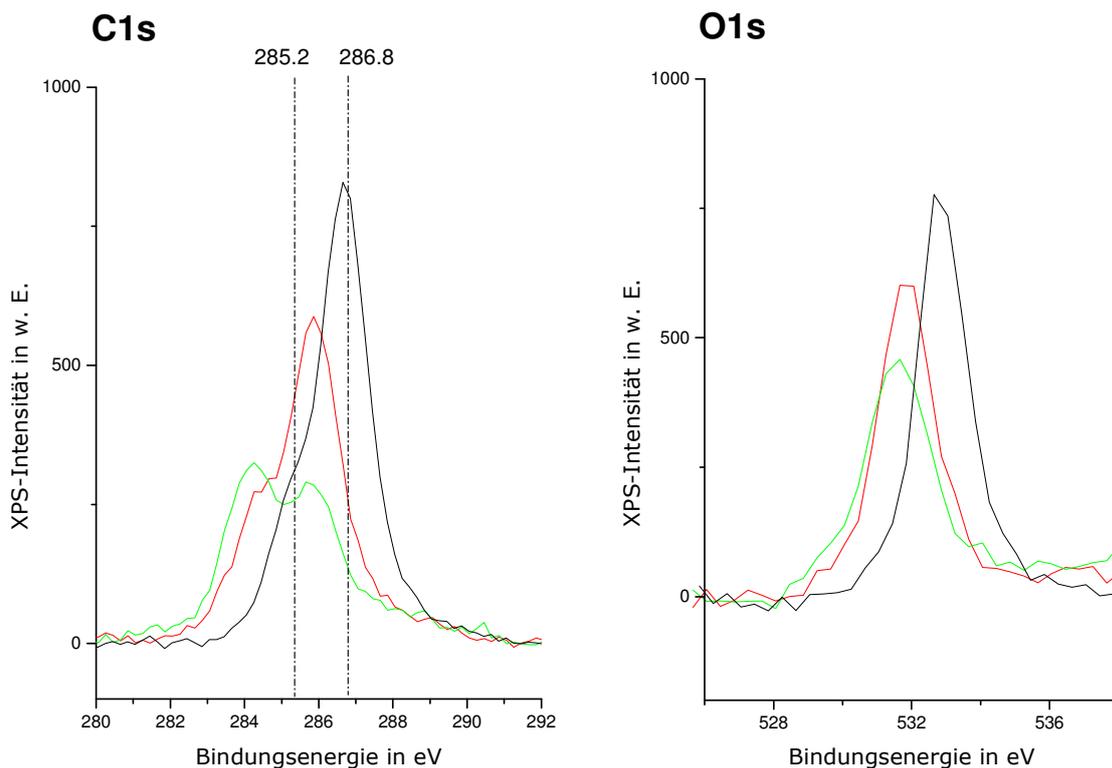


Abbildung 4.14 XPS-Messungen zur Desorption von PEG 2000. Links: Kohlenstoff 1s-Signal für einen kristallinen, nicht desorbierten (schwarz), einen auf 74 Ångstrom (rot) und einen auf 38 Ångstrom desorbierten PEG 2000-Film (grün). Rechts: Sauerstoff 1s-Signal für die gleichen Filme.

Es ist bekannt, daß OEGs bzw. PEGs sehr hydrolysestabil sind, aber bei höheren Temperaturen leicht oxidiert werden können.⁶ Dies würde erklären, warum die EG₆OMe-Filme bei Raumtemperatur stabil sind, die PEGs bei 55 °C jedoch abgebaut werden. Da der Sauerstoffgehalt des verwendeten Wassers nicht kontrolliert wurde und deshalb von Messung zu Messung schwanken kann, versteht man außerdem auch, warum bei den Messungen an Luft die Desorptionskinetik nicht immer die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Ferner ist bekannt, daß Etherverbindungen durch Reaktion mit Sauerstoff Peroxide bilden.¹⁵⁴ Möglicherweise beschleunigt eine erhöhte Temperatur den Abbau dieser Peroxide. In diesem Fall versteht man auch den Einfluß von Metallionen, denn diese können die Zersetzung von Peroxiden katalysieren und somit ebenfalls zu einer Beschleunigung des Filmabbaus führen.

4.3 SFG-Messungen an EG₆OMe- und PEG 2000-SAMs

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die Ergebnisse von SFG-Messungen an PEG 2000- und EG₆OMe-SAMs besprochen. Zunächst werden die Banden der Spektren von EG₆OMe an Luft mit Hilfe der Literatur zugeordnet und danach unter anderem durch unterschiedlich dicht präparierte EG₆OMe-, teilweise desorbierte EG₆OMe- und Vergleichsmessungen mit EG₆OH und C₁₁OH-Filmen verifiziert. Aus diesen Ergebnissen konnte auf die Bandenzuordnung der PEG 2000-Spektren geschlossen werden.

Anschließend wird näher auf die Wechselwirkung der Filme mit Wasser eingegangen. Neben Messungen von PEG 2000-SAMs im wassergesättigten Stickstoffstrom wurden auch EG₆OMe-Filme sukzessive im direkten Wasserkontakt, an Luft und nach 15 Minuten im Vakuum mit einem Druck unter 2 mbar untersucht. Dadurch gelang ein weiterer indirekter Beweis für fest im Film gebundene Wassermoleküle.

Zu letzt wird mit Hilfe von SFG-Messungen im Wasserkontakt gezeigt, daß EG₆OMe-Alkanthiolmischfilme, in der Temperaturregion um 31 °C einen Phasenübergang aufweisen, der deshalb von Interesse ist, da die analogen EG₆OH-Filme beim Erhitzen über 31 °C ihre Proteinresistenz verlieren.

4.3.1 SFG-Messungen an EG₆OMe-SAMs an Luft

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, wurden einige der Messungen an EG₆OMe in einer Kooperation sowohl von R. Y. Wang am Pikosekunden-, als auch, im Rahmen dieser Doktorarbeit, am Femtosekunden-SFG-Aufbau durchgeführt. Das in Abbildung 4.15 dargestellte Spektrum wurde aus der Meßreihe der Pikosekunden-SFG-Spektren entnommen, da es eine bessere Auflösung aufweist, als die Femtosekunden-SFG-Spektren. Es stellt das Spektrum eines frisch präparierten EG₆OMe-Films an Luft dar.¹²³

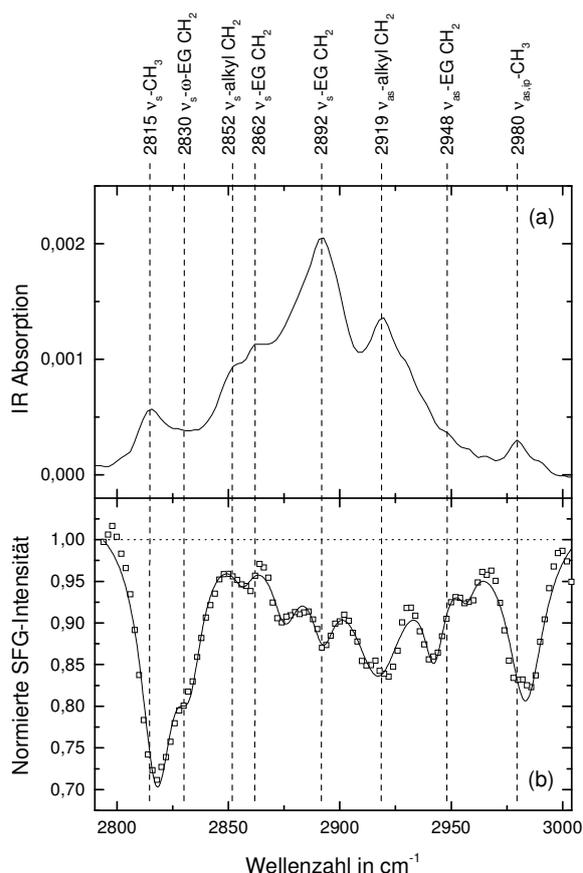


Abbildung 4.15 Darstellung des (a) IR-Spektrums bzw. des (b) SFG-Spektrums eines EG₆OMe-SAMs im CH-Schwingungsbereich (aus Ref. 123).

Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.15 entsprechen der, im folgenden dargestellten, mit Hilfe der Literatur, zugeordneten IR-Banden. Die Banden bei 2892 cm⁻¹ und 2862 cm⁻¹ gehören zur symmetrischen Methylenschwingung der EG-Einheiten.^{98,155} Die Moden bei 2980 cm⁻¹ für die asymmetrische in-plane Schwingung der Methoxyendgruppe, bei 2948 cm⁻¹ für die asymmetrische Methylenschwingung der EG-Einheiten und bei 2815 cm⁻¹ für die symmetrische Methylschwingung wurde in der Literatur bereits an Monolagen von ähnlichen Molekülen (EG₃OMe, EG₆OH und Thiahexa(ethylenglykol)) beschrieben.^{98,101, 156} Außerdem können die Banden bei 2852 cm⁻¹ und 2919 cm⁻¹ als die symmetrische und asymmetrische Alkylmethylenstretschwingung der Alkylkette identifiziert werden.

Die Hauptunterschiede zwischen IR- und SFG-Spektren sind im folgenden dargestellt. Da im SFG die Bandenintensität sowohl vom IR-, als auch vom Raman anti-Stokes Wirkungsquerschnitt abhängen, und SFG auf Grund der Auswahlregeln eine sehr grenzflächensensitive Technik ist, können sich die Intensitäten von SFG- und IR-Spektren unterscheiden. Im oben dargestellten Spektrum erkennt man dies z.B. an der Schulter bei etwa

2830 cm^{-1} , bzw. den Banden bei 2948 cm^{-1} und 2980 cm^{-1} , die im IR nur schwach ausgeprägt sind, aber deutliche Signale im SFG liefern. Auf Grund ihrer niedrigen Intensität im IR sind noch nicht alle diese Banden zugeordnet. Die Mode bei 2892 cm^{-1} kann nach ab-initio Rechnungen von Buck¹⁵⁷ sowohl der asymmetrischen out-of-plane Schwingung der Methylgruppe, als auch der symmetrischen Methylen-schwingung der EG-Einheiten zugeordnet werden, wobei im IR die EG-Schwingung und im SFG die Methylschwingung einen größeren Anteil am Signal liefern. Diese Rechnungen führen außerdem zu dem Schluß, daß die Schulter bei 2833 cm^{-1} zur Schwingung der ω -EG-Methylenstreck-schwingung gehört. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die SFG-Bandenpositionen und deren Intensitäten sind mit Hilfe der in Kapitel 3.2.4 dargestellten Methode zur Anpassung normierter Spektren bestimmt worden.

Zugeordnete Mode ^a	IRRAS ^b	SFG an einem kristallinen EG ₆ OMe-SAMs ^c	
	Position in cm^{-1}	Position in cm^{-1}	Intensität
CH ₃ asym. Streck, ip	2980	2983.3	0.135
EG CH ₂ asym. Streck	2948	2943.0	0.031
Alkyl CH ₂ asym. Streck	2919	2916.9	0.106
CH ₃ asym. Streck, op		2892.3	0.019
EG CH ₂ sym. Streck	2892	2875.1	0.015
	2862		
Alkyl CH ₂ sym. Streck	2852	2856.6	0.003
ω -EG CH ₂ sym. Streck	~2830	2832.5	0.034
CH ₃ sym. Streck	2815	2817.6	0.247

^a ip: in plane, op: out-of-plane ^b Bandenpositionen nach dem in Abbildung 4.15 dargestellten IR-Spektrum. ^c Bandenpositionen nach dem in Abbildung 4.15 dargestellten SFG-Spektrum.

Man kann aus dem Spektrum den hohen Ordnungsgrad des EG₆OMe-SAMs erkennen, da es von der symmetrischen und asymmetrischen Methylstreck-schwingung dominiert wird. Dies bedeutet, daß die Moleküle so angeordnet sind, daß sich die Methylgruppen bevorzugt an der Grenzfläche zur Luft befinden. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Experimente an EG₃OMe.³⁹

Da das IR-Spektrum nicht grenzflächensensitiv ist, werden alle Molekülgruppen detektiert – zumindest mit Schwingungsanteilen

senkrecht zur Oberfläche. Das IR-Spektrum wird deshalb von den Methylenbanden der Alkyl- und der EG-Kette dominiert, da jedes Molekül nur eine Methylgruppe, aber mehrere Methylengruppen besitzt.

Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse werden für die Zuordnung der im folgenden dargestellten SFG-Spektren verwendet.

4.3.2 SFG-Spektren an EG₆OMe-Spektren mit verschiedenen Packungsdichten

Zur Bestimmung der Ordnung von EG-Filmen wurde eine Meßreihe durchgeführt, bei der EG₆OMe-Filme mit verschiedenen lateralen Packungsdichten, die durch unterschiedliche Einlegezeiten erzeugt wurden, mittels SFG an Luft gemessen wurden. Die Schichtdicken der verwendeten Filme werden in folgender Tabelle gezeigt.

Reaktionszeit in min	1	3	6	10	30	60	180
Schichtdicke in Å	15,6	16,4	19,1	21,2	23,7	26,4	28
Packungsdichte pro nm ²	2,1	2,2	2,5	2,8	3,1	3,5	3,7

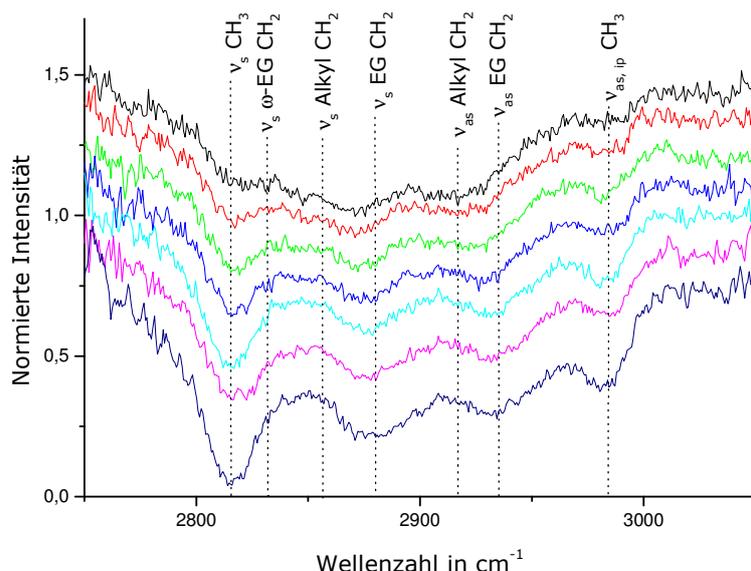


Abbildung 4.16 SFG-Spektren von EG₆OMe angeordnet nach, von oben nach unten steigender, lateraler Packungsdichte mit 2,1 bis 3,7 Molekülen pro nm². Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Spektren vertikal verschoben.

Die Banden obiger Femtosekunden-SFG-Spektren werden in nachstehender Tabelle mit den Ergebnissen des Pikosekunden-SFG-Spektren aus Kapitel 4.3.1 verglichen.¹²³

Zugeordnete Schwingung	IRRAS	ps-SFG (Wang et al.)	fs-SFG	
	Position in cm ⁻¹	Position in cm ⁻¹	Position in cm ⁻¹ kristallin	amorph
CH ₃ asym. Streck, ip	2980	2983,3	2983	2984
EG CH ₂ asym. Streck	2948	2943,0	2935	
Alkyl CH ₂ asym Streck	2919	2916,9		2915
CH ₃ asym. Streck, op		2892,3		
EG CH ₂ sym. Streck	2892	2875,1	2881	2868
	2862			
Alkyl CH ₂ sym. Streck	2852	2856,6		
ω-EG sym. Streck	~2830	2832,5		2826
CH ₃ sym. Streck	2815	2817,6	2816	

Man erkennt in Abbildung 4.16, daß das Spektrum für den dichtgepackten Film von der symmetrischen CH₃-Streckschwingung dominiert wird. Eine hohe Intensität weisen auch die antisymmetrische in-plane CH₃-Streckschwingung, sowie die antisymmetrische und symmetrische EG-

CH₂-Streckschwingung auf. Im Unterschied dazu wird bei den amorphen Filmen die Intensität der CH₃-Gruppen gering, da die Endgruppen auf Grund der Beweglichkeit der Ketten ihre Vorzugsorientierung senkrecht zur Grenzfläche verlieren. Die Bande der symmetrischen EG-CH₂-Streckschwingung bleibt hingegen stark, da sich in amorphen Filmen bevorzugt EG-Einheiten, die den größten Teil der EG₆OMe-Moleküle ausmachen, an der Grenzfläche befinden. Auch die antisymmetrische Alkyl-CH₂-Streckschwingung kann bei den amorphen Filmen im SFG gesehen werden, da die Alkylketten sich nicht mehr in der inversionssymmetrischen all-trans Konformation befinden. Des weiteren nimmt die Intensität der symmetrischen ω -EG-Streckschwingung zu.

Im Vergleich der amorphen mit den dichtgepackten Filmen ist außerdem die Bandenintensität auf Grund der niedrigeren Ordnung im Film insgesamt geringer. Diese Intensitätsabnahme kann auch bereits beim Vergleich der beiden Filme mit 3,7 bzw. 3,5 Molekülen pro nm² nachgewiesen werden. Sie zeigt sich insbesondere bei den Schwingungen der Methylgruppen.

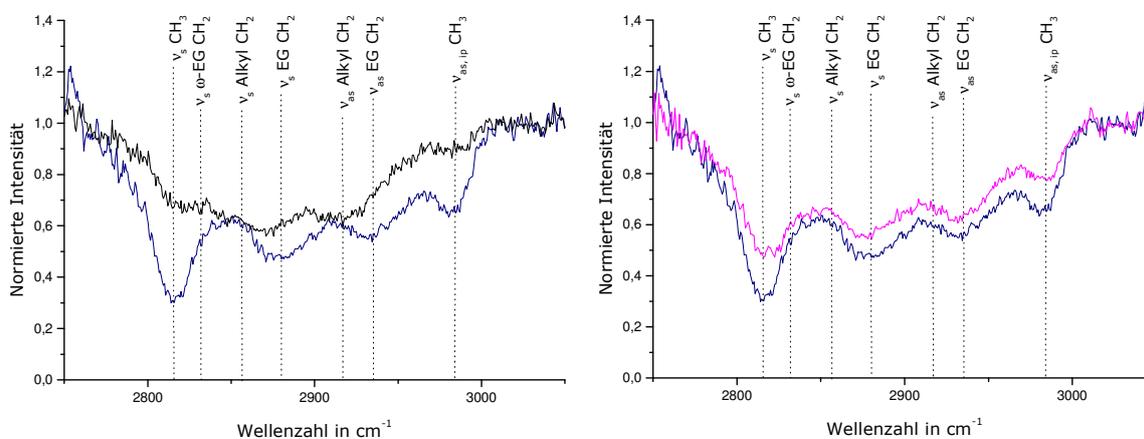


Abbildung 4.17 Vergleich der SFG-Spektren eines dichtgepackten Films (dunkelblau) mit einer hohen Packungsdichte von 3,7 nm⁻² gegen einen nur wenig dünneren Film (rechts; 3,5 nm⁻²) und einen dünnen Film (links; 2,1 nm⁻²).

4.3.3 SFG-Messungen an teilweise desorbierten EG₆OMe-SAMs

Bei der Untersuchung der Desorption von EG₆OMe-Filmen wurde auch die SFG-Spektroskopie angewendet. Die ellipsometrischen und XPS-Messungen ergaben, daß in Wasser die EG-Einheiten sich vom Film lösen können, während die Alkylketten auf der Oberfläche bleiben. In Abbildung 4.18 ist das Spektrum eines mittels Desorption ausgedünnten EG₆OMe-Films im Vergleich mit einem amorphen EG₆OMe-Film dargestellt.

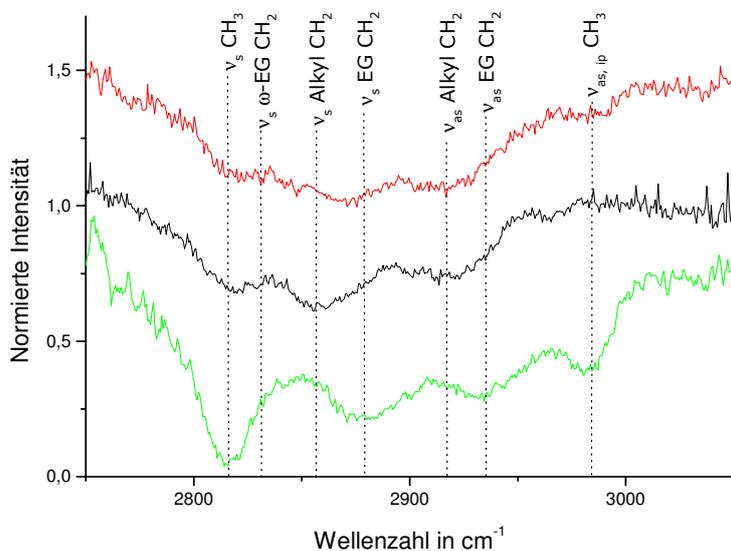


Abbildung 4.18 Darstellung von EG₆OMe-SFG-Spektren für einen amorphen Film (rot), einen Film nach Desorption (schwarz) und einen dichtgepackten Film (grün).

Man erkennt, daß die EG-Ketten sich in diesem Fall im wesentlichen wie im amorphen EG₆OMe-Film mit einer lateralen Dichte von 2,1 Molekülen pro nm² anordnen. Es gibt lediglich zwei kleine Unterschiede. Einerseits verschwindet das Signal der antisymmetrischen Methylstrettschwingung, das beim amorphen Film noch eine schwache Resonanz aufweist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß nahezu alle Methylgruppen desorbieren. Des weiteren ist die Intensität der symmetrischen Alkyl-CH₂-Strettschwingung im ausgedünnten Film höher, als im amorphen, da bei diesem lediglich die EG-Einheiten abgespalten wurden und die hohe Dichte der Alkylketten erhalten blieb. Durch diese beiden Unterschiede in den Spektren wird die Zuordnung der Wellenzahlen dieser CH-Schwingungen bestätigt.

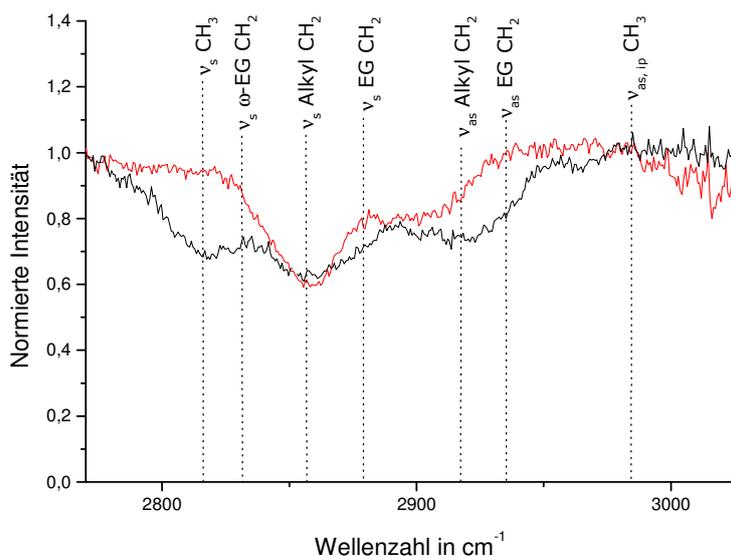


Abbildung 4.19 SFG-Spektren des desorbierten EG₆OMe-Films und eines hydroxyterminierten Alkanthiols.

Die Zuordnung der Alkyl-CH₂-Schwingungen konnte mit Hilfe von SFG-Messungen an hydroxyterminierten Alkanthiolen überprüft werden. In Abbildung 4.19 ist das SFG-Spektrum eines SAMs bestehend aus Hydroxyundecan-1-thiol (C₁₁OH) zusammen mit dem Spektrum eines teilweise desorbierten EG₆OMe-Films dargestellt. Das C₁₁OH entspricht gerade der Kette, an die die EG-Einheiten im Falle des EG₆OMe gebunden sind. Erwartungsgemäß weist das Spektrum des C₁₁OH nur noch die antisymmetrische und symmetrische Alkyl-CH₂-Schwingung auf. Die Antisymmetrische ist allerdings tieffeldverschoben. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der Alkylfilm im Vergleich zur EG₆OMe-Monolage eine höhere Packungsdichte aufweist. Die Zuordnung der Alkylschwingungen konnte folglich nachgewiesen werden.

4.3.4 SFG-Messungen an PEG 2000-SAMs an Luft

Der Vergleich des in Abbildung 4.20 dargestellten SFG-Spektrums eines dichtgepackten PEG 2000-Films mit den bisherigen Ergebnissen an EG₆OMe-Monolagen zeigt, daß selbst die kristallinen Filme an der Grenzfläche stark ungeordnet sind. Die Intensität der Methylbanden ist

sehr gering und das Spektrum wird von den Alkyl-CH₂- und EG-CH₂-Signalen dominiert.

Eine Zuordnung der Signale ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Zugeordnete Schwingung	SFG nach Wang an EG ₆ OMe in cm ⁻¹	Banden mit fs-SFG in cm ⁻¹ an amorphem EG ₆ OMe	fs-SFG an PEG 2000 in cm ⁻¹
CH ₃ asym. stretch, ip	2983,3	2984	
EG CH ₂ asym. stretch	2943,0		2939,7
Alkyl CH ₂ asym. stretch	2916,9	2915	2921,1
CH ₃ asym. stretch, op	2892,3		
EG CH ₂ sym. stretch	2875,1	2868	2873,9
Alkyl CH ₂ sym. stretch	2856,6		
ω-EG sym. stretch	2832,5	2826	
CH ₃ sym. stretch	2817,6		2818,9

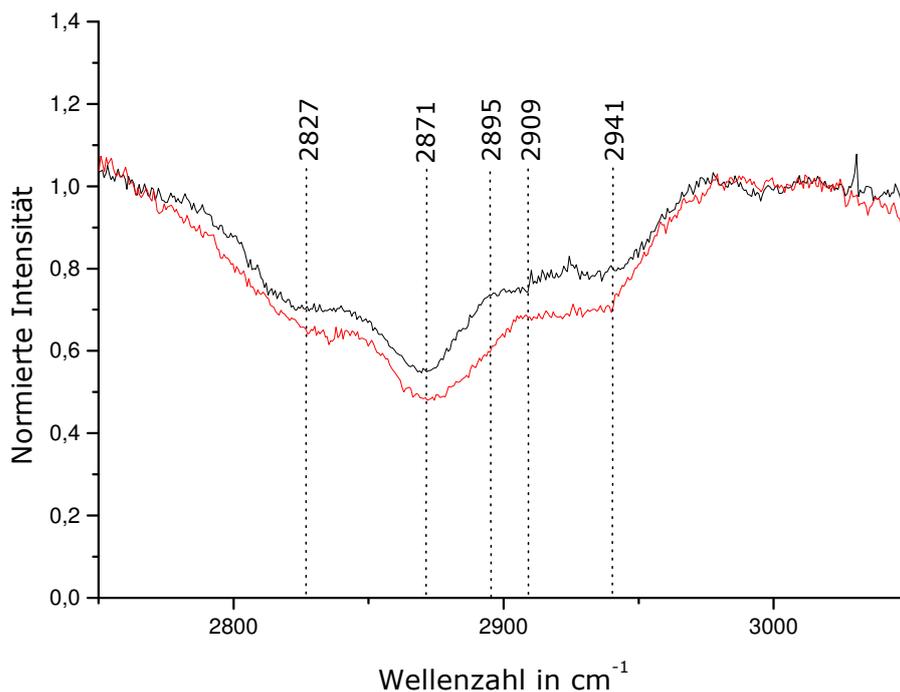


Abbildung 4.20 SFG-Messung an einem kristallinen PEG 2000-Film an Luft mit 101 Ångstrom (schwarz) bzw. 106 Ångstrom (rot).

Betrachtet man die SFG-Spektren von zwei kristallinen PEG 2000-Filmen, deren Schichtdicke mit 101 bzw. 106 Ångstrom nur eine geringe Differenz aufweisen, so daß es keinen erkennbaren Unterschied in den IR-Spektren

gibt, kann man, trotz der hohen Unordnung der Endgruppen des Films, zwei Unterschiede feststellen. Zum einen ist die Intensität des dichter gepackten Films auf Grund seiner größeren Ordnung höher. Des weiteren ist, im Falle des dichter gepackten Films, das auf eine höhere Ordnung hindeutende Methylsignal der asymmetrischen Streckschwingung bei 2895 cm^{-1} als Schulter erkennbar, während beim dünneren Film das Alkyl- CH_2 -Signal der asymmetrischen Streckschwingung bei 2909 cm^{-1} schwach zu sehen ist.

Die Unordnung des Films an der Grenzfläche kann durch die unterschiedlichen Kettenlängen der PEG 2000-Moleküle erklärt werden. Da diese durch Polymerisation hergestellt wurden, variiert die Zahl der EG-Einheiten um etwa 7 bei einem Mittelwert von 44, so daß die Endgruppen der langen PEG-Ketten nicht durch Nachbarketten in der helikalen Konformation stabilisiert werden.

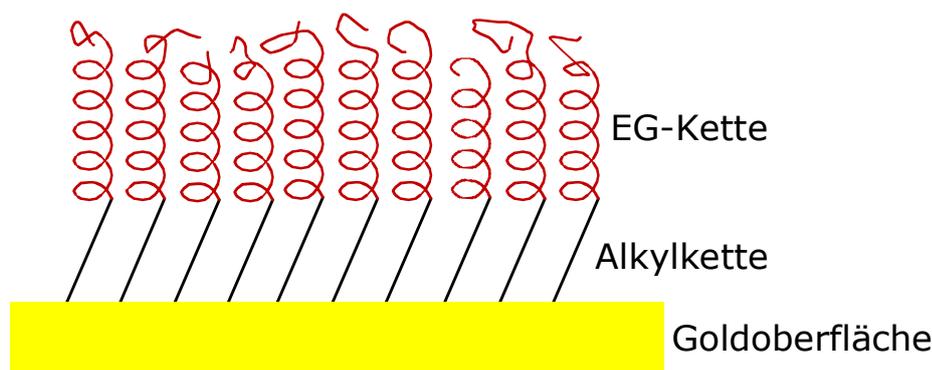


Abbildung 4.21 Unordnung der Endgruppen eines PEG 2000-Films, auf Grund unterschiedlicher Kettenlängen.

Dies erklärt auch, warum die PEG-Filme im Gegensatz zu den OEG-SAMs auch bei großen Bedeckungsgraden proteinresistent sind. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Harder et al.⁹⁸ können OEG-SAMs nicht nur in all-trans Konformation, sondern auch bereits in helikaler Konformation ihre proteinresistenten Eigenschaften verlieren können,¹⁰¹ wenn die laterale Packungsdichte zu hoch ist (Kapitel 4.4.2, etwa $3,5$ Moleküle pro nm^2). Die Charakterisierung dieser Filme ist unter anderem in den Kapiteln 4.1.2 und 4.3.1 dargestellt. Da beim PEG 2000 der größte Teil der PEG-Kettenenden eine hohe Bewegungsfreiheit besitzt, wird die Packungsdichte an der Grenzfläche nicht erreicht, bei der die Filme ihre repulsiven Eigenschaften verlieren.

4.3.5 SFG-Messungen an PEG 2000-SAMs in wassergesättigter Atmosphäre

In einem weiteren SFG-Experiment wurden PEG 2000-Filme im Kontakt mit deuteriumoxidgesättigter Atmosphäre, analog zu den in Kapitel 4.1.1.2 dargestellten Neutronenreflektometriemessungen, untersucht. Dazu wurde ein Stickstoffstrom durch eine Waschflasche mit Deuteriumoxid und anschließend auf die Probe geleitet. Der Stickstoffstrom wurde während der Messung aufrechterhalten, so daß keine geschlossene Meßzelle konstruiert werden mußte.

Bei der Messung wurde festgestellt, daß die Intensitätsverhältnisse sich nur wenig verändern, die Intensitäten insgesamt jedoch abnehmen, wenn die Proben dem Stickstoffstrom mit Deuteriumoxid ausgesetzt wurden. D.h. die Ordnung des Films nimmt durch die mittels Neutronenreflektometrie nachgewiesene Absorption (siehe Kapitel 4.1.1.2) von Deuteriumoxid ab.

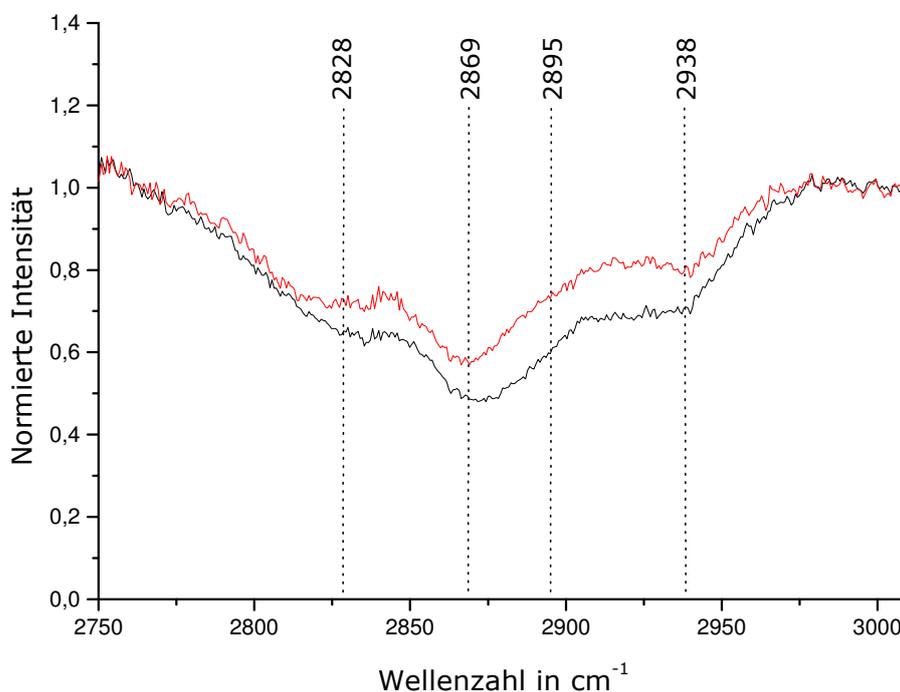


Abbildung 4.22 PEG 2000-Spektrum eines kristallinen Films an Luft (schwarz) bzw. im deuteriumoxidgesättigtem Stickstoffstrom (rot).

4.3.6 SFG-Messungen an EG₆OMe-SAMs in und nach Wasserkontakt

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen der EG₆OMe-SAMs mit Wasser wurden, im Rahmen der bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnten Kooperation mit R. Y. Wang, SFG-Messungen im direkten Wasserkontakt mit Deuteriumoxid, nach dem Entfernen der Proben aus dem Deuteriumoxid und nachdem die Proben 15 Minuten einem Vakuum von weniger als 2 mbar ausgesetzt waren, durchgeführt.¹²³ Es wurde Deuteriumoxid gewählt, da dies im Bereich hoher Wellenzahlen eine geringere Absorption als normales Wasser aufweist und dadurch die Messungen vereinfacht.

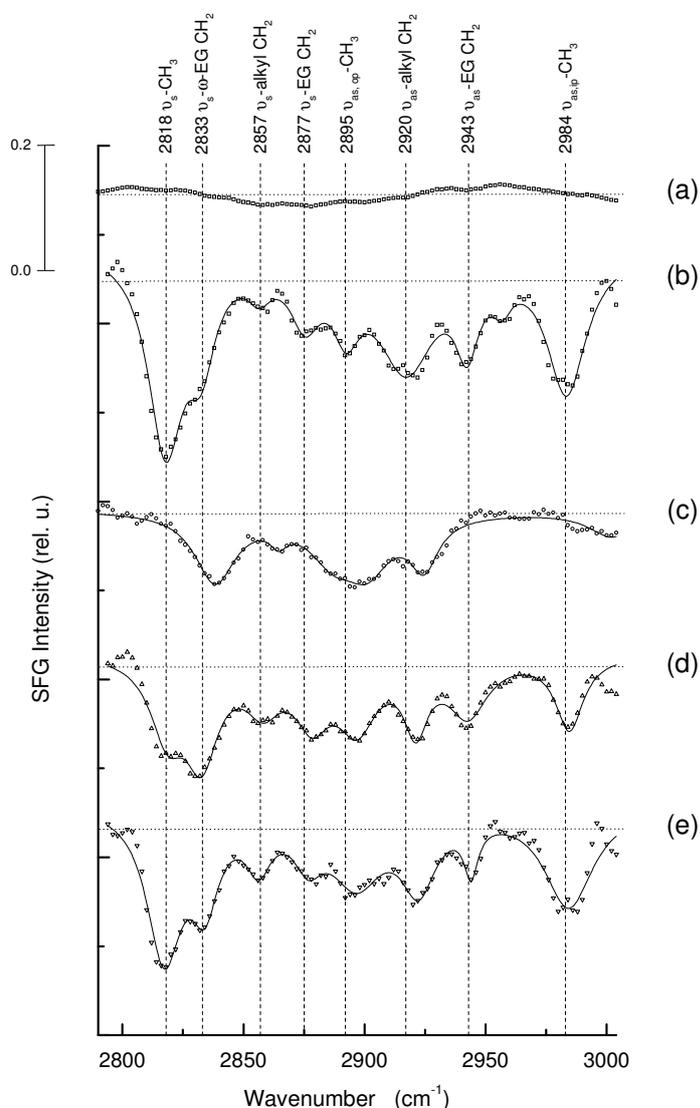


Abbildung 4.23 ps-SFG-Spektren an EG₆OMe-SAMs in Atmosphäre (b), in D₂O-Kontakt (c), nachdem das D₂O von der Oberfläche abfließen gelassen wurde (d) und nachdem die Probe 15 min im Vakuum unter 2 mbar war. Zur Bestimmung des Goldsignals im Wasserkontakt wurde zum Vergleich eine Probe mit einem perdeuterierten Alkanthiol gemessen (a) (aus Ref. 123).

In Abbildung 4.23 sind, wie bereits in Kapitel 4.3.1, die mit Hilfe des Pikosekundenlasers aufgenommenen SFG-Spektren dargestellt, da diese besser aufgelöst sind. Zur Normierung des EG₆OMe-Spektrums im direkten Wasserkontakt wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen der Film eines perdeuterierten Alkanthiols gemessen. Das EG₆OMe-Spektrum an Luft, das bereits in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurde, zeigt die hohe Ordnung des EG₆OMe-Films auf Gold.

Das Spektrum im direkten Wasserkontakt weist auf eine starke Veränderung des Films hin. Auffällig ist die starke Verringerung des Methylsignals, die darauf hindeutet, daß die Methylgruppen im Wasserkontakt ihre Ordnung verlieren. Die Schwingungen der Methylgruppe bei 2818 cm⁻¹ und 2984 cm⁻¹ und der ω -EG-Methylschwingung bei 2833 cm⁻¹ verschwinden nahezu vollständig. Nach Buck wird für die Messungen in Wasserkontakt eine Blauverschiebung von etwa 20 cm⁻¹ für die meisten Banden erwartet.¹⁵⁷ Die im Wasserkontakt neu entstandene, breite Bande bei zirka 2838 cm⁻¹ entspricht folglich der symmetrischen Methyl- und der ω -EG-Methylschwingung. Auch die Intensitäten der EG-Banden ist stark reduziert – die asymmetrische verschwindet komplett, die symmetrische, die überlagert sein könnte von anderen Banden, wird um 27 % reduziert – woraus auf eine Randomisierung der EG-Ketten geschlossen werden kann. Die Alkylketten scheinen vom Wasserkontakt nicht beeinflußt zu sein. Diese Beobachtungen wurden bereits zuvor an Ethylenglykolen gemacht und durch starke Wechselwirkungen der Ethergruppen mit Wasser erklärt, durch die die EG-Ketten solvatisiert werden und in eine weniger geordnete Konformation übergehen.^{39,158,159}

Nachdem man das Wasser von der Oberfläche hat abfließen lassen, erkennt man im Spektrum in Abbildung 4.15 (d), daß die Banden der EG-Einheiten bei 2877 cm⁻¹ und 2943 cm⁻¹ und auch alle sonstigen Signale im Frequenzbereich zwischen 2850 cm⁻¹ und 2960 cm⁻¹ sich kaum von denen in Abbildung 4.15 (b) unterscheiden. Folglich kehren die EG-Ketten reversibel in ihre ursprüngliche Konformation zurück. Diese Beobachtung ist konsistent mit IR-Messungen, bei denen nach Wasserkontakt festgestellt werden konnte, daß die EG-Ketten in die kristalline Phase zurückkehren.¹⁶⁰

Allerdings zeigen sich im Spektrum auch Unterschiede. Die Intensitätsverhältnisse von ω -EG-Schwingung bei 2833 cm⁻¹ und

symmetrischer Methylschwingung bei 2818 cm^{-1} betrug vor dem Wasserkontakt 14 % und danach 145 %. Das bedeutet, daß die Kettenenden nicht komplett in ihre ursprüngliche Konformation zurückkehren konnten. Eine Erklärung dafür liefern die Messungen an EG₆OMe-Filmen, nachdem sie 15 Minuten einem Vakuum von weniger als 2 mbar ausgesetzt wurden (Abbildung 4.15 (e)). Das Verhältnis der beiden Banden kehrt mit 22 % fast auf den anfänglichen Wert zurück. Die Unterschiede zum ursprünglichen Film könnten auf eine geringe Anzahl an desorbierten Methylgruppen zurückzuführen sein.

Erklären läßt sich dieses Phänomen dadurch, daß, nach dem Abfließen des Wassers, Wassermoleküle noch an die endständige EG-Einheit gebunden sind und die Ketten in einer dafür stabileren Konformation halten. An Luft herrscht die helikale Konformation vor (Abbildung 4.24 links), die ein, für die Methylgruppe größeres Dipolmoment in Richtung des p-polarisierten Lichts aufweist als die ω -Methylengruppe, weshalb in diesem Fall ein größeres Signal für Methyl erwartet wird. Im Falle der Solvation mit einem bzw. zwei Wassermolekülen sollten nach Rechnungen von Kreuzer et al. und Pertsin et al. andere Konformationen, wie die in Abbildung 4.24 in der Mitte und rechts dargestellten, wesentlich stabiler sein.^{107, 161} Auffällig ist, daß in diesem Fall, die ω -CH₂-Dipolmomente eine bevorzugte Orientierung senkrecht zur Oberfläche und die der Methylgruppen eher parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies paßt zu dem experimentellen Resultat von Abbildung 4.23 (d) bei dem gerade das Verhältnis der beiden Banden umgekehrt wurde, nachdem der Film im Wasserkontakt war. Es ist auszuschließen, daß die Endgruppen des SAMs nach dem Wasserkontakt einfach in einer amorphen Konformation geblieben sind, da dann die Signale nicht beinahe die gleiche Intensität haben würden, wie der kristalline Film vor dem Wasserkontakt.

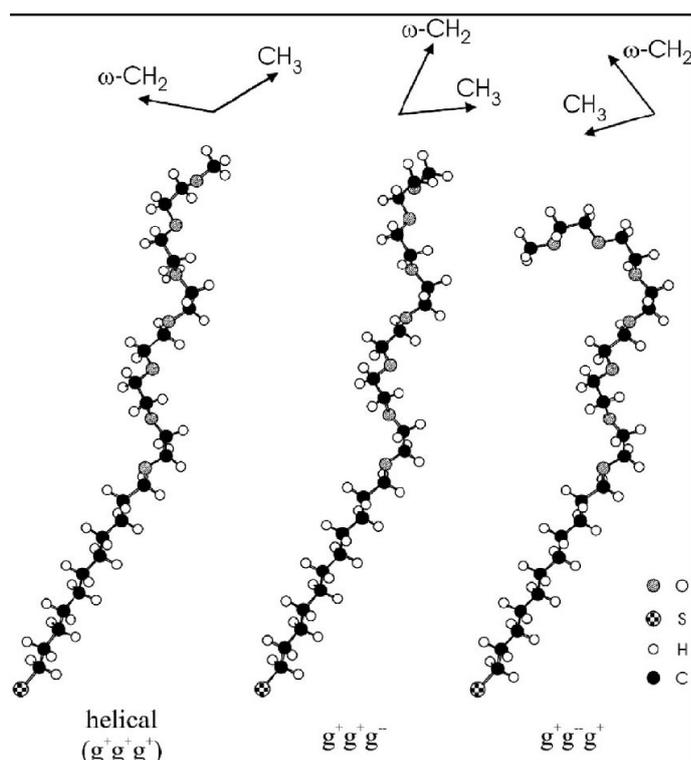


Abbildung 4.24 Drei verschiedene Konformationen von EG₆OMe. Links ist die helikale, an Luft bevorzugte Konformation dargestellt. In der Mitte und rechts sind EG₆OMe-Moleküle abgebildet, bei denen die Konformation lediglich um die vor- bzw. drittletzte Bindung der Kette gedreht wurde und die dadurch im Wasserkontakt energetisch günstiger sind. Oben sind die in die Zeichenebene gedrehten Dipolmomente von Methyl und ω -Methylen dargestellt (aus Ref. 123).

Die quantitative Auswertung der Spektren aus Abbildung 4.23 ist in unten stehender Tabelle dargestellt.

Bandenzuordnung ^a	IRRAS ^b	Frischer SAM ^c		Im Wasserkontakt ^c		Nach Abfließen des Wassers ^c		Nach Evakuieren ^c	
	Position in cm ⁻¹	Position in cm ⁻¹	Intensität, rel. E.	Position in cm ⁻¹	Intensität, rel. E.	Position in cm ⁻¹	Intensität, rel. E.	Position in cm ⁻¹	Intensität, rel. E.
CH ₃ asym. Streck, ip	2980	2983.3	0.135			2984.6	0.024	2984.3	0.079
EG CH ₂ asym. Streck	2948	2943.0	0.031			2942.7	0.020	2944.0	0.006
Alkyl CH ₂ asym. Streck	2919	2916.9	0.106	2924.7	0.010	2921.1	0.017	2922.2	0.030
CH ₃ asym. Streck, op		2892.3	0.019	2901.1	0.019	2896.8	0.027	2896.5	0.041
EG CH ₂ sym. Streck	2892	2875.1	0.015	2886.7	0.011	2878.3	0.018	2876.6	0.007
	2862								
Alkyl CH ₂ sym. Streck	2852	2856.6	0.003	2864.4	0.001	2857.9	0.011	2856.2	0.009
ω -EG CH ₂ sym. Streck	~2830	2832.5	0.034	2838.0	0.031	2832.6	0.049	2833.9	0.030
CH ₃ sym. Streck	2815	2817.6	0.247			2818.5	0.034	2817.1	0.137

^a ip: in plane, op: out-of-plane
Spektren nach Abbildung 4.23

^b Bandenpositionen nach Abbildung 4.15

^c Bandenpositionen der SFG-

4.3.7 SFG-Messungen an EG₆OMe/Alkanthiol-Mischfilmen

In einer zur Zeit laufenden Studie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von G. Lopez, University of New Mexico, Albuquerque, werden EG₆OH/Dodekanthiol-Mischfilme in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisiert, da diese, wie von Prime und Whitesides festgestellt wurde,¹⁶² in einem Mischungsverhältnis von 1:1 bei Raumtemperatur bzw. 37 °C unterschiedliche proteinresistente Eigenschaften aufweisen.

Ellipsometriexperimente der Gruppe von Lopez zeigten, daß die Mischfilme einen scharfen Übergang der Proteinadsorption bei Erhöhung der Temperatur von 30 auf 32 °C aufweisen. Die Filme sind gegen Pyruvatkinase und Lysozym bis 30 °C proteinresistent und weisen bei 32 °C und höheren Temperaturen Proteinschichtdicken von 35 bzw. 20 Ångstrom auf. Das Verhalten von Fibrinogen ist ähnlich, allerdings adsorbieren die Filme in der tiefen Temperaturregion bereits geringe Mengen Protein. Der Temperaturbereich, in dem die Proteinresistenz nachläßt, ist in den drei Fällen gleich, so daß wahrscheinlich eine Veränderung im Film und nicht in den verschiedenen Proteinen für die Änderung der Adsorption verantwortlich ist.¹⁶³

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mischfilme im Wasserkontakt mit Hilfe von SFG bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Allerdings wurden in diesem Falle nicht EG₆OH- sondern EG₆OMe-Mischfilme verwendet, da die Ordnung der Methylendgruppen, im Gegensatz zu den Hydroxyendgruppen, mit Hilfe von SFG-Messungen wesentlich einfacher untersucht werden kann. Bei der Messung der Hydroxyendgruppen gegen Wasser gibt es mehrere Probleme. Einerseits liegt die Hydroxyschwingungsfrequenz im Bereich der Wasserbanden. Deshalb wird die IR-Laserintensität stark abgeschwächt, da sie durch eine dünne Wasserschicht auf die Probe eingestrahlt wird, so daß auch das SFG-Signal sehr schwach wird und eine Normierung der Spektren nicht ohne weiteres möglich ist. Andererseits können die Protonen der Hydroxyendgruppen mit denen des Wassers austauschen und ergeben deshalb ohnehin sehr breite, stark von den Umgebungsbedingungen abhängige Banden. Auf die Ergebnisse der Konformationsänderungen sollte dieser Endgruppenaustausch keinen großen Einfluß haben, da in den Mischfilmen, im Gegensatz zu den reinen Filmen, auf Grund der niedrigen Packungsdichte nicht nur die Moleküleendgruppen, sondern die ganze EG-

Kette frei beweglich ist und einen Beitrag zu den Konformationsänderungen der Kette bei verschiedenen Temperaturen liefert.

Des Weiteren wurde anstelle von Dodekanthiol ein volldeutertes Dodekanthiol ($C_{12}D_{25}SH$) verwendet, damit alle Schwingungsbanden im CH-Bereich vom EG₆OMe stammen.

Mit Hilfe der Ellipsometrie wurde die Schichtdicke der in den SFG-Messungen verwendeten Mischfilme bestimmt und verglichen mit der Schichtdicke der reinen $C_{12}D_{25}SH$ - und EG₆OMe-Filme. So konnte das Mischungsverhältnis bestimmt werden. Man erhielt dabei, wie im Falle der Filme von Lopez, ein Mischungsverhältnis von zirka 1:1, wobei dieses von Probe zu Probe um einige Prozent schwankte.

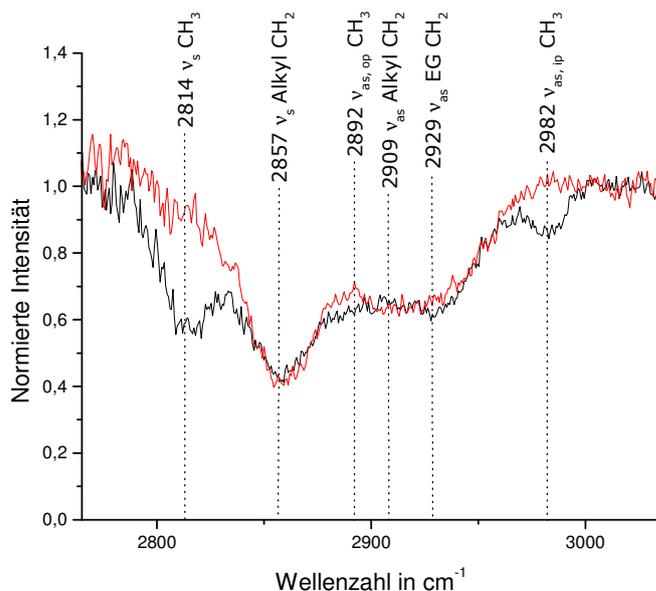


Abbildung 4.25 SFG-Messungen an einem EG₆OMe- (schwarz) bzw. EG₆OH-C₁₂D₂₅SH-Mischfilm (rot) gegen Luft.

In Abbildung 4.25 ist die Messung eines EG₆OMe-C₁₂D₂₅SH-Mischfilms an Luft dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem ein Spektrum eines EG₆OH-C₁₂D₂₅SH-Mischfilms abgebildet, mit dessen Hilfe die OCH₃- von den restlichen Banden unterschieden werden können, da in dem Spektrum des methoxyterminierten EG₆OMe-Films die CH₃-Banden bei 2814 cm⁻¹, 2892 cm⁻¹ und 2982 cm⁻¹ zu Tage treten. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Korrektheit der Bandenzuordnung.

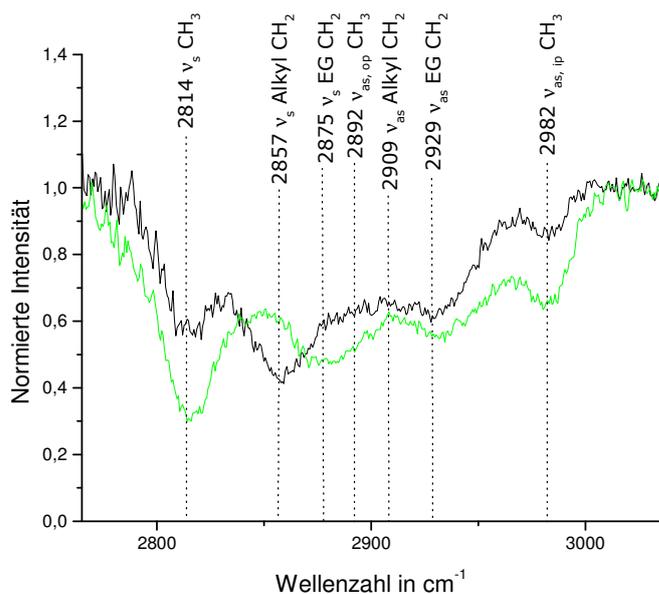


Abbildung 4.26 Darstellung eines EG₆OMe-C₁₂D₂₅SH-Mischfilms (schwarz) und eines reinen, dichtgepackten EG₆OMe-Films (grün).

Interessant ist der Vergleich eines EG₆OMe-C₁₂D₂₅SH-Mischfilms mit einem reinen, dichtgepackten EG₆OMe-Film (siehe Abbildung 4.26). Auf Grund der geringeren Ordnung in den EG-Einheiten nehmen vor allen Dingen die CH₃-Banden der Methoxyendgruppe, aber auch die im EG₆OMe-Spektrum starken EG-CH₂-Signale bei 2875 cm⁻¹ und 2929 cm⁻¹ ab. Allerdings ist die Signalintensität der Bande bei 2857 cm⁻¹ deutlich stärker. Diese entspricht der symmetrischen CH₂-Streckschwingung der Alkylkette. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da im reinen EG₆OMe-Film alle Alkylketten protoniert sind und zum SFG-Signal beitragen können, während im Mischfilm zirka die Hälfte deuteriert ist und kein SFG-Signal in diesem Spektralbereich erzeugt wird. Folglich müssen die Alkylketten eine höhere Ordnung aufweisen, z.B. wegen eines höheren Bedeckungsgrades als beim reinen EG₆OMe-Film, bzw. die nichtlineare Suszeptibilität erster Ordnung ist höher an der Grenzfläche einer Alkylkette zu einer amorphen EG-Kette als zu einer geordneten, helikalen EG-Kette.

Bei den Messungen der Mischfilme gegen Wasser konnte festgestellt werden, daß in Analogie zu den Messungen in Kooperation mit Wang an reinen EG₆OMe-Filmen,¹²³ die Intensität der symmetrischen Methylstreckschwingung bei 2814 cm⁻¹, aber auch die der symmetrischen Alkylmethylenschwingung bei 2857 cm⁻¹ stark abnimmt und das Spektrum dann von den Banden der symmetrischen ω-EG-Methylenstreckschwingung bei 2834 cm⁻¹, der asymmetrischen out of plane Methylstreckschwingung bei 2887 cm⁻¹ und der asymmetrischen Alkylmethylenschwingung bei 2911 cm⁻¹ dominiert wird.

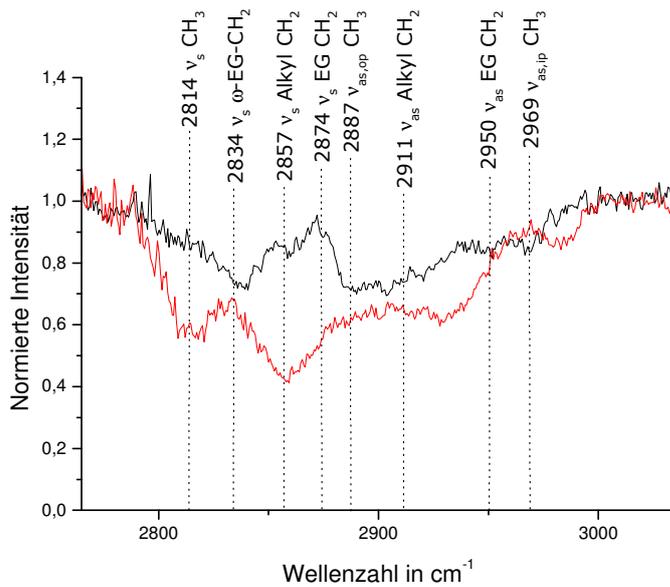


Abbildung 4.27 Vergleich der SFG-Spektren eines EG₆OMe-C₁₂D₂₅SH-Mischfilms gegen Luft (rot) und Wasser (schwarz).

Zugeordnete Schwingung	SFG nach Wang an EG ₆ OMe in cm ⁻¹		Banden der EG ₆ OMe-Mischfilme in cm ⁻¹	
	an Luft	Wasserkontakt	an Luft	Wasserkontakt
CH ₃ asym. stretch, ip	2983,3		2982	2969
EG CH ₂ asym. stretch	2943,0			2950
Alkyl CH ₂ asym stretch	2916,9	2924,7	2929	2911
CH ₃ asym. stretch, op	2892,3	2901,1	2892	2887
EG CH ₂ sym. stretch	2875,1	2886,7		2874
Alkyl CH ₂ sym. stretch	2856,6	2864,4	2857	
ω-EG sym. stretch	2832,5	2838,0		2834
CH ₃ sym. stretch	2817,6		2814	2803

Die Spektren einer Meßserie, bei der die Probe in Wasserkontakt auf 30, 35, 40, 50 bzw. 60 °C erhitzt wurde, ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Zum Vergleich wurde auch eine Meßserie mit reinem EG₆OMe durchgeführt.

Die Resonanzintensitäten der auf das nichtresonante Goldsignal normierten Meßdaten wurden an die unten dargestellte Funktion angepaßt, indem die quadratische Abweichung der Anpassung an die gemessenen Spektren durch Variation der Veränderlichen minimiert wurde.¹²³ In der Funktion

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 d\omega_{IR} = \frac{A_q^2}{\Gamma_q}$$

stellt A_q die Amplitude, Γ_q die Bandbreite und ω_q die Position der Mode q dar.

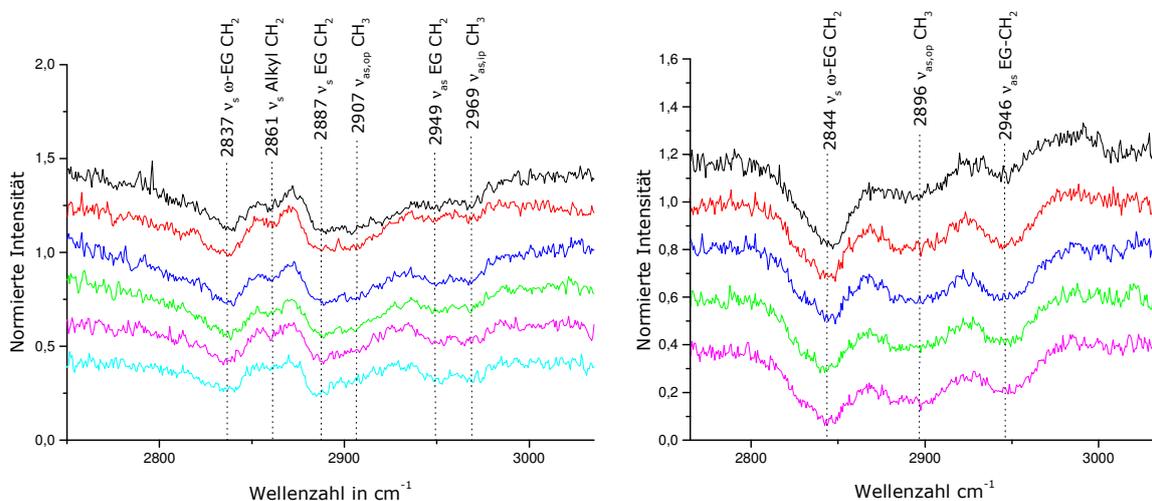


Abbildung 4.28 Messungen der EG₆OMe-C₁₂D₂₅SH-Mischfilme (links) und reiner EG₆OMe-Filme (rechts) in Wasserkontakt bei, von oben nach unten zunehmenden Temperaturen von 20, 30, 35, 40 und 50 °C, bei den Mischfilmen auch bei 60 °C.

Die Intensitäten der wichtigsten Resonanzen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Bei den Messungen an reinen EG₆OMe-Filmen weisen die Resonanzen der EG-Einheiten nahezu konstante Intensität auf. Es gibt lediglich einen geringen Intensitätsverlust der Streckschwingung bei 2834 cm⁻¹ im Bereich um 35 °C. Diese Resonanz entspricht vermutlich einer Überlagerung von Methyl- und ω-EG-Streckschwingung. Daraus läßt sich folgern, daß auf Grund der hohen Packungsdichte der Filme nur die endständige EG-Einheit eine Konformationsänderung eingehen kann. Die ebenfalls dargestellte symmetrische Methylenschwingung der EG-Einheiten bei 2889 cm⁻¹ zeigt keinen Anstieg der Intensität, wie man dies für einen Übergang von geordnetem zu ungeordnetem Film erwarten kann.

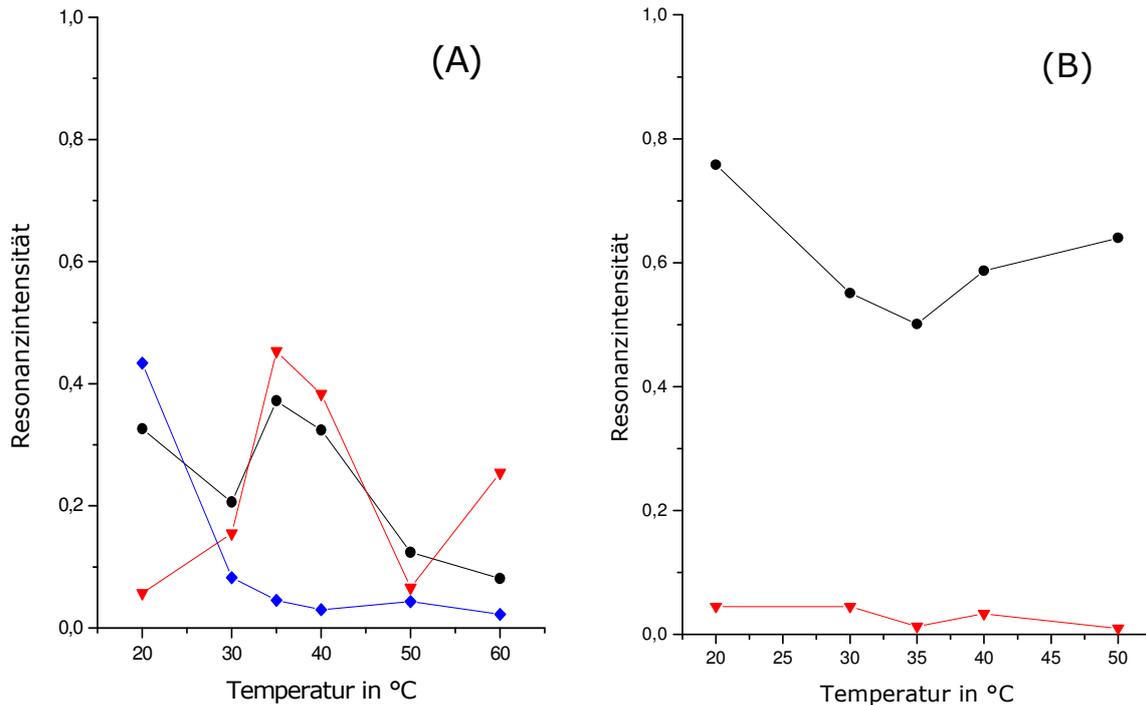


Abbildung 4.29 (A) Intensitäten der drei stärksten Resonanzen eines Mischfilms, bei 2834 cm⁻¹ (schwarze Kreise), 2887 cm⁻¹ (rote Dreiecke) und 2911 cm⁻¹ (blaue Rauten) bzw. (B) Intensitäten zum Vergleich bei einem dichtgepackten EG₆OMe-Film für die Banden bei 2834 cm⁻¹ (schwarze Kreise) und 2887 cm⁻¹.

Im Gegensatz dazu weist der Mischfilm eine Änderung der Konformation aller EG-Einheiten auf. Dies macht sich durch einen Anstieg der Resonanzintensität der EG-Signale im Bereich von 30 bis 35 °C und einen anschließenden Abfall auf nahezu null bei einer Temperaturerhöhung bis 50 °C bemerkbar. Da durch die Symmetrie der Molekülketten die Intensität der Schwingungsbanden im SFG stark beeinflusst wird, kann durch diese auf die Konformation der EG₆OMe-Moleküle geschlossen werden. Eine geringe Intensität der Methylengruppen der endständigen EG-Einheit oder der EG-Einheiten in der Kette bedeutet, daß die Molekülendgruppe bzw. EG-Kette komplett ungeordnet ist oder eine hochgeordnete, z.B. eine störungsfreie all-trans Konformation, angenommen hat und alle Methylengruppen sich folglich in einer inversionssymmetrischen Umgebung befinden. Bei der 20 °C-Messung ist, wie in Abbildung 4.29 dargestellt, die Intensität der Methylgruppe groß und die der Methylengruppen klein. Dies läßt darauf schließen, daß der Film bevorzugt mit der Methylgruppe in Richtung der Wassergrenzfläche geordnet ist. Beim Erwärmen geht diese Ordnung des Films verloren.

Zunächst sinkt das Methylsignal im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C ab, wenn die Endgruppe, die den beweglichsten Teil der Kette darstellt, ihre Vorzugsorientierung verliert. Im fraglichen Temperaturbereich des Verlustes der Proteinresistenz kann dann auch ein Übergang in der Konformation der EG-Einheiten beobachtet werden. Der Film geht von einer geordneten Konformation mit geringem Signal zu einer teilgeordneten mit hohem Signal und letztendlich, auf Grund der hohen thermischen Bewegung, zu einer ungeordneten Konformation mit einem erneut niedrigen Signal über.

4.4 Proteinresistenz von EG-Filmen

4.4.1 Proteinresistenz von PEG 2000-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte

Bei den Proteinresistenzmessungen wurden, durch Variation der Einlegezeit, Filme mit verschiedenen Schichtdicken von 16 bis 112 Å präpariert und auf ihre Proteinresistenz untersucht. Die Schichtdickenänderung nach 30 Minuten Kontakt mit Fibrinogenlösung wurde ellipsometrisch gemessen und ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Umrechnung von Schichtdicke zu lateraler Dichte ist in nachstehender Tabelle aufgelistet.

Schichtdicke in Ångstrom	16	23	56	112
Laterale Dichte in nm ⁻²	0,50	0,71	1,7	3,4

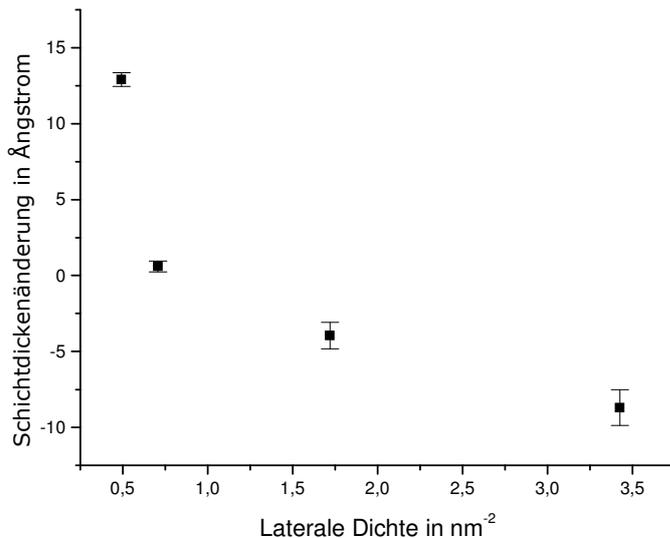


Abbildung 4.30
Schichtdickenänderung durch Desorption bzw. Proteinadsorption in Abhängigkeit der lateralen Dichte eines PEG 2000-Films

Man erkennt, daß die Schichtdicke für laterale Dichten ab zirka $0,7 \text{ nm}^{-2}$ keine Zunahme durch Kontakt mit Fibrinogenlösung aufweist. Die Filme sind folglich proteinresistent. Die leichte Schichtdickenabnahme für die Filme mit hoher lateraler Dichte kann durch Desorption der EG-Einheiten auf Grund des Wasserkontakts erklärt werden. Die dünnsten Filme, die in dieser Meßserie untersucht wurden, zeigen hingegen eine Zunahme der Schichtdicke. Dies kann durch die großen Molekülabstände und die Beweglichkeit der PEG-Ketten erklärt werden, durch die es aus statistischen Gründen zu freien, nicht durch das PEG geschützten Stellen auf der Oberfläche kommt. Der Film verliert also seine proteinresistenten Eigenschaften. Die Adsorption beträgt in diesem Fall rund 22 % im Vergleich mit der Schichtdickenzunahmen eines hydrophoben Alkanthiofilms.

Die Tatsache, daß PEG-beschichtete Oberflächen bei niedrigen Bedeckungsgraden Proteinadsorption aufweisen, wurde kürzlich auch durch Arbeiten von Unsworth, Sheardown und Brash bestätigt.¹⁶⁴ Sie konnten für ein PEG-Thiol mit einem Molgewicht von 2000 (ohne Alkankette) unterhalb von zirka $0,5$ Molekülen pro nm^2 ebenfalls eine starke Zunahme der Fibrinogenadsorption nachweisen, allerdings waren die Filme bei einer lateralen Dichte von $0,7 \text{ nm}^{-2}$ noch nicht proteinresistent. Höhere Packungsdichten konnten die Autoren für dieses PEG-Thiol nicht erzielen.

4.4.2 Proteinresistenz von EG₆OMe-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte

Durch Variation der Einlegezeit goldbedampfter Siliziumwafer in einer 50 μM EG₆OMe-Lösung in DMF, wurden Filme mit verschiedenen lateralen Packungsdichten erhalten. In Abbildung 4.31 ist die Proteinadsorption, normiert auf die Adsorption auf Alkanthiofilmen, in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte dargestellt. Durch die Normierung werden einige systematische Fehler verringert, wie z.B. die Annahme falscher Brechungsindizes bei der Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie.

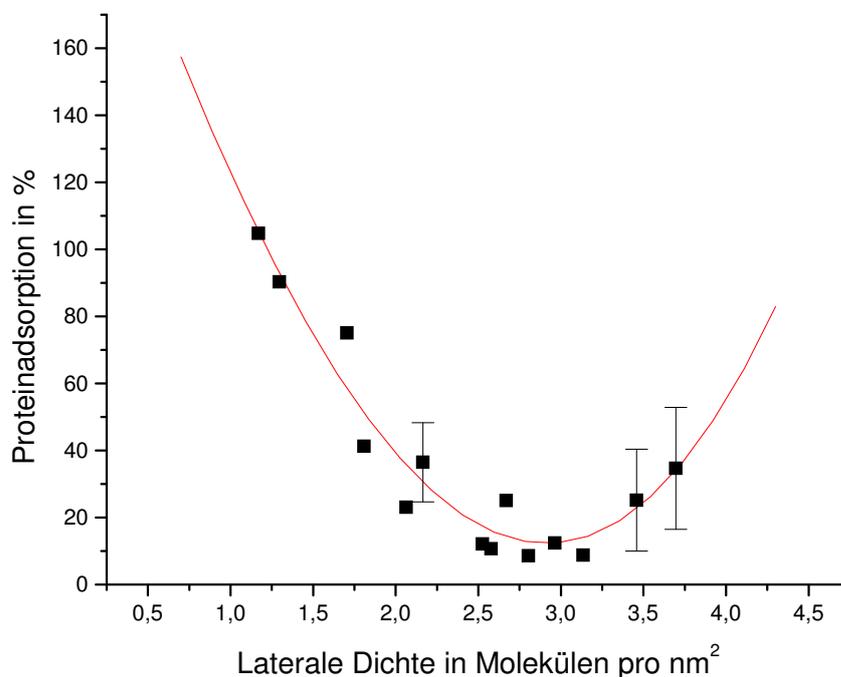


Abbildung 4.31 Proteinadsorption auf EG₆OMe-Filmen in Abhängigkeit von der lateralen Packungsdichte.

Man erhielt die im folgenden dargestellten Ergebnisse. Die Proteinadsorption für konstante laterale Packungsdichte schwankt sehr stark, da auf den Proben, wie zum Teil schon mit bloßem Auge erkannt werden kann, sehr inhomogen Proteine adsorbiert werden.

Die Messungen zeigten zum einen, daß eine zu geringe Packungsdichte von unter etwa 2,3 Molekülen pro nm² zu steigender Proteinadsorption auf der Oberfläche führt. Dies paßt zu den Ergebnissen der PEG 2000-

Experimente aus Kapitel 4.4.1, bei denen auf der Oberfläche, im Falle eines niedrigen Bedeckungsgrades, ebenfalls Proteinadsorption einsetzte. Erklären läßt sich dies dadurch, daß bei zu geringer lateraler Packungsdichte die Oberfläche nicht komplett mit proteinresistenten EG-Einheiten bedeckt ist.

Andererseits erkennt man auch, daß im Falle hoher Packungsdichten über zirka 3,5 Molekülen pro nm^2 ebenfalls Proteinadsorption einsetzte. Dies paßt zu den bisher bekannten Ergebnissen von Herrwerth et al.¹⁰¹ Allerdings wurden bei dessen Experimenten Substrate und EG-Kettenlänge der adsorbierten Moleküle variiert, um verschiedene Packungsdichten zu erhalten, so daß die Proteinadsorption nicht unabhängig von diesen beiden Faktoren betrachtet wurde. Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit konnten statt dessen ausschließlich Goldsubstrate und EG₆OMe-Moleküle verwendet werden und sehr viel weitere Bereiche der lateralen Packungsdichte untersucht werden. Im Bereich zwischen etwa 2,3 und 3,5 Molekülen pro nm^2 sind die Filme proteinresistent.

Die bei Herrwerth et al. geäußerte These, daß nur locker gepackte Filme, die durch eindringendes Wasser hydratisiert werden, proteinresistent sind, kann durch die obigen Messungen folglich bestätigt werden. Dies ist auch im Einklang mit Experimenten von Vanderah et al., die zeigen konnten, daß dichtgepackte aus Ethanol adsorbierte EG-Filme nicht proteinabweisend sind, Filme aus anderen Lösungsmitteln jedoch mehr Defekte aufweisen und dann proteinresistent sind.¹⁵⁶ Kürzlich konnten auch Ratner et al. die Adsorption von Proteinen im Falle niedriger und hoher Packungsdichten verschiedener OEGs bestätigen, ohne dabei jedoch die absolute Packungsdichte ihrer SAMs zu bestimmen.¹⁵¹ Die niedrigen Packungsdichten wurden dabei durch die Präparation von Mischfilmen mit Alkanthiolen erzeugt. Interessant war dabei insbesondere die Variation des Lösungsmittels von Ethanol zu einem Ethanol-Wassergemisch.

Ein Erklärungsansatz für die bei diesen Messungen nachgewiesene Schichtdickenzunahme von rund 5 Ångstrom ist die Absorption von Wasser im Film. Wie bereits in Kapitel 4.1.1.2 mittels Neutronenreflektometrie und Ellipsometrie sowie insbesondere Kapitel 4.3.6 mit Hilfe von SFG-Messungen nachgewiesen wurde, kann Wasser in den Film eindringen und auch bei Raumtemperatur in diesem gebunden bleiben. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß eine geringe Menge Protein auf der Oberfläche adsorbiert hat. Dies wäre in Übereinstimmung mit

einer weiteren kürzlich publizierten Arbeit von Vanderah et al., in der an einem EG₅-terminierten Alkanthiol ein ähnliches Proteinadsorptionsverhalten, wie bei den im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimenten, nachgewiesen werden konnte.¹⁶⁵

5 Diskussion

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Eigenschaften verschiedener EG-terminierter Oberflächen im Hinblick auf die möglichen Mechanismen der Proteinresistenz untersucht. Die meisten Experimente wurden mit EG₆OMe, als Vertreter der monodispersen EGs, und PEG 2000, einem polymeren EG, durchgeführt.

Bei der Optimierung der Präparation von PEG 2000-Filmen wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Sauerstoff eine Notwendigkeit für die Bildung kristalliner PEG 2000-SAMs auf Gold ist. Aus der Literatur gibt es starke Hinweise darauf, daß bei der Thioladsorption auf Gold in sauerstofffreier Umgebung Wasserstoff entsteht.^{134,137,138} Die freie Reaktionsenthalpie von Oktadekanthiol ist für eine Reaktion dieses Mechanismus nur schwach negativ.¹³⁹ Deshalb können die wesentlich längeren PEG 2000-Moleküle, bei denen das Strecken der PEG-Ketten entropisch noch deutlich ungünstiger ist und für die deshalb eine positive freie Enthalpie erwartet wird, keine dichtgepackten SAMs bilden. Erst in Gegenwart von Sauerstoff ist der Betrag der Enthalpie groß genug, um den Übergang in die kristalline Phase zu ermöglichen. Dafür verantwortlich ist wahrscheinlich die Reaktion des Sauerstoffs mit dem bei der Adsorption entstehenden Wasserstoff. Ein direkter Nachweis dafür konnte allerdings noch nicht geführt werden.

Der gleiche Mechanismus scheint auch die Reaktion von EG₆OMe zu beeinflussen. Es konnte nachgewiesen werden, daß auch in diesem Fall durch die Gegenwart von Sauerstoff höhere laterale Packungsdichten erzielt werden können, als dies in den Arbeiten ohne Sauerstoffzugabe, z.B. von Herrwerth et al.¹⁰¹ der Fall war. Ratner et al.¹⁵¹ fanden bei der Zugabe geringer Mengen Wasser (5 %) in eine EG₆OMe-Lösung allerdings ebenfalls höhere Packungsdichten. Wie bereits in einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung von PEG 2000 einen geringen Einfluß auf die Kinetik ausübt;¹³⁶ wie sich allerdings im Rahmen dieser Dissertation herausgestellt hat, ist im Falle des PEGs der Sauerstoffgehalt der Lösung der entscheidende Faktor zur Bildung dichtgepackter Filme. Eine analoge Messung zum EG₆OMe steht noch aus, um zu prüfen, ob der Sauerstoff- oder Wassergehalt der Lösung einen größeren Einfluß auf die Adsorption ausübt. Aus der Literatur von Ratner et al. lassen sich diesbezüglich keine Schlüsse ziehen, da nicht

angegeben wurde, ob entgaste Lösungsmittel Verwendung fanden, und für die laterale Packungsdichte der Filme keine absoluten Zahlen angegeben werden konnten.

Die Adsorptionskinetik von EG₆OMe konnte mit Hilfe der Ellipsometrie ex-situ aufgenommen werden. Durch Sättigen der Reaktionslösung mit Sauerstoff war es möglich höhere Endbedeckung als z.B. die von Herrwerth et al.¹⁰¹ gemessenen zu erreichen. Die Kinetik verläuft analog der Messungen an PEG 2000¹³³ nach einem zweistufigen Mechanismus, allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer, da insbesondere der zweite Schritt der Adsorption, in dem die amorphen Ketten sich zur gestreckten Konformation umordnen, für die kürzeren EG₆OMe-Ketten weniger Zeit in Anspruch nimmt.

Die Proben aus der Kinetikmessung wurden verwendet, um die Proteinadsorption als Funktion der lateralen Packungsdichte zu untersuchen. Im Gegensatz zu den Messungen von Herrwerth et al. konnte in diesen Messungen die Proteinresistenz unabhängig von verschiedenen EG-Kettenlängen und Substraten an ein und demselben System untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, daß Filme mit zu niedriger Packungsdichte unter $\sim 2,3$ Molekülen pro nm² die Oberfläche nicht mehr komplett abschirmen, so daß Fibrinogen durch van der Waals-Wechselwirkungen mit dem blanken Substrat auf der Oberfläche adsorbieren kann. Des weiteren wurde für das EG₆OMe entsprechend den Ergebnissen für noch kurzkettigere OEGs von Herrwerth et al. festgestellt, daß auch helikale OEG-SAMs mit hohen Packungsdichten, in diesem Fall über $\sim 3,5$ Molekülen pro nm², Proteine adsorbieren können. Die bisherige Annahme, der Film bedürfe eines Übergangs in all-trans Konformation, um die Proteinresistenz zu verlieren, konnte auf diese Weise zweifelsfrei widerlegt werden.

Des weiteren konnte mit Hilfe der SFG qualitativ der Ordnungsgrad der Endgruppen als Funktion der lateralen Packungsdichte untersucht werden. Zunächst war dazu eine Bandenzuordnung der verschiedenen im CH-Streckschwingungsbereich von methoxyterminierten OEG-Filmen auftretenden Resonanzen erforderlich. Neben IRRAS-Messungen und der Literatur wurde die Bandenzuordnung durch das Messen verschiedener SAMs überprüft. Durch eine Messung an EG₆OH konnten die Methyl- und die Methylensignale voneinander unterschieden werden. Mit Hilfe der Untersuchung der Spektren von hydroxyterminierten Alkanthiolen bzw.

von desorbierten OEG-SAMs, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird, wurden außerdem die Anteile der EG-Einheiten und des Alkylspacers voneinander getrennt. Unter Verwendung der aus der Kinetikmessung erhaltenen Filme, konnten außerdem die Intensitätsänderungen der einzelnen Banden in Abhängigkeit des Ordnungsgrades bestimmt werden. Durch den Vergleich der unterschiedlich dicht gepackten EG₆OMe-Filme mit den dichtgepackten PEG 2000-SAMs konnte nachgewiesen werden, daß sich die Endgruppen der PEGs in einem amorphen Zustand befinden. Die Proteinresistenz dieser SAMs ist folglich nicht alleine auf die im Falle der OEGs dominierenden Mechanismen zurückzuführen; auch die sterische Repulsion kann in diesem Fall eine Rolle spielen.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften des PEG 2000 wurde besonderes Augenmerk auf dessen Wechselwirkung mit Wasser gelegt. Zunächst einmal konnte eine Untersuchung unter Verwendung von Lichtstreuung nachweisen, daß die PEG 2000-Moleküle in DMF bis Konzentrationen bis 1 mM keine oder keine großen Aggregate bilden, während in Wasser bereits bei $68 \pm 25 \mu\text{mol/l}$ Mizellenbildung beobachtet werden kann. Dies könnte einer der Gründe für die schlechte Adsorption von PEG 2000 aus wäßriger Lösung sein, die nur zu amorphen Filmen führt, und die bereits in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde.¹⁴¹ Im Gegensatz zur Adsorption aus DMF-Lösung, in der hauptsächlich einzelne Monomere zu finden sind, kann das PEG in Wasser nach Duval stabile Cluster bilden, die sich auch beim Erhitzen auf 160 °C im Vakuum nicht mehr auflösen. Diese bleiben eventuell auch bei Adsorption auf der Oberfläche erhalten, so daß der Film in einer amorphen Konformation bleibt.⁸⁵

Beim Versuch das Solvationsverhalten verschieden dicht gepackter PEG 2000-Filme mit Hilfe der Neutronenreflektometrie bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, wurde die Desorption der Filme beobachtet. Die Abnahme der PEG-Schichtdicke zeigt einen exponentiellen Abfall. Unter Verwendung der Ellipsometrie konnte verifiziert werden, daß ein Rest des Films auf der Oberfläche zurückbleibt. Mit Hilfe von XPS-Messungen an Proben mit unterschiedlich weit fortgeschrittener Desorption, konnte gezeigt werden, daß die Sauerstoffsignale wesentlich schneller abnehmen, als die Kohlenstoffsignale und die Desorption sich folglich auf einen Abbau der EG-Einheiten gründet, während die Alkylkette weiterhin auf der Oberfläche adsorbiert bleibt. Weiterführende Experimente konnten zeigen, daß der Sauerstoff- und Metallsalzgehalt

eine Rolle bei der Filmdegradation spielen. Die Vermutung liegt nahe, daß die PEGs, die besonders bei hohen Temperaturen leicht oxidiert werden können, mit dem Sauerstoff Peroxide bilden, deren Abbau durch Metallsalze beschleunigt wird.^{6,154}

Aus zahlreichen Literaturstellen (z.B. von Devanant und Selser⁸⁴ oder durch Interpretation kalorimetrischer Messungen⁸⁶⁻⁸⁹) ist bekannt, daß PEG eine Wechselwirkung aufzuweisen hat, die auf Wasser ordnend wirkt. Dies konnte auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung von PEG 2000-Filmen mittels Neutronenreflektometrie und Ellipsometrie gegen wasserhaltige Stickstoffatmosphäre wurde festgestellt, daß auf dem SAM, auch über dem Kondensationspunkt von Wasser, ein Wasserfilm von bis zu 2-3 nm Schichtdicke adsorbiert. Ein dazu analog durchgeführtes Experiment mit EG₃OMe-SAMs konnte ebenfalls eine Zunahme der Schichtdicke nachweisen. Ellipsometrische Vergleichsmessungen mit einem hydroxyterminierten Alkanthiol-SAM ergaben, daß dieser Film bis zum Kondensationspunkt keine Wasserschicht aufweist und es sich folglich um kein allgemein für hydrophile Oberflächen geltendes Phänomen handelt, sondern um eine besondere Eigenschaft der EG-terminierten Oberflächen. Eine weitere Untersuchung mit Hilfe von SFG konnte zeigen, daß die EG-Ketten eines kristallinen EG₆OMe-Films im Wasserkontakt durch Solvation von der helikalen Konformation in einen ungeordneten Zustand übergehen. Nach dem Entfernen des Films aus dem direkten Wasserkontakt blieben die Endgruppen der EG-Ketten durch fest gebundenes Wasser weiterhin ungeordnet, bis der Film einem Vakuum von unter 1 mbar ausgesetzt wurde, woraufhin diese nahezu vollständig reversibel in die ursprüngliche, helikale Konformation zurückkehrten.

Insgesamt konnte somit nachgewiesen werden, daß Wassermoleküle mit EGs besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und die Adsorption einer zusätzlichen Wasserschicht begünstigen. Dies kann nur durch die hohe Ordnung des gebundenen Wassers erklärt werden.

Dies bestätigt auch das Vorhandensein einer „Zwischenphase“ von Wasser auf einer EG₃OH-Monolage, deren Viskosität nach IFM-Messungen von Kushmerick et al. einen Wert zwischen der von Wasser im Volumen und der von Eis besitzt und die eine Schichtdicke von bis zu 5 nm aufweist. Durch diese erhöhte Viskosität kommt es beim Annähern der IFM-Sonde im Wasserkontakt zu einer starken, rein repulsiven Kraft, die deshalb

einen Beitrag zur Proteinresistenz der OEG-terminierten Oberflächen leisten kann.¹⁶

Die These, daß eine hochgeordnete Wasserschicht an einer EG-terminierten Oberfläche einen signifikanten Beitrag zur Proteinresistenz liefert, wurde und wird in der Literatur jedoch kritisch diskutiert. Noch vor der Publikation von Kushmerick et al. wiesen Schwendel et al. nach, daß OEG- und PEG-SAMs selbst bei Temperaturen von 85 °C noch proteinresistent sind. Es wurde argumentiert, daß die Ordnung der Zwischenphase bei dieser Temperatur durch thermische Bewegung gestört sein sollte und die geordnete Wasserschicht bei der Proteinresistenz nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auf Grund der hohen Bindungsenergie pro Wassermolekül, die je nach Konformation der OEG-Kette zwischen 20 und 35 kJ/mol liegt,¹⁰⁵ ist allerdings keine komplette Dehydratation der Kette zu erwarten¹⁷ und es gibt bislang keine experimentellen Ergebnisse, die die Abnahme der Schichtdicke der geordneten, hochviskosen Zwischenphase quantifizieren.

Dicke und Hähner nahmen mit Hilfe einer hydrophoben AFM-Sonde an einer EG₃OMe-Oberfläche Kraft-Abstandskurven auf, die eine langreichweitige, abstoßende Kraft im Bereich mehrerer 10 nm nachwies, die die Repulsion dominierte. Mit Hilfe verschiedener Elektrolyte und Konzentrationen konnte gezeigt werden, daß diese Kraft hauptsächlich elektrostatischer Natur ist. Ein Vergleich mit den Messungen von Kushmerick et al. fällt jedoch schwer, da aus der Literatur keine näheren Angaben bzgl. der Annäherungsgeschwindigkeit der AFM-Sonde ersichtlich sind, die einen Hinweis darauf geben können, wie groß die auf Viskosität beruhende, repulsive Kraft in diesem Fall maximal sein könnte. Des weiteren wurden von den Autoren besonders langreichweitige Wechselwirkungen in einem Abstand ≥ 2 nm beobachtet, in dem die erhöhte Ordnung und Viskosität der Wassermoleküle bereits deutlich abgeklungen ist und bei niedrigen Geschwindigkeiten der AFM-Sonde mit Sicherheit nicht mehr nachgewiesen werden kann.¹² Wie bereits zuvor erwähnt, wurde in dieser Arbeit mittels Ellipsometrie- und Neutronenreflektometriemessungen auf EG-terminierten Filmen, im Gegensatz zu C₁₁OH-SAMs, in wassergesättigter Atmosphäre eine Wasserschicht von etwa 2-3 nm Dicke gemessen. In diesem Abstand scheint die starke Wechselwirkung des EGs, die zur erhöhten Ordnung des Wassers führt, abgeklungen zu sein, so daß Adsorption und Desorption von Wasser im Gleichgewicht stehen. Folglich sind die Messungen von

Dicke und Hähner bis zu einem Abstand durchgeführt worden, in dem die geordnete Wasserschicht mit erhöhter Viskosität gerade abklingt. Deshalb aus diesen Experimenten keine Schlüsse auf die Stärke der viskosen Repulsion gezogen werden.

In einer weiterführenden Arbeit¹³ wurde die Proteinresistenz bei verschiedenen pH-Werten überprüft. Daraus konnten Dicke und Hähner schließen, daß die Oberfläche durch eine erhöhte Konzentration von Hydroxidionen negativ geladen ist. Dieses Phänomen tritt bei pH-Werten um den Neutralpunkt auch bei hydrophoben Oberflächen auf, an denen sich die Wassermoleküle bevorzugt mit dem Sauerstoffatom in Richtung der Oberfläche anordnen und somit auf Grund ihres positiven Dipolmoments in Richtung der Lösung leichter Hydroxidionen als Hydroniumionen binden. Dieses Phänomen scheint in ähnlicher Form auch für die negative Oberflächenladung von OEG-SAMs verantwortlich zu sein. Allerdings kann im Falle der OEGs das Wasser im Vergleich zu hydrophoben Oberflächen wesentlich fester an den SAM koordiniert und damit die negative Oberflächenladung über einen größeren pH-Bereich stabilisiert werden. Damit die OEG-Moleküle als Templat für die Aufnahme von Wasser dienen und dieses im Film immobilisieren können, darf die laterale Packungsdichte im Film allerdings nicht zu hoch sein, da sonst, wie im Falle der all-trans EG₃OMe-Filme auf Silber⁹⁸ oder den im Rahmen dieser Arbeit präparierten dichtgepackten EG₆OMe-SAMs auf Gold, das Wasser nicht mehr eindringen und somit nicht mehr fest gebunden werden kann.¹⁰⁴

Durch Messung des sogenannten „Zeta“- oder Oberflächenpotentials konnte die negative Ladung auf EG₃OMe-SAMs von Chan et al. nachgewiesen werden.¹⁴ Das Potential ähnelt dem der meisten mit einem geordneten SAM beschichteten Oberflächen. Der Unterschied der proteinresistenten OEG-Monolagen zu diesen anderen SAMs liegt darin, daß die Hydroxidionen über Wasserstoffbrückenbindungen an im Film absorbierte und immobilisierte Wassermoleküle gebunden sind. Dies wird durch Rechnungen von Kreuzer et al. bestätigt.¹⁵ Dabei folgern die Autoren, daß die Hydroxidionen auf der OEG-Oberfläche nur eine geringe Beweglichkeit aufweisen, und deshalb, im Gegensatz zu den Hydroxidionen auf anderen Oberflächen, nicht durch ein negativ geladenes Protein verdrängt werden können. Dieses wird folglich abgestoßen. Dieses feste Binden und Immobilisieren der Hydroxidionen ist auch ein weiteres Argument dafür, daß für das an Hydroxidionen gebundene Wasser auf

Grund der geringen Mobilität dieser Ionen eine erhöhte Viskosität erwartet werden muß und diese ihrerseits dazu führt, daß eine erhöhte Ordnung des Wasserfilmes durch die Dämpfung der Brown'schen Bewegung der Templathydroxidionen und -wassermoleküle ermöglicht wird.

Wie bereits in Kapitel 2.6 erläutert, trägt die negative Oberflächenladung mit Sicherheit zur Abstoßung negativ geladener Proteine bei. Daß aber auch das Lysozym, ein bis über pH 10 positiv geladenes Protein, bei neutralem pH von OEG-SAMs nicht adsorbiert wird, weist daraufhin, daß dieser Mechanismus alleine nicht ausreicht, um die Proteinresistenz der Filme zu erklären.¹⁰⁸ Zumindest im neutralen pH-Bereich muß es folglich noch eine weitere repulsive Wechselwirkung geben, die der Proteinadsorption entgegenwirkt. Dafür kann die von Kushmerick et al. gefundene viskose Zwischenphase des Wassers an der OEG-Wasser-Grenzfläche, durch kinetische Inhibition der Adsorption von Proteinen, verantwortlich sein, für die im Rahmen dieser Arbeit mit der ungewöhnlich starken Wechselwirkung von Wasser mit OEG und der Bildung von Wasserfilmen auf der Oberfläche von PEG weitere Hinweise gefunden wurden.

Die Abstoßung von Proteinen auf Grund der viskosen Zwischenphase ist dabei nicht als komplementärer Mechanismus zur Proteinresistenz auf Grund elektrostatischer Abstoßung zu sehen. Vielmehr scheinen beide Oberflächeneigenschaften ihre Ursache in der immobilisierenden Absorption von Wasser bzw. Hydroxidionen im Film zu haben, so daß bei OEG-Filmen grundsätzlich beide Mechanismen einen Beitrag zur Proteinresistenz liefern. Wie groß die Beiträge der beiden Theorien zur Proteinresistenz eines OEG-SAMs im Vergleich miteinander sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Beide Mechanismen sollten aber eine Rolle spielen, da die Filme keine Proteine adsorbieren, obwohl in dem einen Fall die Repulsion der viskosen Zwischenphase bei erhöhter Temperatur und Elektrolytkonzentration durch Störung der Ordnung geschwächt und im anderen Fall ein positives Protein durch die negativ geladene Oberfläche angezogen werden sollte.

Weitere Studien werden notwendig sein, um insbesondere die Ordnung der Wassermoleküle direkt sichtbar zu machen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit war es zwar möglich, die Wechselwirkung des Wassers mit den PEG- und OEG-Monolagen durch Nachweis von Schichtdickenzunahmen direkt und durch Konformationsänderungen der

OEG-Ketten indirekt sichtbar zu machen, aber eine direkte Messung der Wassermolekülordnung, z. B. mittels SFG, war bislang nicht möglich. Versuche SFG-Messungen im OH-Streckschwingungsbereich an Luft durchzuführen, erzielten kein eindeutiges Ergebnis. Möglicherweise führt die Absorption der IR-Strahlung zur Desorption der Wassermoleküle. Des Weiteren könnte die Absorption von IR-Strahlung durch das Wasser in Luft die Referenzierung der Spektren erschweren. Messungen im direkten Wasserkontakt waren bislang auch nicht möglich. Strahlt man die beiden Laser analog zu den in-situ Messungen an EG₆OMe/Alkanthiol-Mischfilmen oder den Messungen von Wang durch ein Calciumfluoridfenster und eine dünne Wasserschicht, so wird selbst bei einer Schichtdicke von wenigen Mikrometern zuviel Strahlung im IR-Bereich absorbiert, um noch ein ausreichendes SFG-Signal für Messungen zu liefern. Es muß in Zukunft also nach Möglichkeiten gesucht werden, reproduzierbare, sehr dünne Wasserschichten auf den zu messenden Proben zu erzeugen. Es wurden auch Versuche unternommen, den IR-Laser durch Substrate mit geringer IR-Absorption zu strahlen. Das Problem war dabei, daß bislang keine für das Experiment passende Goldschichtdicke gefunden wurde. Bei zu dünnen Schichten kommt es durch die hohe Intensität der NIR-Pulse zur Ablation des Goldes, bei zu dicken Schichten wird erneut zu viel IR absorbiert.

Die Resultate dieser Arbeit sind ein weiterer Beweis für die besonders starken Wechselwirkungen von Wasser mit EGs. Der Nachweis der Wasseradsorption auf EG-Filmen durch Zunahme der Schichtdicken mittels Ellipsometrie und Neutronenreflektometrie und des fest im Film gebundenen Wassers nach direktem Wasserkontakt mittels SFG geben Hinweise auf die von Kushmerick et al. nachgewiesene, viskose, geordnete Wasserschicht. Diese sollte in zukünftigen Untersuchungen der Proteinresistenz deshalb zusätzlich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen als möglicher Mechanismus in Betracht gezogen werden. Eine Vielzahl weiterer Untersuchungen, beispielsweise unter Verwendung von IFM, wird nötig sein, um die Stärke der Proteinrepulsion in Abhängigkeit von Temperatur und Elektrolytkonzentration zu bestimmen. Erst dann wird es möglich sein, die Beiträge der beiden Proteinresistenzmechanismen zu quantifizieren und festzustellen, ob diese beiden Mechanismen die Proteinresistenz komplett beschreiben.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

ADAM	Engl. Advanced Diffractometer for the Analysis of Materials, Neutronenreflektometer am ILL
AFM	Engl. atomic force microscope, Rasterkraftmikroskop
Asym.	Antisymmetrisch
BENSC	Engl. Berlin neutron scattering center
C ₁₁ OH	HS-(CH ₂) ₁₁ -OH
CMC	Engl. critical micelle concentration
DFG	Engl. difference frequency generation, Differenzfrequenzerzeugung
EG ₃ OMe	HS-(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₃ -OCH ₃
EG ₆ OH	HS-(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₆ -OH
EG ₆ OMe	HS-(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₆ -OCH ₃
HMI	Hahn-Meitner-Institut, Berlin
ILL	Institut Laue-Langevin, Grenoble
Ip	In-plane
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie
LBO	Lithiumtriborat (LiB ₃ O ₅)
NIR	Nahinfrarot
OEG	Oligo(ethylenglykol)
Op	Out-of-plane
OPA	Engl. optical parametric amplification, optisch parametrische Verstärkung
OPG	Engl. optical parametric generation, optisch parametrische Erzeugung
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEG 2000	HS-(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ -CH ₂) _{~44} -OCH ₃
PBS	Engl. phosphate buffered saline
SAM	Engl. self-assembled monolayer, Selbstaggrierende Monolage
SFG	Engl. sum frequency generation, Summenfrequenzerzeugung

SHG	Engl. second harmonic generation, Erzeugung der zweiten Harmonischen
Sym.	Symmetrisch
TOPAS	Engl. Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence
VPUF	Verdi Pumped Ultra-Fast
XPS	Engl. x-ray photoelectron spectroscopy

7 Literaturverzeichnis

- ¹ P. Harder, M. Grunze, J. H. Waite, *Journal of Adhesion*, 73, 161-177, **2000**
- ² Z. L. Quan, S. H. Chen, S. L. Li, *Corrosion Science*, 43, 1071-1080, **2001**
- ³ B. Bhushan, H. W. Liu, *Physical Review B*, 63, 245412, **2001**
- ⁴ D. G. Castner, B. D. Ratner, *Surf. Sci.*, 500, 28, **2002**
- ⁵ M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Trends in Biotechnology*, 13, 228, **1995**
- ⁶ Römpp Online, Thieme Verlag
- ⁷ J. D. Andrade, V. Hlady, *Adv. Polym. Sci.*, 1, **1986**
- ⁸ S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade, P. G. De Gennes, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 149-158, **1991**
- ⁹ S. I. Jeon, J. D. Andrade, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 159-166, **1991**
- ¹⁰ K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science*, 252, 1164, **1991**
- ¹¹ C. Pale-Grosdermange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 12, **1991**
- ¹² C. Dicke, G. Hähner, *J. Phys. Chem. B*, 106, 4450-4456, **2002**
- ¹³ C. Dicke, G. Hähner, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12619-12625, **2002**
- ¹⁴ Y.-H. M. Chan, R. Schweiß, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir*, 19, 7380-7385, **2003**
- ¹⁵ H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8384-8389, **2003**
- ¹⁶ H. I. Kim, J. G. Kushmerick, J. E. Houston, B. C. Bunker, *Langmuir*, 19, 9271-9275, **2003**
- ¹⁷ D. Schwendel, R. Dahint, S. Herrwerth, M. Schlörholz, W. Eck, M. Grunze, *Langmuir*, 17, 5717-5720, **2001**
- ¹⁸ J. Hilfiker, J. A. Woollam Co., Inc., L. O. T. Seminar October 24, **2001**
- ¹⁹ H. G. Tompkins, W. A. McGahan, „Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide“, John Wiley & Sons, Inc., **1999**
- ²⁰ D. Brewster, „Treatise on Optics“, Longman, Rees, Orme, Brown, Green and Taylor, London, **1831**
- ²¹ P. Drude, *Ann. Phys. Chem.*, 36, 865, **1889**
- ²² M. Born, E. Wolf, „Principles of Optics“, 4. Ausgabe, Pergamon, New York, 38, **1969**
- ²³ F. L. McCrackin, Nat. Bur. Stand., Tech. Note 479, **1969**

- ²⁴ B. Johs, „Regression calibration method for rotating element ellipsometers“, *Thin Solid Films*, 234, 395-398, **1993**
- ²⁵ L. Cauchy, *Bull. des. sc. math.*, 14, 9, **1830**
- ²⁶ T. H. Maiman, „Stimulated optical radiation in ruby“, *Nature*, 473, 493-494, **1960**
- ²⁷ P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 118-119, **1961**
- ²⁸ H. Vogel, *Gerthsen Physik*, 19. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 314, **1997**
- ²⁹ A. Stepan, „Summenfrequenzerzeugung (SFG) zur Analyse von Oberflächen“, Vortrag im Rahmen des PCF-Praktikums, Universität Heidelberg
- ³⁰ N. Blombergen, P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, 128, 606, **1962**
- ³¹ P. N. Butcher, D. Cotter, „The Elements of Nonlinear Optics“, Cambridge University Press, **1991**
- ³² G. S. He, S. H. Liu, „Physics of Nonlinear Optics“, World Scientific, **1999**
- ³³ G. Cerullo, S. De Silvestri, V. Magni, „Closed form gaussian beam analysis of resonators containing a Kerr medium for femtosecond lasers“, *Optics Communications*, 101, 365-370, **1993**
- ³⁴ P. N. Kean, W. Sibbett, D. E. Spence, „60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser“, *Optics Letters*, 16, 42-44, **1991**
- ³⁵ T. G. Giallorenzi, C. L. Tang, *Phys. Rev.*, 166, 225, **1968**
- ³⁶ D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, 174, 1027, **1968**
- ³⁷ M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, 104, 575-584, **2000**
- ³⁸ Y. R. Shen, „The Principles of Nonlinear Optics“, Wiley, New York, **1984**
- ³⁹ M. Zolk, F. Eisert, J. Pipper, S. Herrwerth, W. Eck, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, 16, 5849-5852, **2000**
- ⁴⁰ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**
- ⁴¹ T. Felgenhauer, „Charakterisierung selbstorganisierter Monoschichten auf Gold- und Silberoberflächen mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie“, Diplomarbeit in Chemie, Universität Heidelberg, **1997**
- ⁴² T. P. Russell, *Mater. Sci. Rep*, 5, 171, **1990**
- ⁴³ T. P. Russell, *Physica B*, 221, 267, **1996**
- ⁴⁴ M. Stamm, „Reflection of Neutrons for the Investigation of Polymer Interdiffusion at Interfaces“, *Physics of Polymer Surfaces and*

- Interfaces*, ed. by I. C. Sanchez, Butterworth-Heinemann, Boston, 163, **1992**
- ⁴⁵ L. V. Prince de Broglie, „Recherches sur la Theorie des Quanta“, Dissertation, Sorbonne, Paris, **1924**
- ⁴⁶ J. Picht, *Ann. Phys.*, *5*, 433, **1929**
- ⁴⁷ F. Abelès, *Ann. Physique*, *5*, 596, **1950**
- ⁴⁸ M. Tolan, „X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1999**
- ⁴⁹ L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, *95*, 359, **1954**
- ⁵⁰ H. Kiessig, *Annalen der Physik*, *10*, 769, **1931**
- ⁵¹ C. F. Majkrzak, N. F. Berk, U. A. Perez-Salas, *Langmuir*, *19*, 7796-7810, **2003**
- ⁵² L. Névot, P. Croce, *Revue de physique appliquée*, *15*, 761, **1980**
- ⁵³ P. Beckmann, A. Spizzichino, „The Scattering of Electromagnetic Waves From Rough Surfaces“, Pergamon, New York, **1963**
- ⁵⁴ S. Fisk, B. Widom, *J. Chem. Phys.*, *97*, 213, **1969**
- ⁵⁵ B. Franklin in einem Brief an William Brownrigg, London, **1773**
- ⁵⁶ <http://www1.umn.edu/ships/words/avogadro.htm>
S. Thompson, „How Small is a Molecule“, SHIPS News, Jan. **1994**
- ⁵⁷ U.S patent #2,220,660 vom 16. März **1938**
- ⁵⁸ W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, *1*, 513, **1946**
- ⁵⁹ J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, *102*, 92, **1980**
- ⁶⁰ R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, *105*, 4481, **1983**
- ⁶¹ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801, **1994**
- ⁶² R. C. Thomas, L. Sun, M. Crooks, *Langmuir*, *9*, 1766, **1993**
- ⁶³ O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 12459, **1993**
- ⁶⁴ A. Ulman, „An Introduction to Ultra-thin Organic Films: Langmuir-Blodgett to Self Assembly“, Academic Press, New York, **1991**
- ⁶⁵ D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, *1*, 45, **1985**
- ⁶⁶ D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, *1*, 52, **1985**
- ⁶⁷ H. Ogawa, T. Chihara, K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, *107*, 1365, **1985**
- ⁶⁸ E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir*, *4*, 365, **1988**
- ⁶⁹ R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, *109*, 2358, **1987**

- ⁷⁰ M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559, **1987**
- ⁷¹ A. Ulman, *J. Mat. Ed.*, **11**, 205, **1989**
- ⁷² K. R. Stewart, G. M. Whitesides, H. P. Godfried, I. F. Silvera, *Surf. Sci.*, **57**, 1381, **1986**
- ⁷³ C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 335, **1991**
- ⁷⁴ L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **84**, 4739, **1987**
- ⁷⁵ L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 570, **1990**
- ⁷⁶ Y. W. Yang, L. J. Fan, *Langmuir*, **18**, 1157-1164, **2002**
- ⁷⁷ P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2447, **1993**
- ⁷⁸ N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. J. Scoles, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3503, **1993**
- ⁷⁹ P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2447, **1993**
- ⁸⁰ P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger, M. J. Bedzyk, *Surf. Sci.*, **412/413**, 213, **1998**
- ⁸¹ L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, **98**, 678, **1993**
- ⁸² H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, Ch. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir*, **17**, 1582, **2001**
- ⁸³ Ed. J. M. Harris, „Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications“, Plenum Press, New York, **1992**
- ⁸⁴ K. Devanant, J. C. Selser, „Asymptotic Behaviour and Long-Range Interactions in Aqueous Solution of Poly(ethylene oxide)“, *Macromolecules*, **24**, 8943-8947, **1991**
- ⁸⁵ M. Duval, „Monitoring the Cluster Formation and Elimination in PEO Solutions“, *Macromolecules*, **33**, 7862-7867, **2000**
- ⁸⁶ K. P. Antonsen, A. S. Hoffmann, „Water structure of PEG solutions by differential scanning calorimetry measurement“ in „Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications“, Plenum Press, New York, **1992**
- ⁸⁷ S. L. Hager, T. B. MacRury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1559-1571, **1980**
- ⁸⁸ C. P. S. Hilcock, D. Fisher, *Biochim. Biophys. Acta*, **688**, 645-652, **1982**
- ⁸⁹ T. de Vringer, J. G. H. Joosten, H. E. Junginger, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 623-630, **1986**

- ⁹⁰ S. Lüsse, K. Arnold, „The Interaction of Poly(ethylene glycol) with Water Studied by ¹H and ²H NMR Relaxation Time Measurements“, *Macromolecules*, **29**, 4251-4257, **1996**
- ⁹¹ G. Allen, P. Vasudevan, A. Maconnachie, „Neutron scattering studies of diffusion in poly(ethylene oxide)/water solutions“, *Polymer*, **19**, 33, **1978**
- ⁹² G. Klose, St. Eisenblätter, J. Galle, A. Islamov, U. Dietrich, „Hydration and Structural Properties of a Homologous Series of Nonionic Alkyl Oligo(ethylene oxide) Surfactants“, *Langmuir*, **11**, 2889-2892, **1995**
- ⁹³ H. J. Kreuzer, M. Grunze, „Stretching of single polymer strands: A first-principles theory“, *Europhysics Letters*, **55(5)**, 640-646, **2001**
- ⁹⁴ F. Oesterhelt, M. Rief, H. E. Gaub, *New J. Phys.*, **1**, Artikel 6, **1999**
- ⁹⁵ C.-G. Gölander, J. N. Herron, K. Lim, P. Claesson, P. Stenius, J. D. Andrade, in „Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications“, Plenum Press, New York, **1992**
- ⁹⁶ C. G. Gölander, E. Kiss, *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, **1988**
- ⁹⁷ R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, 9767, **1997**
- ⁹⁸ P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 426, **1998**
- ⁹⁹ T. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Ideguchi, „Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol“, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2764-2775, **1962**
- ¹⁰⁰ H. Matuura, T. Miyazawa, „Vibrational analysis of molten poly(ethylene glycol)“, *J. Polym. Sci.*, **7**, 1735-1744, **1969**
- ¹⁰¹ S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9359-9366, **2003**
- ¹⁰² A. J. Pertsin, M. Grunze, *Langmuir*, 8829, **2000**
- ¹⁰³ A. J. Pertsin, T. Hayashi, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, 12274, **2002**
- ¹⁰⁴ R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, 9767, **1997**
- ¹⁰⁵ R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3613-3622, **2000**
- ¹⁰⁶ M. Zolk, „In situ Untersuchungen von funktionalisierten und unfunktionalisierten Alkanthiol-Monolagen auf Gold- und Silberoberflächen mittels IR vis Summenfrequenzspektroskopie“, Dissertation, Universität Heidelberg, **2001**

- ¹⁰⁷ R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3613, **2000**
- ¹⁰⁸ R. G. Chapman, E. Ostuni, M. N. Liang, G. Meluleni, E. Kim, L. Yan, G. Pier, H. S. Warren, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **17**, 1225-1233, **2001**
- ¹⁰⁹ „Hardware Manual: M-44TM Ellipsometer“, J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA, **1998**
- ¹¹⁰ „Guide to Using WVASE32TM“, J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA, **1998**
- ¹¹¹ D. E. Aspnes, „Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers“, *J. Opt. Soc. Am.*, **64**, 639-646, **1974**
- ¹¹² T. M. Aminabhavi, K. Banerjee, „Density, Viscosity, Refractive Index and Speed of Sound in Binary Mixtures of Methyl Acetate + Ethylene Glycol or + Poly(ethylen glycol) in the Temperature Interval (298,15-308,15) K“, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 852-855, **1998**
- ¹¹³ Marcel Krenz, „Aufbau eines sub-30 fs Ti:Saphir Oszillators und dessen Erweiterung um ein Multipass-Verstärkersystem mit nachgeschalteten TOPAS – Pulscharakterisierung mittels eines eigenkonstruierten Photodioden-Autokorrelators“, Diplomarbeit in Physik, Freie Universität Berlin, **2001**
- ¹¹⁴ W. H. Lowdermilk, J. E. Murray, „Nd:YAG regenerative amplifier“, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3548-3555, **1980**
- ¹¹⁵ O. E. Martinez, „Design of High-Power Ultrashort Pulse Amplifiers by Expansion and Recompression“, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **23**, 1385-1387, **1987**
- ¹¹⁶ S. Backus, C. G. Durfee III, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, „High power ultrafast lasers“, *Review of Scientific Instruments*, **69**, 1207-1223, **1998**
- ¹¹⁷ K. Yamakawa, A. Magana, P. H. Chiu, „Tunable Ti:sapphire regenerative amplifier for femtosecond chirped – pulse amplification“, *Applied Physics B*, **58**, 323-326, **1994**
- ¹¹⁸ M. Himmelhaus, „Untersuchung der Filmbildung von Alkanthiolen auf Gold und Silber mit Hilfe nichtlinearer optischer Vibrationsspektroskopie (SFS)“, Doktorarbeit, Universität Heidelberg, **1997**
- ¹¹⁹ „Introduction to Image Intensifiers for Scientific Imaging“, Roper Scientific, Inc., © 2000, **2002**

- 120 H. Knuth, S. Hippler, „Messung der Charakteristika einer CCD-Kamera“, Skript zum Fortgeschrittenenpraktikum Physik, Universität Heidelberg, **2002**
- 121 S. Egnér, persönliche Mitteilung
- 122 C. D. Bain, P. B. Davies, T. H. Ong, R. N. Ward, M. A. Brown, *Langmuir*, **7**, 1563-1566, **1991**
- 123 R. Y. Wang, M. Himmelhaus, J. Fick, S. Herrwerth, W. Eck, M. Grunze, „Interaction of Self-Assembled Monolayers of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Alkanethiols with Water studied by Vibrational Sum Frequency Generation (VSFG)“, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164702/1-164702/6, **2005**
- 124 R. Siebrecht, A. Schreyer, U. Englisch, U. Pietsch, H. Zabel, „The new Reflectometer ADAM at the ILL“, *Physica B*, **241-243**, 169, **1998**
- 125 A. Schreyer, R. Siebrecht, U. Englisch, U. Pietsch, H. Zabel, „ADAM, the new Reflectometer at the ILL“, *Physica B*, **248**, 349-354, **1998**
- 126 <http://www.ep4.ruhr-uni-bochum.de/ep4/Festkoerperphysik/Forschung/Projekte/BMBF/ADAM/index.html>
- 127 Commissariat a l’Energie Atomique, *Bulletin d’Informations Scientifiques et Techniques (BIST)*, **165** (Dezember **1971**) und **166** (Januar **1972**)
- 128 P. Ageron, „Cold Neutron Sources at ILL“, *Nucl. Instr. and Meth. A*, **284**, 197-199, **1989**
- 129 D. Schwendel, „Untersuchung der Grenzphasenbildung von Oligo(ethylenglykol)-terminierten Alkanthiolatmonolagen auf Gold in Kontakt mit Wasser und wäßriger Proteinlösung“, Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- 130 <http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/v6/v6.html>
- 131 C. Braun, Parratt32 or The Reflectivity Tool, Version 1.5.2 build 211, **1997-99**
- 132 S. Herrwerth, „Oligoether-terminierte selbstaggregierende Monoschichten auf Gold und Silber: Strukturvariation, Biokompatibilität und mechanistische Überlegungen“, Dissertation, Universität Heidelberg, **2002**
- 133 S. Tokumitsu, A. Liebich, S. Herrwerth, W. Eck, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Langmuir*, **18**, 8862, **2002**
- 134 P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, „Comparison of the Structure and Wetting Properties of

- Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au", *J. Am. Chem. Soc.*, *113*, 7152-7167, **1991**
- 135 G. Albert, „Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Goldschichten und Verwendung in der Nanolithographie“, Diplomarbeit in Physik, Universität Heidelberg, **1996**
- 136 J. Fick, „Adsorptions- und Quellverhalten von Poly(ethylenglykol)-terminierten Alkanthiolen auf polykristallinen Goldoberflächen“, Diplomarbeit in Chemie, Universität Heidelberg, **2001**
- 137 R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 558, **1990**
- 138 C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, *310*, 335, **1991**
- 139 D. S. Karpovich, H. M. Schlessler, G. J. Blanchard in A. Ulman (ed.), „Self-Assembled Monolayers of Thiols, Thin Films“, Academic Press, San Diego, CA, *24*, 1-41
- 140 R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, *109*, 733-740, **1987**
- 141 S. Tokumitsu, persönliche Mitteilung
- 142 J. Israelachvili, „Intermolecular and Surface Forces“, Academic Press
- 143 G. Brezesinski, H.-J. Mögel, „Grenzflächen und Kolloide“, Spektrum, Akademischer Verlag, **1993**
- 144 J. G. Foss, J. A. Schellman, *J. of Chem. and Engineering Data*, *9*, 551, **1964**
- 145 T. Bastuck, „In situ-Untersuchung von organisch/anorganischen Grenzflächen mit spektraler Ellipsometrie“, Dissertation, Universität Heidelberg, **2002**
- 146 J. Fick, R. Steitz, V. Leiner, S. Tokumitsu, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Langmuir*, *20*, 3848-3853, **2004**
- 147 G. Albert, persönliche Mitteilung
- 148 Abgeschätzt aus den Dichten für Undekanthiol und PEG mit M=2000 g/mol, spezifiziert nach Sigma Aldrich bzw. Merck
- 149 A. J. Pertsin, T. Hayashi, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, *106*, 12274, **2002**
- 150 D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, F. Schreiber, *Langmuir*, *19*, 2284-2293, **2003**
- 151 L. Li, S. Chen, J. Zheng, B. D. Ratner, S. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, *109*, 2934-2941, **2005**

- 152 D. J. Vanderah, J. Arsenault, H. La, R. S. Gates, V. Silin, C. W. Meuse, G. Valincius, *Langmuir*, *19*, 3752-3756, **2003**
- 153 S. Tokumitsu, persönliche Mitteilung
- 154 H. Beyer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, **1991**
- 155 D. J. Vanderah, T. Parr, V. Silin, C. W. Meuse, R. S. Gates, H. La, *Langmuir*, *20*, 1311, **2004**
- 156 D. J. Vanderah, G. Valincius, C. W. Meuse, *Langmuir*, *18*, 4674-4680, **2002**
- 157 M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *5*, 18, **2003**
- 158 T. H. Ong, P. B. Davies, *Langmuir*, *9*, 1836, **1993**
- 159 L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry, A. Peremans, *Chem. Phys. Lett.*, *333*, 327, **2001**
- 160 R. Y. Wang, J. Fick, S. Herrwerth, W. Eck, M. Himmelhaus, M. Grunze, unpublizierte Ergebnisse
- 161 A. J. Pertsin, T. Hayashi, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *3*, 1598, **2001**
- 162 K. L. Prime, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 10721, **1993**
- 163 S. Balamurugan, L. K. Ista, J. Yan, G. P. Lopez, J. Fick, M. Himmelhaus, M. Grunze, eingereicht
- 164 L. D. Unsworth, H. Sheardown, J. L. Brash, *Langmuir*, *21*, 1036-1041, **2005**
- 165 D. J. Vanderah, H. La, J. Naff, V. Silin, K. A. Rubinson, *J. Am. Chem. Soc.*, *126*, 13639, **2004**

Erklärung:

Ich versichere, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Heidelberg, den 9.11.2005