

Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Ralf Arnold
aus Saalfeld

Bochum 2001

Gib mir die Gelassenheit,
Dinge hinzunehmen,
die ich nicht ändern kann;
gib mir den Mut,
Dinge zu ändern,
die ich ändern kann,
und gib mir die Weisheit,
das eine vom andern
zu unterscheiden!

Gebet
Friedrich Christoph Oetinger
(1702 - 1782)

Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen

Tag der mündlichen Prüfung: 20.08.2001

Prüfungskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Rolf Heumann
Referent:	Prof. Dr. Christof Wöll
Koreferent:	Prof. Dr. Friedrich Stuhl
3. Prüfer:	Prof. Dr. William Sheldrick

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 1997 bis Juli 2001 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christof Wöll angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
1. Einleitung	7
2. Grundlagen und Methoden	9
2.1 Infrarotspektroskopie	9
2.1.1 Molekülschwingungen	9
2.1.1.1 Theoretische Grundlagen	10
2.1.1.2 Schwingungen zwei- und dreiatomiger Moleküle	11
2.1.1.3 Schwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe	14
2.1.1.4 Schwingungen aromatischer Kohlenwasserstoffe	15
2.1.2 Das Infrarot-Spektrometer	17
2.1.2.1 Aufbau und Funktion des FTIR-Spektrometers	17
2.1.2.2 Die Spülgasversorgung und deren Einfluss auf die Messung	20
2.1.2.3 IRRAS-Setup	21
2.1.2.4 Auswahl der Messparameter	23
2.1.2.5 Messfehler	26
2.2 Weitere Messtechniken	28
2.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	28
2.2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)	31
2.2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	33
2.2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	34
2.2.5 Rastertunnelmikroskopie (STM/AFM)	36
2.3 Substratpräparation und Charakterisierung	36
2.3.1 Gold – Einkristalle	36
2.3.2 Goldschichten auf Siliziumsubstrat	37
2.3.3 Goldschichten auf Glimmersubstrat	37
3. Organothiole auf Goldoberflächen	39
3.1 Präparation und Filmstruktur	39
3.2 Adsorptionsprozess	41
4. Bestimmung der Orientierung an Oktadecanthiol-SAMs	43
4.1 Orientierungsbestimmung mittels Infrarotspektroskopie	43
4.2 Die Relativmethode nach Debe	44
4.3 Die Absolutmethode nach Parikh und Allara	45
4.4 Orientierungsbestimmung des Oktadecanthiol-SAMs	55
4.4.1 Das Volumenspektrum des Alkalihalogenid-Pressling	55
4.4.1.1 Probenpräparation und Messung	56
4.4.1.2 Spektren und Bandenzuordnungen	57
4.4.1.3 Mörsereffekte durch Lichtstreuung	63
4.4.2 Das Oberflächenspektrum des SAMs	66
4.4.3 Diskussion	68
4.4.3.1 Orientierungsbestimmung mittels der Relativmethode	69
4.4.3.2 Orientierungsbestimmung mittels der Absolutmethode	71
4.4.4 Orientierungsbestimmung mittels NEXAFS	74
4.4.4.1 Spektren und Bandenzuordnung	74
4.4.4.2 Diskussion	75
4.4.5 Vergleich der Ergebnisse	77

5.	<i>Bestimmung der Orientierung von p-Terphenylthiol</i>	79
5.1	Orientierungsbestimmung mittels Infrarotspektroskopie	79
5.1.1	Volumenspektrum und Bandenzuordnung	79
5.1.2	Das Oberflächenspektrum des SAMs	81
5.1.3	Bestimmung der Orientierung nach Debe	82
5.2	Orientierungsbestimmung mittels NEXAFS	83
5.3	Diskussion	83
6.	<i>Carboxyfunctionalisierte Organothiole</i>	86
6.1	Mercaptohexadecansäure	88
6.1.1	Ergebnisse der IR-Messungen	88
6.1.1.1	Messungen an Presslingen	88
6.1.1.2	Messungen an Lösungen	91
6.1.1.3	IRRAS-Messungen der SAMs	93
6.1.2	Ergebnisse der XPS-Messungen	97
6.1.3	Diskussion der Ergebnisse	100
6.1.3.1	Anmerkungen zu den Volumenspektren	100
6.1.3.2	Ordnungszustand der SAMs	101
6.1.3.3	Deprotonierung und Reprotonierung	101
6.1.3.4	Einwirkung von Trifluoressigsäure	102
6.1.3.5	Veresterung der Säuren	103
6.1.3.6	Orientierungsbestimmung der SAMs	103
6.1.3.7	Analyse der XP-Spektren	104
6.1.3.8	Präparationsempfehlung	106
6.2	Mercaptomethylterphenylsäure	106
6.2.1	Ergebnisse der IR-Messungen	106
6.2.1.1	Messungen an Presslingen	106
6.2.1.2	IRRAS-Messungen der SAMs	108
6.2.2	Ergebnisse der XPS-Messungen	112
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse	114
6.2.4	Präparationsempfehlung	118
6.3	Vergleiche beider Systeme	118
7.	<i>Triptycene als sterisch anspruchsvolle Moleküle</i>	119
7.1	Ergebnisse der Messungen	119
7.1.1	IR-spektroskopische Untersuchungen	119
7.1.2	XPS-Messungen	122
7.1.3	NEXAFS-Messungen	123
7.1.4	Beugung niederenergetischer Elektronen	124
7.1.5	Desorptionsspektroskopische Messungen	125
7.1.6	STM-Messungen	125
7.2	Diskussion	126
8.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	131
9.	<i>Anhang</i>	133
9.1	Bandentabellen der Triptycenthiole	133
9.2	Abbildungsverzeichnis	136
9.3	Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Organothiole, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, adsorbieren auf Münz- und vielen anderen Metallen unter Ausbildung einer kovalenten und damit sehr festen Bindung [1, 2]. Dabei bilden sie – abhängig von der konkreten Form des Moleküls – Self-Assembled Monolayers (SAMs, geordnete Monolagen, siehe Kap. 3) mit einer meist kristallähnlichen Struktur, wodurch die Stabilität der Filme weiter erhöht wird. Diese Eigenschaft macht sie für verschiedene Anwendungen interessant. So lassen sich durch die Auswahl einer geeigneten terminalen Gruppe Oberflächeneigenschaften, wie z.B. die Passivierung [3-10], die Benetzung und Verschmutzung [11-23] oder die Reibung [24-26], gezielt modifizieren. Unter Nutzung entsprechender funktioneller Gruppen lassen sich Oberflächen schaffen, die als Substrate für weitere Depositionen genutzt werden können [27-38] oder sich als Modelloberflächen für elektrochemische Anwendungen eignen [39]. Einen weiteren wichtigen Anwendungsfall bilden biokompatible Terminierungen, die entweder Resistenz [40-44] oder Selektivität [4, 9, 10, 45-52] gegenüber wichtigen Biomolekülen zeigen. Die Möglichkeit der lateralen Strukturierung besonders durch Stempelmethode[n] [53-63] schafft darüber hinaus die Voraussetzung für zukünftige Anwendungen in der Halbleiterindustrie und Sensorik.

Die Leistungsfähigkeit dieser Anwendungen werden durch die Qualität der Filme beeinflusst, die sich mit Hilfe der Orientierung, des Ordnungszustands, der Defektzahl, des Grads der Verunreinigungen (Einlagerung von Fremdmolekülen), der Domänengröße und der Packungsdichte der Moleküle beschreiben lässt. Für die Ausbildung hochwertiger Filme sind deshalb neben den Präparationsbedingungen die Reinheit der Substanz und die Qualität sowie die Orientierung der Oberfläche des Substrats von Bedeutung.

So weichen die Strukturen von Alkanthiolefilmen auf Au(100)-Oberflächen [64-67] erwartungsgemäß von den auf Au(111) [64, 68-70] ab. Eine ebenfalls wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Ag(111)-Oberfläche. Auf Grund der benachbarten Stellung von Silber und Gold im Periodensystem (Nebengruppe Ib) besitzen beide Stoffe vergleichbare elektronische Eigenschaften. Trotzdem ergibt sich auf Silberoberflächen eine inkommensurable Struktur des Monolayers. Hervorgerufen durch das schwache Korrugationspotential der Silberoberfläche überwiegen hier die intramolekularen Wechselwirkungen des Films, die zu einem der Festkörperstruktur ähnlicherem Arrangement [71-81] der Moleküle innerhalb des Films führen. Auf Kupfer hingegen führen kleinere Gitterkonstanten und ein stärkeres Korrugationspotential zu ebenfalls abweichenden Resultaten [5, 82-85].

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente erfolgten ausschließlich auf Au(111)-Oberflächen, die im Hinblick auf spätere Anwendungen die beste Perspektive bieten: So ist Gold ein hochgradig inertes Material, das im Gegensatz zu Silber und Kupfer unter ambienten Bedingungen kaum oxidiert¹ [87]. Die dieser Arbeit inhärente Präferenz der (111)-Orientierung resultiert aus deren größerer Bedeutung als energetisch günstigste Goldoberfläche. Deshalb zeigen aufgedampfte Goldschichten vorwiegend diese Ausrichtung [88].

Neben der Untersuchung der Filme selbst ist auch eine Bewertung der zur Untersuchung verwendeten Methoden erforderlich. Dabei zeigt sich, dass z.B. die Anwendung von Röntgen-Untersuchungsmethoden Moleküle des Films schädigt [89-96] und dadurch die innere Struktur des Films beeinflusst. Weiterhin ist zu überprüfen,

¹ Rudimentär vorhandenes Goldoxid soll einer jüngsten Untersuchung [86] zufolge Ursache der in AFM-Abbildungen beobachtbaren Inselbildung sein.

inwieweit die Ergebnisse, die durch Messungen an Festkörpern gewonnen wurden, auf Oberflächenuntersuchungen übertragbar sind [97]. Dieses Problem wird in der vorliegenden Arbeit genauer beschrieben werden.

Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung der Ordnung und Struktur der SAMs vorwiegend säureterminierter Organothiolate auf Au(111)-Oberflächen. Als einfachste und wohl auch bestuntersuchteste Spezies dient das Oktadekanthiol [2, 13], ein Vertreter der unfunktionalisierten aliphatischen Organothiole, der einführenden Evaluierung der Methoden. Vergleichend wird Terphenylthiol als Vertreter der unfunktionalisierten aromatischen Thiole gewählt. Im Zuge dieser Untersuchungen, die mittels IR- und NEXAFS-Spektroskopie erfolgen, sollen bestehende Differenzen der Ergebnisse der einzelnen Methoden aufgezeigt, Probleme herausgearbeitet und Lösungen angeboten werden.

Auf diesen Untersuchungen aufbauend, erfolgt die Betrachtung von Mercaptohexadekansäure als Vertreter der säurefunktionalisierten SAMs. Das Ziel ist es, eine einheitliche Interpretation der Daten verschiedener Veröffentlichungen [12, 98-100] und dieser Arbeit geben zu können. Als Alternative werden Untersuchungen an Filmen aus Mercaptomethylterphenylsäure präsentiert. Mercaptomethylterphenylsäure besitzt Terphenyl als starren Grundbestandteil und lässt deshalb die Ausbildung geordneter Filme erwarten.

Abschließend werden verschiedene Homologe des Triptycenthiols untersucht. Sie sollen als Vorstufe säurefunktionalisierter Spezies ihre Eignung zur Ausbildung von SAMs beweisen. Auf Grund der sterischen Anforderungen der Moleküle könnten Triptycenthiole die Perspektive der Herstellung von Filmen lateral distanzierterer Endgruppen eröffnen.

2. Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden die in den Untersuchungen einzelner SAMs verwendeten Messtechniken und deren Grundlagen vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Infrarotspektroskopie als der zur Realisierung der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendeten Methode. Die Prinzipien der weiteren, ergänzend genutzten Methoden werden ebenfalls kurz vorgestellt.

2.1 Infrarotspektroskopie

IR-Spektroskopie ist der auf die Aufklärung oder Untersuchung der Struktur vorwiegend organischer Moleküle gerichtete Teil der Spektroskopie, der sich mit der selektiven Absorption² von Infrarotstrahlung durch chemische Substanzen beschäftigt. Die Spektroskopie der Moleküle im Infraroten beruht auf der Anregung von Schwingungen von Molekülen oder Molekülgruppen, in deren Folge der anregenden Infrarotstrahlung spektral selektiv Energie entzogen und von der zu untersuchenden Substanz absorbiert wird. Die Darstellung der absorbierten Intensität über der für die Energie der optischen Strahlung stehenden Wellenzahl³ wird als Infrarotspektrum bezeichnet. Die IR-Spektroskopie umfasst im weitesten Sinn den Spektralbereich von etwa 40 cm^{-1} bis 12820 cm^{-1} ($250\text{ }\mu\text{m}$... 780 nm). Meist wird der Begriff IR-Spektroskopie jedoch als Synonym für MIR-Spektroskopie (mittleres Infrarot) verwendet, das nur den Bereich 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} ($25\text{ }\mu\text{m}$... $2,5\text{ }\mu\text{m}$) umfasst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch – detektortechnisch limitiert – nur der MIR-Bereich oberhalb 700 cm^{-1} betrachtet.

Im Nachfolgenden soll eine kurze Einführung in dieses Thema gegeben werden. Weiterführende Erläuterungen finden sich in der zahlreich verfügbaren Literatur [101-111]

2.1.1 Molekülschwingungen

Moleküle sind keine starren Verbindungen von Atomen. Vielmehr beruhen die Abstände ihrer Atome und deren Winkel zueinander auf der quantenmechanischen Wechselwirkung von Potentialen, in denen die Atome gegeneinander schwingen. Lediglich die Mittelwerte der Abstände und Winkel stellen sich zueinander genau so ein, das deren Werte das globale energetische Minimum aller möglichen Werte zueinander einnehmen [112]. Dabei verschwindet die Schwingungsenergie im Grundzustand des Moleküls nicht: Auch dann schwingen dessen Atome bereits gegeneinander. Wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird, erfolgt durch Absorption von IR-Strahlung die Anregung dieser Schwingungen auf energetisch höhere Schwingungsniveaus. Da die Lage dieser Energieniveaus empfindlich von der Anordnung der Atome der anzuregenden Moleküle abhängt, ist die IR-Spektroskopie in hohem Maße sensitiv auf strukturelle und konformelle Gegebenheiten der zu untersuchenden Substanzen.

² Die seltener genutzte Technik der IR-Emissionsspektroskopie soll hier nicht betrachtet werden.

³ Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge. Sie wird in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Diese in der IR-Spektroskopie übliche, von der SI-Konventionen abweichende Angabe hat sowohl historische als auch praktikable Gründe: Zum einen wurden Interferenzen früher in Linien/cm gezählt und angegeben. Zum anderen ist der Kehrwert der Wellenlänge zur Frequenz und damit zur Energie direkt proportional, wodurch einzelne Wellenzahlen z.B. bei Mehrfachanregungen direkt addiert werden können. In der Optik wird häufig synonym von Ortsfrequenzen gesprochen.

2.1.1.1 Theoretische Grundlagen

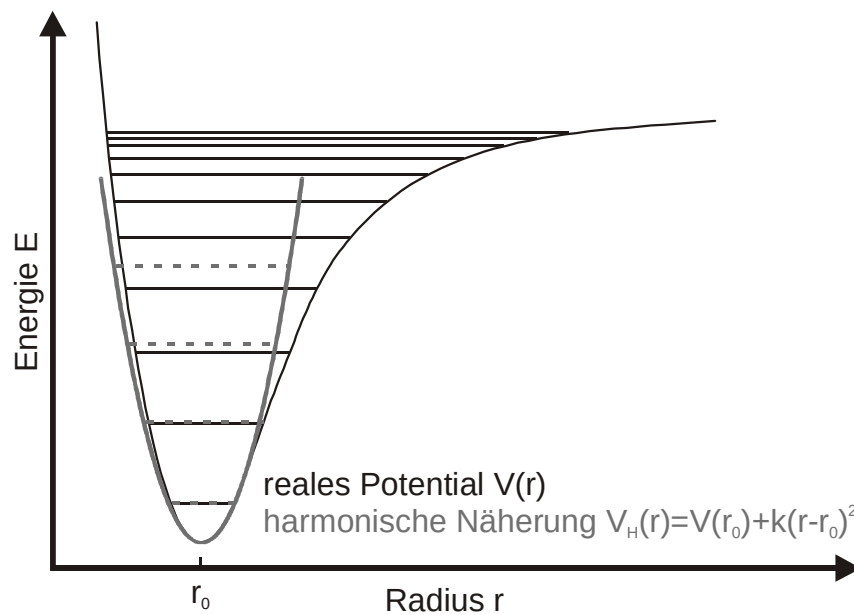


Bild 2.1: Wechselwirkungspotential zweier Atome eines Moleküls und dessen harmonische Näherung durch das Potential eines Oszillators

Sei $V(r)$ das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen des Abstands r eines Moleküls (Bild 2.1). Durch Reihenentwicklung im Potentialminimum⁴ und Abbruch nach dem quadratischen Glied ergibt sich die harmonische Näherung, deren Potentialverlauf mit dem eines Federschwingers

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.1)$$

übereinstimmt, wobei k die Kraftkonstante der Bindung (bzw. der Feder) ist. Aus der Lösung der Schwingungsgleichung des Federschwingers ergibt sich dessen Frequenz zu

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2.2)$$

Darin ist μ die reduzierte Masse, die sich reziprok aus den Einzelmassen m summiert. Aus quantenmechanischen Betrachtungen folgt, dass nur diskrete Werte E der Schwingungsenergie

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \left(\frac{k}{\mu}\right), \quad v \in \mathbb{N} \quad (2.3)$$

mit v als Schwingungsquantenzahl möglich sind. Entsprechend des Modells des Federschwingers quantisieren dadurch auch die Schwingungsamplituden

⁴ Das lineare Glied entfällt im Minimum.

$$\left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = E(v) = V(r) = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2. \quad (2.4)$$

Im Falle einer Methylen-CH-Bindung (Bindungslänge 1,09 Å) ergeben sich die Schwingungsamplituden 0,11 Å (10%) für den Grundzustand E(0) und 0,19 Å (18%) für den ersten angeregten Zustand E(1).

Entsprechend Gl. 2.3 sind in der harmonischen Näherung alle Schwingungsübergänge äquidistant, was jedoch nicht der Praxis entspricht. Vielmehr sorgt der Verlauf des realen Potentials, der sich für zunehmende Schwingungsquantenzahlen v immer weiter von der Näherung entfernt, dafür, dass die höheren Schwingungsniveaus dichter beieinander liegen. Ein solches, den realen Potentialverlauf besser modellierendes Potential, ist beispielsweise das Morse-Potential [113], dessen Lösung der Schrödingergleichung entsprechende Korrekturterme beinhaltet. Hier sei auf weiterführende Literatur verwiesen [110, 114].

Aus der quantenmechanischen Lösung der harmonischen Näherung folgt ebenfalls die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ für optisch angeregte Schwingungsübergänge. Unter Berücksichtigung der Anharmonizität realer Potentiale sind jedoch auch höhere Anregungen möglich, deren Intensität jedoch nur bei meist 10% bis 30% der Intensität der ersten Anregung liegt (siehe Bild 2.3). Der Ausgangszustand der Anregung ist der Grundzustand: Für in dieser Arbeit betrachtete Anregungen oberhalb 700 cm^{-1} ergeben sich bei Raumtemperatur Besetzungszahlverhältnisse größer 30:1, im Bereich der CH-Streckschwingungen ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) liegen sie bereits bei über $10^6:1$. Die Anregung anderer als der Schwingungsübergänge vom Grundzustand aus ist vernachlässigbar. Deshalb bezeichnen in der vorliegenden Arbeit (sofern nicht explizit anders angegeben) Schwingungsanregungen immer Anregungen des Übergangs $v=0 \rightarrow v=1$.

Abschließend sei hier noch eine weitere wichtige Grundlage der IR-Spektroskopie erwähnt. Die optische Anregung von Molekülschwingungen basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronen der Moleküle [105]. Sie kann nur erfolgen, wenn sich in deren Folge das dynamische Dipolmoment des anzuregenden Schwingungsübergangs ändert [115]. Voraussetzung der IR-Aktivität eines Schwingungsübergangs ist also das Vorhandensein eines dynamischen Übergangsdipolmoments (TDM, Transition Dipole Moment), das sich aus der Differenz der dynamischen Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustands ergibt. Übergänge, die keine Änderung des TDM hervorrufen, sind deshalb IR-inaktiv.

2.1.1.2 Schwingungen zwei- und dreiatomiger Moleküle



Bild 2.2: Modell des zweiatomigen Moleküls als Federschwinger (links) und Näherung für $m_1 \gg m_2$ (rechts)

Zweiatomige Moleküle besitzen nur einen internen Freiheitsgrad, weshalb nur eine Molekülschwingung angeregt werden kann. Diese werden modellmäßig zu zwei federgekoppelten Massen abstrahiert (Bild 2.2). Handelt es sich um ein homotomares Molekül, das keinerlei Dipolmoment besitzt, ist eine optische Anregung

nicht möglich. Nur bei heteroatomaren Molekülen, die wegen der unterschiedlichen Atom-Spezies immer ein Dipolmoment besitzen, kann der IR-Übergang gemessen werden. Da in diesem Fall auch die Massen der Atome unterschiedlich sind, ist in vielen Fällen die Abstraktion zu einer fixen und nur einer schwingenden Masse zulässig (Bild 2.2)

Entsprechend Gleichung 2.2 ergibt sich damit die Schwingungsfrequenz zu

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.5)$$

bzw. bei vorhandenen großen Massenunterschieden $m_1 \gg m_2$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_2}} \quad (2.5a)$$

Bei isotopensubstituierten Molekülen stehen demnach die Frequenzen (Wellenzahlen) der Übergänge vor beziehungsweise nach der Substitution im Verhältnis der Wurzeln der substituierten Massen

$$\nu_n = \sqrt{\frac{m_v}{m_n}} \nu_v \quad (2.6)$$

Nach einer Wasserstoff-Deuterium-Substitution beispielsweise reduzieren sich die Wellenzahlen Streckschwingungen annähernd um den Faktor $\sqrt{2}$.

Im Fall der Untersuchung gasförmiger Proben (Bild 2.3) koppelt die Anregung des Schwingungsübergangs mit der An- bzw. Abregung von (niederenergetischeren) Rotationsübergängen. Es entsteht ein Rotationsschwingungsspektrum, wobei sich die einzelnen Intensitäten der verschiedenen Rotationsübergänge aus den Besetzungszahlen der Rotationsniveaus ergeben. Wegen der geringen Energiedifferenz zwischen den einzelnen Rotationsniveaus ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) sind hier natürlich nicht nur die Grundzustände besetzt. Eine Diskussion der Details findet sich in der Literatur [105].

Bei mehratomigen Molekülen sind in allgemeinen Koordinatensystemen die verschiedenen Schwingungsbewegungen miteinander verkoppelt. Deshalb wählt man zu deren Betrachtung die Koordinaten so, dass die einzelnen Schwingungen nicht miteinander wechselwirken. Dann ergeben sich Normalschwingungen in Normalkoordinaten, wobei die Normalschwingungen durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sind:

- Sie tauschen untereinander keine Energie aus, sie sind zueinander orthogonal. Entsprechend folgt, dass Normalschwingungen unabhängig voneinander angeregt werden können.
- Eine Normalschwingung umfasst im Allgemeinen alle Atome eines Moleküls, im Spezialfall können jedoch einzelne Atome in Ruhe bleiben.

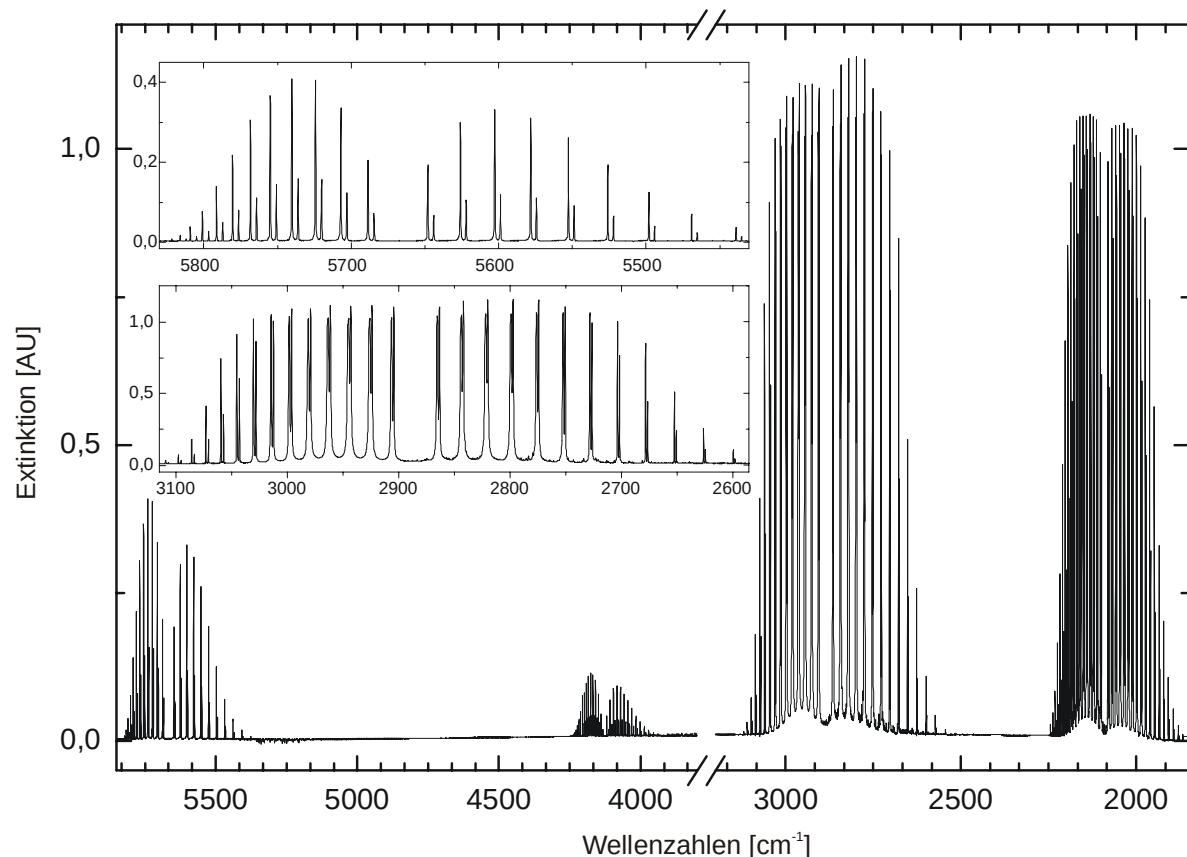


Bild 2.3: Rotationsschwingungsspektrum eines HCl/DCI-Gemischs. Das Spektrum beinhaltet die Schwingungsübergänge v der Quantenzahlen $0 \rightarrow 1$ für DCI ($2091/2088 \text{ cm}^{-1}$), HCl ($2886/2884$) und deren erste Obertöne $0 \rightarrow 2$ ($4129/4126/5668/5664 \text{ cm}^{-1}$) für die Chlorisotope $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$. Die beiden Teilspektren zeigen vergrößerte Ausschnitte. Anmerkungen zum Verhältnis der Intensitäten der Schwingungsübergänge $0 \rightarrow 1$ und $0 \rightarrow 2$ finden sich im Kap. 2.1.2.5.

- Der Schwerpunkt des Moleküls bewegt sich nicht.
- Sie können nach Bewegungsrichtung relativ zu den Atomen des Moleküls weiter in die vier Hauptschwingungsarten unterteilt werden:
 - Streck- oder Valenzschwingungen: Schwingungen entlang der Bindungskordinaten zwischen benachbarten Atomen.
 - Deformationsschwingungen: Schwingungen, bei denen sich die Bindungswinkel (dreier) benachbarter Atome ändern. Dabei unterteilt man zusätzlich in Deformationsschwingungen in (ip., in plane) oder orthogonal (oop., out of plane) der durch den jeweiligen Bindungswinkel definierten Ebene.
 - Torsionsschwingungen: Schwingungen, bei denen die Bindungswinkel (vierer) benachbarter Atome tordieren. Die Torsion erfolgt in der mittleren Bindung.

Lineare dreiatomige ($N = 3$) Moleküle besitzen $3N - 5 = 4$ Normalschwingungen (Bild 2.4). Im Spezialfall gleicher Massen m_2 sind die Schwingungsamplituden der äußeren Atome gleich. Bei der symmetrischen Streckschwingung verbleibt m_1 aus Symmetriegründen in Ruhe.

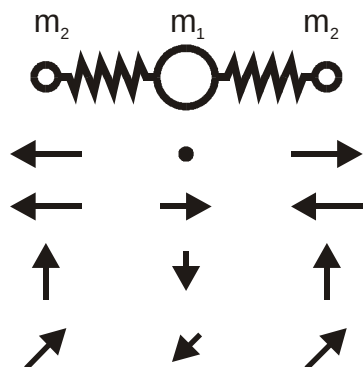


Bild 2.4: Normalschwingungen eines linearen dreiatomigen Moleküls (z.B. CO_2). Zu sehen sind die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung und die beiden senkrecht zur Molekülachse liegenden, entarteten Deformationsschwingungen.

Hingegen besitzen nichtlineare dreiatomige Moleküle nur $3N-6 = 3$ Normalschwingungen (Bild 2.5).

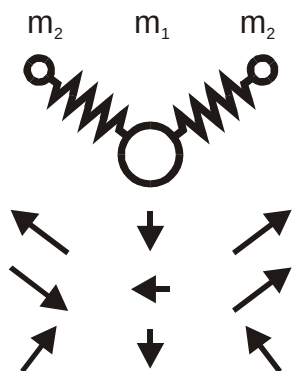


Bild 2.5: Normalschwingungen eines nicht-linearen dreiatomigen Moleküls (z.B. H_2O). Zu sehen sind die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung und die Deformationsschwingung.

Bei größeren Molekülen bedient man sich des vereinfachenden Konzepts der Gruppenschwingungen. Hierbei geht man davon aus, dass sich die funktionalen Gruppen unabhängig vom Rest eines organischen Moleküls immer gleich verhalten, d.h. nicht oder nur gering mit diesem oder den Nachbarmolekülen koppeln und daher mit nahezu konstanter Wellenzahl schwingen. Beispielsweise liegt die Streckschwingung einer Carbonylgruppe immer im Bereich von 1645 cm^{-1} bis 1775 cm^{-1} . Sie variiert nur innerhalb dieser Grenzen entsprechend ihrer chemischen Umgebung. Details zu Gruppenfrequenzen findet man in [102, 109], Tabellen von Gruppenfrequenzen sind in [106] enthalten.

2.1.1.3 Schwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe

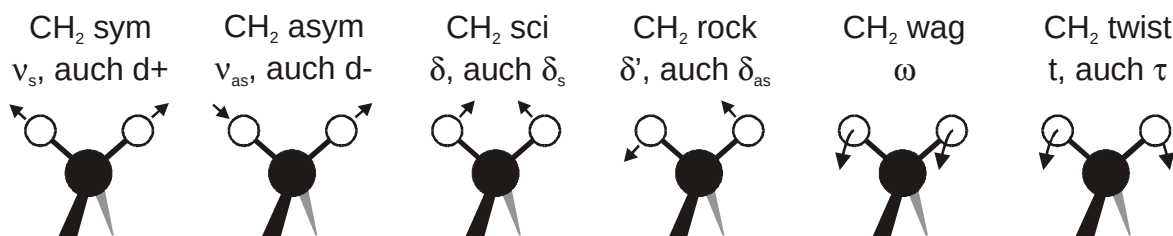


Bild 2.6: Schwingungen der Methylengruppe (v. l. n. r.): symmetrische und asymmetrische Streckschwingung, Scherschwingung (scissoring, ip sym Deformationsschwingung), Pendelschwingung (rocking, ip asym Deformationsschwingung), Nickschwingung (wagging, op sym Deformationsschwingung) und Torsionsschwingung (twisting, op asym Deformationsschwingung).

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind organische Verbindungen, die nur lineare oder verzweigte, aber keine zyklischen Ketten enthalten. Einfachster Vertreter sind die Alkane. Die am häufigsten vorkommende Gruppe ist die Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$). Sie führt die in Bild 2.6 gezeigten Schwingungen aus.

Die CH_2 Streckschwingungen liegen im Bereich 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} , die CH_2 -Deformationsschwingungen im Fingerprint-Gebiet 1000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} . Die C-C-Schwingungen liegen alle unterhalb 600 cm^{-1} [116]. Sie liegen außerhalb des Messbereichs des Spektrometers und finden in dieser Arbeit keine Beachtung.

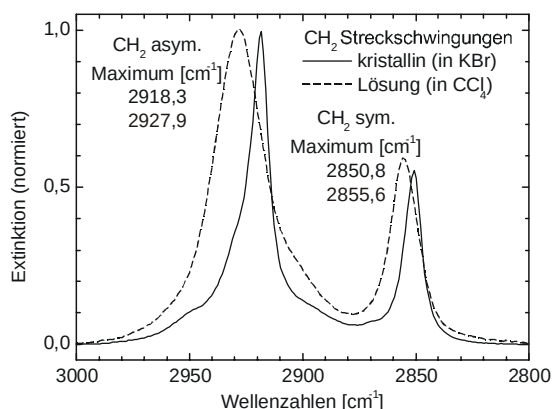


Bild 2.7: Methylenschwingungen der Mercaptohexadecansäure $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}]$. Entsprechend der Abnahme der trans und der Zunahme der gauche stehenden Bindungen der Kohlenstoffkette verschieben sich die Bandenmaxima zu höheren Wellenzahlen. Die Verschiebung von all-trans zu all-gauche beträgt 15 cm^{-1} [117].

Die Lage der einzelnen Methylenschwingungen eines Alkans variiert etwas (Bild 2.7). Genau genommen sind auch hier die Moleküle als Einheit zu betrachten. Es ergeben sich dann n mögliche CH_2 Streckschwingungen, dabei steht n für die Anzahl der C-H Bindungen. In Polymethylenketten entarten sie, die Anzahl reduziert sich auf vier [116]. Zwei von ihnen sind IR-inaktiv (Raman-aktiv) weshalb sie in dieser Arbeit keine Beachtung finden. Die verbleibenden beiden Schwingungen entsprechen den ersten beiden im Bild 2.6 dargestellten Gruppenschwingungen. Ihre Frequenz liegt im kristallinen Festkörper (all-trans-Stellung der C-C Bindungen) bei 2851 cm^{-1} für die symmetrische und 2918 cm^{-1} für die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung. Liegt eine Methylengruppe benachbart zu einem gauche-Defekt, so verschieben sich deren Frequenzen um einige Wellenzahlen ins Blaue [117, 118]. Bei einer gemischten (trans/gauche) Kette folgt hieraus eine Verbreiterung der Banden und eine mit dem gauche-Anteil zunehmende Verschiebung der Banden. Für Flüssigkeiten (hoher gauche-Anteil) liegen die Wellenzahlen bei 2856 cm^{-1} bzw. 2928 cm^{-1} .

2.1.1.4 Schwingungen aromatischer Kohlenwasserstoffe

Entsprechend der (delokalisierten) Doppelbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen sind die Bindungen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen fester. Gleichzeitig koppeln diese miteinander. Im Ergebnis können die C-C-Schwingungen nicht mehr einzeln betrachtet werden und sind nicht mehr auf Bereiche unterhalb 600 cm^{-1} beschränkt. Vielmehr bilden die einzelnen Benzol-Ringe eine Einheit, der die Zuordnung der Gruppenfrequenzen erfolgt (Bild 2.8).

Durch die höhere Anzahl der an der Schwingung beteiligten Atome kann eine effektivere Abregung der angeregten Schwingungen erfolgen. Deshalb haben aromatische Banden in der Regel geringere Halbwertsbreiten als die der aliphatischen Systeme.

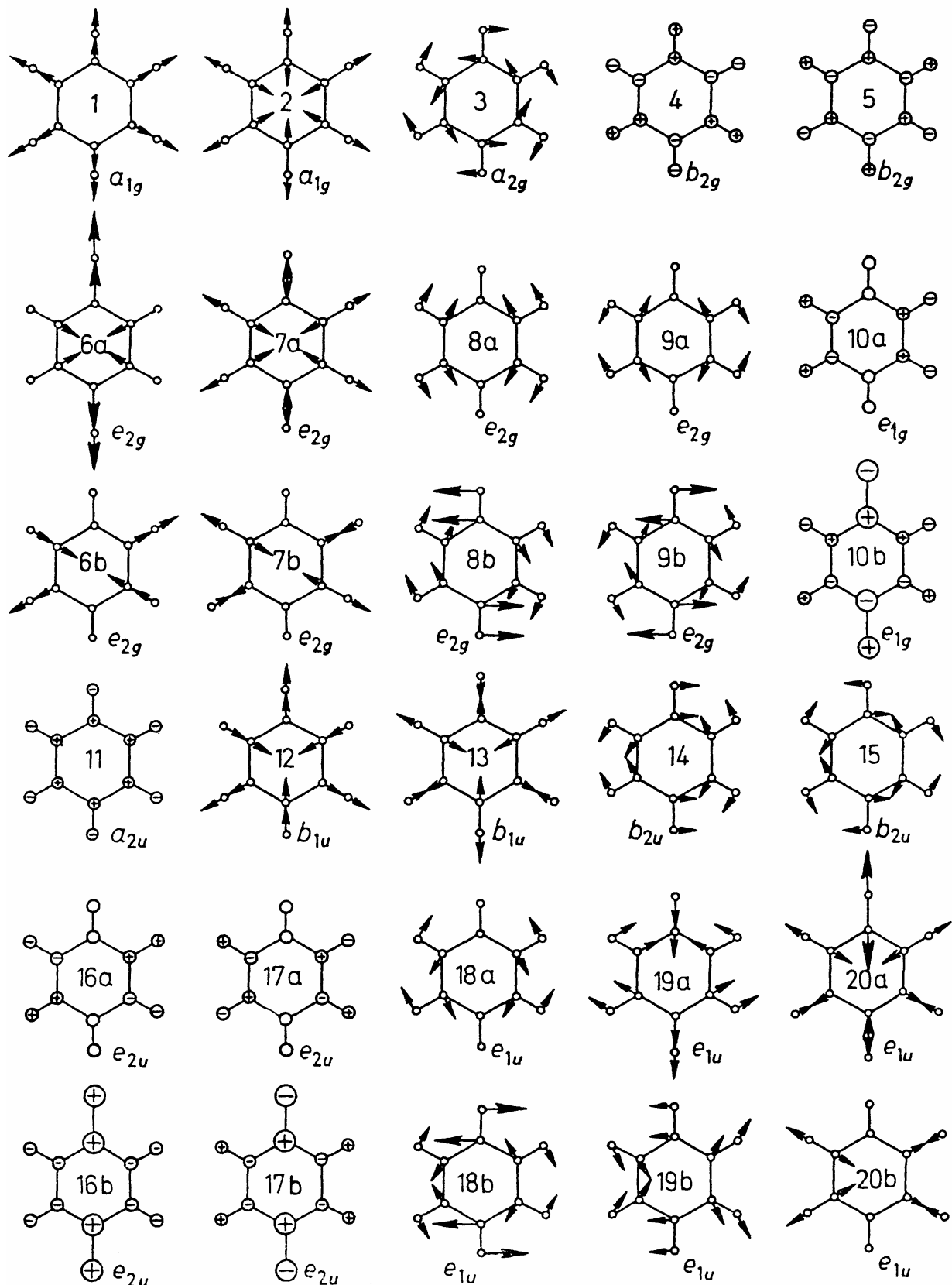


Bild 2.8: Normalschwingungen des Benzols nach Wilson [104]. Auf Grund der Symmetrieeigenschaften sind nur die Schwingungen 11, 18, 19 und 20 IR-aktiv. Durch Substitutionen kann die Symmetrie reduziert werden, wodurch es zur Aufhebung der Entartungen als auch zur Erhöhung der IR-Aktivität kommt. Im Fall des p-Difluorbenzols sind bereits 13 der 30 Schwingungen IR-aktiv [104].

Benzol besitzt eine hohe Symmetrie (D_{6h}) und hat demzufolge nur vier IR-aktive Moden. Substituenten des Wasserstoffes beeinflussen jedoch die Symmetrie und die Schwingungsverhältnisse der Ringe nachhaltig. Deshalb treten – je nach Masse des oder der Substituenten – in diesen Fällen teils erhebliche Verschiebungen der Banden von mehreren hundert Wellenzahlen auf. Für eine detaillierte Betrachtung sei hier auf Ref. [108] verwiesen. Dort finden sich auch Tabellen der Banden des Benzols und substituierter Benzol-Moleküle.

2.1.2 Das Infrarot-Spektrometer

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Voraussetzungen der IR-Spektroskopie beschrieben werden. Zur Beobachtung der Anregung von Schwingungsübergängen benötigt man ein Gerät, welches in der Lage ist, Infrarotstrahlung zu erzeugen, spektral zu zerlegen, die zu untersuchende Probe zu durchstrahlen und die Strahlung spektral selektiv zu detektieren. Das diese Komponenten beinhaltende Gerät wird als IR-Spektrometer bezeichnet.

Da die gemessene Strahlung die optischen Funktionen aller Komponenten des Spektrometers enthält, nimmt man ein Spektrum $I_0(\nu)$ ohne Probe auf, das als Referenz oder Background bezeichnet wird. Anschließend (oder parallel) erfasst man mit eingesetzter Probe aber sonst identischem Aufbau ein Spektrum $I(\nu)$. Durch Berechnung der Extinktion⁵ A (engl. Absorbance)

$$A(\nu) = \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad (2.7)$$

erhält man ein dem Lambert-Beerschen Gesetz [119] entsprechendes Spektrum⁶, dessen Bandenintensitäten zur Konzentration und zur Schichtdicke der Probe proportional sind. Sind Probe und Referenz identisch, so erhält man eine „Null-Linie“ über den gesamten Spektralbereich. Sie definiert die Basislinie des Spektrums. In seltenen Fällen wird das Spektrum auch in Transmission⁷ $T = I(\nu)/I_0(\nu)$ angegeben. Die Basislinie entspricht dann der „Eins“- oder „100%-Linie“.

2.1.2.1 Aufbau und Funktion des FTIR-Spektrometers

Ein IR-Spektrometer besteht traditionell aus einer Lichtquelle, einem Monochromator mit Ein- und Ausgangsspalt, einem Probenraum und einem Detektor. Im IR werden Gitter als Monochromatoren verwendet. Zur Ermittlung vom Proben und Referenzspektrum wird der Messstrahl häufig vor und nach dem Probenraum mit Spiegelchoppem auf Probe und Referenz verteilt, wodurch beide Einstrahl-Spektren gleichzeitig gemessen werden. Solche Geräte werden als Zweistrahl-Spektrometer bezeichnet.

⁵ Als Einheit wird für die dimensionslose Extinktion in der vorliegenden Arbeit AU (**A**bsorbance **U**nits) verwendet.

⁶ Das Lambert-Beersche Gesetz enthält eine Exponentialfunktion, entsprechend wäre hier der natürliche Logarithmus zu nutzen. Aus praktischen Gründen nutzt man statt dessen den dekadischen Logarithmus und fasst den dadurch entstehenden Proportionalitätsfaktor ($\ln 10$) mit der Extinktionskonstante zusammen.

⁷ Die Berechnung der Transmission war historisch gesehen einfacher, jedoch ist sie nicht der Konzentration oder Schichtdicke proportional. Deshalb ist die Extinktion vorzuziehen.

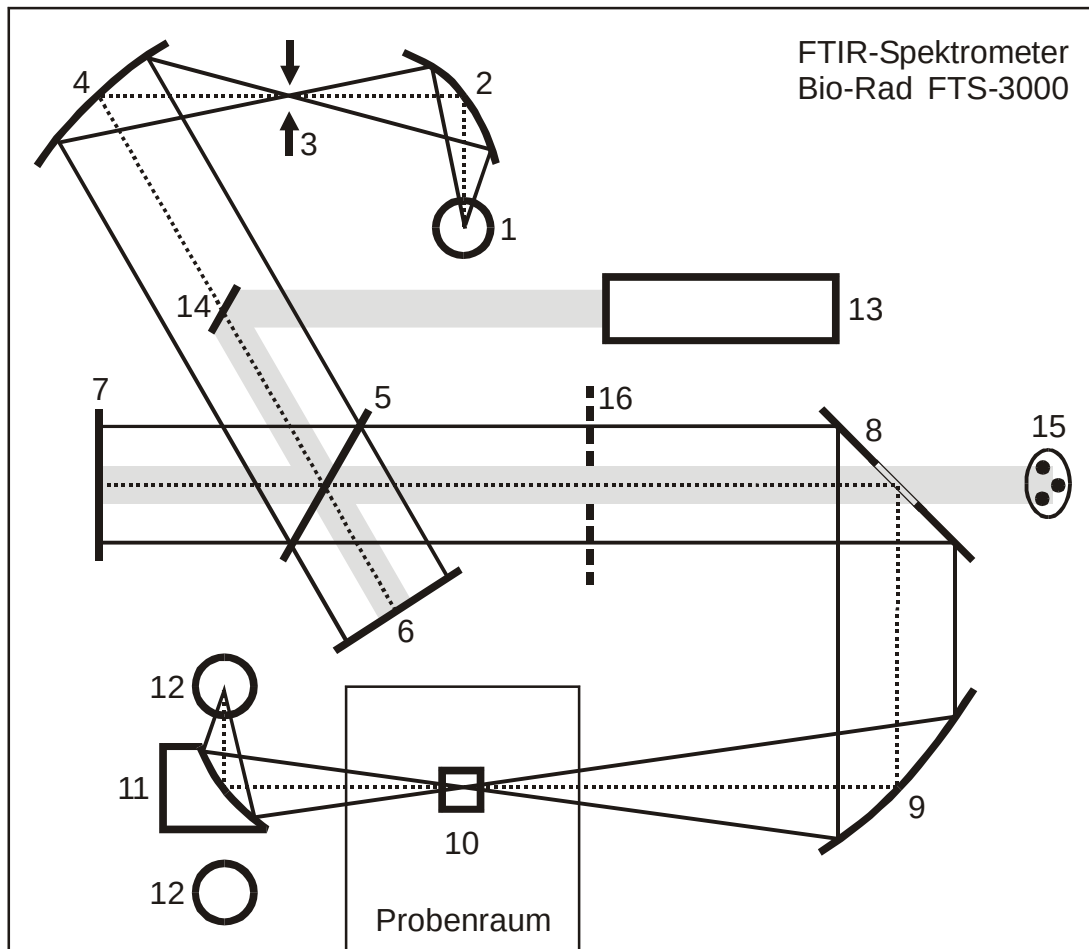


Bild 2.9: Aufbau des FTIR-Spektrometers. Erläuterungen zur Funktion und zu den Bauteilen finden sich im Text.

In neueren Geräten ersetzt man den Monochromator durch ein Interferometer und nimmt meist (so auch hier) das Einstrahl-Spektrum von Referenz und Probe getrennt (nacheinander) als Funktion des Hubs s des Interferometers auf. Aus den gewonnenen Interferogrammen $I_0(s)$ und $I(s)$ berechnet man mit Hilfe einer diskreten Fouriertransformation die Einstrahl-Spektren $I_0(\nu)$ und $I(\nu)$. Solche Geräte werden als Fourier-Transform-IR-Spektrometer oder kurz als FTIR-Spektrometer bezeichnet. Diese auf den ersten Blick kompliziertere Messmethode besitzt einige gravierende Vorteile, die dazu geführt haben, dass Gittergeräte fast vollständig vom Markt verschwunden sind:

- Multiplex- oder Fellgett-Vorteil: Alle Wellenzahlen werden simultan erfasst. Messfehler in Form von Intensitätsschwankungen wirken sich auf alle Spektralbereiche gleich aus und führen daher nur zu einer Verschiebung der Basislinie.
- Jacquinot-Vorteil: Der nur durch den Hub des Interferometers in Verbindung mit der räumlichen Kohärenz begrenzte Erfassungswinkel eines FTIR-Spektrometers ist um einiges größer als der durch Spalte limitierte Erfassungswinkel eines Gittermonochromators. Deshalb sind FTIR-Spektrometer deutlich lichtstärker, was zu höheren Reserven im Signal-Rauschverhältnis führt bzw. schnellere Messungen erlaubt.
- Die spektrale Auflösung ist im gesamten Spektralbereich des Interferometers konstant.

Den Aufbau des verwendeten Geräts zeigt Bild 2.9. Das von der Lichtquelle 1 ausgehende Licht wird mit einem Ellipsoidspiegel 2 in die Ebene der Lichtquellenblende 3 abgebildet. Durch die variable Lochblende 3 (Blendenrad) kann die Größe der Lichtquelle der Auflösung des Spektrometers angepasst werden. Anschließend wird das Licht am Paraboloidspiegel 4 reflektiert und in das 60°-Michelson-Interferometer kollimiert, wo der KBr-Strahlteiler es in zwei Teilbündel aufspaltet. Nach Reflexion am feststehenden 6 bzw. beweglichen Spiegel 7 vereinigen sich beide Teilbündel wieder und verlassen das Interferometer in Richtung des Planspiegels 8. Er dient nur der Strahlumlenkung. Hingegen fokussiert der Paraboloidspiegel 9 das Licht in die Ebene der Probe 10. Der Ellipsoidspiegel 11 ist um seine Längsachse drehbar und reflektiert das Licht wahlweise zu einem der beiden Detektoren 12, welcher die einfallende optische Leistung in einen Strom umwandelt. Ein nachfolgender Transimpedanzverstärker erzeugt ein proportionales Spannungssignal, das mittels eines 16 bit A/D-Wandlers digitalisiert und zum PC übertragen wird.

Als Lichtquelle findet eine Nickel-Chrom-Wendel Verwendung. Der Strahlteiler besteht aus einer KBr-Doppelplatte. Auf der innen liegenden Seite einer Platte ist eine dünne metallische Schicht aufgedampft. Die Schicht besitzt ein koaxiales Loch⁸, innerhalb dem das Laserlicht geteilt wird. Das verwendete Spektrometer war mit einem DTGS- und einem MCT-Detektor ausgerüstet. Der DTGS-Detektor (**D**euteriertes **T**riglycinsulfat, $\text{D}_2\text{N}-(\text{CD}_2-\text{CO}-\text{ND})_2-\text{CH}_2-\text{COOD}$) wird mittels eines Peltier-Elements gekühlt und arbeitet nach dem pyroelektrischen Prinzip. Er besitzt prinzipbedingt eine sehr hohe Linearität sowie eine nicht spektral limitierte Empfindlichkeit. Er eignet sich deshalb zur Messung normal bis höher absorbierender Proben ($>0,1$ AU) und kann für Messungen bis 400 cm^{-1} (Limitierung des Geräts durch den KBr-Strahlteiler) genutzt werden. Der mit flüssigem Stickstoff gekühlte MCT-Detektor (**M**ercury-**C**admium-**T**elluride) arbeitet nach dem Prinzip einer Fotodiode. Er hat ein um einige Größenordnungen besseres Signal-Rausch-Verhältnis, weshalb er zur Messung schwach absorbierender Proben (z.B. SAMs) erforderlich ist. Leider besitzt der MCT-Detektor eine bei höheren optischen Leistungen nichtlineare Kennlinie, weshalb er sich zur Messung stark absorbierender Proben nicht eignet. Bei Messung der schwachen Absorptionen ultradünner Filme kann diese Nichtlinearität in sehr guter Näherung vernachlässigt werden.

Die Modulation der optischen Weglängendifferenz beider Interferometerarme erfolgt durch die Bewegung des Spiegels 7, der dazu über Saphirkugeln auf einem V-förmigen Glasbett gleitet. Diese mechanische Bewegung innerhalb der fertigungstechnischen Limitierungen und Toleranzen ungenau. Deshalb ist eine Kompensation erforderlich, die hier in Form einer dynamischen Spiegeljustierung (Dynamic Alignment) realisiert ist. Dazu wird das aufgeweitete Bündel eines Monomode-HeNe-Lasers 13 (15803 cm^{-1}) mit Hilfe eines Planspiegels 14 koaxial in das polychromatische Messbündel eingekoppelt und durchläuft mit diesem gemeinsam das Interferometer. Spiegel 8 besitzt eine Öffnung und lässt so das Laserlicht zu den drei im Dreieck senkrecht zum Laserbündel angeordneten Detektoren 15 passieren. Bei idealer Justierung des Interferometers sind alle dort detektierten Interferenzen in Phase. Abweichungen davon werden über Differenzverstärker registriert und zur Justierung des Spiegels 6 genutzt, der dazu auf Piezokeramiken kippbar gelagert ist. Gleichzeitig nutzt man den Mittelwert der drei Signale zur Triggerung der Datenakquisition des A/D-Wandlers. Bei jedem Nulldurchgang wird die Übernahme eines Messpunkts ausgelöst. Der Laser dient demnach als

⁸ Im Loch befindet sich möglicherweise ein dielektrisches Schichtsystem zur intensitätsoptimalen Aufteilung des Laserbündels. Details unterliegen der Geheimhaltung des Herstellers.

natürliches Wellenlängennormal des Geräts, weshalb bei FTIR-Spektrometern die Wellenzahlzuordnung des Spektrums keinen Fehler⁹ besitzt und deshalb nicht kalibriert werden muss.

Bei der Auslegung des Gesamtgeräts ist zu beachten, dass die Lichtquellenleistung abzüglich aller optischen Verluste im Gerät auf die Empfindlichkeit und das Sättigungslimit des Detektors abgestimmt sind. Unterschiedliche Detektoren besitzen verschiedene Wirkungsgrade. Die Transmission des Gesamtsystems ist von der Transmission des verwendeten Zubehörs abhängig. Deshalb dient das Blendenrad 16, das „Lochsiebe“ verschiedener Maschenweite enthält, als Abschwächer. Die Lichtquelle ist leistungsstark ausgelegt, und die Anpassung erfolgt durch Abschwächung auf die erforderliche Intensität.

2.1.2.2 Die Spülgasversorgung und deren Einfluss auf die Messung

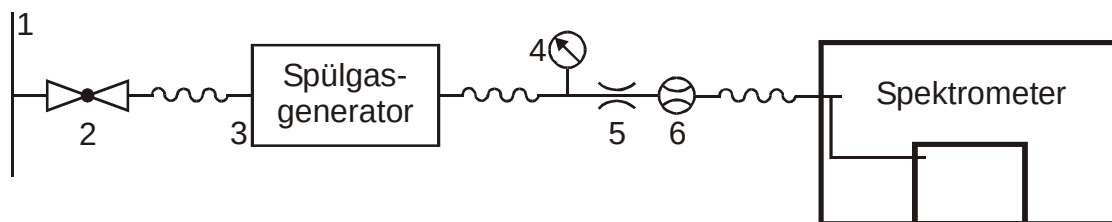


Bild 2.10: Aufbau zur Versorgung des Spektrometers mit Spülluft. Schaltzeichen nach DIN 2429-2 und DIN 1219-1. Erläuterungen im Text.

Luft besteht zu 99% aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) die als homoatomare Moleküle beide nicht IR-aktiv sind. Deshalb würde Luft als umgebendes Medium IR-Messungen nicht beeinträchtigen, wären nicht noch geringe Anteile an Wasserdampf und Kohlendioxid enthalten. Beide Stoffe besitzen durch die Polarität ihrer Bindungen hohe TDMs, was zu einer starken IR-Absorption führt (Bild 2.11). Entsprechend ihres Vorliegens im gasförmigen Zustand entstehen breite Rotationsschwingungsspektren, die die Banden der Probe teilweise bis völlig überlagern können. Deshalb ist es erforderlich, die Luft im Spektrometer zu trocknen, d.h. sie weitestgehend von beiden Substanzen zu befreien.

Es wurde das in Bild 2.10 dargestellte Setup realisiert. Die aus der zentralen Versorgung 1 mit einem Arbeitsdruck von 0,5 MPa bereitgestellte Druckluft wird nach Passieren eines Absperrventils 2 dem Spülgasgenerator zugeführt. Der Spülgasgenerator (Whatman, Typ PG14L) besteht aus zwei Adsorptionskolonnen, die wechselweise automatisch in den Luftstrom eingeschaltet werden. Mit einem Teil der gereinigten Luft wird gleichzeitig die inaktive Kolonne gespült. Das Manometer 4 dient zur Überwachung des zum Betrieb des Generators notwendigen Mindestdrucks von 0,4 MPa. Die Drossel 5 begrenzt den Durchfluss auf 12 l/min (knapp unterhalb des für den Generator spezifizierten Maximums), der durch den Durchflussmesser 6 überwacht wird.

Der Innenraum des Spektrometers ist gekapselt ausgeführt. Er wird mit einer Blaugel-Patrone trocken und durch die Spülluft unter einem leichten Überdruck gehalten. Der Probenraum des Spektrometers (siehe auch Bild 2.9) besitzt zum Probenwechsel eine Klappe, die mit Bürsten gegen das Spektrometergehäuse abdichtet ist. Der Hauptteil der Spülluft dient demnach zum Luftaustausch des Probenraums.

⁹ Die Wellenlängenrichtigkeit und -stabilität eines nichtstabilisierten HeNe-Lasers liegt bei etwa $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-6}$. Entsprechend liegt der Wellenzahlfehler bei 3000 cm^{-1} bei 0.003 cm^{-1} . Durch Einsatz stabilisierter Laser sind Stabilitäten kleiner $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-8}$ möglich.

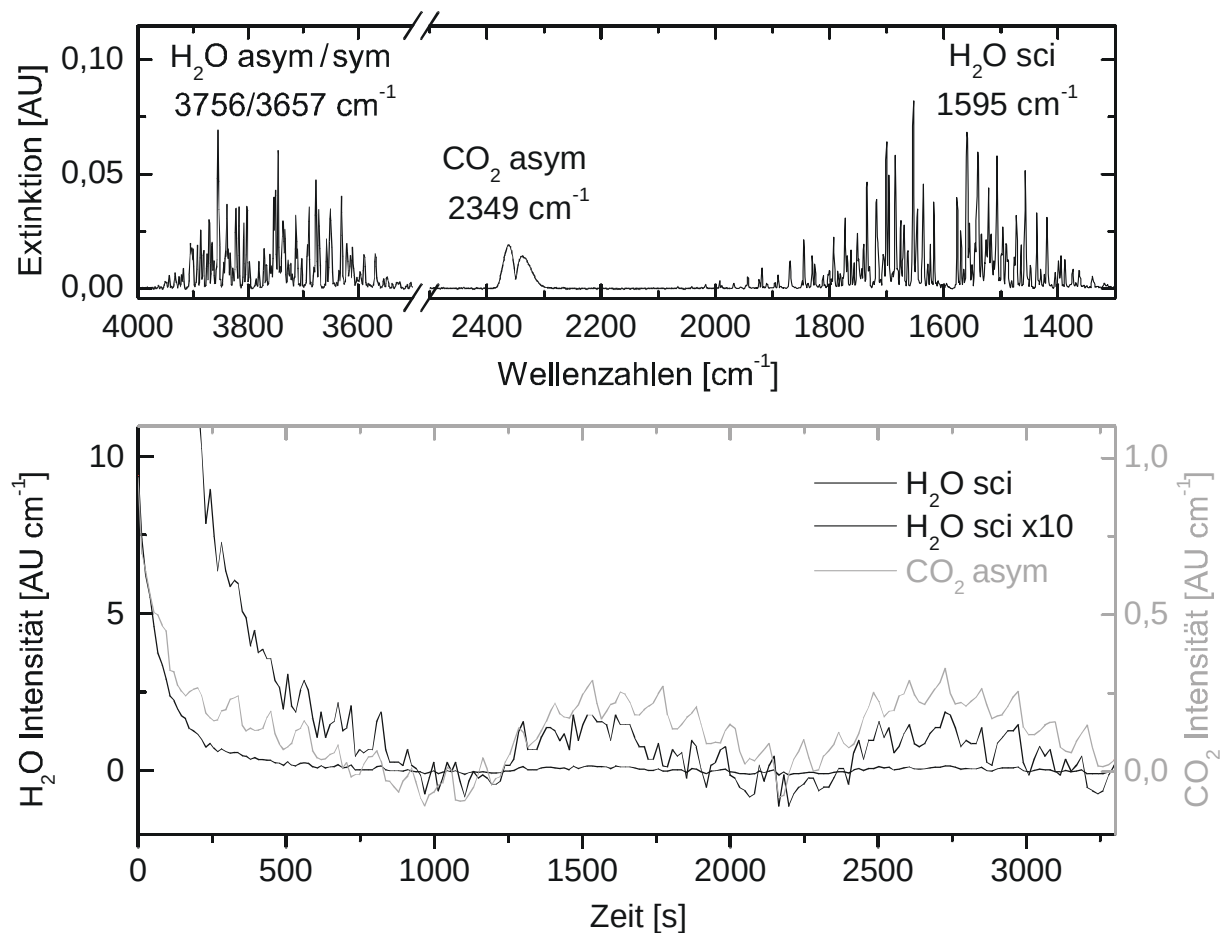


Bild 2.11: Spektrum der Luft im Probenraum (oben) und Spülverhalten des Probenraums (unten). Zur Darstellung des Spülverhaltens wurden die Bereiche $2270\text{ cm}^{-1} - 2410\text{ cm}^{-1}$ (CO_2) und $3300\text{ cm}^{-1} - 4100\text{ cm}^{-1}$ (H_2O) integriert. Das Referenzspektrum dieser Messung wurde nach mehrstündiger Spülung des Probenraums aufgenommen. Vor der Messung wurde der Probenraum mehrere Minuten geöffnet.

Bild 2.11 zeigt das Spülverhalten des Probenraums. Nach einer anfänglichen Spülzeit von etwa 300 s wird ein stationärer Zustand erreicht. Bei der Aufnahme von IR-Spektren ist es deshalb sinnvoll, nicht sofort nach dem Einlegen der Probe in das Spektrometer die Messung zu starten. Deshalb wurde bei der Wahl der Aufnahmeparameter aller Spektren eine initiale Wartezeit von 5 min gewählt. Die im Bild 2.11 zu sehenden kurzperiodigen Modulationen (ca. 110 s) entsprechend der Umschaltzeit zwischen beiden Kolonnen des Spülgasgenerators, die langperiodischen Modulationen (ca. 20 min) entsprechen der Periodizität der Druckbeaufschlagung der zentralen Druckluftversorgung.

2.1.2.3 IRRAS-Setup

Messungen an dünnen Filmen auf Metalloberflächen müssen in Reflektion erfolgen [120]. Man spricht daher von **I**nfrared **R**eflection **A**bsorption **S**pectroscopy (IRRAS) oder auch **E**xternal **R**eflection **S**pectroscopy (ERS).

Zusätzlich sind sie durch die Oberflächen-Auswahlregel beschränkt (Kap. 4.1). Demzufolge steht der IR-Messung nur die Normalkomponente des anregenden E-Felds zur Verfügung. Da das E-Feld optischer Wellen transversal orientiert ist, muss, um die Normalkomponente des E-Felds zu maximieren, die Messung unter

streifendem Einfall stattfinden. Dazu findet ein Setup nach Bild 2.12 Verwendung, das in den Probenraum des Spektrometers eingesetzt wird.

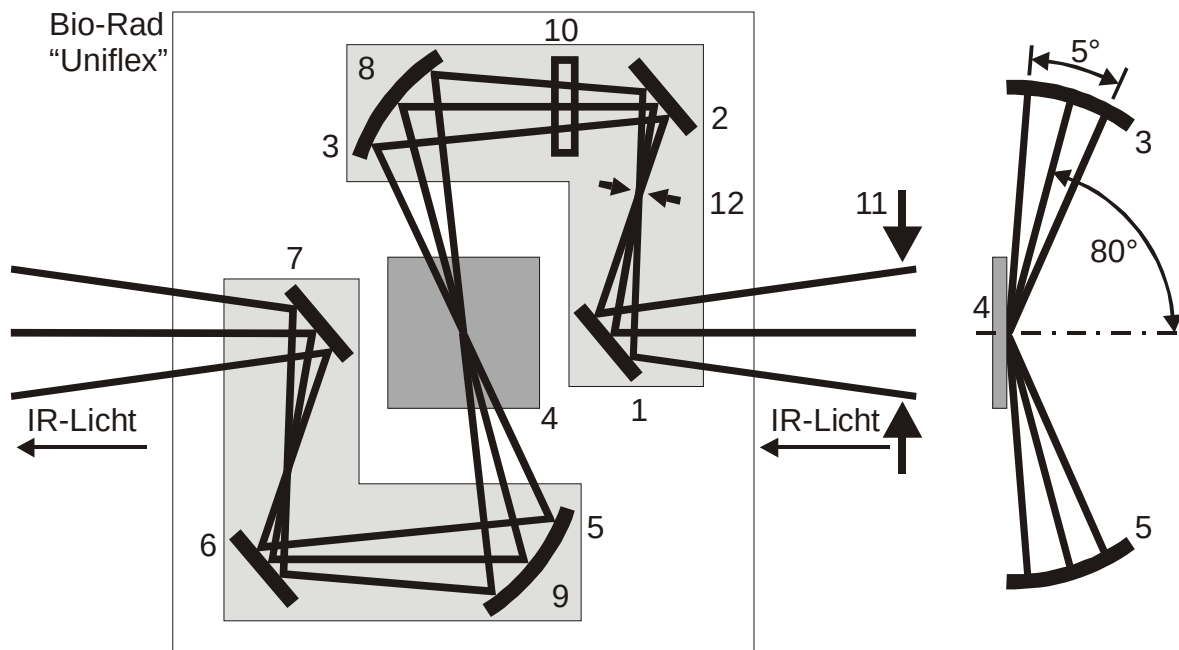


Bild 2.12: Zweitafelprojektion des Messzubehörs „Uniflex“ der Fa. Bio-Rad zur Messung im streifenden Einfall als Draufsicht (links) und Seitenansicht (Teildarstellung, rechts). Erläuterungen siehe Text.

Das vom Interferometer (siehe Bild 2.9) kommende, in den Probenraum des Spektrometers einfallende Licht wird mittels der Planspiegel 1 und 2 sowie des Ellipsoidspiegels 3 auf die aus dem Probetisch 4 liegenden Probe reflektiert. Nach Reflexion des Lichts an der Probe verlässt das Licht über den Ellipsoidspiegel 5 und die Planspiegel 6 und 7 den Probenraum in Richtung Detektor. Alle optischen Elemente sind auf den beiden Grundplatten 8 und 9 montiert. Sie sind um die optische Achse des Lichts im Probenraum kippbar ausgelegt, dadurch kann der Einfallswinkel (Bild 2.12 rechts) stufenlos variiert werden. Da nur die Normalkomponente des E-Felds zum Spektrum beitragen kann, wird das einfallende Licht durch den Polarisator 10 parallel zur Einfallsebene¹⁰ polarisiert (p-Polarisation). Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht (s-Polarisation) besitzt (siehe oben) an der Oberfläche einen Knoten des E-Felds, es würde an der Probe reflektiert, ohne dass eine Absorption in der Probe möglich ist.

Blende 11 (Eigenbau) begrenzt den Öffnungswinkel des einfallenden Lichtbündels. Da die Intensitäten der gemessenen IR-Banden in erster Näherung vom Tangens des Einfallswinkels abhängen [75, 121] wurden für Einfalls- und Öffnungswinkel Werte gewählt, die von der Polstelle der Tangensfunktion „hinreichend“ entfernt sind. Die im Ref. [75] angegebenen Werte von 86° bzw. $f/15 \sim 3,8^\circ$ sind aus dieser Sicht (besonders mit Blick auf eine quantitative Auswertung) als kritisch zu bewerten. Alle im Rahmen dieser Arbeit an SAMs gemessenen IRRAS-Spektren sind mit einem

¹⁰ Die Einfallsebene wird durch die Symmetrieachse des einfallenden Lichtbündels und die Oberflächennormale der Probe definiert.

Einfallswinkel von 80° und einem Öffnungswinkel von etwa 5° ¹¹ (Öffnungszahl $\sim f/12$) gemessen.

Der Durchmesser des Spots auf der Probe (ohne Blende 12) bei senkrechtem Einfall wurde mit einer wärmeempfindlichen Folie gemessen. Er beträgt etwa 10 mm. Entsprechend der Schnittellipse des Lichtbündels führt dies beim 80° Einfallswinkel zu einem Spot von 5,6 cm Länge, der die größtmögliche Probengröße überschreiten würde. Die Feldblende 12 reduziert den Spotdurchmesser auf die Hälfte, was durch die realisierte Probengröße (2 cm x 4 cm) abgedeckt wird.

2.1.2.4 Auswahl der Messparameter

Die softwaregesteuerten Hardware- und Berechnungsparameter des genutzten FTIR-Spektrometers gestatten eine Reihe von Variationen bei der Aufnahme der Spektren. Die zur Ausführung der Messungen der vorliegenden Arbeit gewählten Parameter werden in diesem Abschnitt kurz erläutert und begründet.

Speed / Filter: Entsprechend der Bewegungsgeschwindigkeit des Interferometerspiegels 7 (Bild 2.9) variiert die Aufnahme des Interferogramms (Laserinterferenz, die die Datenakquisition steuert). Entsprechend der Bandbreite der verwendeten Detektoren ist es erforderlich sie abzustimmen. Ein den Laserdetektoren nachgeschalteter Hochpass verbessert dabei das Signal-Rausch-Verhältnis, sodass die Nulldurchgänge der Laserinterferenz und damit die Retardierung des Interferogramms exakter bestimmt werden können. Diese Werte sind detektorspezifisch, sie betragen für den DTGS-Detektor 5 kHz / 1,2 kHz und für den MCT-Detektor 20 kHz / 5 kHz.

Unterabtastung (Undersampling Ratio, UDR): Das Abtasttheorem (Samplingtheorem) begründet, dass eine eindeutig zu digitalisierende Schwingung mit mindestens der doppelten Frequenz abgetastet werden muss. Die Abtastung wird über die Nulldurchgänge der Interferenz des HeNe-Lasers (zwei Nulldurchgänge pro Periode) gesteuert, deshalb können IR-Frequenzen bis maximal zur Wellenzahl des Lasers (15803 cm^{-1}) detektiert werden. Sollen nur Spektren unterhalb $7901,5\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden, braucht nur jeder zweite Nulldurchgang genutzt zu werden (unterhalb 3950 cm^{-1} jeder vierte). Dieses als Unterabtastung definierte Verhältnis reduziert einerseits die durch den PC zu transformierende und zu speichernde Datenmenge und verbessert andererseits das Signal-Rausch-Verhältnis [103]. Die in allen Messungen verwendete Einstellung lautet $\text{UDR} = 2$, was nicht durch die Lichtquellenintensität abgedeckte Bereiche ausschließt aber die Möglichkeit der Betrachtung von Obertönen des Spektrums offen hält.

Auflösung und Apodisation: Die Auflösung eines Spektrums wird durch den maximalen Hub des Interferometers definiert. Als grobe Abschätzung entspricht der erforderliche, maximale Hub dem Kehrwert der gewünschten Auflösung. Exakter hängt die Auflösung auch von der verwendeten Apodisation ab. Man kann sich ein Interferogramm endlichen Hubs als unendliches Interferogramm mit einer unendlich feinen Auflösung¹² vorstellen, die durch Faltung einer Fensterfunktion (Apodisation) auf endliche Werte begrenzt wird (Bild 2.13). Im Spektrum entspricht dann die Bandenform der Fouriertransformierten der Apodisationsfunktion. Details und eine

¹¹ Der exakte Öffnungswinkel hängt vom Abbildungsmaßstab des Spiegels 3 ab, der aus der Aperturblende 11 die Eintrittspupille (zwischen Spiegel 3 und Probenstisch 4) erzeugt. Genaue Daten waren vom Hersteller nicht zu erhalten. Die Abschätzung beruht auf dem Ausmessen der objektseitigen (Blende 12 zu Spiegel 3) und bildseitigen (Spiegel 3 zu Probenstischmitte 4) Abstände, die den jeweiligen Brennweiten entsprechen.

¹² Die Fouriertransformation einer unendlichen Sinusfunktion ist die Delta- oder Diracfunktion.

größere Auswahl an Apodisationsfunktionen finden sich in [103]¹³. Bei scharfbandigen Gasspektren führt sie zu einer Beeinflussung der Bandenhöhe und –form (Bild 2.13 links unten). In der Praxis der Messungen an Festkörpern (Bild 2.13 rechts unten) oder Flüssigkeiten spielt die Apodisationsfunktion dagegen keine entscheidende Rolle, weil Absorptionsbanden dort eine größere Breite besitzen. Eine weitere Erhöhung der Auflösung ist in diesen Fällen nicht sinnvoll, da sich dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis ebenfalls verschlechtert. Bei der Aufnahme von SAMs (geringe Bandenintensitäten) würde sich dann die Qualität der Messungen deutlich verschlechtern. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und Dreieck-Apodisation gemessen, was auch dem Standard der Literatur entspricht.

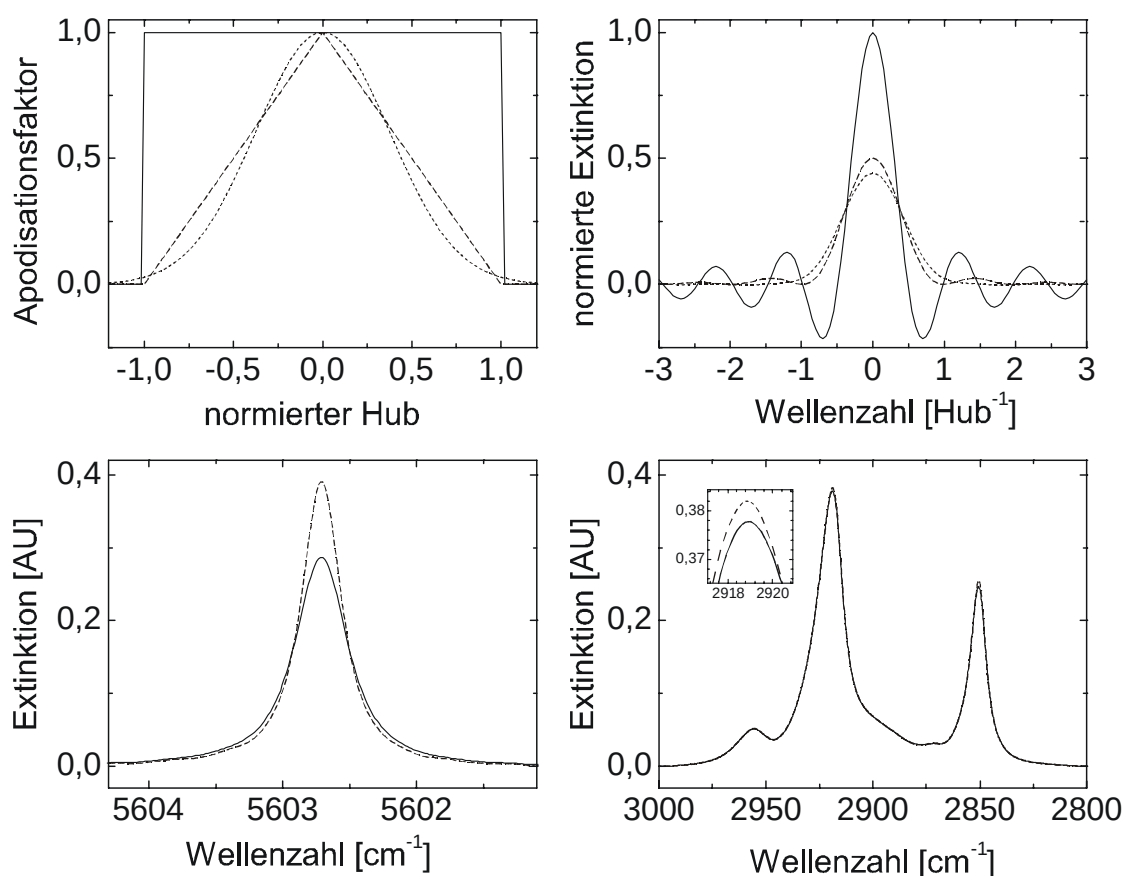


Bild 2.13: Auswirkung unterschiedlicher Apodisationen (oben links, Rechteck-, Dreieck- und Gaußfunktion) auf die Auflösung einer unendlich scharfen Bande (oben rechts), einer scharfen Bande (unten links, HCl, gasförmig, Schwingungsübergang $0 \rightarrow 2$, Rotationsübergang: $3 \rightarrow 2$, Auflösung $0,25\text{ cm}^{-1}$) und einer breiteren Bande (unten rechts, Oktadekanthiol-Pressling, CH-Streckschwingungen, Auflösung 2 cm^{-1}). Beim Oktadekanthiol betragen die Abweichungen der Maxima 1%.

Anzahl Scans: Durch Koaddition von n Spektren lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor $\sqrt{n}$ verbessern¹⁴. SAMs besitzen im Allgemeinen Intensitäten (Bandenhöhen) kleiner $0,003\text{ AU}$. Entsprechend sollte das Rauschen einen Wert von 10^{-4} AU nicht überschreiten. Zur Aufnahme von SAMs wurden

¹³ Die Beschriftung der Abbildung 1.8 dieser Referenz ist teilweise fehlerhaft.

¹⁴ Bei Erhöhung der Anzahl koaddierter Spektren sollten auch die Anzahl der Scans in der Referenz entsprechend erhöht werden.

standardmäßig 2048 Spektren für die Referenzmessung verwendet. Die Anzahl der Scans der Probenmessungen wurde individuell so gewählt, dass – entsprechend der fortschreitenden Spülung des Probenraumes mit getrockneter Luft – die Wasserbanden der Referenzmessung die der Probenmessung kompensieren. Die Probenmessungen wurden individuell beim Verschwinden der Wasserbanden gestoppt, was meist bei 1500 bis 2500 Scans gegeben war. Bei Presslingen wurden jeweils 100 Scans koaddiert.

Detektor: Messungen an SAMs wurden mit dem MCT- (Intern 2), Messungen an Presslingen oder Flüssigkeiten mit dem DTGS-Detektor (Intern 1) ausgeführt. Details finden sich im Kap. 2.1.2.1.

Lichtquellenapertur: Licht einer nicht exakt punktförmigen Quelle kann nie vollständig parallel werden, es besitzt immer einen Divergenzwinkel, der durch die Ausdehnung der Quelle und ihren Abstand zur Kollimatoroptik definiert wird. Mit zunehmendem Hub des Interferometers (zunehmender Auflösung) muss deshalb der Durchmesser der Lichtquelle reduziert werden [103]. Die verwendete Lichtquellenblende (Apertur) wurde durch den Spektrometerhersteller in Auflösungswerten angegeben. Entsprechend wurde zu jeder Auflösung die zugehörige Blende gewählt.

Interferogramm-Symmetrie: Theoretisch sollten – begründet durch die Symmetrie des Interferometeraufbaus - alle aufgenommenen Interferogramme vollständig symmetrisch sein. Die Signale gleicher positiver und negativer Retardierung sind dann redundant, die aus der Fouriertransformation gewonnenen Spektren entsprechen der Fouriercosinustransformation. Es würde ausreichen, nur den Teil der positiven oder der negativen Retardation – ein asymmetrisches Interferogramm - aufzunehmen. Durch technische Limitierungen sind die gewonnenen Interferogramme praktisch nie vollständig symmetrisch. Die Fouriertransformierte eines solchen Interferogramms ist dann komplex, sie besitzt von Null abweichende Phasen. Deshalb führt man eine Phasenkorrektur nach Mertz [122, 123] aus: Man nimmt einen geringen Teil des Interferogramms symmetrisch, den Grossteil aber asymmetrisch auf. Aus dem symmetrischen Teil berechnet man die Phasen der einzelnen Frequenzen mit geringer Auflösung und nutzt diese, um anschließend das asymmetrische Interferogramm zu korrigieren. Die Aufnahmetechnik bezeichnet man insgesamt als asymmetrisch. Alternativ dazu kann das Interferogramm symmetrisch in voller Länge aufgenommen und genutzt werden. Dadurch mitteln sich beide Arme des Interferogramms selbst miteinander. Das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich um $\sqrt{2}$. Gleichzeitig verdoppelt sich die Menge der zu transformierenden und zu speichernden Daten, während bei der Koaddition von Scans die Erhöhung der Scanzahl durch sofortige Mittelung keine zusätzliche Performance beansprucht. Aus diesen Gründen wurde immer asymmetrisch gemessen.

Verstärkungsbereich (Gain Ranging): Polychromatische Interferogramme sind dadurch gekennzeichnet, dass die größten Signalamplituden im Bereich sehr geringer Retardierungen vorkommen während in den restlichen Bereichen sehr geringe Interferenzintensitäten detektiert werden. Deshalb legt man mit dem Gain Range Wert einen zum Nullpunkt symmetrischen Bereich fest. Außerhalb dieses Bereichs wird die elektronische Verstärkung des Signals vor der Digitalisierung der Daten erhöht. Das führt zu einer besseren Ausnutzung des Dynamikbereichs des Analog-Digital-Wandlers. Nach Digitalisierung werden die gemessenen Zählerwerte (Counts) entsprechend dividiert. Einer Empfehlung des Spektrometerherstellers folgend kam bei allen Messungen ein Gain Ranging von 40 Datenpunkten zum Einsatz. Artefakte entstanden dadurch nicht.

Startverzögerung (Delay Before Start): Die Spektrometersoftware gestattet es, eine Wartezeit vor Beginn der Messung einzustellen. Sie dient der Reduzierung des

Wassergehalts im Probenraum und war bereits im Kap. 2.1.2.2 Gegenstand der Diskussion. Als Startverzögerung wurden 5 min genutzt

Strahlabschwächung (Beam Attenuation): Die Strahlabschwächung steuert die Siebblende 16 (Bild 2.9). Bei der Messung von Presslingen unter Verwendung des DTGS-Detektors wurde die Blende voll geöffnet und dann erst die Empfindlichkeit des Detektor (Verstärkungsfaktor) angepasst. Bei SAM-Messungen mit dem MCT-Detektor wurde die Blende um einen zusätzlichen Wert geschlossen und die Verstärkung erhöht. Dies war der beste Kompromiss, um einer Übersteuerung des MCT-Detektors bis in dessen Nichtlinearitätsbereich vorzubeugen (siehe auch Kap. 2.1.2.5) und gleichzeitig noch ein adäquates Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Interpolation (Zero-Fill): Das Zero-Fill gestattet es, dem Interferogramm zusätzliche Null-Werte anzuhängen. Dies führt entsprechend der Fouriertransformation zur intensitätsrichtigen Interpolation von Zwischenpunkten in das Spektrum. Dadurch wird jedoch nicht die reale Auflösung erhöht. Sofern nicht explizit vermerkt, wurde die Einstellung „Auto“ genutzt, in der die Anzahl der Datenpunkte des Interferogramms bis zum nächsten 2^n -Wert aufgefüllt werden¹⁵. Die Spektren des Kap. 6 wurden mit „2“ aufgenommen. Hier wird auf 2^{n+1} aufgefüllt.

2.1.2.5 Messfehler

In diesem Abschnitt sollen einige typische Messfehler behandelt werden. Andere gerätetechnisch bedingte Limitierungen und Fehler finden sich in Ref. [103].

Eine der ersten Fragen bei der Präparation und Messung von Proben ist die nach der Wahl der Konzentration¹⁶. Welche Konzentration bzw. daraus resultierend welche Bandenhöhe (Extinktion im Maximum der Absorptionsbande) sollte gewählt werden um möglichst exakte Ergebnisse zu erhalten? Betrachten wir dazu das Signal-Rausch-Verhältnis $|\Delta A / A|$ der gemessenen Extinktion in Abhängigkeit der Bandenhöhe. Der Fehler der Extinktion berechnet sich entsprechend der Fehlerfortpflanzung aus Gl. 2.7 zu

$$|\Delta A| = \left| \frac{dA}{dI} \Delta I \right| = \ln(10) \frac{\Delta I}{I}, \quad (2.8)$$

woraus sich

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| = \frac{\ln(10) \frac{\Delta I}{I}}{\lg \frac{I_0}{I}} \quad (2.8a)$$

als Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Unter Nutzung der Intensitätsrelation $I = 10^{-h} I_0$ (h ... Bandenhöhe in AU) folgt

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| = \frac{\Delta I}{h 10^{-h}}. \quad (2.8b)$$

¹⁵ Die Anzahl von 2^n Datenpunkten ist die mathematische Voraussetzung zur Verwendung des FFT-Algorithmus (Fast Fourier Transformation) [124].

¹⁶ Bei der Messung an SAMs ist die „Konzentration“ vorgegeben. Bei der Präparation von Presslingen kann sie jedoch zweckmäßig gewählt werden.

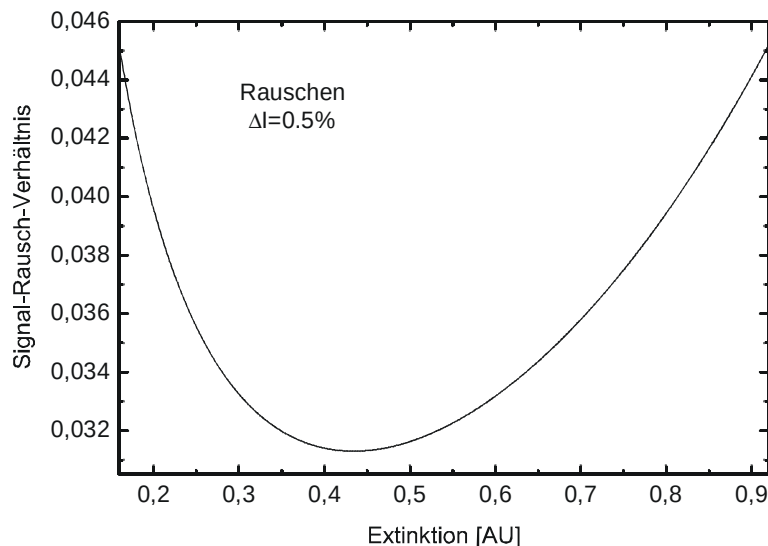


Bild 2.14: Signal-Rausch-Verhältnis einer Messung in Abhängigkeit der Extinktion bei einem als konstant angenommenen Rauschen des Spektrometers von $\Delta I = 0,5\%$.

Für Messungen (z.B. an Presslingen), bei denen die Konzentration und/oder Schichtdicke der Probe gewählt werden kann, sind diese so zu wählen, dass sich die interessierenden Bandenhöhen im Bereich 0,3 AU bis 0,6 AU befinden.

Ein anderes Problem sind die aus der Nichtlinearität des MCT-Detektors resultierenden Messfehler [125, 126]. MCT-Detektoren arbeiten quantenmechanisch nach dem Prinzip der Fotodiode. Ihre Empfindlichkeit ist demnach auch eine Funktion der Besetzungszahlen von Valenz- und Leitungsband. Bei großer einfallender optischer Intensität kommt es zu Sättigungseffekten. Die dann nichtlineare Stromantwort des Detektors enthält folglich höhere Harmonische. Diese führen wegen der Missachtung des Abtasttheorems numerisch zur Erzeugung von gemessener spektraler Intensität, wo eigentlich keine vorhanden ist. Ein Beispiel zeigt Bild 2.15. Im Bereich unterhalb 700 cm^{-1} des Einstrahlspektrums ist der zur Messung verwendete Schmalband-MCT-Detektor des Geräts blind, die real gemessene Intensität ist daher Null. Trotzdem weist das Spektrum eine Intensität von etwa 15% des Intensitätsmaximums auf. Man spricht hier von nichtphysikalischer Energie (NPE). Zu erkennen ist auch (gestrichelte Linie), dass die NPE mit zunehmenden Wellenzahlen abnimmt. Dabei kann es sogar, verursacht durch nicht in der Phasenkorrektur erfasste Phaseneffekte der NPE, zu negativen Intensitäten (hier bei 660 cm^{-1}) kommen, die keinerlei physikalischen Sinn besitzen [127]. Das in Bild 2.15 gezeigte Einstrahlspektrum entspricht dem Rotationsschwingungsspektrum des Bilds 2.3¹⁷.

Extrapoliert man die NPE in erster Näherung als Gerade in die relevanten Bereiche des Spektrums (gestrichelte Linie), so erkennt man, dass die Beschränkung der Absorptionsbanden ($1500\ldots 3000\text{ cm}^{-1}$) der auch im realen Teil des Spektrums präsenten NPE entspricht. Im Ergebnis sind die Rotationsbanden des Schwingungsübergangs $0 \rightarrow 1$ von HCl und DCl (Bild 2.3) am NPE-Limit (zzgl. Rauschen) abgeschnitten. Real sollten die relativen Intensitäten der einzelnen Rotationsbanden denen des Übergangs $0 \rightarrow 2$ entsprechen, da die Intensitäten der einzelnen Linien innerhalb eines Schwingungsübergangs durch die Besetzung der Rotationsniveaus definiert ist. In diesem Zusammenhang sei auch der Einfluss der Auflösung erwähnt: Misst man die gleiche Probe mit niedrigerer Auflösung, so ergibt

¹⁷ Die im Bild 2.15 enthaltenen CO_2 -Banden ($2283\ldots 2289\text{ cm}^{-1}$) wurden zur besseren Verständlichkeit im Bild 2.3 ausgeblendet.

sich – da die Breiten der einzelnen Rotationslinien unterhalb des NPE-Limits die realen Intensitätsverhältnisse widerspiegeln – qualitativ das erwartete und in vielen Lehrbüchern (z.B. [105]) abgebildete Rotationsschwingungsspektrums von HCl. Trotzdem entsprechen die gemessenen Extinktionen quantitativ nicht der Realität.

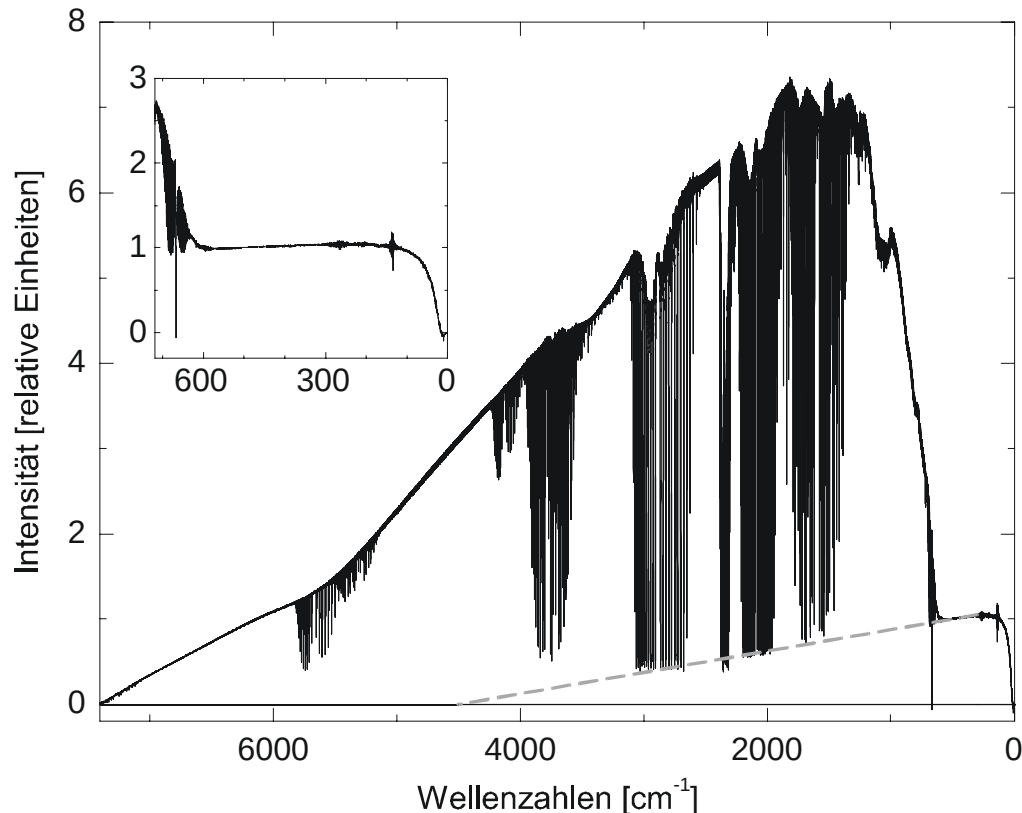


Bild 2.15: Rotationsschwingungsspektrum des Bildes 2.3 als Einstrahlspektrum. Zu sehen sind die nichtphysikalische Energie ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) und negative Energien (660 cm^{-1} , $< 10 \text{ cm}^{-1}$) infolge Nichtlinearitäten des zur Aufnahme verwendeten MCT-Detektors. Die dünne durchgehende Linie markiert den Intensitätsnullpunkt, die grau gestrichelte die Extrapolation der nichtphysikalischen Energie. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von $0,25 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen

2.2 Weitere Messtechniken

In diesem Abschnitt werden alle weiteren im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messtechniken und Apparate kurz vorgestellt und beschrieben. Für eine weiterführende Behandlung wird auf die Literatur verwiesen.

2.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X-ray Photoelectron Spectroscopy** oder auch **Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis**) dient hier vorwiegend dazu, Oberflächen oder Adsorbate auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung zu untersuchen oder die Schichtdicke von Adsorbaten festzustellen. Umfassende Darstellungen sind in der Literatur [128-130] gegeben.

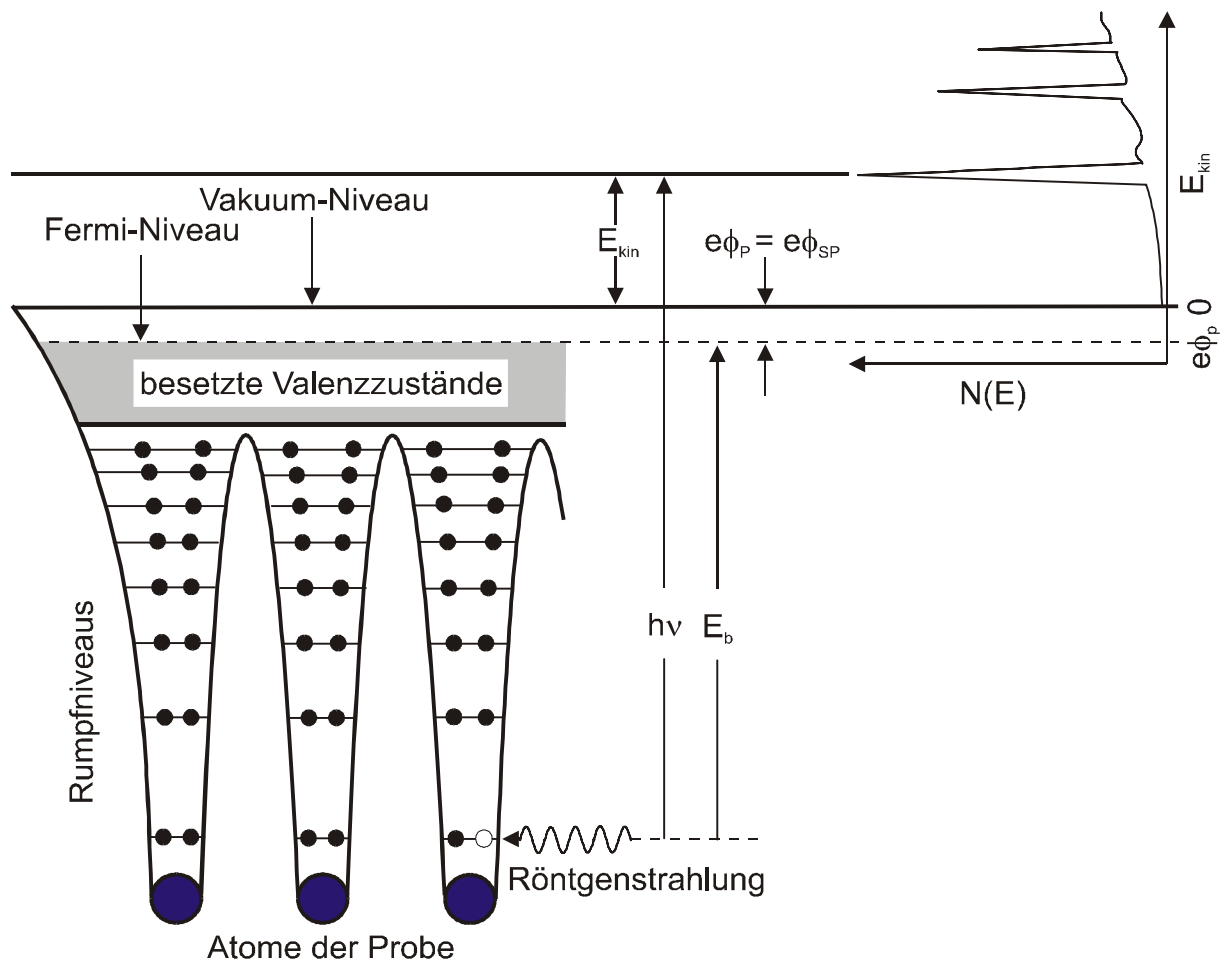


Bild 2.16 Energieschema der Photoelektronenspektroskopie für einen leitfähigen Festkörper (Metall). Die Definition der Variablen erfolgt im Text.

Dazu werden aus einer leitfähig mit dem Spektrometer verbundenen Probe Elektronen mittels monochromatischer Röntgenstrahlung angeregt, in das Vakuum emittiert und ihre kinetische Energie bestimmt. Bild 2.16 beschreibt die energetischen Verhältnisse dieses Prozesses. Die kinetische Energie E_{kin} ergibt sich dann zu

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi_P, \quad (2.9)$$

wobei man annimmt, dass der Emissionsprozess selbst die elektronischen Strukturen der Probe nicht verändert (Koopmanns'sches Theorem [131]). Zu beachten ist hierbei, dass sich die Fermienergie von Probe und Spektrometer angleichen, weshalb die Austrittsarbeit $e\phi_P$ der Probe variiert. Bindungsenergien werden deshalb auf das Fermienergie referenziert. Da in der Praxis darüber hinaus das Potential der Probe nur ungenau definiert ist¹⁸, kalibriert man die Energieskala auf eine bekannte Bindungsenergie des Substrats. Bei den hier vorgestellten Messungen von Organothiolen auf Goldoberflächen erfolgt die Kalibrierung auf das Au $4f_{7/2}$ Niveau mit einer Bindungsenergie von 84,0 eV [132]. Die so erhaltene

¹⁸ Verschiebungen treten beispielsweise durch Übergangswiderstände bei der Kontaktierung der Probe und einer damit verbundenen geringen Probenaufladung auf.

Bindungsenergie ist elementspezifisch¹⁹. Sie ermöglicht eine Elementaranalyse, wobei dazu die unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeiten²⁰ σ [133] zu berücksichtigen sind. Das Verhältnis der Anzahl N von Atomen A und B einer homogenen, dünnen Probe berechnet sich aus den gemessenen Intensitäten I zu

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B}{\sigma_A I_B}, \quad (2.10)$$

wobei die Analysatortransmissionen als annähernd konstant vernachlässigt wurden. Im Falle der Untersuchung von Organothiolen (inhomogene Probe, Kap. 3.1) muss der Schichtaufbau des Systems und die daraus resultierende Lambert-Beersche Absorption berücksichtigt werden. Für des Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis eines Alkanthiol-SAMs (Bild 3.1) ergibt sich

$$\frac{N_S}{N_C} = \frac{I_S \sigma_C}{\sigma_S I_C} \frac{\lambda_C \left(1 - e^{-\frac{d_C}{\lambda_C(E_{kin}^C)}} \right)}{d_C e^{-\frac{d_C}{\lambda_C(E_{kin}^S)}}}. \quad (2.11)$$

Dabei bedeuten N die Anzahl der einzelnen Atomspezies pro Molekül, $\lambda(E_{kin})$ die von der kinetischen Energie der Elektronen und der Atomspezies abhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen und d die Dicke des jeweils als homogen zu betrachtenden Layers des Schichtsystems.

Wegen der geringen mittleren freien Weglängen von einigen Nanometern [134] ist aus den Intensitäten eines Adsorbat- und eines Substratsignals (hier Au und C) einer Probe P relativ zu denen einer Referenzprobe R die Bestimmung der Schichtdicke der Probe möglich. Sie ergibt sich aus der Lösung der Gleichung

$$\frac{\frac{I_C^P}{I_{Au}^P}}{\frac{I_C^R}{I_{Au}^R}} = \frac{1 - e^{-\frac{d_P}{\lambda_C(E_{kin,C})}} e^{-\frac{d_R}{\lambda_C(E_{kin,Au})}}}{e^{-\frac{d_P}{\lambda_C(E_{kin,Au})}} 1 - e^{-\frac{d_R}{\lambda_C(E_{kin,C})}}} \quad (2.12)$$

bei bekannter Dicke d_R der Referenzprobe. Die Referenzierung aller Schichtdickenbestimmungen erfolgte gegen einen Oktadekanthiol-SAM mit einer Dicke von 24 Å [75]. Die Berechnungen wurden mit den mittleren freien Weglängen $\lambda_C(E_{kin, Au4f}) = 45$ Å, $\lambda_C(E_{kin, C1s, aliphatisch}) = 35$ Å [135] und $\lambda_C(E_{kin, C1s, aromatisch}) = 0,78 \lambda_C(E_{kin, C1s, aliphatisch}) = 27,3$ Å ausgeführt. Die Bestimmung des Korrekturfaktors 0,78 für aromatische Systeme erfolgte durch Vergleichsmessungen von Oktadekanthiol und Terphenylthiol mit $d_{TPT} = 16$ Å [136]. Die Bestimmung der Intensitäten der einzelnen Peaks erfordert simultanes Fitten oder eine vorherige Subtraktion des Untergrunds [137-143]. Zur Beschreibung des hier genutzten Shirley-Untergrunds sei auf Referenz [143] verwiesen.

¹⁹ Da die Bindungsenergien in Molekülen auch von der im Rahmen chemischer Bindungen beeinflussten Ladungsdichte einzelner Atome verändert werden, sind darüber hinaus begrenzte Aussagen über Bindungsverhältnisse möglich.

²⁰ Die Anregungswahrscheinlichkeiten werden auch häufig als Scofield-Faktoren bezeichnet.

Das zur Messung verwendete Spektrometer besteht aus einer unter 54° zur Analysatorachse angeordneten Röntgenröhre mit Doppelanode (VG XR3E2 Mg/Al), wobei standardmäßig die Aluminiumanode (Photonenenergie Al $K_\alpha = 1486,6$ eV) genutzt wurde. Zur Analyse der kinetischen Energie der normal emittierten Photoelektronen diente ein Halbkugel-Energieanalysator (Leybold EA200) der bei einer Pass-Energie von 117 eV (Auflösung $\sim 1,6$ eV) betrieben wurde. Alle Spektren wurden mit einem Datenpunktabstand von 0,1 eV und einer Aufnahmezeit (Dwelltime) von einer Sekunde pro Datenpunkt gemessen. Details zur Anlage befinden sich in [144].

2.2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

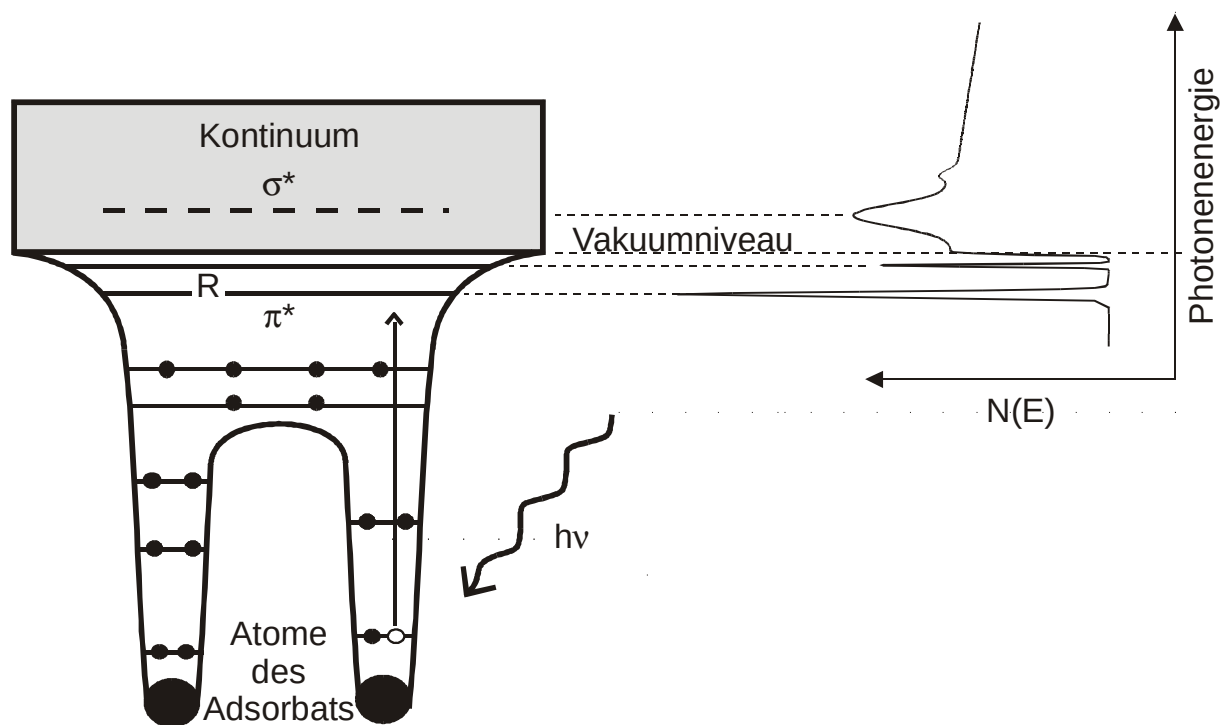


Bild 2.17: Energieschema der NEXAFS-Spektroskopie

Eine weitere wichtige Technik zur Oberflächenanalytik ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie. Sie nutzt durchstimmbare, monochromatische, linear polarisierte Röntgenstrahlung eines Synchrotrons um Elektronen kernnaher Zustände anzuregen. Hierbei unterscheidet man nach dem Ziel der Anregung. Bei Anregungen in weite Bereiche oberhalb der Röntgenabsorptionskante spricht man von EXAFS- (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) [145] oder SEXAFS-Spektroskopie (**S**urface-EXAFS) [146, 147], die Aussagen über die Nahordnung von Adsorbaten gestatten.

Interessiert man sich für Bereichen nahe der Röntgenkante (Fermi-Energie bis maximal 50 eV oberhalb der Kante) so spricht man von NEXAFS-Spektroskopie (**N**ear **E**dge **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) [148] oder synonym von XANES-Spektroskopie²¹ (**X**-Ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure). Bei ihr wird demnach die Absorptionsfeinstruktur im Nahbereich der Röntgenkante eines Moleküls untersucht. Einen vergleichenden Überblick beider Methoden enthält Ref. [149].

²¹ Der Begriff XANES wird vorwiegend in der Festkörperphysik und anorganischen Chemie verwendet, im Bereich der Oberflächenwissenschaften wird gemeinhin NEXAFS bevorzugt.

Das Messprinzip veranschaulicht Bild 2.17. Die einfallende monochromatische, durchstimbare und linear polarisierte Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ regt kernnahe Elektronen des Adsorbats resonant in unbesetzte, antibindende Molekül- (π^* , σ^*) und Rydbergorbitale (R) sowie in das Kontinuum an. Diese Anregung ist elementspezifisch (Ausgangszustand) und bindungsspezifisch (Endzustand). Rechts ist die typische Form eines Spektrums aromatischer Kohlenstoffe dargestellt.

Die Detektion des Spektrums erfolgt nicht wie bei der IR-Spektroskopie direkt in Form des Energieverlustes der anregenden Strahlung. Jedes angeregte Elektron hinterlässt ein Kernloch in das ein anderes Elektron relaxiert. Die Relaxationsenergie wird dabei in Form von Fluoreszenz abgegeben oder an ein weiteres Elektron übertragen, das als Augerelektron emittiert wird. Im Rahmen sekundärer Stossprozesse während des Ausdringens erzeugt das Augerelektron einen Schwarm von Sekundärelektronen. Da bei leichten Elementen der Augerprozess dominiert, wird er als indirekter Nachweis der Anregung verwendet. Die Detektion kann auf unterschiedliche Arten erfolgen: Die Detektion des gesamten Elektronenschwarms (TEY, **T**otal **E**lectron **Y**ield) enthält häufiger gestreute Elektronen tieferer Schichten der Probe. Er ist nur bedingt oberflächensensitiv. Deshalb werden bei den Messungen niederenergetische Elektronen durch ein vor dem Detektor lokalisiertes Gegenfeld am Erreichen des Detektors gehindert (PEY, **P**artial **E**lectron **Y**ield), wodurch nur oberflächennah emittierte Elektronen erfasst werden. Dieser Modus vereint daher Oberflächensensitivität und Signal-Rausch-Verhältnis in bestmöglicher Weise. Alle hier präsentierten Spektren sind mit einer Gegenspannung von 150 V im PEY-Modus gemessen, der auf Grund der mittleren freien Weglänge [134] der Elektronen von nur einigen Nanometern eine gute Oberflächenempfindlichkeit gewährleistet.

Die für alle Spektren notwendige Energiekorrektur²² erfolgt mit Hilfe des Relaxationsstroms eines bei jeder Messung simultan bestrahlten Gitters. Für hier ausschließlich betrachtete Messungen an der Kohlenstoffkante wird ein Goldgitter verwendet, dessen organische Verunreinigungen π^* -Resonanzen enthalten. Sie werden durch die vorangehende Messung einer HOPG-Probe [150] kalibriert.

So gewonnene Spektren beinhalten zusätzliche Modulationen apparativer Art wie z.B. der Verteilung der Lichtquellenintensität. Deshalb werden sie durch analog gewonnene Spektren der adsorbatfreien Substratoberfläche dividiert und auf die Höhe des Sprungs der Ionisationskante normiert: Unterhalb der Resonanzen kann das Spektrum keine Anregungen enthalten, die Intensität wird zu Null subtrahiert. Dann erfolgt die Normierung durch Division des Werts des Nachkantensignals oberhalb aller Resonanzen.

Im Vordergrund der Messungen dieser Arbeit stand die Bestimmung der Orientierung der Moleküle eines SAMs. Diese Bestimmung soll nachfolgend beschrieben werden. Die Intensitäten I der Anregungen von Resonanzen werden durch Übergangswahrscheinlichkeiten P , beschrieben. Nach „Fermi's Goldener Regel“ [148]

$$I \propto P_{i,f} \propto |\langle f | \mathbf{E} \mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (2.13)$$

berechnet sie sich aus den Wellenfunktionen des initialen $|i\rangle$ und des finalen $\langle f|$ Zustands, dem elektrischen Feldvektor $\mathbf{E}$ der anregenden Strahlung und dem Dipoloperator $\mathbf{r}$. Unter Definition des TDM $\Delta\mathbf{p} = \langle f | \mathbf{r} | i \rangle$ ergibt sich

²² Die Notwendigkeit der Energiekorrektur begründet sich durch mechanische Toleranzen der Monochromatoren und Variationen der Lage des Elektronenstrahls im Synchrotron.

$$I \propto \mathbf{E} \Delta \mathbf{p} \propto I \cos^2 \angle(\mathbf{E}, \mathbf{TDM}). \quad (2.14)$$

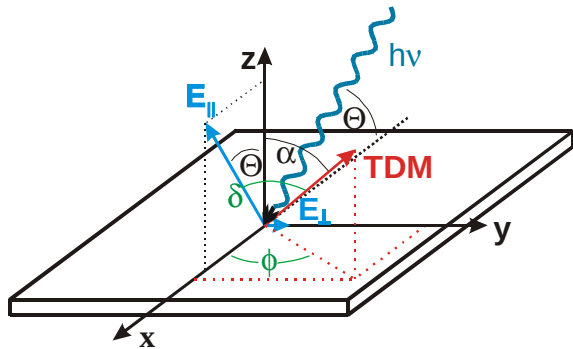


Bild 2.18: Definition und Orientierung der Winkel im Oberflächenkoordinatensystem des NEXAFS-Experiments. $\mathbf{E}_{||}$ und $\mathbf{E}_{\perp}$ bezeichnen die p- und s-polarisierten Anteile der einfallenden Strahlung $h\nu$, und $\mathbf{TDM}$ die Lage des Dipolübergangsmoments des angeregten Übergangs.

Misst man (Bild 2.18) NEXAFS-Spektren eines geordneten Films für mindestens zwei verschiedene Winkel des einfallenden E-Felds zur Oberflächennormale der Probe, so kann man aus dem beobachteten Dichroismus der Spektren die mittlere Orientierung der TDMs bestimmen. Im Falle von dreizähliger Substratsymmetrie (Goldsubstrate) mitteln sich alle Orientierungen ϕ um die Oberflächennormale, man erhält nur den mittleren Verkippungswinkel α des TDM. Aus der Betrachtung der Wellenfunktionen der einzelnen Molekülorbitale (bei σ^* -Orbitalen zeigt das TDM in Richtung der Bindung, bei π^* -Orbitalen ist es senkrecht dazu orientiert) ergibt sich daraus die mittlere Orientierung der Moleküle des SAMs. In Molekülen, bei denen einzelne Aromaten paarweise (annähernd) senkrecht zueinander orientiert sind, spannen deren Flächennormalen eine Ebene auf. Die Normale dieser Ebene zeigt wiederum entlang der Längsachse der paarweise verbundenen Aromaten. Dadurch ergibt sich zusätzlich noch eine Mittelung um diese Längsachse. Die Orientierung der Normale der Ebene ergibt sich unter Berücksichtigung des Polarisationsgrads der Synchrotronstrahlung entsprechend [148]²³ zu

$$I \propto P \left(1 - \cos^2 \Theta \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \sin^2 \alpha \right) + \frac{1-P}{2} (1 + \cos^2 \alpha). \quad (2.15)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen NEXAFS-Spektren wurden am Strahlrohr HE-TGM2 des Elektronenspeicherrings BESSY-I gewonnen. Der Polarisationsgrad der gewonnen Strahlung betrug 92% [151]. Eine genauere Beschreibung der Messapparatur gibt Ref. [152].

2.2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die drei letztgenannten Methoden liefern Aussagen über die Zusammensetzung, Orientierung und Schichtdicke von Adsorbaten. Die nun kurz vorgestellte LEED-Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (**L**ow **E**nery **E**lectron **D**iffraction) liefert Aussagen über die laterale Anordnung der SAMs. Dazu wird ein Elektronenstrahl der kinetischen Energie E auf die Probenoberfläche gerichtet, der sich entsprechend des Welle-Teilchen-Dualismus als monochromatische, ebene Welle betrachten lässt. Nach der de Broglie-Beziehung besitzt er den Wellenvektor

²³ In der Referenz wird diese Auswertung als solche für „Ebenenorbitale“ bei Substraten mit drei- und mehrzähliger Symmetrie bezeichnet.

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = \frac{m\mathbf{v}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar} \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|}, \quad (2.16)$$

wobei p der Impuls, v die Geschwindigkeit, m_e die Masse und E_{kin} die kinetische Energie der einzelnen Elektronen bezeichnen. Die Energie wird so gewählt, dass die Wellenlänge in der Dimension der atomaren Abstände liegt. Dadurch kann der Strahl an den periodisch angeordneten Atomen von Substrat und Adsorbat gebeugt werden. Die Oberflächensensitivität ist wiederum durch die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt, die die Eindringtiefe auf wenige Substratatomlagen beschränken. Der typische LEED-Aufbau ist in der Literatur [129, 130] beschrieben, in der auch die Ableitung der Beugungsbedingungen erfolgt, die schließlich zu den Laue-Bedingungen des Streuvektors $\mathbf{K}$ in Abhängigkeit der Gittervektoren $\mathbf{a}$ der streuenden Anordnung bzw. deren reziproker Gittervektoren $\mathbf{a}^*$

$$\mathbf{K}\mathbf{a}_1 = 2\pi h_1 \text{ und } \mathbf{K}\mathbf{a}_2 = 2\pi h_2 \quad (2.17)$$

mit

$$\mathbf{K} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* \quad (2.18)$$

führt. Im Ergebnis erhält man als Beugungsbild eine Überlagerung der Fouriertransformierten des Substrats sowie des Adsorbats.

Die Messungen erfolgten an der in [144] beschriebenen Anlage, die mit einem Channelplate-LEED (OCI BDL 600-MCP) ausgerüstet ist. Der Einsatz der Channelplates ermöglicht die Abbildung der SAMs mit sehr geringen Intensitäten und hilft so, elektroneninduzierte Strahlenschäden während der Messung zu verhindern. Alle Aufnahmen erfolgten unter Stickstoffkühlung bei einer Temperatur von etwa 110 K, die dazu diente, den durch den Debye-Waller-Faktor bedingten thermischen Untergrund [129] gering zu halten.

2.2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mit Hilfe der TDS- oder auch TPD- Methode (**T**emperatur**p**rogrammierte **D**esorption) lassen sich Adsorptionsenergien bestimmen. Dabei wird die sich im UHV befindliche Probe mit einem linearen Temperaturverlauf erhitzt. Gleichzeitig werden die Partialdrücke interessanter Massen (Molekülfragmente) mit einem Massenspektrometer aufgenommen. Unter der Voraussetzung einer ausreichend gepumpten UHV-Kammer ist dann der Ionenstrom proportional der temperaturabhängigen Desorptionsrate.

In der experimentellen Umsetzung der Methode wird die Probe auf einem mit einer Elektronenstoßheizung versehenen Halter montiert und entsprechend einer vorgewählten Rampe $T = T_0 + \beta t$ computergesteuert erhitzt. Die Temperaturmessung, die über ein seitlich an der Probe positioniertes NiCrNi-Thermoelement erfolgt, dient zur PID-gesteuerten Kontrolle der Temperatur und wird simultan zum Ionenstrom aufgezeichnet. Der Ionenstrom wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMS200) gemessen. Um dabei die Desorptionssignale des Probenhalters so gering wie möglich zu halten, ist das Massenspektrometer mit einem Feulner-Cup [153, 154] ausgerüstet, der etwa 0,5 mm oberhalb der Probe platziert wurde.

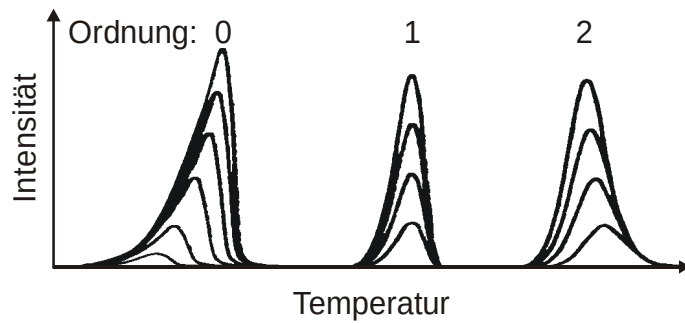


Bild 2.19: Thermische Desorptionsspektren für Desorptionen unterschiedlicher Ordnung und Bedeckung

Desorptionen verhalten sich analog der Kinetik chemischer Reaktionen, wobei die Desorptionsenergie E_{des} die Rolle der Aktivierungsenergie einnimmt. Analog zur Reaktionsordnung gilt hier die Desorptionsordnung m (Bild 2.19), die Konzentration des Ausgangsstoffes wird durch Bedeckung Θ und die Geschwindigkeitskonstante durch den präexponentiellen Desorptionsfaktor v ersetzt. Es gilt die Wigner-Polanyi-Gleichung

$$-\frac{d\Theta}{dt} = v_m \Theta^m e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}. \quad (2.19)$$

Desorptionskurven nehmen in Abhängigkeit der Reaktionsordnung typische Verläufe (Bild 2.19) an. Bei Desorptionen 0. Ordnung ist die Desorptionsrate bedeckungsunabhängig. Die ansteigende Flanke ist deshalb für alle Bedeckungen gleich. Das Maximum und der Abfall folgen aus der Erschöpfung der Bedeckung.

Bei SAMs, für die man annimmt, dass Moleküle nach Bruch der Bindung zum Substrat intakt desorbieren, findet man Desorption erster Ordnung. Hier verschiebt sich das Desorptionsmaximum bedeckungsunabhängig mit steigender Heizrate β zu höheren Temperaturen. Unter Annahme der Konstanz der Heizrate und der Bedeckungsunabhängigkeit der Desorptionsparameter (Ausnahmen siehe [155]) folgt die Linearisierung der Gl. 2.19 zu

$$\ln\left(\frac{T_{\text{max}}^2}{\beta}\right) = \frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}} + \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{Rv}\right). \quad (2.20)$$

Der präexponentielle Faktor v kann aus der Variation der Heizrate bestimmt werden. Wird – wie in der vorliegenden Arbeit²⁴ – auf die Variation der Heizrate verzichtet, kann er nur abgeschätzt werden. Dann wird der aus der Frenkel-Theorie [130] stammende Wert von 10^{13} s^{-1} angenommen. Entsprechend Redhead [156] ergibt sich die Desorptionsenergie aus der Heizrate β der Temperatur des Desorptionsmaximums T_{max} zu

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left(\ln \frac{10^{13} T_{\text{max}}}{s \beta} - 3.64 \right) \quad (2.21)$$

Für eine tiefer gehende Beschreibung und die Diskussion der Desorptionen zweiter Ordnung sei auf die Literatur [130, 156-158] verwiesen, für den technischen Aufbau der zur Messung verwendeten Anlage auf [144].

²⁴ Die Experimente erfolgten mit der technisch maximal möglichen Heizrate von 5 K/s. Eine Verringerung der Rate kam wegen des begrenzten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht in Betracht.

2.2.5 Rastertunnelmikroskopie (STM/AFM)

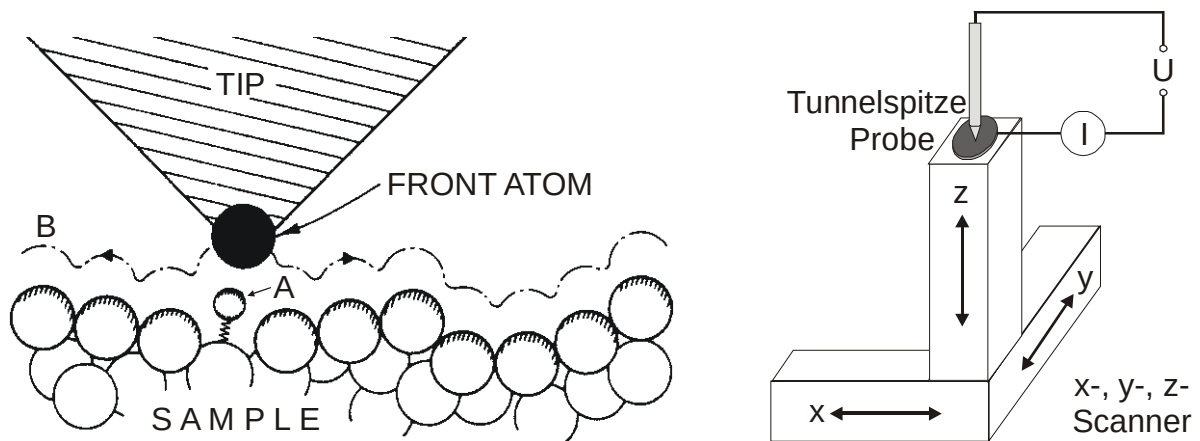


Bild 2.20: Beschreibung des Arbeitsprinzips eines STM. Die linke Abbildung entstammt der Originalarbeit von Binnig [159] zur abbildenden Tunnelmikroskopie.

Die Rastertunnelmikroskopie (**Scanning Tunnelling Microscopy**), die erst um 1980 entwickelt wurde [159], nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt, um Oberflächen bis hin zu atomarer Auflösung abzubilden. Das Arbeitsprinzip veranschaulicht Bild 2.20.

Eine auf einem piezogesteuerten Scanner montierte Probe (Bild 2.20 rechts) wird unter einer Metallspitze (hier Platin-Iridium) bewegt. Entsprechend der zwischen Spitze und Probe angelegten Spannung fließt ein Tunnelstrom. Er wird während der zeilenweise rasternden y-x-Bewegung mit Hilfe eines auf die z-Achse des Scanners wirkenden Regelkreises konstant gehalten (constant current mode). Im Ergebnis folgt das Frontatom (Bild 2.20 links) der Tunnelspitze dem Oberflächenpotential B, sodass die Probenoberfläche einschließlich Adsorbatatomen A abgebildet werden kann. Der fließende Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand Probe-Spitze ab und variiert typischerweise mit einer Größenordnung pro Ängström des Abstands [160, 161]. Alternativ kann auch die Höhe der Spitze über der Probe konstant gehalten und der Tunnelstrom als Topographieinformation verwendet werden (constant height mode). Wegen der exponentiellen Anhängigkeit des Tunnelstroms und der Unebenheit vieler Proben wird dieser Modus seltener verwendet. Weiterführende Details finden sich in der Fachliteratur [162-167].

2.3 Substratpräparation und Charakterisierung

Nach der einführenden Besprechung der verwendeten Messmethoden soll im Folgenden auf die für die Experimente verwendeten Substrate eingegangen werden.

2.3.1 Gold – Einkristalle

Alle LEED- und TDS-Experimente erfolgten auf Au(111)-Kristallen. Als Eingangskontrolle wurde deren Orientierung durch Röntgenbeugung vermessen. Die Kontrolle der Laue-Reflexe [168] ergab eine maximale Abweichung der realen von der (111)-Orientierung von kleiner $0,5^\circ$. Es folgte die mechanische Politur. Nach einer insgesamt mehrstündigen Reinigung der Kristalle in Ethanol und Dichlormethan wurden die Kristalle auf den in [144] beschriebenen Haltern in das UHV transferiert. Die weitere Reinigung erfolgte durch Sputter-Heizzyklen. Die beiden ersten Sputterprozesse erfolgten mit Argonionen (500 eV) bei Raumtemperatur und einem Sputterstrom von $\sim 1,5 \mu\text{A}$ für jeweils 8 Stunden, in allen weiteren Zyklen wurde bei

gleichen Parametern jeweils eine halbe Stunde gesputtert. Nach dem ersten Sputtern wurde der Kristall für 30 min auf 400 K erhitzt. Die Temperatur wurde bei jedem folgenden, zehnmütigen Tempern um 100 K erhöht bis die Endtemperatur von 800 K²⁵ erreicht war. Dann folgten noch fünf weitere Zyklen.

Die Kristalle wurden anschließend mit XPS und LEED charakterisiert und die Zyklen fortgesetzt, falls das aus den XPS-Intensitäten von Au 4f_{7/2} und C 1s nach Gl. 2.10 folgende C/Au-Verhältnis größer als 5%, noch O 1s Intensität erkennbar oder die LEED-Reflexe erster und zweiter Ordnung unscharf waren.

2.3.2 Goldschichten auf Siliziumsubstrat

IR-, NEXAFS- und XPS-Messungen von Organothiolen erfolgten auf aufgedampften Goldoberflächen. Diese Goldoberflächen bilden geschlossene Schichten [171, 172], die vorwiegend (111)-Orientierung zeigen [65, 88, 173], wobei die aufgedampften Oberflächen aus Domänen zufällig unterschiedlicher azimuthaler Orientierung bestehen. Auf ihnen gewonnene Organothiol-Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen auf Einkristallen [174].

Als Substrate dienten Si(100)-Wafer (Fa. Wacker, test grade), die in einer kommerziellen Anlage (Leybold Univex 300 mit zwei thermischen Verdampfern) bei $\sim 10^{-7}$ mbar bedampft wurden: Nach einem zwölfstündigen Tempern der Wafer bei 300 °C im Vakuum wurden die Wafer mit 50 Å Titan (Chempur, 99,8%) bei einer Bedampfungsrate von Rate 5 Å/s und 1000 Å Gold (Chempur, 99,995%) bei einer Rate von 20 Å/s beschichtet. Die Messung der Schichtdicke erfolgte mit einer Quarzwaage (Fa. Leybold, Inficon XTM/2). AFM-Kontrollmessungen an diesen Wafern ergaben in Übereinstimmung mit Albert [175] Kristallitgrößen von 500...1000 Å und Rauigkeiten vom 5...10 Å (RMS).

Alle Wafer wurden direkt vor den entsprechenden Messserien bedampft und bis zur Verwendung in der Bedampfungsanlage bzw. im Exsikkator unter Argon aufbewahrt.

2.3.3 Goldschichten auf Glimmersubstrat

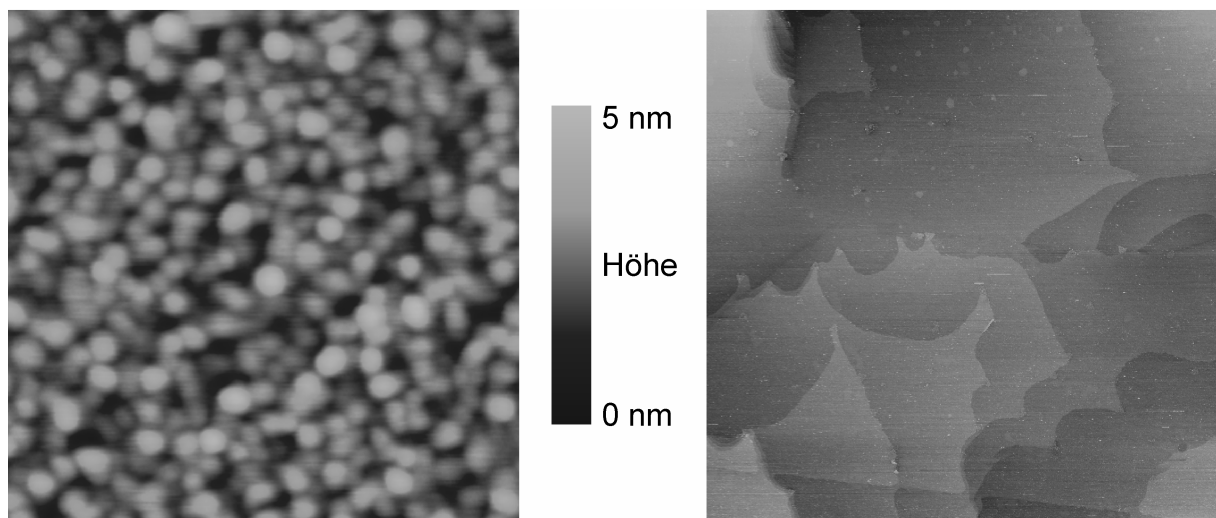


Bild 2.21: 1 µm x 1 µm große rastermikroskopische Aufnahme der Goldsubstrate: AFM eines bedampften Si(100)-Wafers (links) und STM-Aufnahme eines bedampften Glimmersubstrats (rechts)

²⁵ An bei dieser Temperatur präparierten Kristallen konnte in der Literatur [169, 170] die Rekonstruktion der Goldoberfläche beobachtet werden.

Atomar flache Goldschichten [176] konnten auf Si(100)-Wafern nicht reproduziert werden. Deshalb wurden die zur Rastertunnelmikroskopie verwendeten Goldoberflächen auf Glimmer (Mica) hergestellt [177-179]. Frisch gespaltener Glimmer wurde in der Bedampfungsanlage für 72 Stunden bei 300°C getempert und anschließend direkt mit 1000 Å Gold bedampft. Die so erhaltenen Substrate zeigten ein den Wafern ähnliches Aussehen, sie wurden deshalb für einige Sekunden im reduzierenden Bereich einer Sauerstoff-Propan-Flamme geglüht und unmittelbar in Ethanol abgekühlt. Die dann erhaltenen einkristallinen Goldoberflächen zeigten Terrassengrößen von etwa 0,5 µ bis 1 µm. Auch die $(23 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion [180] der Goldoberfläche konnte beobachtet werden [181].

3. Organothiole auf Goldoberflächen

3.1 Präparation und Filmstruktur

Geordnete Monolagen von Molekülen auf Oberflächen können durch Anwendung der Technik nach Langmuir-Blodgett (LB) [182-185] oder durch Adsorption und Selbstorganisation [186] aus der Umgebung hergestellt werden. Die molekulare Ordnung der Langmuir-Blodgett-Filme wird durch äußeren Zwang (Druck) erreicht. Die LB-Methode erfordert einen signifikanten Aufwand bei der Präparation und stellt sehr hohe Anforderungen beispielsweise an die Sauberkeit der Umgebung. Demgegenüber erfolgt der Selbstordnungsprozess der SAMs auf Grund thermodynamischer Gesetze und endet idealerweise im Energieminimum des Films [2]. Deshalb sind SAMs nicht nur wesentlich einfacher, sondern auch mit höherer Qualität herzustellen. Der prinzipielle Aufbau der Filme²⁶ ist dabei immer gleich (Bild 3.1):

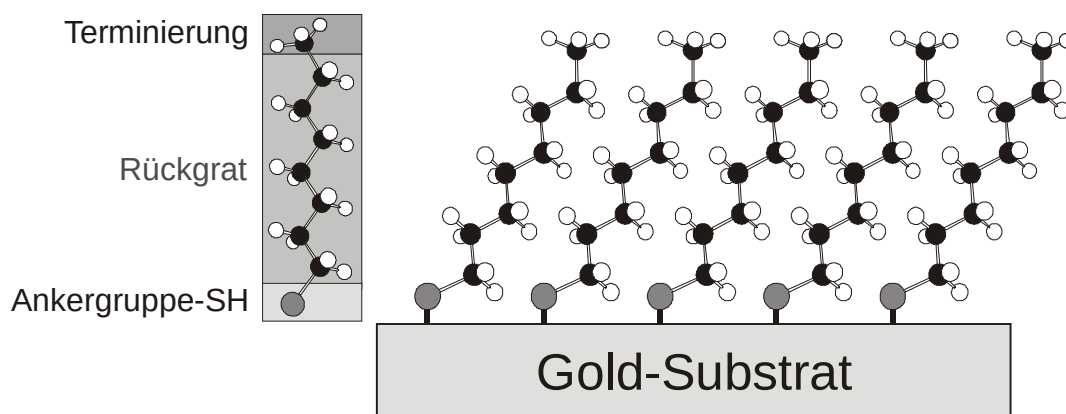


Bild 3.1: Schematischer Aufbau eines Organothiolat Self-Assembled Monolayers am Beispiel des Oktanthiols

Die Ankoppelung des Organothiols an das Substrat erfolgt über die Ankergruppe. Im Falle vom Goldsubstraten findet dazu eine Thiolgruppe (-SH) Verwendung. Analog kann hier auch eine Selenol-Gruppe²⁷ (-SeH) genutzt werden [189-194], was aber wegen der Giftigkeit des Selens nur eine geringe praktische Rolle spielt. Das Kohlenwasserstoff-Rückgrat dient als Verbindung zur abschließenden Kopfgruppe, die die Eigenschaften der organischen Oberfläche bestimmt. Das Rückgrat bestimmt gleichzeitig die Dicke des SAMs als auch anteilig²⁸ dessen thermodynamische Stabilität.

SAMs können durch Deposition aus Lösungen oder aus der Gasphase hergestellt werden. Unter Beachtung der jeweils optimalen Konditionen unterscheiden sich die Ergebnisse meist nicht. Jedoch bietet jede Methode ihre eigenen präparativen Vor- und Nachteile.

Präparationen aus der Gasphase finden meist in UHV-Anlagen statt, was den Vorteil der größeren Sauberkeit oder allgemein der besseren Kontrolle der Umgebung bietet. Die sofortige Verfügbarkeit der nur im UHV anwendbaren analytischen Methoden gewährleistet darüber hinaus auch Untersuchungen bereits während der

²⁶ Liegende Phasen [187] sollen hier nicht betrachtet werden.

²⁷ Der naive Gedanke, auch Telenol (-TeH) als Anker verwenden zu können, scheitert, da Tellur größtenbedingt die Ausbildung einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur verhindert [188] und somit geordnete Filme nicht herzustellen sind.

²⁸ Die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Ketten stabilisiert und ordnet den Film zusätzlich.

Herstellung. Durch eine kontrollierte Dosierung lässt sich die Geschwindigkeit der Deposition über weite Zeiträume steuern wodurch die Kinetik des Adsorptionsprozesses selbst (siehe Kap. 3) der Untersuchung zugänglich wird [195-199].

Demgegenüber bietet die Präparation aus Lösungen den Vorteil der besseren Durchführbarkeit im Labor, was einen hohen Probendurchsatz ermöglicht und letztlich in den meisten Fällen erst zur Anwendungsrelevanz führt. Spätere industrielle Anwendungen werden meist erst dadurch ökonomisch interessant. Daneben schließen auch alle biologischen Anwendungen UHV-Bedingungen naturgemäß aus. Deshalb ist diese Präparationsart meistgenutzt. Einige Nachteile wie die beschränkte Anzahl der unter ambienten Bedingungen verfügbaren Untersuchungsmethoden und die gehobenen Anforderungen an die Sauberkeit der Lösung [200, 201] als auch der initialen Substratoberfläche [16, 202, 203] nimmt man dabei in Kauf. Die Herstellung der SAMs erfolgt in der Regel durch eintägiges Einlegen eines Goldsubstrats in eine mikromolare Lösung. Bereits nach wenigen Minuten wird die Sättigungsbedeckung der Oberfläche erreicht. Die verbleibende Zeit von ein bis mehreren Stunden steht dem Selbstordnungsprozess zur Verfügung [202]. Da sich dieser Prozess durch das Erreichen der thermodynamischen günstigsten Struktur selbständig terminiert, wirken längere Präparationszeiten nicht störend. Anschließendes Abspülen mit dem genutzten Lösungsmittel und Trocknen der Probe im Stickstoffstrom beenden die nasschemische Präparation.

Der resultierende Film besteht aus einem geordneten Ensemble von Molekülen, das sich unter Einnahme einer einheitlichen molekularen Orientierung (Bild 3.2) gebildet hat.

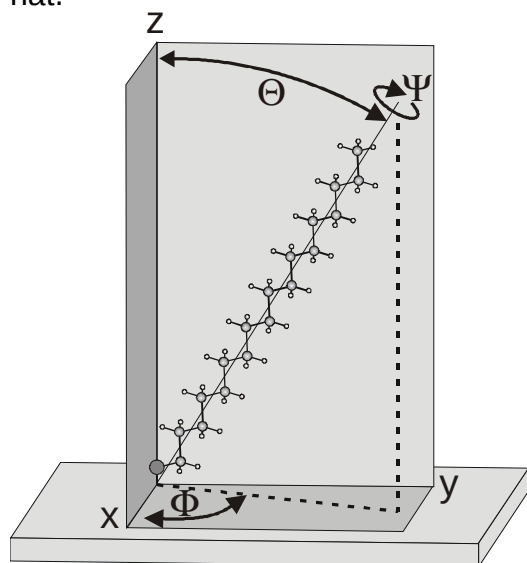


Bild 3.2: Orientierung innerhalb des SAM am Beispiel des ODT. Die Winkel Θ , Ψ und Φ definieren sich wie folgt: Ausgehend von der in der x-y-Ebene liegenden C-C-C-Ebene des mit der Kettenlängsachse normal orientierten ODT erfolgt eine Rotation um die z-Achse. Anschließend wird das Molekül um den Winkel Θ (Tiltwinkel) gegen die Oberflächennormale gekippt und um den Winkel Ψ (Twistwinkel) um seine Längsachse rotiert. Man beachte die Definition der Orientierung der terminalen Ethylgruppe: Bei geradzahlicher Anzahl der Kohlenstoffatome steht die C-C-Bindung für $\Theta = 37,65^\circ$ und $\Psi = 0^\circ$ senkrecht.

Das Arrangement des Films bestimmt sich aus der Energieoptimierung der Struktur [13]: Diese wird durch die Bildungsenthalpie der Gold-Schwefelbindung dominiert. Ausgehend von der hexagonalen Struktur der Goldoberfläche adsorbieren die Schwefelatome der kettenförmigen Organothiole in einer kommensurablen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Struktur, in der sie den durch den Platzbedarf der Ketten bedingten minimalen Abstand zueinander besitzen. Da dieser Abstand in der Regel größer ist als der innerhalb des entsprechenden organischen Kristalls, kippen (tilt) und drehen (twist, siehe Bild 3.2) die Moleküle so, dass sie eine dem Festkörper möglichst adäquate Struktur und Packungsdichte einnehmen. Im Falle unfunktionalisierter Alkanthiole ist dies die ($4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R30° Struktur [64, 69, 79, 204, 205], im Falle unfunktionalisierter Terphenyl- und Terphenylmethylthiole die ($2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Struktur [206].

3.2 Adsorptionsprozess

Die Filmbildung folgt vorwiegend dem Langmuir-Gesetz, nach dem die Adsorptionsrate $d\Theta/dt$ proportional der Anzahl der freien Adsorptionsplätze und damit abhängig von der bereits erreichten Bedeckung Θ ist

$$\frac{d\Theta}{dt} = R(1 - \Theta). \quad (3.1)$$

Durch Integration unter Berücksichtigung der Anfangsbedeckung $\Theta = 0$ zum Startzeitpunkt $t = 0$ ergibt sich das Wachstumsgesetz

$$\Theta = 1 - e^{-Rt}. \quad (3.2)$$

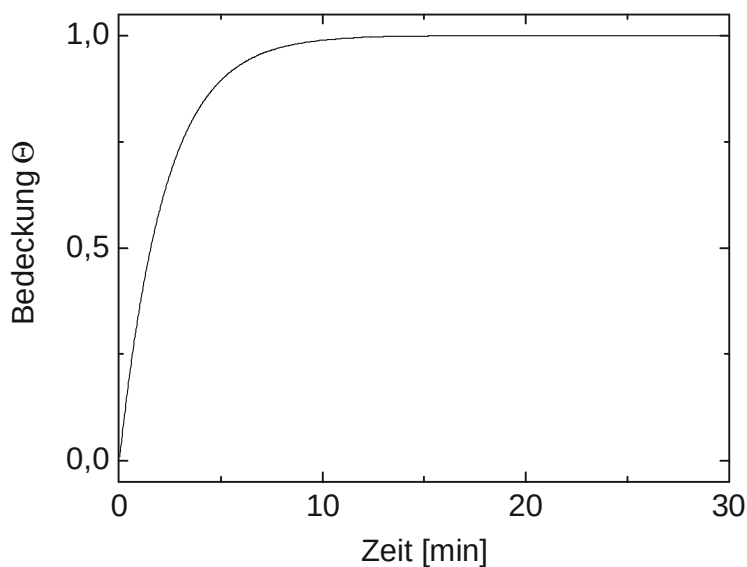
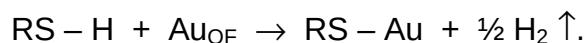


Bild 3.3: Typischer zeitlicher Verlauf der Bedeckung einer Au(111)-Oberfläche bei Adsorption von Organothiolen beginnend mit dem Zeitpunkt der Exposition.

Einen typischen Verlauf zeigt Bild 3.3 [202], wobei die Filmbildung in mehreren Phasen erfolgt und in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen bereits nach einigen Minuten Bedeckungen um 90% erreicht [16, 202, 207-215]. In der verbleibenden Zeit bis zur vollständigen Ausbildung des geordneten Films maximaler Bedeckung (stehende Phase) richten sich die Moleküle beginnend von der Ankergruppe immer besser aus [212].

Der Reaktionsweg der Adsorption erfolgt durch Abspaltung des Wasserstoffs vom Schwefel und unter Ausbildung einer Thiolatbindung zum Gold entsprechend folgender Reaktion:



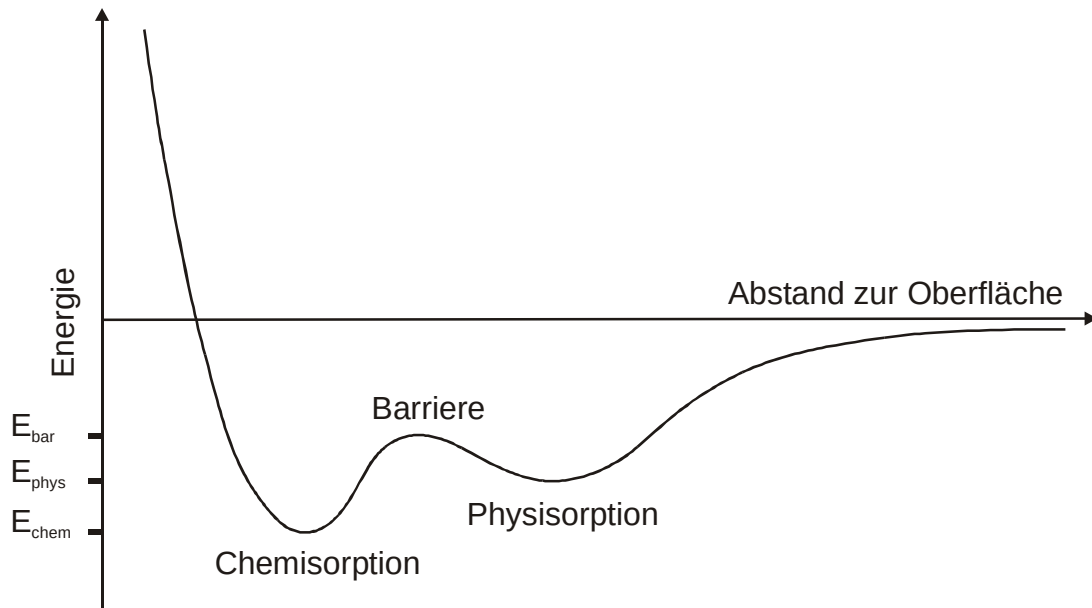


Bild 3.4: Potential als Funktion des Abstands bei der Adsorption eines Organothiols (schematisch).

Ausgehend von in der Umgebung vorhandenem, freien Organothiol physisorbiert dieses zuerst an der Goldoberfläche, wobei es ein lokales Energieminimum erreicht (Bild 3.4). Dann spaltet die S-H-Bindung. Die dazu erforderliche Energie entspricht der Höhe der Barriere. Es erfolgt die Chemisorption unter Ausbildung der Au-S-Bindung. Gleichzeitig diffundiert der nur schwach an die Oberfläche gebundene Wasserstoff, dimerisiert mit einem anderen Wasserstoff und desorbiert. Weitere Details zum Reaktionsweg finden sich in der Literatur [68, 216-220].

4. Bestimmung der Orientierung an Oktadekanthiol-SAMs

Die detaillierte Einsicht in die Eigenschaften der SAMs erfordert die Verfügbarkeit präziser Informationen der molekularen Orientierung [1]. Obwohl eine Reihe von Messtechniken die Schichtdickenbestimmung gestatten (SPR [221-224], Ellipsometrie [225] XPS (Kap. 2.2.1)), ist der Rückschluss daraus auf die Orientierung sehr ungenau. Beispielsweise haben Dannenberger et al. in einer früheren Arbeit [100] gezeigt, dass die Schichtdicke allein zur sichern Bestimmung der Molekülorientierung nicht ausreicht. Deshalb ist die direkte Bestimmung der molekularen Orientierung notwendig. Welche Effekte bei der Orientierungsbestimmung auftreten können, wie und mit welchen Ergebnissen die Orientierungsbestimmung erfolgt, soll hier am Beispiel der Oktadekanthiols (ODT) demonstriert werden. Die Orientierung des ODT wurde bereits im Bild 3.2 definiert.

4.1 Orientierungsbestimmung mittels Infrarotspektroskopie

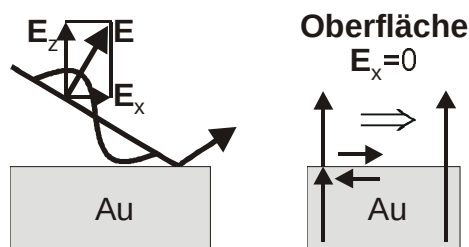


Bild 4.1: Ableitung der Oberflächenauswahlregel an metallischen Oberflächen

Die am häufigsten genutzte Technik zur Orientierungsbestimmung ist die Bestimmung des Dichroismus der Schwingungsmoden mittels IR-Spektroskopie [121, 226]. Im Falle metallischer²⁹ Substrate ist hierbei die Oberflächenauswahlregel zu beachten (Bild 4.1).

Diese besagt, dass auf elektrisch leitfähigen Oberflächen alle elektrischen Feldkomponenten (**E**-Feld) des anregenden infrarot-optischen Felds parallel zur Oberfläche unterdrückt werden: Die einfallende optische Welle (Bild 2.1, links) spaltet in Ihre Tangential- und Normalkomponente auf. Tangential zur Oberfläche wirkende E-Felder üben Kräfte auf die Ladungsträger nahe der Oberfläche aus und verschieben diese, bis durch die Verschiebungen induzierte, laterale Polarisationen der Oberfläche die äußeren Parallelkomponenten kompensieren³⁰. Normale Feldanteile erzeugen eine Spiegelpolarisation, die sich dem äußeren Feld konstruktiv addiert. Im Ergebnis stehen nur normale E-Feldanteile zur Verfügung.

Die der theoretischen Beschreibung der Absorption von Strahlung zugrunde liegenden Annahmen gehen lediglich von den Ladungsverteilungen (Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungen) aus. Es wird dabei nicht berücksichtigt, ob es sich speziell um Elektronen in Atomen oder um partiell geladene Atome in Molekülen handelt. Deshalb gelten für die optische Anregung von Elektronen- bzw.

²⁹ Bei Halbleitersubstraten stehen beide Feldkomponenten zur Verfügung. Jedoch ist hier die Analyse in Folge der starken anomalen Dispersion und den daraus folgenden unterschiedlichen Reflektivitäten beider Komponenten behindert.

³⁰ Diese Aussage gilt nur für Lichtfrequenzen unterhalb der Plasmafrequenz der Ladungsträger, da nur dann die Ladungsträger in der Lage sind, das anregende E-Feld schnell genug zu kompensieren. Plasmafrequenzen von Metallen liegen im Ultraviolett, bei Einstrahlung im Infrarot ist diese Voraussetzung erfüllt. Siehe auch Kap. 2.2.2.

Schwingungsübergängen die gleichen Gesetze. Fermi's Goldene Regel (Gl. 2.13) gilt demnach analog für Schwingungsübergänge.

Da nach der Oberflächenauswahlregel nur normale E-Felder zur Verfügung stehen, können nur Molekülschwingungen mit TDM-Komponenten $\Delta\mathbf{p}$ senkrecht zur Oberfläche angeregt werden, die Bandenintensitäten A verhalten sich wie

$$\frac{A}{A_{\max}} = \left(\frac{\Delta p_z}{\Delta p} \right)^2 \quad (4.1)$$

(siehe Kap. 4.2), wobei $A_{\max}$ die bei senkrechter Orientierung des TDM messbare Bandenintensität bezeichnet.

Durch die Oberflächenauswahlregel wird die direkte Analyse der Orientierung aus den IR-Spektren unmöglich. Erst durch indirekte Methoden, die auch das Absorptionsverhalten der zu untersuchenden Substanzen im Volumen (z.B. Pressling) einbeziehen, kann die Orientierungsbestimmung durchgeführt werden. Als Voraussetzung ist dabei anzunehmen, dass die Beträge der einzelnen TDMs nur von der Zusammensetzung des einzelnen Moleküls, nicht aber von dessen Umgebung abhängen. Dann stehen zwei Methoden zur Bestimmung der mittleren³¹ Orientierung zur Verfügung, die im Nachfolgenden diskutiert werden sollen.

4.2 Die Relativmethode nach Debe

Die von Debe [226] 1984 vorgeschlagene Methode basiert auf der Annahme, dass im Volumen des Presslings alle Moleküle statistisch orientiert sind. Die dort gemessene Intensität A_{bulk} ist deshalb für alle Banden relativ zu deren Maxima $A_{\max}$ konstant. Durch Vergleich der Bandenintensitäten des Volumenspektrums mit denen des Oberflächenspektrums kann dann auf die Orientierung des Moleküls geschlossen werden (Bild 4.2):

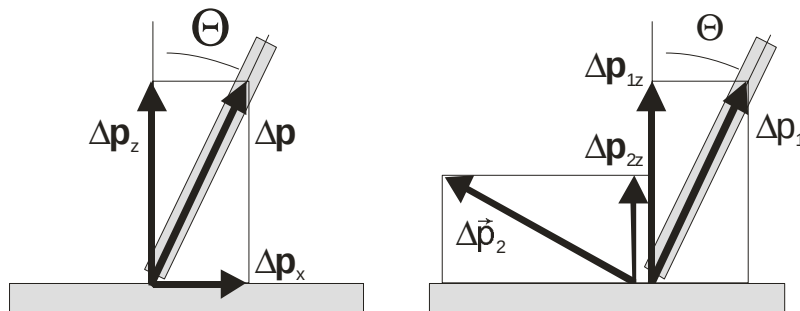


Bild 4.2: Verhalten der TDMs an der Oberfläche für je ein längs und quer zur Molekülachse orientiertes TDM $\Delta\mathbf{p}$

Das TDM einer einzelnen Bande sei längs der Molekülachse orientiert (Bild 4.2 links). Die entsprechende Bandenintensität des SAMs berechnet sich dann Gl. 4.1 folgend aus der Verkipfung des Moleküls zu

$$A^{\text{SAM}} = A_{\max}^{\text{SAM}} \cos^2 \Theta, \quad (4.2)$$

$$A^{\text{SAM}} = c_r A^{\text{bulk}} \cos^2 \Theta, \quad (4.2a)$$

³¹ In der IR-Spektroskopie werden alle lichtdurchstrahlten Moleküle gleichwertig erfasst. Entsprechend der Größe des Lichtspots auf der Probe erfolgt deshalb eine Mittelung über alle im Spot liegenden Moleküle durch die Messung selbst.

wobei die (unbekannte) relative Konzentration c_r dem Proportionalitätsfaktor der Gl. 4.2 entspricht. Er lässt sich, wenn zwei TDMs verschiedener Orientierung im Molekül vorhanden und messbar sind (Bild 4.2 rechts), in einem Gleichungssystem

$$\begin{aligned} A_1^{\text{SAM}} &= c_r A_1^{\text{bulk}} \cos^2 \Theta \\ A_2^{\text{SAM}} &= c_r A_2^{\text{bulk}} \sin^2 \Theta \end{aligned} \quad (4.3)$$

erfassen und durch einfache Quotientenbildung eliminieren. Die Verkipfung Θ des Moleküls berechnet sich dann entsprechend

$$\tan^2 \Theta = \frac{A_1^{\text{bulk}} A_2^{\text{SAM}}}{A_2^{\text{bulk}} A_1^{\text{SAM}}}, \quad (4.3a)$$

wobei die Relativkonzentration entfällt. Soll neben dem Kipp- auch noch der Twistwinkel Ψ (Bild 3.2) einer molekulintern definierten Ebene erfasst werden, wird noch ein drittes, linear unabhängiges TDM benötigt. Das dazu notwendige Gleichungssystem definiert sich dann entsprechend.

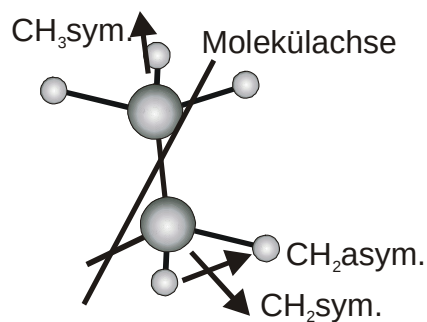


Bild 4.3: Terminale Ethylengruppe des ODT (Bild 3.2). Dargestellt sind die TDMs der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Methylen- und die symmetrische Streckschwingungen der Methylgruppe.

Im Fall des ODT (Bild 4.3) ergibt sich aus der Orientierung (Bild 3.2) analog zu Gln. 4.3a das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} I_{\text{CH}_3\text{sym}}^{\text{SAM}} &= I_{\text{CH}_3\text{sym}}^{\text{bulk}} c_r \cos^2(\Theta - 37.65^\circ \cos \Psi) \\ I_{\text{CH}_2\text{sym}}^{\text{SAM}} &= I_{\text{CH}_2\text{sym}}^{\text{bulk}} c_r \cos^2 \Psi \sin^2 \Theta \\ I_{\text{CH}_2\text{asym}}^{\text{SAM}} &= I_{\text{CH}_2\text{asym}}^{\text{bulk}} c_r \sin^2 \Psi \sin^2 \Theta, \end{aligned} \quad (4.4)$$

aus dem die Orientierung des Moleküls berechnet werden kann. Der eigentlich in allen Gln. 4.4 enthaltene Winkel Φ der Rotation um die z-Achse wird einheitlich auf 45° ³² gesetzt und mit der relativen Konzentration zusammengefasst.

4.3 Die Absolutmethode nach Parikh und Allara

Häufig stehen, bedingt durch die geringen messbaren Bandenintensitäten des SAMs nicht genügend Schwingungsbanden mit linear unabhängigen TDMs zur Verfügung, die Ausführung der relativen Methode scheitert. Deshalb wurde 1992 die Absolut-

³² Dieser Winkel entspricht der $\cos^2$ -Mittelung der Orientierung um die Oberflächennormale, die aus der dreizähligen Symmetrie des Substrats und aus der zufälligen azimutalen Orientierung der einzelnen, aufgedampften Substrat-Kristallite folgt.

methode [121]³³ mit dem Ziel präsentiert, die Zahl der zur Bestimmung der molekularen Orientierung notwendigen, linear unabhängigen TDM-Koordinaten zu reduzieren. Dazu wird die Konzentration der Substanz in der Volumenprobe exakt erfasst und in die Auswertung einbezogen.

Leider ist diese Methode auch durch ein Handicap gekennzeichnet. Das auf die Oberfläche streifend einfallende Licht wird nicht nur durch die Metall-Oberfläche des Substrats reflektiert. Vielmehr treten zusätzliche Reflexionen³⁴ an der SAM-Luft-Grenzfläche auf. Deren Reflexionskoeffizienten werden polarisationsabhängig durch die Fresnelschen Formeln [229] als eine Funktion der Polarisation, des Einfallswinkels des Lichts und der Brechzahlen beiderseits der Grenzfläche beschrieben. Für Wellenlängen nahe den Absorptionsstellen tritt aber anormale Dispersion auf. Das bedeutet, die Brechzahl ist in der Nähe des Absorptionspeaks nicht konstant. Da die Intensität des Absorptionspeaks aber entsprechend der Oberflächenauswahlregel selbst von der Orientierung des Moleküls abhängt, lässt sich die Orientierung des Moleküls nicht in analytischer Weise aus dem Volumen- und Oberflächenspektrum berechnen. Vielmehr ist es erforderlich, das Oberflächenspektrum unter Vorgabe der Orientierungsparameter aus dem Volumenspektrum zu berechnen und mit dem gemessenen Spektrum des SAMs zu vergleichen. Die Parameter werden dann variiert, bis berechnetes und gemessenes Spektrum übereinstimmen.

Der Algorithmus zur Berechnung des Oberflächenspektrums startet daher mit der Messung eines Presslings bekannter Substanzkonzentration und bekannten Durchmessers. Aus diesem Spektrum kann der Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex (k -Spektrum als Betrag des TDM) berechnet werden. Dazu werden die einzelnen Banden gefittet und erhalten anhand der Gruppenfrequenz den jeweiligen TDM-Richtungsvektor der Normalschwingung zugeordnet. Entsprechend der Vorgabe der mittleren Orientierung der Moleküle im SAM folgen die Normal- und Tangentialkomponenten des TDMs jeder Schwingung, die zum normalen und tangentialen k -Spektrum subsummiert werden. Nach Kramers-Kronig-Transformationen [115, 119] beider k -Spektren folgen daraus die Realteile n der komplexen Brechungsindizes. Sodann wird die Wellengleichung jeweils einmal für

- ein Schichtsystem bestehend aus Luft und Metallsubstrat (jeweils ein Halbraum) als Referenz-Einstrahlspektrum und
- eines für Luft (Halbraum), SAM und Metallsubstrat (Halbraum) als Proben-Einstrahlspektrum

gelöst. Die Schichtdicke des SAM³⁵ und der Einfallswinkel des IR-Lichts³⁶ werden dazu vorgegeben. Das berechnete Spektrum ergibt sich nach Gl. 2.7.

Die einzelnen Schritte dieses Algorithmus, die in Ref. [121] sehr knapp beschrieben sind, sollen nachfolgend etwas detaillierter betrachtet werden. Aus dem empirischen Ansatz, nachdem die Absorption von Lichtintensität dI in einer differentiellen dünnen Schicht dz der einfallenden Intensität I , der Substanz-Konzentration c_s und dem Extinktionskoeffizienten ε_s proportional sind

³³ Zusätzliche Anmerkungen praktischer Art finden sich in den Referenzen [83, 227, 228].

³⁴ Bei der relativen Methode werden diese Reflexe im Parameter der relativen Konzentration mit erfasst und eliminiert. Das setzt jedoch die Konstanz der Reflexe an allen berücksichtigten Bandenpositionen voraus, was exakt nicht gegeben ist: Der Einfluss der anormalen Dispersion bleibt in der relativen Methode unberücksichtigt. Der daraus resultierende Fehler lässt sich dadurch abschätzen, dass man die Absolutmethode mit und ohne Berücksichtigung der anormalen Dispersion ausführt. Der Unterschied liegt im Falle des ODT unter 2°.

³⁵ Die Schichtdicke muss aus anderen Untersuchungen (z.B. XPS- oder Ellipsometrie-Messungen) bekannt sein.

³⁶ Der Einfallswinkel ist aus dem Setup der IRRAS-Messung bekannt.

$$dI = c_s \epsilon_s I dz \quad (4.5)$$

folgt nach partieller Integration das Lambert-Beersche Gesetz

$$I = I_0 e^{-c_s \epsilon_s z}. \quad (4.6)$$

Unter Nutzung der Proportionalität der Intensität I zum Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke E^*E der optischen Welle ergibt sich

$$|E|^2 = |E_0|^2 e^{-c_s \epsilon_s z}. \quad (4.7)$$

Parallel ergibt sich aus der Lösung der Wellengleichung einer sich mit dem Betrag des Wellenvektors k_z in z -Richtung ausbreitenden Welle

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - k_z z)}, \quad (4.8)$$

woraus unter Nutzung der Dispersionsrelation $k_z = \hat{n} k_{0,z} = \hat{n} \omega / c_0$ (c_0 ... Vakuumlichtgeschwindigkeit) und des komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n + ik$

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - \frac{\hat{n}\omega}{c_0} z)} = E_0 e^{-i\omega t} e^{i\frac{n\omega}{c_0} z} e^{-\frac{k\omega}{c_0} z}, \quad (4.9)$$

zeitlicher Mittelung und Umrechnung auf Intensität und Wellenzahl³⁷ $\omega/c_0 = 2\pi\tilde{\nu}$

$$I = I_0 e^{-4\pi k \tilde{\nu} z} \quad (4.10)$$

folgt. Aus dem Vergleich der Gln. 4.6 und 4.10 und unter Nutzung der Gl. 2.7 sowie des Potenzgesetzes $\ln(x) = \ln(10) \lg(x)$ resultiert die Relation zwischen dem Komplexteil des Brechungsindex k und der gemessenen Extinktion A in Abhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ zu

$$k = \frac{\ln 10 A}{4\pi \tilde{\nu} z}. \quad (4.11)$$

Da das am Pressling gemessene Spektrum A^{bulk} an statistisch gleichverteilt orientierten Molekülen gemessen ist, entspricht die gemessene Extinktion des Spektrums der Mittelung über alle Winkelerorientierungen

$$A^{\text{bulk}} = A_{\text{max}} \langle \cos^2(\mathbf{E}, \Delta \mathbf{p}) \rangle_{\Delta \mathbf{p}} = \frac{1}{3} A_{\text{max}} \text{ bzw.} \quad (4.12)$$

$$A_{\text{max}} = 3A^{\text{bulk}} \quad (4.13)$$

weshalb in Gl. 4.11 der Faktor 3 einzufügen ist

³⁷ Die Wellenzahl entspricht hier der Vakuumwellenzahl ν_0 , die aber in sehr guter Näherung mit der IR-spektroskopisch erfassten Luftwellenzahl ν übereinstimmt. Sie werden deshalb gleich gesetzt.

$$k = \frac{3 \ln 10 A^{\text{bulk}}}{4 \pi \tilde{\nu} z}. \quad (4.14)$$

Aus den k-Spektren der einzelnen, durch Approximation separierten Banden³⁸ lassen sich Normal- und Tangentialspektren durch Multiplikation mit den Normal- und Tangentialkomponenten des TDM-Einheitsvektors berechnen: Das molekülinterne Koordinatensystem definiert sich aus dem Oberflächenkoordinatensystem (Bild 3.2) für $\Theta = \Psi = \Phi = 0$. Bei Vorgabe beliebiger Winkel Θ , Ψ und Φ entspricht dann die Transformation vom Oberflächen- in das Molekülkoordinatensystem genau den Eulerschen Transformationen [115], die Rotationsmatrix³⁹ lautet [121]

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \cos \alpha \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \sin \psi & \sin \alpha \cos \psi \\ -\cos \alpha \cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & -\cos \alpha \sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \alpha \sin \psi \\ \sin \alpha \cos \phi & \sin \alpha \sin \phi & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

Zur Transformation der einzelnen TDM-Einheitsvektoren $\Delta \mathbf{p}_i$ vom Molekül- in das Oberflächenkoordinatensystem kommt die invertierte Rotationsmatrix $\mathbf{R}^{-1}$ zur Anwendung

$$\mathbf{p}_i^{\text{OF}}(\Theta, \Psi, \Phi) = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{p}_i^{\text{Mol}}, \quad (4.16)$$

bei der Θ und Ψ entsprechend der Vorgabe der Orientierung und $\Phi = 45^\circ$ ⁴⁰ verwendet werden. Die Winkel θ_i der einzelnen TDM-Einheitsvektoren zur Oberflächennormalen ergeben sich aus dem z-Richtungscosinus

$$\theta_i = \arccos p_{i,z}^{\text{OF}} \quad (4.17)$$

Entsprechend Gl. 4.1 folgen die Tangential- und Normalkomponenten k_x , k_y und k_z der einzelnen k-Spektren durch quadratische Multiplikation

$$\begin{aligned} k_{i,x} &= k_i \cdot \sin^2 \theta_i \cdot \cos^2 \Phi_i \\ k_{i,y} &= k_i \cdot \sin^2 \theta_i \sin^2 \Phi_i \\ k_{i,z} &= k_i \cdot \cos^2 \theta_i \end{aligned} \quad (4.18)$$

mit k_i als Spektrum der i-ten Bande nach Gl. 4.14. Wegen der bereits in Gl. 4.16 genutzten Mittelung $\Phi = 45^\circ$ und unter Nutzung von Gl. 4.17 sowie der Sinus-Cosinus-Beziehung $\sin^2 \alpha = 1 - \cos^2 \alpha$ folgen die Oberflächennormalen und –tangentialen des k-Spektrums zu

³⁸ Das nach Gl. 4.14 berechnete k-Spektrum wird approximiert und aus den resultierenden Parametern und den genutzten Fitfunktionen die einzelnen Banden numerisch erzeugt. Verschiedentlich auftretende Bandenverschiebungen zwischen Volumen- und Oberflächenspektren können an dieser Stelle durch Verändern des Center-Parameters angepasst werden.

³⁹ Die Eulerschen Transformationen entsprechen reinen Rotation eines Koordinatensystems um die Eulerschen Winkel, die Beträge der transformierten Vektoren bleiben unberührt. Deshalb bezeichnet man die Transformationsmatrix auch als Rotationsmatrix.

⁴⁰ siehe Fußnote 32

$$k_{i,x} = k_{i,y} = \frac{1}{2} k_i (1 - p_{i,z}^{OF^2}) \quad (4.19)$$

$$k_{i,z} = k_i p_{i,z}^{OF^2}.$$

Das gesamte normale bzw. tangentiale k-Spektrum des SAMs folgt aus der Summation der k-Spektren der einzelnen Banden

$$k_x = k_y = \sum_i k_{i,x} \quad (4.20)$$

$$k_z = \sum_i k_{i,z}.$$

Die zur Lösung der Wellengleichung erforderlichen Realteile⁴¹ der komplexen Brechungsindizes ergeben sich aus der Kramers-Kronig-Transformation [115, 119]

$$n(\tilde{\nu}_i) = 1 + \frac{1}{\pi} \text{VP} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k(\tilde{\nu}) \tilde{\nu} d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_i^2} = 1 + \frac{2}{\pi} \text{VP} \int_0^{\infty} \frac{k(\tilde{\nu}) \tilde{\nu} d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_i^2} \quad (4.21)$$

des normalen bzw. tangentialen k-Spektrums. Unter Berücksichtigung der numerisch-diskreten Charaktere der zu transformierenden Spektren $k(\nu_i)$ und des nur über einen endlichen Spektralbereich vorliegenden k-Spektrums findet folgende Modifikation Verwendung [121]:

$$n(\tilde{\nu}_j) = n_{\infty} + \frac{2}{\pi} \left(\sum_{\tilde{\nu}_i < \tilde{\nu}_j} \frac{k(\tilde{\nu}_i) \tilde{\nu}_i \Delta \tilde{\nu}_i}{\tilde{\nu}_i^2 - \tilde{\nu}_j^2} + \sum_{\tilde{\nu}_i > \tilde{\nu}_j} \frac{k(\tilde{\nu}_i) \tilde{\nu}_i \Delta \tilde{\nu}_i}{\tilde{\nu}_i^2 - \tilde{\nu}_j^2} \right). \quad (4.22)$$

Sie addiert die Brechzahl außerhalb des Transformationsbereichs $n_{\infty} = 1,43$ [121] und summiert über numerische Datenpunkte unter Ausschluss der Polstelle $\tilde{\nu}_i$. Die Transformation wird für jede der Gln. 4.20 separat ausgeführt. Das oberflächennormale n- und k-Spektrum eines ODT-SAM zeigt Abbildung 4.4.

Die zur Lösung der Wellengleichung erforderlichen, komplexen relativen Dielektrizitätskonstanten $\hat{\epsilon}_r$ (normal und tangential) ergeben sich aus dem komplexen Brechungsindizes (k nach Gln. 4.20 und n nach Gln. 4.21) zu

$$\hat{\epsilon}_r = \hat{n}^2 = (n + ik)^2 = n^2 + 2ink - k^2. \quad (4.19)$$

⁴¹ Der Realteil („übliche“ Brechzahl nichtabsorbierender Stoffe) beeinflusst nach den Fresnelschen Formeln das Reflexionsverhalten der Welle an der Luft-SAM-Grenzfläche. Da bereits dort reflektiertes Licht den SAM nicht durchquert, kann dieses Licht nicht spektral absorbiert werden. Es trägt nicht zum Spektrum bei und darf nicht vernachlässigt werden. Je höher demnach die Brechzahl des SAMs ist, umso höher ist die Reflektivität der Grenzfläche, umso weniger Lichtanteile transmittieren den SAM und um so geringer ist die Intensität der gemessenen Banden. Zusätzlich treten Effekte infolge brechzahlabhängig unterschiedlicher Retardierungen der Lichtwellen im SAM und daraus folgender unterschiedlicher Interferenz mit den an der Oberfläche reflektierten Lichtwellen auf. Wegen der geringen Schichtdicke spielen diese aber keine tragende Rolle. Da die Wellengleichung und deren Lösungen unmittelbar (ohne Näherungen) aus der Maxwell'schen Theorie folgen, sind diese Effekte in der Lösung der Wellengleichung für das Schichtsystem (siehe unten) enthalten.

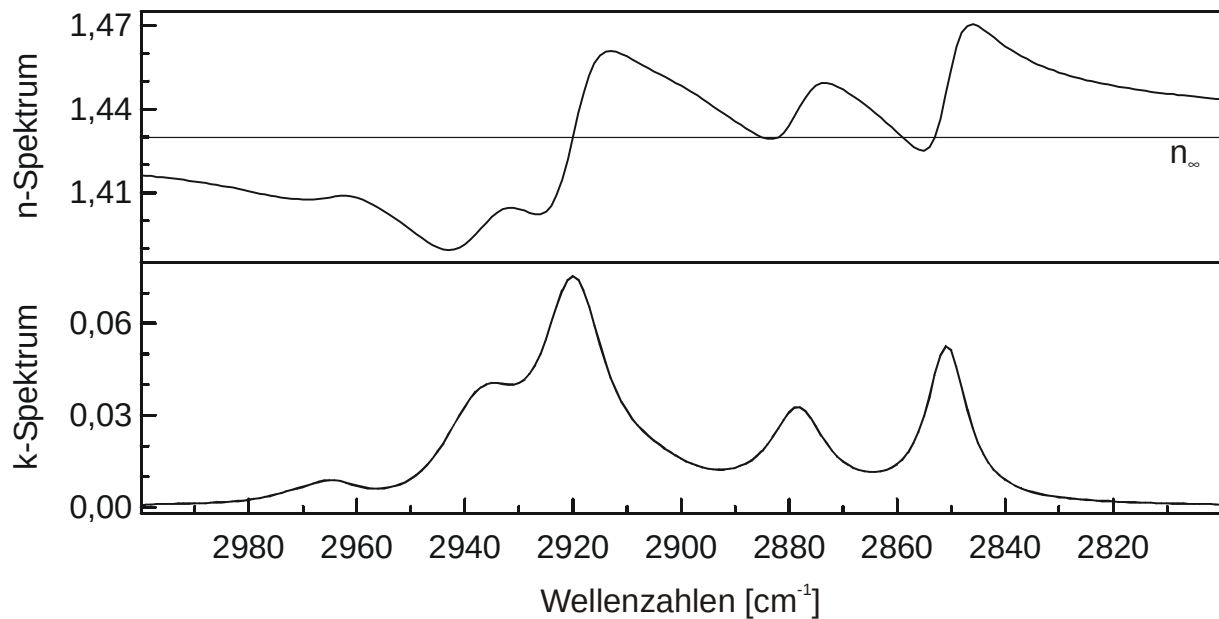


Bild 4.4: Oberflächennormaler Real- (n) und Imaginärteil (k) des Brechungsindex als Funktion der Wellenzahl für einen Oktadekanthiol-SAM.

Die Berechnung der Intensität der die Probe verlassenden Welle erfolgt nach dem Matrixformalismus von Yeh [230], der von Parikh für SAMs adaptiert wurde (Bild 4.5).

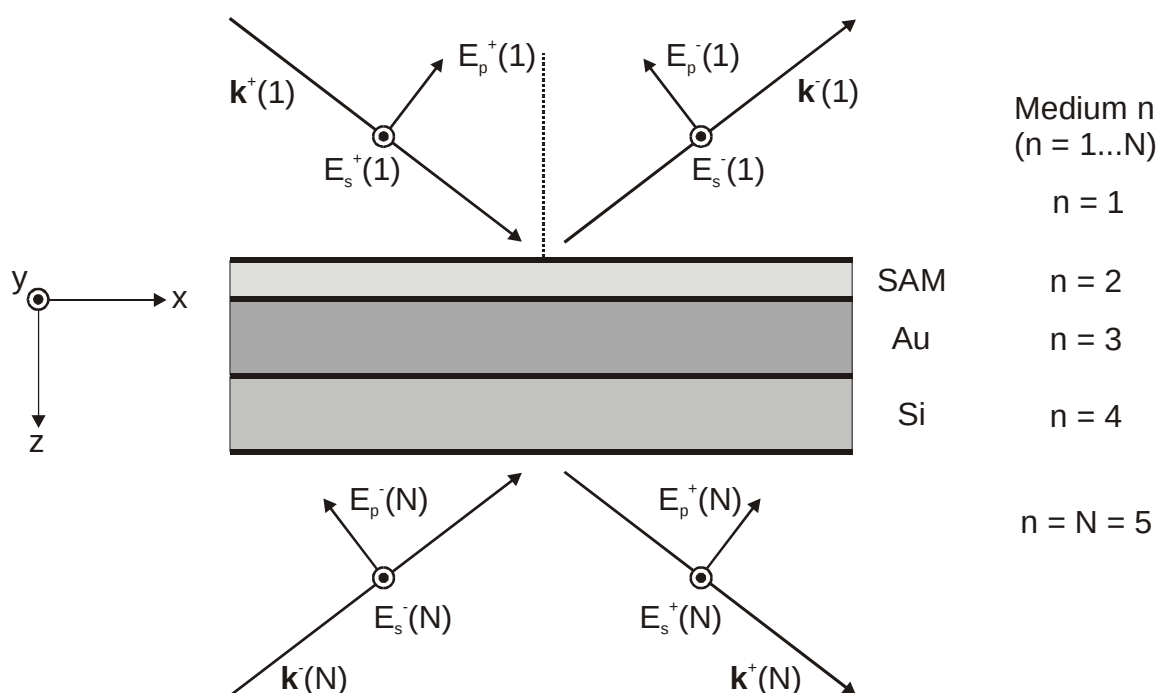


Bild 4.5: Schichtsystem der Probe zur Berechnung der Absorptionseigenschaften des SAM nach dem Matrixformalismus von Yeh. Die s- und p-polarisierten Anteile der einfallenden Wellen $E^+(1)$ und $E^-(N)$ werden an den Grenzflächen der Medien partiell reflektiert oder transmittiert. Im konkreten Fall fällt natürlich nur die Welle $E^+(1)$ ein, die Wellen im Medium N müssen verschwinden. Die „+“ und „-“ der Nomenklatur entsprechen dem Vorzeichen der z-Komponente des Wellenvektors k . Ermittelt wird letztlich das E-Feld $E^-(1)$ der ausfallenden Welle relativ zum E-Feld $E^+(1)$ der einfallenden Welle für jede Polarisation.

Aus dem in Bild 4.5 dargestellten Modell ergibt sich der Matrix-Formalismus

$$\begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(1) \\ E_{s-pol}^-(1) \\ E_{s-pol}^+(1) \\ E_{s-pol}^-(1) \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(N) \\ E_{s-pol}^-(N) \\ E_{s-pol}^+(N) \\ E_{s-pol}^-(N) \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

Medien 1 und N sind identisch (Luft $\cong$ Vakuum, $\epsilon_r = 1$). Die optischen Eigenschaften des Mediums 2 (SAM) wurden oben bereitgestellt. Für Medium 3 (Gold) wird ϵ_r entsprechend Gl. 4.19 aus $n = 2,05$ und $k = 18$ berechnet [231]. Da die einfallende Welle die Goldschicht nicht zu durchdringen vermag, wird zur Berechnung die Siliziumschicht ($n = 4$) sowie der untere Halbraum ($n = 5$) vernachlässigt und die Goldschicht als unterer Halbraum ($n = N = 3$) betrachtet⁴². Die für die Berechnung des SAM-Spektrums notwendige Information ergibt sich aus den Matrixelementen von $\mathbf{M}$, die nachfolgend berechnet werden sollen.

Jede der vier Wellen in Gl. 4.23 muss die Wellengleichung⁴³

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r \mathbf{E} = 0 \quad (4.24)$$

mit $\mathbf{k}$ als Wellenvektor erfüllen. Aus $\omega = 2\pi\nu$, $c = \lambda\nu$, $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ und $\epsilon_0\mu_0 = c^{-2}$ folgt

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + 4\pi^2 \tilde{\nu}^2 \hat{\epsilon}_r \mathbf{E} = 0. \quad (4.25)$$

Da nach den Maxwellschen Gleichungen die Tangentialkomponenten der E-Felder in allen Medien gleich sein müssen, folgt daraus auch die Identität⁴⁴ der Tangentialkomponenten der Wellenvektoren $k_s(n)$ und $k_p(n)$ in allen Medien n . Mit $(k_x, k_y, k_z) = (\alpha, \beta, \gamma)$ lässt sich Gl. 4.25 schreiben als⁴⁵

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \times \left(\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \right) + 4\pi^2 \tilde{\nu}^2 \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Wegen der Symmetrie der Oberfläche (Gl. 4.19) verschwinden alle ϵ -Mischglieder⁴⁶

⁴² Die Dicke der Goldschicht ist unerheblich, solange sie nur dick genug ist, um vollständige Reflexion zu gewährleisten. Aus $k = 18$ folgt nach Gl. 4.11 eine Extinktion für transmittierendes Licht von ~ 3 AU pro 100 nm, d.h. in der Praxis werden an Goldschichten mit einer Dicke größer 300 nm mindestens $1 - 10^{-9}$ Anteile der einfallenden Intensität reflektiert.

⁴³ Im Falle nichtmagnetischer Materialien gilt $\mu_r = 1$ und damit $\mu = \mu_0$.

⁴⁴ Für jeden Punkt einer Grenzfläche ($z = \text{konstant}$) der Lösung der Wellengleichung $E(t, r) = E_0 \cos(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z)$ müssen k_x und k_y beiderseits der Grenzfläche gleich sein, um die Stetigkeit der tangentialen E-Felder für alle x und y zu gewährleisten. Diese Gegebenheit liegt auch der Herleitung des Brechungsgesetzes (z.B. [229]) zugrunde.

⁴⁵ Das „r“ im ϵ -Index wird weggelassen.

⁴⁶ Die zweite Koordinate im ϵ -Index wird weggelassen.

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \times \left(\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \right) + 4\pi^2 \tilde{v}^2 \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

Nach Ausmultiplizieren der Kreuzprodukte und Ausklammern von $\mathbf{E}$ folgt

$$\begin{pmatrix} 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_x - \beta^2 - \gamma^2 & \alpha\beta & \alpha\gamma \\ \alpha\beta & 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_y - \alpha^2 - \gamma^2 & \beta\gamma \\ \alpha\gamma & \beta\gamma & 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_z - \beta^2 - \alpha^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

was sich im Fall eines in der x-z-Ebene einfallenden Strahls ($\beta = 0$) weiter vereinfacht zu

$$\begin{pmatrix} 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_x - \gamma^2 & 0 & \alpha\gamma \\ 0 & 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_y - \alpha^2 - \gamma^2 & 0 \\ \alpha\gamma & 0 & 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_z - \beta^2 - \alpha^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

Für eine nichttriviale Lösung der Gl. 4.29 muss die Koeffizientendeterminante null sein. Da α durch den Einfallswinkel (konstant in allen Medien) und $\epsilon_{x,y,z}$ durch das jeweilige Medium vorgegeben ist, folgt die Lösung für das Medium n zu

$$\gamma_{1,2}(n) = \pm \sqrt{4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_x(n) - \alpha^2} \quad \text{und} \quad (\text{s-pol.}, 4.30)$$

$$\gamma_{3,4}(n) = \pm \sqrt{\frac{\epsilon_x(n) [4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_z(n) - \alpha^2]}{\epsilon_z(n)}}. \quad (\text{p-pol.}, 4.31)$$

Die vier Lösungen entsprechen den hin- und rücklaufenden Wellen ($\pm z$) jeder Polarisationsrichtung. Das Verschwinden der Determinante bedeutet geometrisch, dass die Koeffizientenmatrix linear abhängig ist. Alle Zeilenvektoren der Koeffizientenmatrix liegen in einer Ebene. Das Gl. 4.29 folgend alle Skalarprodukte der Zeilenvektoren mit $\mathbf{E}$ verschwinden bedeutet, dass alle Zeilenvektoren in der Ebene senkrecht zu $\mathbf{E}$ stehen. Die Kreuzprodukte zweier beliebiger Zeilenvektoren müssen deshalb parallel zu $\mathbf{E}$ sein, d.h. der Polarisationsrichtung entsprechen. Nach Einsetzen der Lösung 4.30 in Gl. 4.29 verschwindet die zweite Zeile der Koeffizientenmatrix. Die Polarisationsrichtung kann deshalb nur aus dem Kreuzprodukt der ersten und dritten Zeile ermittelt werden. Es ergibt sich

$$\mathbf{p}_{12}(i) = \frac{1}{V_{12}(i)} \begin{pmatrix} 0 \\ (4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_x(i) - \alpha^2) \alpha^2 - \alpha (4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_z - 4\pi^2 \tilde{v}^2 \epsilon_x(i) - \alpha) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

(V...Vorfaktor zur Normierung, $p^2 = 1$) s-Polarisation. Analog folgt für Lösung 4.31 p-Polarisation.

Die Richtung des Magnetfelds (H-Feld) einer elektromagnetischen Welle steht immer senkrecht auf dem $\mathbf{E}$ -Feld und dem Wellenvektor $\mathbf{k}$. Er berechnet sich zu

$$\mathbf{H}_\sigma = \frac{\mathbf{B}_\sigma}{\mu_0} = \frac{\mathbf{k}_\sigma \times \mathbf{E}_\sigma}{\mu_0 \omega} = \frac{(\mathbf{k}_\sigma \times \mathbf{p}_\sigma)}{\mu_0 \omega} \cdot |\mathbf{E}_\sigma| = \mathbf{q}_\sigma \cdot |\mathbf{E}_\sigma| \quad \text{mit} \quad \mathbf{q}_\sigma = \frac{\mathbf{k}_\sigma \times \mathbf{p}_\sigma}{\mu_0 \omega} \quad (4.33)$$

Nachdem für jedes Medium $n = 1 \dots 3$ und jede Lösung $\sigma = 1 \dots 4$ jeweils die Vektoren $\mathbf{k}$, $\mathbf{p}$ und $\mathbf{q}$ bestimmt sind, sollten diese noch systematisch sortiert werden. Deshalb wird (siehe Bild 4.5) für die Vektoren der Gl. 4.23 definiert:

$$\left(\begin{array}{l} \text{die Kombination von Re } [\gamma_\sigma > 0] \text{ und s-pol. } p(\gamma_\sigma) \text{ den Index 1} \\ \text{die Kombination von Re } [\gamma_\sigma < 0] \text{ und s-pol. } p(\gamma_\sigma) \text{ den Index 2} \\ \text{die Kombination von Re } [\gamma_\sigma > 0] \text{ und p-pol. } p(\gamma_\sigma) \text{ den Index 3} \\ \text{die Kombination von Re } [\gamma_\sigma < 0] \text{ und p-pol. } p(\gamma_\sigma) \text{ den Index 4} \end{array} \right) \cdot (4.32)$$

Als Erstes soll die Ausbreitungsmatrix $\mathbf{P}(n)$ (propagation matrix) bestimmt werden. Sie beschreibt, wie sich die Welle innerhalb des homogenen Mediums n ausbreitet und hat die Form

$$\mathbf{P}(n) = \begin{pmatrix} e^{[-i\gamma_1(n)t_n]} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{[-i\gamma_2(n)t_n]} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{[-i\gamma_3(n)t_n]} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{[-i\gamma_4(n)t_n]} \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

mit

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^+(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^-(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^+(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^-(n) \end{pmatrix}_{\text{ausgangs der Schicht } n} \cdot \mathbf{P}(n) = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^{+'}(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^{-'}(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^{+'}(n) \\ \mathbf{E}_{s\text{-pol}}^{-'}(n) \end{pmatrix}_{\text{eingangs der Schicht } n} \quad (4.34)$$

Aus der Stetigkeit der Tangentialkomponenten von $\mathbf{E}$ und $\mathbf{H}$ folgt, dass die Summen aller $\mathbf{E}$ - und $\mathbf{H}$ -Felder ausgangs des $(n-1)$ -ten und eingangs des n -ten Mediums gleich sein müssen. Es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n-1) [\mathbf{p}_\sigma(n-1) \cdot \mathbf{x}] &= \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n) [\mathbf{p}_\sigma(n) \cdot \mathbf{x}] \\ \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n-1) [\mathbf{p}_\sigma(n-1) \cdot \mathbf{y}] &= \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n) [\mathbf{p}_\sigma(n) \cdot \mathbf{y}] \\ \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n-1) [\mathbf{q}_\sigma(n-1) \cdot \mathbf{x}] &= \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n) [\mathbf{q}_\sigma(n) \cdot \mathbf{x}] \\ \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n-1) [\mathbf{q}_\sigma(n-1) \cdot \mathbf{y}] &= \sum_{\sigma=1}^4 \mathbf{E}_\sigma(n) [\mathbf{q}_\sigma(n) \cdot \mathbf{y}] \end{aligned} \quad (4.35)$$

was in Matrixform ausgedrückt werden kann als

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n-1) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n-1) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n-1) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n-1) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n-1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n-1) \\ E_{s-pol}^-(n-1) \\ E_{s-pol}^+(n-1) \\ E_{s-pol}^-(n-1) \end{pmatrix} = \quad (4.36)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix}.$$

Durch die Definition der dynamischen Matrix

$$D(n) = \begin{pmatrix} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_4(n) \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_1(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_2(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_3(n) & \mathbf{x} \cdot \mathbf{q}_4(n) \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

folgt

$$D(n-1) \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix} = D(n) \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

und durch multiplizieren der invertierten Matrix $D^{-1}(n)$ von links

$$\begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix} = D^{-1}(n-1) D(n) \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Die tangentialen E- und H-Felder ausgangs des (n-1)-ten und ausgangs des n-ten Mediums ergeben sich durch Multiplikation von Gl. 3.39 mit der Ausbreitungsmatrix des n-ten Mediums

$$\begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix} = D^{-1}(n-1) D(n) P(n) \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \\ E_{s-pol}^+(n) \\ E_{s-pol}^-(n) \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

woraus für das Gesamtsystem durch medienweise Multiplikation der Matrizen

$$\begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(1) \\ E_{s-pol}^-(1) \\ E_{p-pol}^+(1) \\ E_{p-pol}^-(1) \end{pmatrix} = \mathbf{D}^{-1}(1) \left| \mathbf{D}(2)\mathbf{P}(2)\mathbf{D}^{-1}(2) \right| \dots \left| \mathbf{D}(N-1)\mathbf{P}(N-1)\mathbf{D}^{-1}(N-1) \right| \mathbf{D}(N) \begin{pmatrix} E_{s-pol}^+(N) \\ E_{s-pol}^-(N) \\ E_{p-pol}^+(N) \\ E_{p-pol}^-(N) \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

folgt. Für die hier untersuchten SAMs resultiert die Gesamtmatrix der Gl. 4.23 zu

$$\mathbf{M} = \mathbf{D}^{-1}(1) \mathbf{D}(2) \mathbf{P}(2) \mathbf{D}^{-1}(2) \mathbf{D}(3). \quad (4.45)$$

Die Transmissions- (t) und Reflexionskoeffizienten (r) hängen nur von einem Teil der 16 Matricelemente von $\mathbf{M}$ ab:

$$\begin{aligned} r_s &= \left(\frac{E_{s-pol}^-(1)}{E_{s-pol}^+(1)} \right)_{E_{p-pol}^+(1)=0} = \frac{m_{21}m_{33} - m_{23}m_{31}}{m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}} \\ r_p &= \left(\frac{E_{p-pol}^-(1)}{E_{p-pol}^+(1)} \right)_{E_{s-pol}^+(1)=0} = \frac{m_{41}m_{33} - m_{43}m_{31}}{m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}} \\ t_s &= \left(\frac{E_{s-pol}^+(N)}{E_{s-pol}^+(1)} \right)_{E_{p-pol}^+(1)=0} = \frac{m_{33}}{m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}}, \\ t_p &= \left(\frac{E_{p-pol}^+(N)}{E_{p-pol}^+(1)} \right)_{E_{s-pol}^+(1)=0} = \frac{m_{11}}{m_{11}m_{33} - m_{13}m_{31}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

wobei im hier diskutierten Fall t_s und t_p verschwinden. Die Reflektivitäten berechnen sich nach

$$\begin{aligned} R_s &= r_s^* r_s \\ R_p &= r_p^* r_p. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Mit $I_0 = 1$ besitzt die reflektierte Welle die Intensität $I = R$. Die Spektren des SAMs ergeben sich durch Berechnung der Reflektivität R_p für jeweils eine Probe ohne (Referenzspektrum) und mit SAM (Probenspektrum) und Ermittlung des Extinktionsspektrums nach Gl. 2.7.

4.4 Orientierungsbestimmung des Oktadekanthiol-SAMs

Nach den theoretischen Vorüberlegungen der letzten beiden Abschnitte sollen nun die Spektren des Oktadekanthiols betrachtet und die Bestimmung der mittleren Orientierung durchgeführt werden.

4.4.1 Das Volumenspektrum des Alkalihalogenid-Pressling

Da im Spektrum des SAMs nur eine TDM-Richtung der Messung zugänglich ist, wird als Referenz die Messung einer Probe benötigt, die das komplette TDM jeder

einzelnen Bande erfasst. Bei den verwendeten Substanzen könnte das prinzipiell auf mehrere Arten erfolgen. Denkbar wären Messungen

- in Lösung,
- in Paraffinöl (Nujol),
- im Pressling oder
- als Pulver in diffuser Reflexion.

Doch alle diese Messtechniken sind mit einigen Nachteilen behaftet: Eine Messung in Nujol scheidet beispielsweise aufgrund der störenden Absorptionsbanden des Suspensionsmittels aus. Alternative Suspensionsmittel (z.B. Hexachlorbutadien) wären zwar denkbar, jedoch kommt hier ein zweites Problem hinzu: zur Ausführung quantitativer Messungen müssen Substanzmenge und Schichtdicke bekannt sein. Zumindest die Schichtdicke ist aber bei diesen Messungen immer unbekannt, sodass sie sich nur für die qualitative IR-Spektroskopie eignen. Diese Aussage trifft analog für Messungen von Schmelzen und diffus reflektierenden Pulvern. Die Messung in Lösungsmitteln bietet hier die beste Alternative, können doch Substanzmenge (Konzentration) und Schichtdicke exakt determiniert werden. Jedoch tritt hier ein anderes Problem auf. Im SAM liegen die Proben in einer kristallinen oder mindestens kristallähnlichen Phase vor. Werden nun die Volumenmessungen im Lösungsmittel durchgeführt, so muss man sich fragen, ob die gemessenen Bandenintensitäten (TDM-Beträge) noch denen des Kristalls entsprechen. So können strukturelle Defekte Banden verschieben (z.B. gauche-Defekte, Bild 2.7) oder zum Auftreten neuer Banden führen [118]. Die Intensität der zusätzlich auftretenden Banden fehlt dann natürlich zumindest näherungsweise in anderen Banden. Auch darf die Solvatisierung der Substanzmoleküle nicht vernachlässigt werden, die ebenfalls zu Variationen führen kann. Es ist daher empfehlenswert, quantitativ vergleichende Messungen möglichst im gleichen Phasenzustand auszuführen. Im hier betrachteten Fall wäre das die Messung des Volumenspektrums am Alkalihalogenid-Pressling, wobei meist KBr als Matrix verwendet wird.

Doch auch Messungen im Pressling sind nicht frei vom Problemen. Zum einen sind Alkalihalogenide sehr hygroskopisch. Die Einlagerungen von Wasser in den Presslingen führen zu Wasserbanden bei ca. 3450 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} sowie zu Trübungen, die sich durch einen Anstieg der Basislinie zu höheren Wellenzahlen hin zeigen. Zum anderen sind die Bandenintensitäten vom Dispersionsgrad der Substanz abhängig [232], was später noch diskutiert werden soll. Die Abhängigkeit der Bandenform von Dispersionseffekten (Christiansen-Effekt [233]) lässt sich hingegen durch ausreichend langes Mörsern minimieren [234]. Sie ist deshalb für die hier gewonnenen Spektren gering und kann vernachlässigt werden.

Trotz der kurz geschilderten Probleme überwiegen die Vorteile der Presslingstechnik, die einfach auszuführen ist, und deren Substanzgehalt sich leicht quantitativ kontrollieren lässt. Sie ist deshalb die Methode der Wahl.

4.4.1.1 Probenpräparation und Messung

n-Oktadekanthiol (ODT, Aldrich, 98%) bzw. Di-n-Oktadekyldisulfid (DDS, Lancaster, 95%) wurden in KBr bzw. KCl (Aldrich, optische Qualität, permanente Lagerung im Wärmeschrank bei 60 °C) vermörst und daraus Presslinge gepresst.

Vor Ausführung aller Tätigkeiten wurden die Laborgeräte standardmäßig folgender Reinigungsprozedur unterzogen:

- Einlegen in Reinigungsbad 1 (45% entionisiertes Wasser, 45% Isopropanol, 10% KOH) für 24 h
- Abspülen mit deionisiertem Wasser
- Einlegen in Reinigungsbad 2 (identisch Reinigungsbad 1)

- Abspülen mit deionisiertem Wasser
- Einlegen in Reinigungsbad 3 (95% entionisiertes Wasser, 5% konzentrierte Salzsäure p.A.)
- Abspülen mit deionisiertem und gefiltertem Wasser (Millipore „Super-Q“ mit Partikelfilter („Milligard“), Aktivkohlefilter („Super-C“), Ionenfilter („Ion-Ex“) und Filter für organische Restverunreinigungen („Organex-Q“), Widerstand des Wassers nach der Reinigung $\sim 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$)
- Trocknen im Wärmeschrank bei 60°C

Das Alkalihalogenid wurde mit einer Laborwaage (Sartorius 2402, Genauigkeit $0,1 \text{ mg}$) in den Mörser eingewogen. Die jeweilige Substanzmenge wurde so gewählt, dass sich Bandenhöhen zwischen $0,3 \text{ AU}$ und $0,6 \text{ AU}$ ergaben (siehe Kap. 2.1.2.5). Sie wurde mit einer Ultra-Präzisionswaage (Sartorius 2104, Genauigkeit $0,001 \text{ mg}$) differenziell auf Wägepapier ermittelt, auf das Alkalihalogenid gegeben und vermörst. Sofern keine absoluten Genauigkeiten erforderlich waren (Relativmethode, siehe oben), wurde ein Hand-Mikromörser (poliertes Achat, Volumen 2 cm^3) genutzt. Die Mischung wurde ca. 5 min gemörst und die Tablette ($300 \text{ mg} \dots 400 \text{ mg}$) gepresst. Im Falle absoluter Messungen (absolute Methode) an Serien von Presslingen wurde etwa die jeweils zehnfache Menge in einem Handmörser (poliertes Achat) eine Minute per Hand vermörst, um eine homogene Verteilung der Substanz zu erreichen. Anschließend wurden Portionen tablettenweise abgenommen und in einer Schwingmühle (Perkin-Elmer, polierte Achatkapsel, Volumen 1 cm^3) mit der am jeweiligen Spektrum angegebenen Zeit gemahlen.

Das Anfertigen der Presslinge erfolgte mit einem Presswerkzeug (Specac, $\varnothing 13 \text{ mm}$) unter Grobvakuum (Membranpumpe) mit 10 bar Druck für drei Minuten. Die Presslinge wurden unmittelbar nach Fertigstellung mit o. g. Laborwaage gewogen, im Probenraum des IR-Spektrometers platziert und nach einer Wartezeit von fünf Minuten (siehe Kap. 2.1.2.2) mit dem DTGS-Detektor (siehe Kap. 2.1.2.4 und 2.1.2.5) in Transmission gemessen. Die erhaltenen Spektren wurden mit Spline-Funktionen⁴⁷ basislinienkorrigiert. Die Korrektur und Auswertung erfolgte mit der Software „Win-IR-Pro“ [235].

Als Referenz wurde jeweils ein mit leerem Presslingshalter aufgenommenes Einstrahlspektrum genutzt.

4.4.1.2 Spektren und Bandenzuordnungen

Bild 4.6 zeigt das unbearbeitete Spektrum eines ODT-Presslings. Das Spektrum besitzt einen nach höheren Wellenzahlen leicht zunehmenden Untergrund, der durch Rekristallisation infolge eingelagerten Wassers verursacht wird, wie die Banden der Deformationsschwingung (1629 cm^{-1}) und der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen (3436 cm^{-1}) des Wassers zeigen. In den niederfrequenten Bereichen des Spektrums treten die CH_2 -Torsionsschwingung (719 cm^{-1}), die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung (1384 cm^{-1}), die asymmetrische CH_3 -Deformationsschwingung und die CH_2 -Deformationsschwingungen (1464 cm^{-1} , 1471 cm^{-1}) auf. Der Bereich der hochfrequenten Schwingungen ($2800 \dots 3000 \text{ cm}^{-1}$) wird im Bild 4.6 gesondert dargestellt. Da die Wasserbanden die Substanz-Banden

⁴⁷ Eine Spline-Funktion ist eine Ansammlung von Polynomen dritten Grades. Jedes Polynom zwischen zwei Datenpunkten definiert sich eindeutig über vier Stützstellen seiner beiderseitig benachbarten Datenpunkte. Dadurch wird erreicht, dass die aus den Teilpolynomen zusammengesetzte Gesamtfunktion zweimal stetig differenzierbar ist: Alle Nachbar-Teilstücke „passen“ in Anstieg und Krümmung.

nicht nennenswert beeinflussen, können sie im Zuge der Basislinienkorrektur gemeinsam mit dem gering variierenden Untergrund subtrahiert werden.

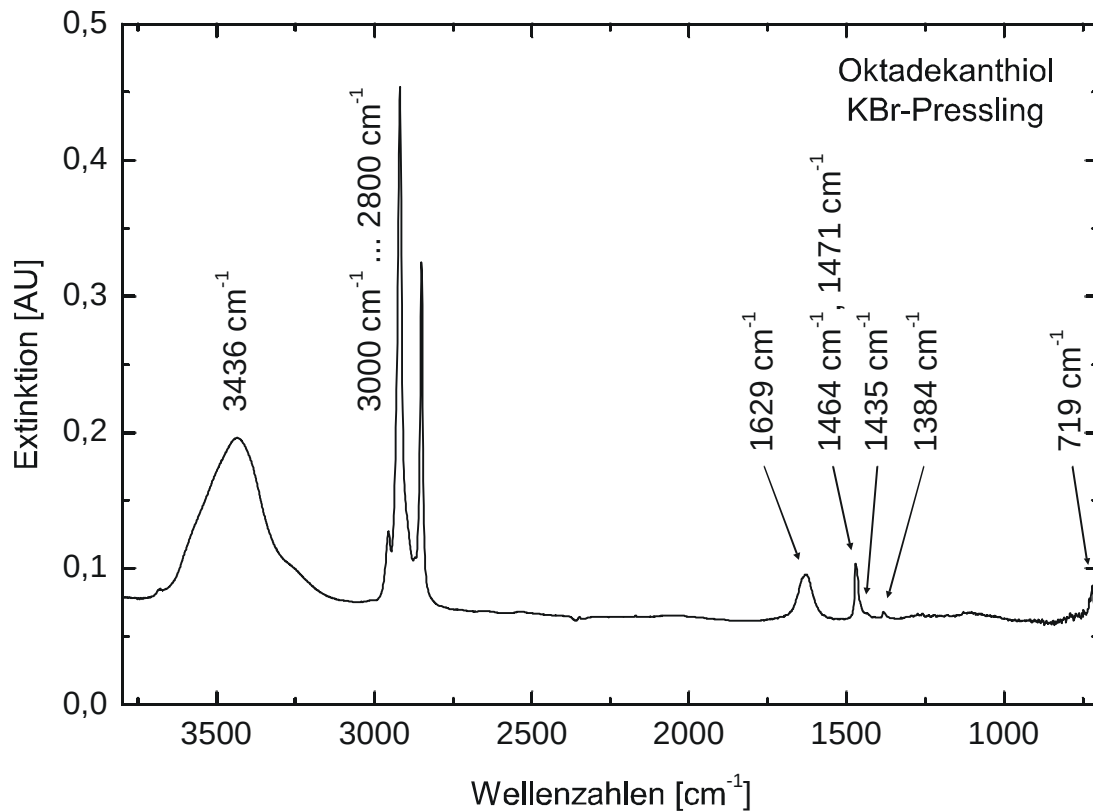


Bild 4.6: Spektrum eines ODT-Presslings (Masse 322,6 mg, Einwaage 0,108 mg, Serie 1, 360 s gemörsert, siehe Bild 4.8). Der Pressling wurde eine Minute im Handmörser und fünf Minuten in der Schwingmühle gemörsert. Die Zuordnung der Banden erfolgt im Text.

Bande	Maximum [cm ⁻¹]	Position Fit [cm ⁻¹]	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität (Fläche) [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]
CH ₂ sym	2850,6	2850,9	9,0	0,253	3,466	24,9
CH ₃ sym	2871,4	2871,7	21,8	0,014	0,325	2,3
CH ₂ sym FR	-	2895,3	24,1	0,036	0,909	6,5
CH ₂ asym	2919,3	2919,3	13,0	0,352	6,200	44,5
CH ₂ asym FR	-	2929,6	18,0	0,071	2,423	17,4
CH ₃ asym op	2955,4	2954,4	12,3	0,024	0,330	2,4
CH ₃ asym ip		2961,1	12,3	0,020	0,276	2,0

Tabelle 4.1: Bandenzuordnung der ODT- und DDS-Presslinge [75, 121, 174] und Fitergebnis des 360 s gemörserten Presslings der Serie 1. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen gefittet [236].

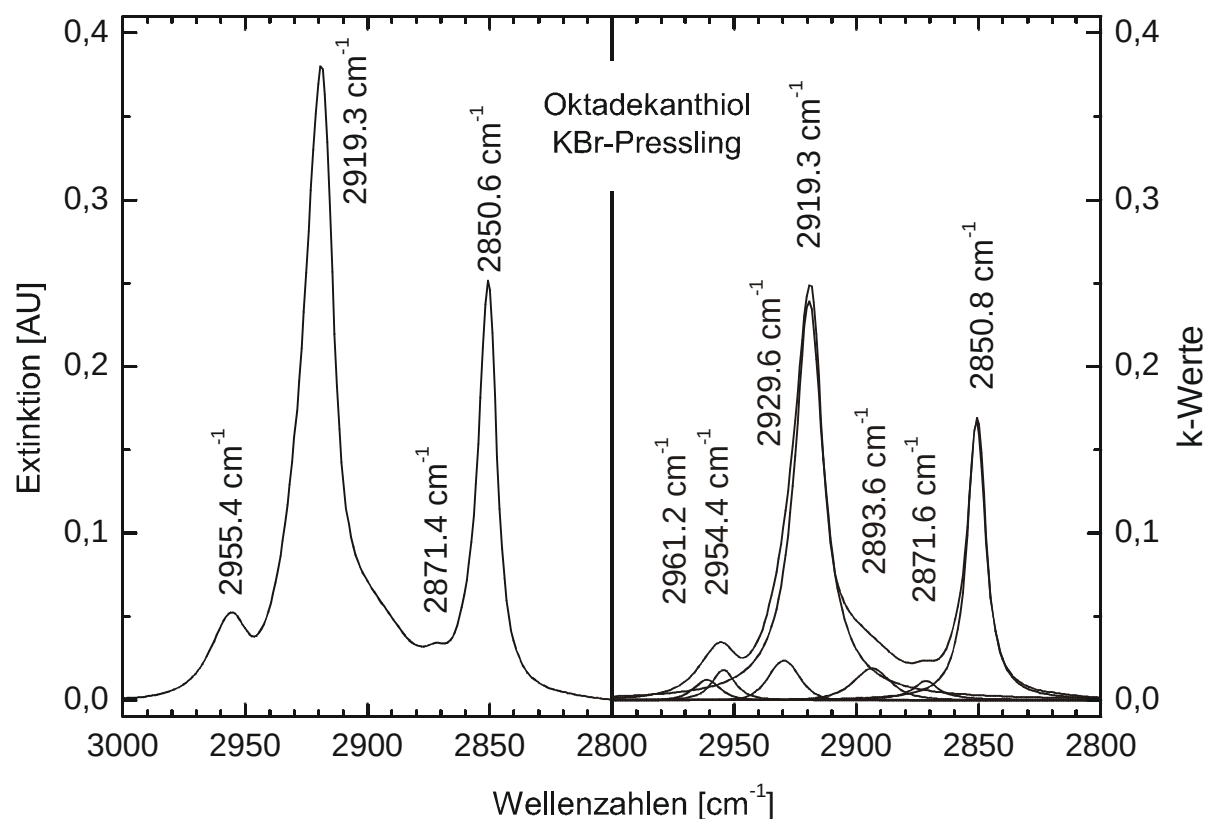


Bild 4.7: Spektrum des ODT-Presslings (Serie 1, 360s gemörsert, siehe Bild 4.8) im Bereich der CH-Streckschwingungen (links) und das daraus nach Gl. 4.11 berechnete isotrope k-Spektrum. Die Wellenzahlen im linken Spektrum kennzeichnen die Bandenmaxima, die im rechten Spektrum die Maxima der approximierten Peaks. Die Bandenzuordnung und Fitergebnisse zeigen die Tabellen 4.1 und 4.2.

Bild 4.7 stellt den für die Orientierungsbestimmung relevanten, basislinienkorrigierten Teil der CH-Streckschwingungen dieses Presslings (links) sowie das nach Gl. 4.11 berechnete Spektrum des Imaginärteils des komplexen Brechungsindex einschließlich des Fits der Banden dar. Die Zuordnung der Banden zu den Schwingungen erfolgt in den Tabellen. 4.1 und 4.2. Die in den Bildern 4.6 und 4.7 dargestellten Spektren wurden am 360 s gemörserten Pressling der Serie 1 aufgenommen und stehen mit Ausnahme der 60 s gemörserten Tablette der Serie 1 (siehe Bild 4.8 rechts, Tabelle 4.3) als qualitative Repräsentanten der Einzelspektren der Serie.

Bande	Maximum [cm ⁻¹]	Position Fit [cm ⁻¹]	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität (Fläche) [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]
CH ₂ sym	2850,6	2850,9	9,0	0,168	2,301	24,6
CH ₃ sym	2871,4	2871,6	12,7	0,012	0,253	2,7
CH ₂ sym FR	-	2893,6	17,6	0,019	0,416	4,5
CH ₂ asym	2919,3	2919,3	14,4	0,239	5,609	59,3
CH ₂ asym FR	-	2929,6	14,7	0,024	0,395	4,2
CH ₃ asym op	2955,4	2954,4	11,1	0,018	0,263	2,8
CH ₃ asym ip		2961,2	12,6	0,012	0,182	2,0

Tabelle 4.2: Bandenzuordnung und Fitergebnis des k-Spektrums des 360 s gemörserten Presslings der Serie 1. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen approximiert [236].

Bande	Maximum [cm ⁻¹]	Position Fit [cm ⁻¹]	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität (Fläche) [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]
CH ₂ sym	2850,6	2850,0	12,6	0,070	1,266	19,7
CH ₃ sym	2871,4	2872,6	5,0	0,004	0,043	0,7
CH ₂ sym FR	-	2895,2	26,3	0,012	0,335	5,2
CH ₂ asym	2919,3	2918,4	16,9	0,092	2,943	45,8
CH ₂ asym FR	-	2929,6	25,3	0,031	1,254	19,5
CH ₃ asym op	2955,4	2956,9	11,7	0,018	0,238	3,7
CH ₃ asym ip		2966,4	11,7	0,006	0,078	1,2

Tabelle 4.3: Bandenzuordnung und Fitergebnis des 60 s gemörserten Presslings der Serie 1. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen gefittet [236].

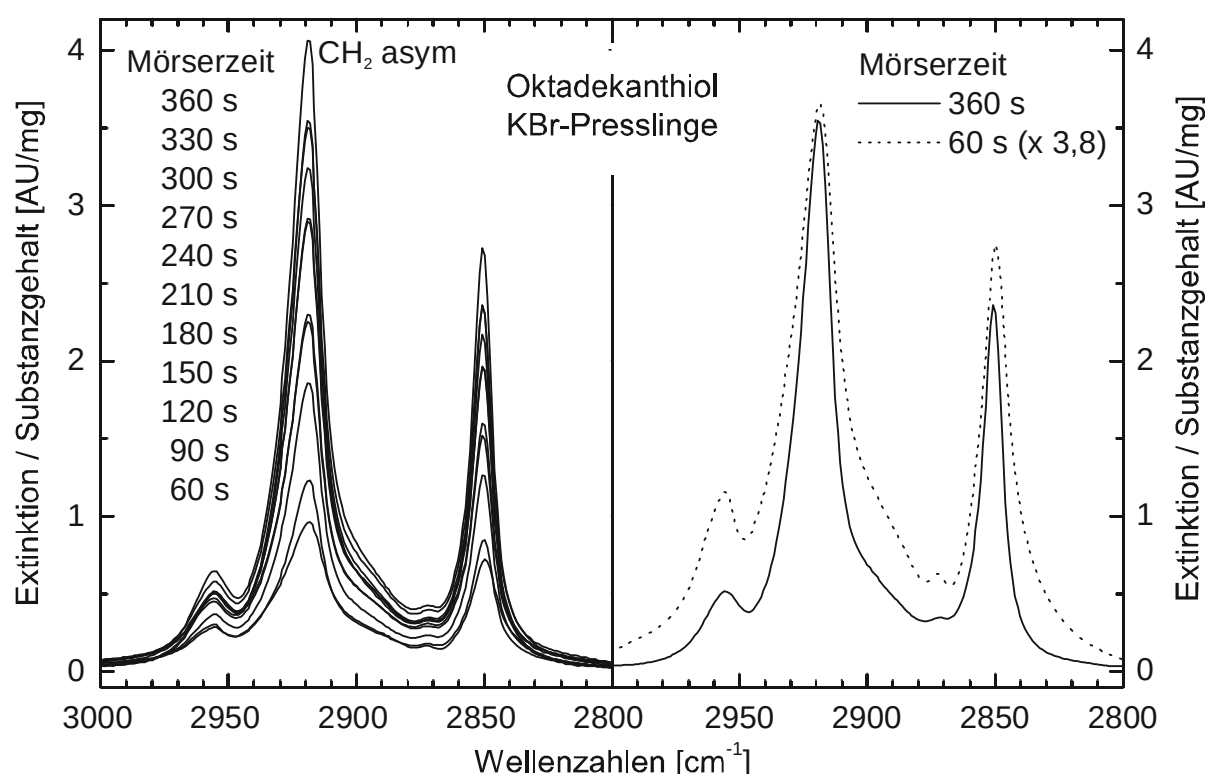


Bild 4.8: Spektren der ODT-Presslinge der Serie 1 (links) und zweier ausgewählter Spektren der Serie 1 (rechts). Die angegebene Mörserzeit entspricht der Summe aus einer Minute gemeinsamen Vormörserns des Gesamtansatzes und portionsweisem Mörsern in der Schwingmühle. Alle Presslinge besitzen die gleiche Substanzkonzentration. Die Spektren wurden auf den aus Presslingsmasse und Konzentration folgenden Substanzgehalt normiert.

Bild 4.8 zeigt die auf den Substanzgehalt normierten⁴⁸ Spektren des CH-Bereichs der gesamten Serie 1 (links) sowie zwei nochmals einzeln dargestellte normierte Spektren dieser Serie (rechts). Wie klar zu erkennen ist (Bild 4.7 links) hängen die gemessenen Intensitäten der einzelnen Presslinge von der Mörserzeit ab. Darüber hinaus (Bild 4.8 rechts) weichen in den Spektren kürzerer Mörserdauer (< 120 s) die Bandenformen von denen längerer Mörserdauer (> 120 s) ab.

⁴⁸ Die absoluten Werte der Normierung gelten nur für die hier verwendeten Presslinge des Durchmessers 13 mm. Bei Presslingen anderen Durchmessers skalieren sie entsprechend der bei konstantem Volumen sich verändernden Dicke der Presslinge.

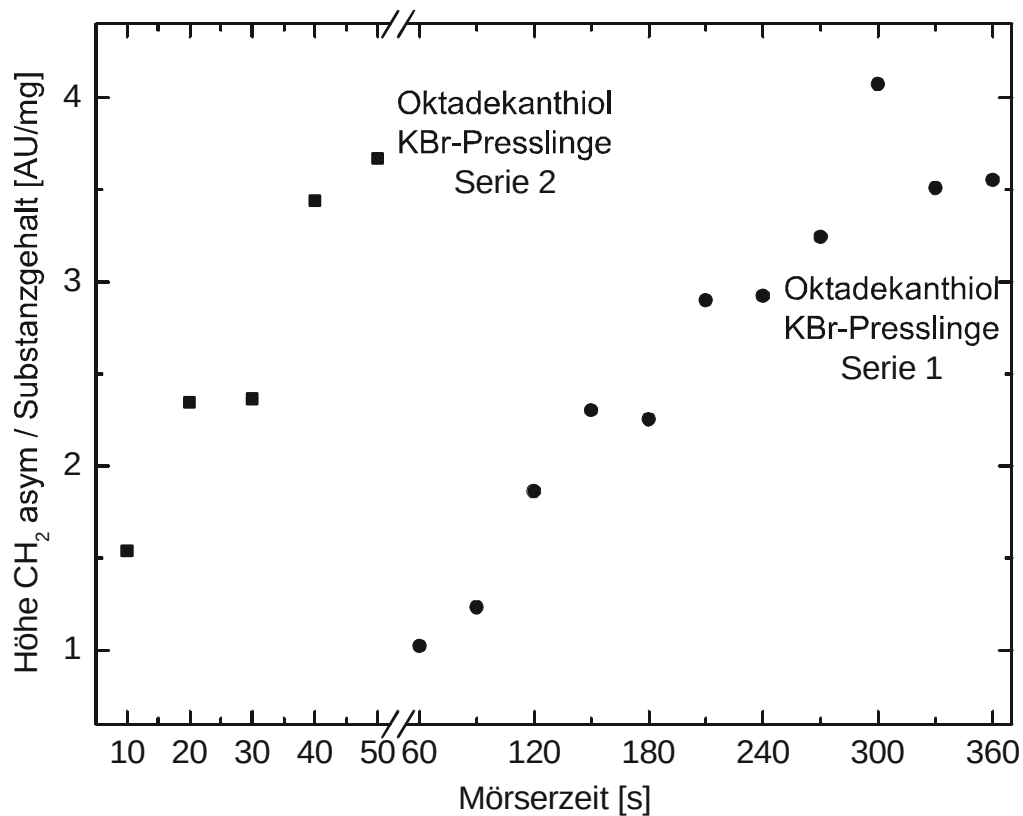


Bild 4.9: Bandenhöhen der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung der Serien 1 (Gesamtansatz 60s gemeinsam vorgemörst und anschließend portionsweise entsprechend der angegebenen Gesamtmörserzeit in einer Schwingmühle gemahlen) und 2 (einzeln portionsweise in einen Mikro-Handmörser eingewogen und gemörst) in Abhängigkeit von der Mörserzeit.

Zur besseren Veranschaulichung des Zusammenhangs zeigt Bild 4.9 (Kreise) die Bandenhöhen der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung der im Bild 4.8 dargestellten Spektren in Abhängigkeit von der Mörserzeit. Innerhalb der hier genutzten Mörserzeiten konnte keine klare Konvergenz der Werte erreicht werden. Zum Vergleich sind die normierten Bandenhöhen einer weiteren Serie von Presslingen (Quadrate) dargestellt. Serie 2 wurde durch direktes, portionsweises Einwiegen und Mörsern annähernd gleicher Mengen von KBr und ODT in einem Hand-Mikromörser hergestellt. Die Intensitäten der gemessenen Banden entsprechen denen der Serie 1, jedoch werden die Werte nach kürzerer Mörserzeit erreicht.

Zur Überprüfung des Konvergenzverhaltens wurden zwei weitere Serien 3 (Kreise) und 4 (Dreiecke) von KBr-Presslingen angefertigt und gemessen. Die normierten Bandenhöhen der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingungen sind in Bild 4.10 (links) dargestellt. Um Effekte des KBr abzuschätzen (siehe Diskussion) zeigt Bild 4.10 (Quadrate) die analog gewonnene Serie von Messungen an KCl-Presslingen. Der gemeinsame Mittelwert der Werte zwischen 360 s und 720 s der Serien 3 und 4 (Kreise und Dreiecke) beträgt $4,36 \pm 0,62$ AU, der der Serie 5 (Quadrate) $4,04 \pm 0,24$ AU.

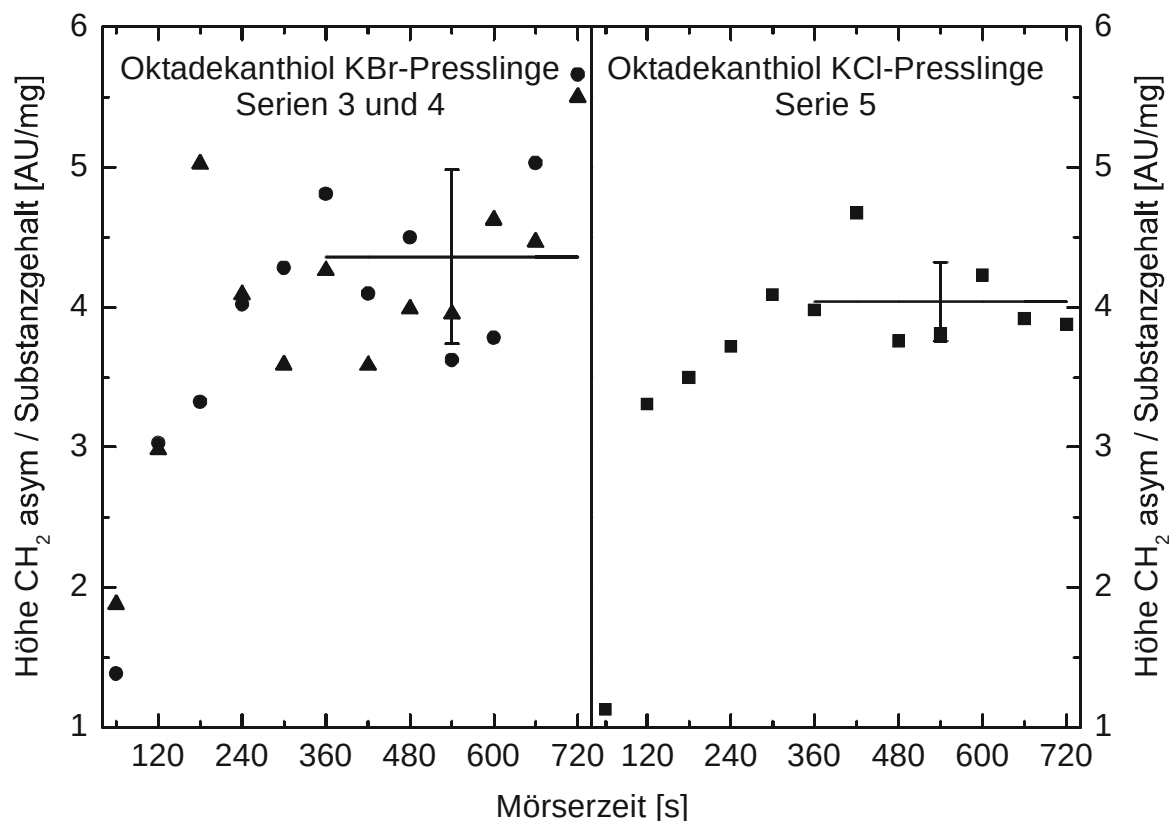


Bild 4.10: Normierte Bandenhöhen der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung der Serien 3 und 4 der KBr-Presslinge und der Serie 5 der KCl-Presslinge. Die Ansätze aller Serien wurden jeweils jeweils gemeinsam 60 s vorgemörsert und anschließend portionsweise entsprechend der angegebenen Gesamtmörserszeit in der Schwingmühle gemahlen. Die Gesamtmörserszeiten dieser Serien wurden (verglichen zu Serie 1) verdoppelt. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Mittelwerte über einen Zeitraum entsprechend der Länge der Linie. Der vertikale Fehlerbalken entspricht der Standardabweichung vom Mittelwert.

Die meisten der in der Literatur veröffentlichten Orientierungsbestimmungen nutzen anstelle des Alkanthiols das entsprechende Disulfid (Bild 4.11) zur Gewinnung des Volumenspektrums. Eine entsprechende Mörserserie des Di-n-Oktadecyldisulfids zeigt deshalb Bild 4.11. Die Mittelung der Werte zwischen 360 s und 720 s Mörserszeit ergibt $4,02 \pm 0,31$ AU. Die Verhältnisse der Bandenintensitäten der beiden CH_2 -Streckschwingungen innerhalb der einzelnen Spektren (Mörserszeit > 120 s) waren in allen Serien konstant.

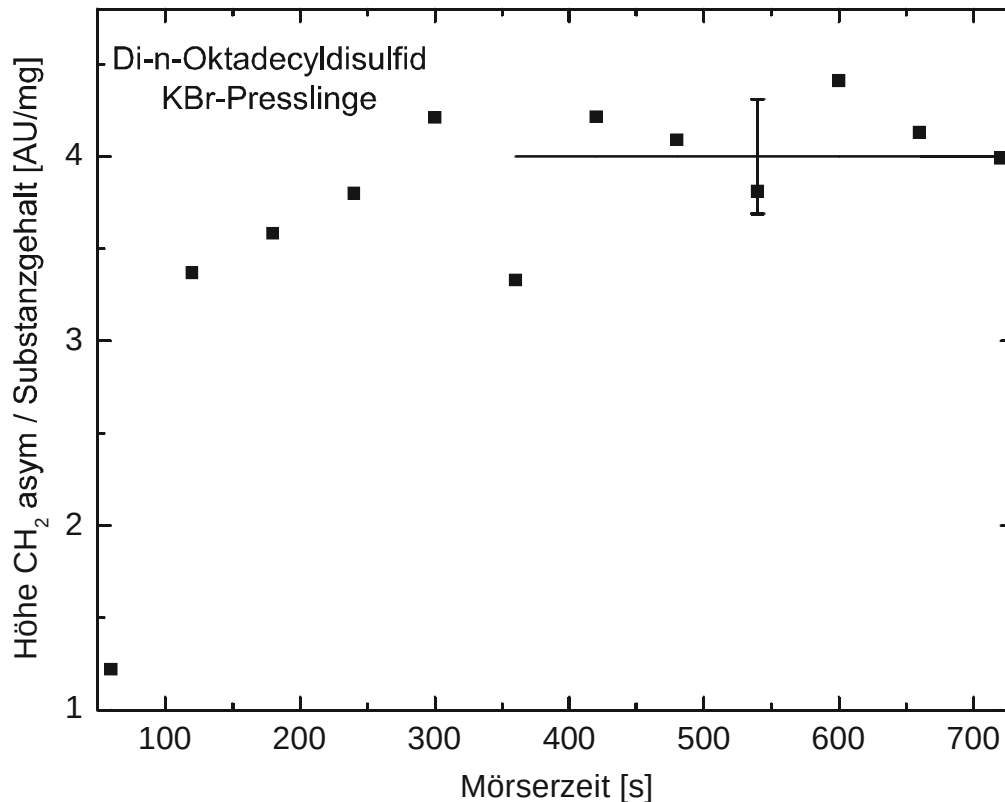


Bild 4.11: Normierte Bandenhöhen der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung der Serien 6 von Di-n-Oktadecyldisulfid in KBr-Presslingen. Die Ergebnisse wurden analog zu den vorherigen Serien gewonnen. Die horizontale Linie kennzeichnet den Mittelwert über einen Zeitraum entsprechend der Länge der Linie. Der vertikale Fehlerbalken entspricht der Standardabweichung vom Mittelwert.

4.4.1.3 Mörsereffekte durch Lichtstreuung

Lichtstreuung bezeichnet die elektromagnetische Wechselwirkung von Licht mit kleinen Partikeln, wobei die Bestandteile der Partikel durch Energieaufnahme aus dem Licht angeregt werden und diese die Energie sofort wieder abstrahlen (Bild 4.12).

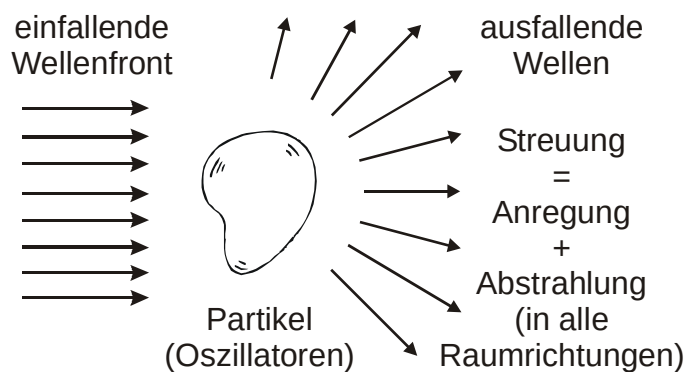


Bild 4.12: Streuung von Licht an mikroskopischen Partikeln. Die Art der Streuung wird durch die Größe der Partikel bestimmt.

In Abhängigkeit von der Partikelgröße unterscheidet man die einzelnen Arten der Streuung: Bei homogen verteilten Partikeln mit Durchmessern viel kleiner der Wellenlänge (Atome und Moleküle) emittieren diese nach Anregung ideal in der Art und Weise, dass sich die von den Partikeln ausgestrahlten Kugelwellen nach dem Huygens'schen Prinzip [229] zu Wellen überlagern, deren Gesamtfrent der

anregenden Welle entspricht („normale“ Optik). Abweichungen davon werden durch lokale Fluktuationen (z.B. Konzentration, Orientierung, Dopplereffekt) ausgelöst. Sie verursachen die Rayleigh-Streuung [119], die nicht Gegenstand dieser Betrachtung sein soll. Ebenfalls nicht betrachtet werden sollen Fälle, in denen die Partikelgröße die Wellenlänge um ein Vielfaches überschreitet. In diesem Fall erhält man geometrische Abschattung.

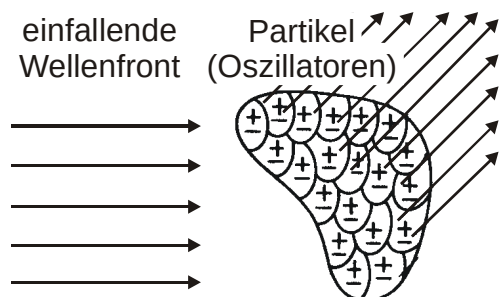


Bild 4.13: Lichtstreuung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Lichts mit Partikeln der Größenordnung der Lichtwellenlänge. Im Falle sphärischer Partikel wird diese Wechselwirkung durch die Mie-Streuung beschrieben.

Häufig besitzen die streuenden Partikel gerade die Größenordnung der Wellenlänge (Bild 4.13). In diesem Fall spricht man von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen⁴⁹. Näherungslösungen der Wellengleichung dieses Problems beschreibt die Rayleigh-Gans-Theorie [237]. Lediglich für sphärische Partikel⁵⁰ wurde diese Streuung unter Berücksichtigung der Konzentration, der Teilchendichte, des Teilchenradius, der Lichtwellenlänge und des komplexen Brechungsindex durch Gustav Mie [238] exakt berechnet und das Streufeld und die Extinktion des Partikels angegeben.

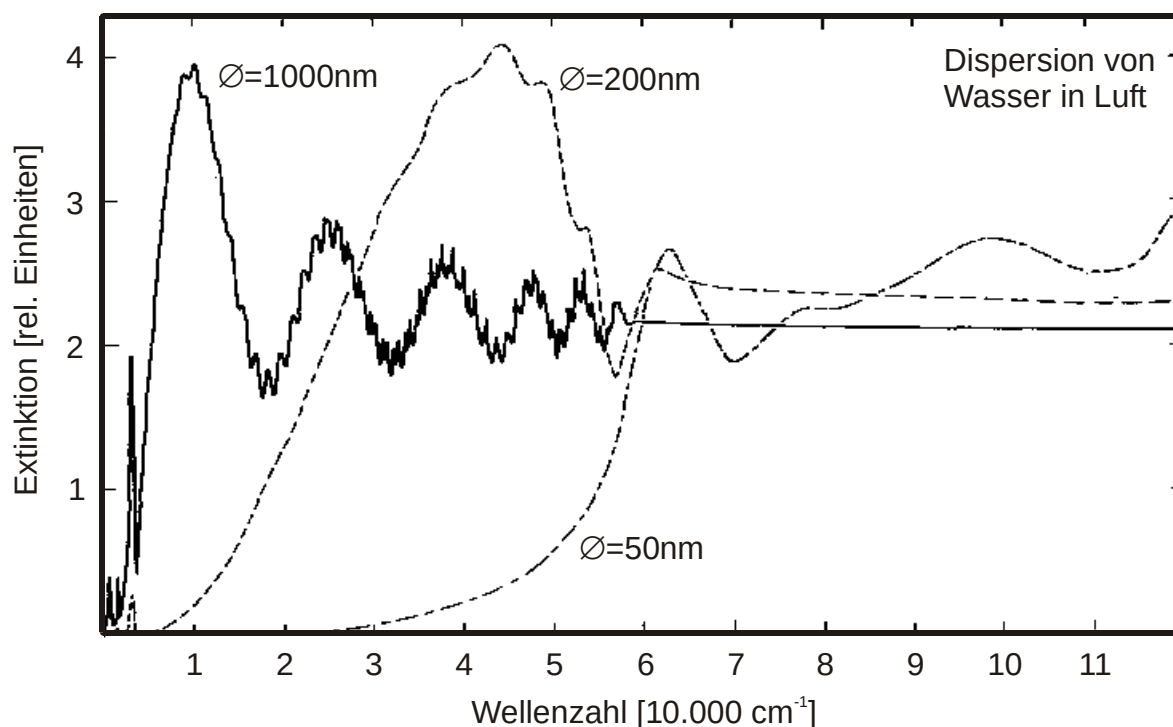


Bild 4.14: Anhand der Mie-Theorie berechneter Wechselwirkungsquerschnitt einer Dispersion von Wasserkugeln gegebenen Durchmessers in Luft [236].

⁴⁹ Licht besitzt rein dipolaren Charakter, weshalb die Anregung nur dipolar sein kann. Lediglich bei der Emission können höhere Ordnungen (Multipolanteile) der Strahlung auftreten, die jedoch im Normalfall vernachlässigt werden. Bei der Wechselwirkung ist der Partikel als Ganzes der Dipol

Einige beispielhafte Lösungen für eine Dispersion von Wasserkugeln verschiedenen Durchmessers zeigt Bild 4.14. Wie ihr zu entnehmen ist, verändern sich die Extinktionsspektren für Partikel, deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des Messlichts liegen, drastisch. Diese Resultate gelten schon bei identischer Partikelform.

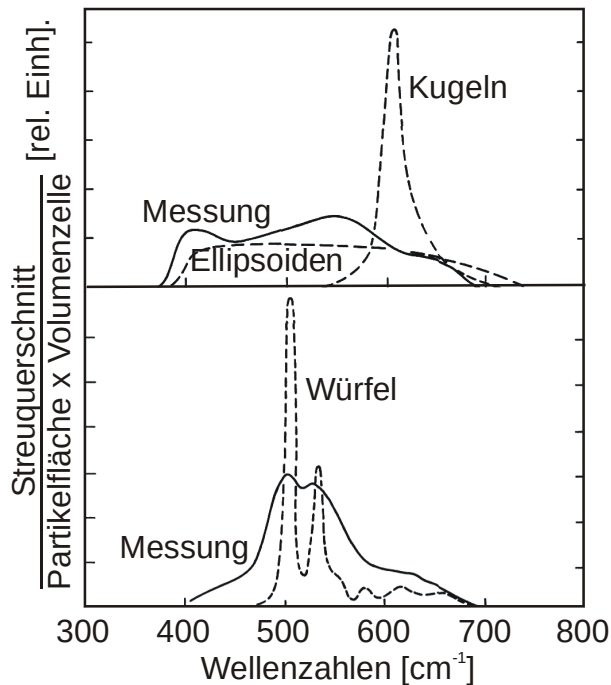


Bild 4.15: IR-Spektren zum Einfluss der Partikelform und Größe. Mg-Streifen wurden an Luft verbrannt und die Partikel auf einem KBr-Pressling gesammelt und gemessen (oben), drei Tage gemörst und wieder zum Pressling gepresst (unten). Parallel dazu wurden Spektren von homogenen Verteilungen von Kugeln, Ellipsoiden und Würfeln berechnet. Abbildung aus [237].

Abweichende Partikelformen erzeugen zusätzliche Veränderungen, wie Bild 4.15 zeigt. Hier wurden Dispersionen von MgO-Partikeln gemessen und versucht das Ergebnis numerisch unter Vorgabe geometrischer Partikelformen zu modellieren. Im Ergebnis muss festgestellt werden, dass sich die Partikelformen während des Mörsers ändern und dass dies einen Einfluss auf das gemessene Spektrum ausübt. Bestätigt werden diese Tatsachen ebenfalls durch verschiedene experimentelle Arbeiten, wobei die Ergebnisse widersprüchlich sind. Sharpless [239] untersuchte das Extinktionsverhalten von Chloranil-Partikeln bekannter Größe (Bild 4.16).

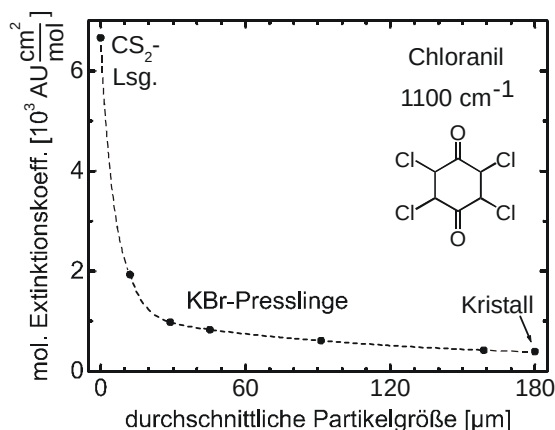


Bild 4.16: Molekulare Extinktionskoeffizienten von Chloranil in Lösung, als Dispersion verschiedener Partikelgrößen in KBr sowie als Einkristall. Die Dispersionen wurden aus Partikeln vorbestimmter Größe hergestellt, indem diese in einer Schwingmühle ohne Mahlkugeln vermischt wurden. Die Partikelform ist unbekannt. Abbildung nach Sharpless [239].

⁵⁰ Meist spricht man unexakt auch bei nicht bekannten Partikelformen von Mie-Streuung.

Er folgte, dass der Extinktionskoeffizient in Lösung (Einzelmoleküle, sehr kleine Partikelgröße) immer größer ist als der einer Dispersion (variable Partikelgröße). Einkristalle (sehr große Partikelgröße) besitzen den geringsten Extinktionskoeffizienten⁵¹. Im Gegensatz dazu stellt Duyckaerts [234, 240] fest, dass die Bandenintensitäten für Partikelgrößen unterhalb 10 μm rapide wachsen und bei zunehmender Größenreduktion (längeres Mörsern) gegen die „wahre“ Extinktion des Einkristalls (Ansammlung sehr kleiner Partikel) konvergieren. Außerdem beobachtete er eine Abhängigkeit der Intensitäten und Breiten der Banden vom verwendeten Alkalihalogenid (KBr, KCl, KJ, NaCl).

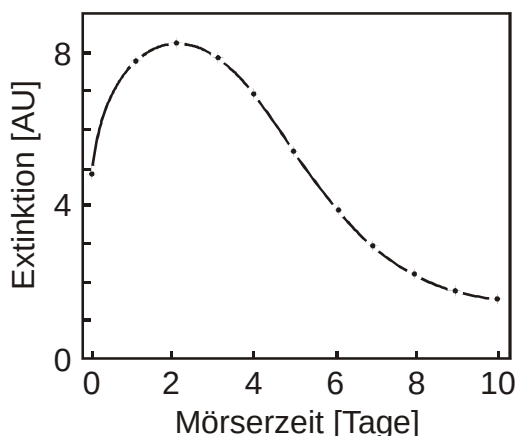


Bild 4.17: Intensität der OH-Streckschwingung (3705 cm^{-1}) von Kaolinit als Funktion der Mörserzeit. Parallel durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente ergaben eine exponentielle Abnahme der Partikelgröße über die gesamte Mörserzeit. Besonders erwähnenswert ist die Tatsache, dass die finalen Extinktionen die initialen Werte unterschreiten. Abbildung aus [242].

Andere Untersuchungen durch Hlavay [241, 242] (Bild 4.17) zeigen, dass die Änderung der Bandenintensitäten nicht monoton zur Mörserzeit erfolgen und dass sich beim Mörsern ausbildende Kristalldefekte sowie die Anordnung der Kristallite eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

4.4.2 Das Oberflächenspektrum des SAMs

Das IR-Spektrum des ODT⁵²-SAMs wurde in externer Reflexion (Kap. 2.1.2.3) mit einem Lichteinfallswinkel von 80° gegen die Oberflächennormale gemessen. Die Präparation der Proben erfolgte durch 24-stündiges Einlegen 2 cm x 4 cm großer, frisch mit Gold bedampfter Siliziumwafer (Kap. 2.3.2) in 0,1 mM ($\pm 10\%$) Lösungen in Ethanol (Baker, p. A.) bei Raumtemperatur. Jede Lösung wurde nur einmalig zur Präparation verwendet. Die Reinigung der Laborgeräte vor der Präparation ist in Kap. 4.4.1.1 beschrieben⁵³.

Die Referenzmessungen (I_0 in Gl. 2.7) erfolgten unter Koaddition von 2024 Scans an identisch präparierten, mit perdeutierten Docosanthiol-SAMs beschichteten Wafern. Diese schützen auf Grund der hydrophoben Eigenschaften die Goldoberflächen der Referenzspiegel vor Verschmutzungen und verhindern so Absorptionen der Referenzspiegel in den Bereichen der CH-Schwingungen.

Die Proben wurden nach Entnahme aus der Lösung mit Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und unmittelbar (maximal 2 min nach Entnahme aus der Lösung) in das IR-Spektrometer verbracht. Der Start der Messungen erfolgte nach einer initialen Spüldauer des Probenraums (siehe Kap. 2.1.2.3) von 5 min. Die Mes-

⁵¹ Die Partikelform wurde in dieser Untersuchung nicht beachtet.

⁵² Zur Präparation wurde die gleiche Substanzcharge wie bei den Volumenspektren (siehe Kap. 4.4.1) benutzt.

⁵³ Nach vollständiger Adsorption befinden sich $\sim 10^{15}$ Moleküle auf der Oberfläche, was einer Menge von ~ 50 Nanomol entspricht. Da sich verschiedene Organothiole gegenseitig verdrängen können, ist bei der Präparation besonders auf die Sauberkeit der Laborgeräte zu achten.

sungen erfolgten unter Koaddition von ~2000 Scans. Diese wurden gestoppt, wenn die Wasserbanden verschwanden. Das Spektrum eines ODT-SAMs⁵⁴ zeigt Bild 4.18.

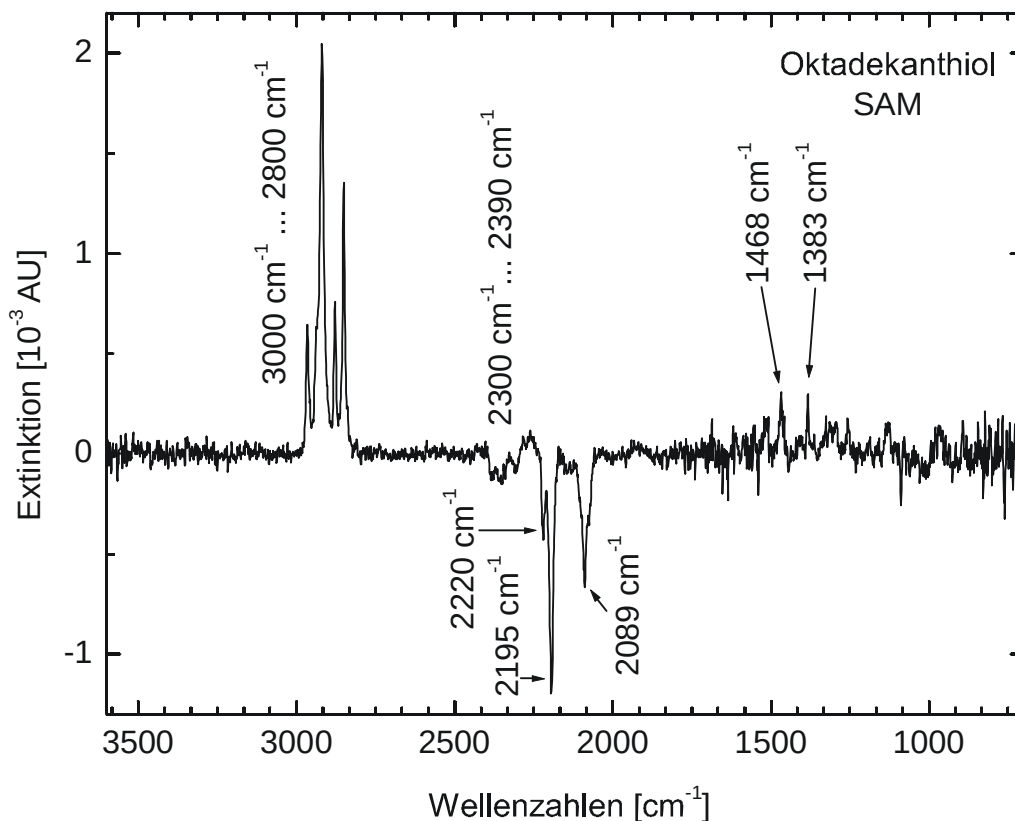


Bild 4.18: IRRAS-Spektrum eines Oktadekanthiol-SAM auf einem aufgedampften Goldsubstrat. Die Zuordnung der Banden erfolgt im Text.

Das Spektrum wurde mit Spline-Funktionen basislinienkorrigiert. Im niederfrequenten Teil des Spektrums treten die symmetrische CH_3 - (1383 cm^{-1}) und die CH_2 -Deformationsschwingung (1468 cm^{-1}) auf. Der hochfrequente Teil ($2800\text{...}3000\text{ cm}^{-1}$, siehe Bild 4.19) enthält die CH -Streckschwingungen. Die negativen Banden sind der symmetrischen CD_2 - (2089 cm^{-1}) und der asymmetrischen CD_2 -Streckschwingung (2195 cm^{-1}) sowie den beiden asymmetrischen CD_3 -Streckschwingungen (2220 cm^{-1}) zuzuordnen, die durch den perdeuterierten Docosanthiol-SAM des Referenzspiegels verursacht werden (siehe Gl. 2.6). Die beiden Banden im Bereich $2300\text{ cm}^{-1} \dots 2390\text{ cm}^{-1}$ entsprechen dem P- und Q-Zweig des im Probenraum vorhandenen CO_2 , das „Rauschen“ der Bereiche $1400\text{ cm}^{-1} \dots 1800\text{ cm}^{-1}$ und $> 3500\text{ cm}^{-1}$ ist dem atmosphärischen Wasserdampf zuzuordnen (siehe Bild 2.11).

Bild 4.19 stellt den für die Orientierungsbestimmung relevanten Teil des SAMs gesondert dar. Die Zuordnung der Banden erfolgt in Tabelle 4.4:

⁵⁴ Als Qualitätskontrolle wurden die Schichtdicke und die elementare Zusammensetzung an parallel präparierten ODT-SAMs per XPS überprüft. Die Ergebnisse stimmten mit den Literaturwerten überein.

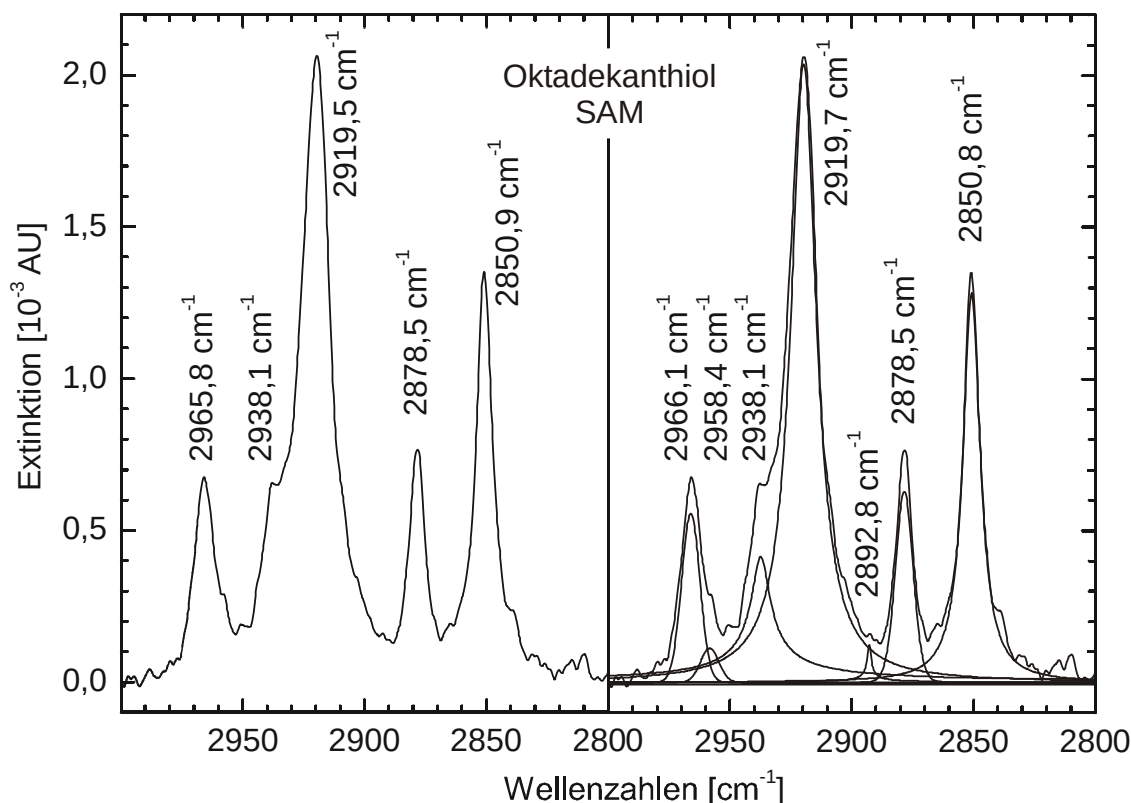


Bild 4.19: IRRAS-Spektrum eines Oktadekanthiol-SAM auf einem aufgedampften Goldsubstrat im Bereich der CH-Streckschwingungen unter Angabe der Bandenmaxima (links) bzw. unter Angabe der approximierten Banden (rechts).

Bande	Maximum [cm ⁻¹]	Position Fit [cm ⁻¹]	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität (Fläche) [cm ⁻¹]	Intensität [%]
CH ₂ sym	2850,9	2850,8	8,6	0,0013	0,0167	20,8
CH ₃ sym	2878,5	2878,4	8,5	0,0006	0,0058	7,2
CH ₂ sym FR	2892,5	2892,8	2,3	0,0001	0,0009	1,2
CH ₂ asym	2919,5	2919,7	12,6	0,0020	0,0394	49,0
CH ₂ asym FR	2938,1	2937,4	12,0	0,0004	0,0112	13,9
CH ₃ asym op	2965,8	2958,4	8,8	0,0001	0,0011	1,3
CH ₃ asym ip		2966,1	8,8	0,0006	0,0053	6,6

Tabelle 4.4: Bandenzuordnung und Fitergebnis des ODT-SAMs aus Bild 4.19. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen [236] gefittet. Die Halbwertsbreiten der beiden asymmetrischen CH₃-Streckschwingungen wurden identisch (shared) gesetzt.

4.4.3 Diskussion

Beim Oktadekanthiol können auf Grund der geringen Bandenintensitäten die Schwingungen im niederfrequenten Bereich des SAMs (Bild 4.18) nicht ausgewertet werden. Für die Orientierungsbestimmung stehen daher nur die CH-Streckschwingungen (Bild 4.19) zur Verfügung.

Neben der Orientierung lassen sich noch Aussagen über den Ordnungszustand der SAMs ableiten. Betrachtet man die Positionen der Maxima der einzelnen CH-Banden (Tabellen 4.1 und 4.4), so fällt auf, dass die Maxima der CH₃-Streckschwingungen

um 7 cm^{-1} bzw. 10 cm^{-1} verschoben sind. Diese Verschiebungen erklären sich aus den unterschiedlichen Umgebungen der Methylgruppe [2, 13]:

- Im Volumen befinden sich die CH_3 -Gruppen *innerhalb* einer kristallinen Umgebung.
- An der Oberfläche des SAMs hingegen bilden Sie das Interface zur Umgebung. Sie befinden sich *am Rand* der kristallinen Bereiche.

Die auf sie einwirkenden Potentiale unterscheiden sich, was die beschriebene Bandenverschiebung verursacht. Wichtiger in diesem Zusammenhang sind die Positionen der Maxima der CH_2 -Streckschwingungen. Bei Annahme kristalliner Strukturen innerhalb des SAMs erfahren die ODT-Moleküle des SAMs die gleichen Wechselwirkungen wie die Moleküle innerhalb der ODT-Kristallite der Presslinge. Ihre Bandenpositionen sollten daher gleiche Maxima besitzen. Untersuchungen von Snyder et al. [117] an Zyklohexan zeigen, dass trans zu C-C-Bindungen stehende CH-Bindungen gegenüber gauche orientierten eine Verstärkung erfahren und deshalb eine Blauverschiebung von 15 cm^{-1} zeigen. Die am Zyklohexan untersuchten C-H-Bindungen stehen entsprechend der Konformation immer paarweise trans oder gauche. Im Falle der all-trans stehenden n-Alkane kommen beim Auftreten von C-C-C-gauche-Defekten zwar immer zwei C-H-Bindungen in trans-Stellung, jede steht aber nur einfach trans zur übernächsten C-C-Bindung. Die hier messbare Verschiebung sollte demnach etwa $7,5\text{ cm}^{-1}$ betragen⁵⁵. Diese Blauverschiebung kann genutzt werden, um Aussagen über Phasenübergänge (z.B. [243]) oder allgemein über den Ordnungszustand (Anzahl der gauche-Defekte [244-248]) des SAMs abzuleiten. Durch Überlagerung der Intensitäten der Banden der trans stehenden mit denen der gauche stehenden Bindungen kommt es mit steigender Anzahl von gauche Defekten zu einer zunehmenden Verschiebung der beiden CH_2 -Banden. Im Falle defektfreier Proben (Kristallstruktur), wie es für die Kristallite im Pressling anzunehmen ist, betragen deren Bandenposition⁵⁶ (Tab. 4.1) $2850,6\text{ cm}^{-1}$ bzw. $2919,3\text{ cm}^{-1}$. Die am ODT-SAM gemessenen Maxima lagen bei $2850,9\text{ cm}^{-1}$ und $2919,5\text{ cm}^{-1}$, also $0,3\text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,2\text{ cm}^{-1}$ von der kristallinen Position entfernt. Zum Vergleich: Die Maxima gelöster Alkanthiole (siehe Kap. 6) liegen bei 2856 cm^{-1} bzw. 2929 cm^{-1} . Aus diesen Überlegungen kann gefolgert werden, dass die hier untersuchten ODT-SAMs in guter Qualität vorlagen und deshalb zur Untersuchung der mittleren Orientierung der Moleküle geeignet sind. Aus Intensitätsgründen sind hierbei die beiden CH_2 -Streckschwingungen (2850 cm^{-1} und 2919 cm^{-1}) prädestiniert.

4.4.3.1 Orientierungsbestimmung mittels der Relativmethode

Die Orientierung des Oktadekanthiols ergibt sich aus Bild 3.2. Entsprechend der molekülinternen Orientierung der TDMs beider CH_2 -Schwingungen (Bild 4.3) senkrecht zur Molekülachse ändern sich deren Normalkomponenten *beide* mit der Molekülkipfung Θ proportional $\cos^2 \Theta$. Da die absoluten Bandenhöhen der Bestimmung nicht zur Verfügung stehen, ist es unmöglich, nur durch Auswertung der

⁵⁵ Real beträgt sie etwa 10 cm^{-1} (Kap. 6).

⁵⁶ Die von Nuzzo und Allara publizierten, unter gleichen Bedingungen gemessenen Positionen (Maxima) von unter 2850 cm^{-1} bzw. 2918 cm^{-1} konnten an keinem einzigen der gemessenen Presslinge reproduziert werden. Auch die von ihnen publizierten Bandenpositionen der SAMs liegen unterhalb der hier an den Presslingen gemessenen Positionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu Vergleichszwecken von Allara präparierte ODT-SAMs von Allara in dessen Labor und anschließend in hier mit dem für alle IR-Experimente dieser Arbeit verwendeten Spektrometer gemessen. Die Lagen der Maxima der hier und von Allara gemessenen Proben stimmten überein und lagen im Bereich hier gemessenen Werte. Die von Allara publizierten Positionen der Maxima konnten auch an diesen Proben nicht reproduziert werden.

Intensitäten der CH_2 -Banden den Kippwinkel Θ der Molekülketten zu bestimmen. Wegen ihres Überlapps⁵⁷ können auch die beiden asymmetrischen CH_3 -Streckschwingungen nicht genutzt werden. Zur Orientierungsbestimmung stehen deshalb nur die symmetrische und die asymmetrische CH_2 - und die symmetrische CH_3 -Streckschwingung zur Verfügung (Bild 4.3). Die dritte zu nutzende Bande kann und muss deshalb die symmetrische CH_3 -Streckschwingung sein.

Für die 360 s gemörserte Tablette der Serie 1 ergibt sich unter Nutzung der Bandenintensitäten (Flächen) der Tabellen 4.1 und 4.4 aus Gleichung 4.4 die mittlere Orientierung des ODT-SAMs mit einem Kippwinkel $\Theta = 47^\circ$ und einem Twistwinkel $\Psi = 49^\circ$. Nutzt man die 60 s gemörserte Tablette der Serie 1 (Tab. 4.4 und Tab. 4.4), ergibt sich $\Theta = 26^\circ$ und $\Psi = 45^\circ$.

An dieser Stelle sei auch auf die Publikation dieser Ergebnisse [97] verwiesen. Dort ergaben sich $\Theta = 64^\circ$ und $\Psi = 48^\circ$ bei Nutzung des 360 s gemörserten Presslings und $\Theta = 15^\circ$ und $\Psi = 55^\circ$ bei Nutzung des 60 s gemörserten Presslings. Diese Ergebnisse wurden an den gleichen Spektren gewonnen, lediglich die Fits der Presslingsspektren (Tabellen 4.1 und 4.3) wurden wiederholt.

Die Variationen der Ergebnisse sind bei erster Betrachtung überraschend. Zwar wurden durch Mörsereffekte bedingte starke Schwankungen der Intensitäten der Presslingsspektren beobachtet. Jedoch können diese insgesamt proportional auf das jeweilige Spektrum einwirkenden Variationen nicht Ursache der abweichenden Resultate sein. Konstante, die Intensität des gesamten Spektrums modulierende Faktoren wirken auf alle Banden synchron. Nur die Bandenhöhen beeinflussende Mörsereffekte können daher gemeinsam mit den Faktor der relativen Konzentration c_r (Gl. 4.4) eliminiert und somit ignoriert werden. Ursächlich für die starken Schwankungen ist die Instabilität der Fits der im Volumen⁵⁸ sehr schwachen symmetrischen CH_3 -Streckschwingung, die durch die Flanken der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung und deren Fermiresonanz überlappt wird. Die Überlagerung der Schwingung wird zusätzlich durch den Unterschied in den Bandenformen (variierende Halbwertsbreiten, Bild 4.8 rechts) beeinflusst. Er ist nach Kap. 4.4.1.3 von der Form der Partikel abhängig. Auch die resonante Kopplung zur CH_3 -Deformationsschwingung (CH_3 -Fermiresonanz) und die Überlappung mit der CH_2 -Fermiresonanz (Koppelung mit der CH_2 -Deformationsschwingung) selbst sind problematisch, da die Deformationsschwingungen durch Konformations- und Kristalleffekte [249, 250] beeinflusst werden. Diese Effekte wirken sich über die Flanken der Banden auf die Intensität der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung aus. Auf Grund der Notwendigkeit der Betrachtung dieser Bande sind die Ergebnisse der Nutzung der relativen Methode zur Orientierungsbestimmung sehr ungenau. Sie kann deshalb zur Untersuchung von Alkanthiol-SAMs nicht in Erwägung gezogen werden.

In Anbetracht der stark schwankenden Orientierungen, die alle für ein und denselben ODT-SAM bestimmt wurden, erübrigt sich auch die Angabe von Fehlern für die einzelnen Werte.

⁵⁷ Damit verbundenen ist eine starke Instabilität der Fits beider Banden, deren Parameter abhängig von den Startbedingungen stark variieren.

⁵⁸ An der Oberfläche wird die symmetrische CH_3 -Streckschwingung auf Grund der Oberflächenauswahlregel verstärkt, so dass deren Fit stabil ist. Hier überwiegen Komplikationen als Folge der mit zunehmender Kettenlänge auftretenden gauche-Defekte. Diese führen dazu [75], dass deren Intensitäten nicht exakt reproduziert werden können (siehe auch nachfolgendes Kapitel).

4.4.3.2 Orientierungsbestimmung mittels der Absolutmethode

Die stark limitierte Nutzbarkeit der relativen Methode führte zur Suche nach Alternativen. So wurde durch Allara et al. die absolute Methode entwickelt [228] und verfeinert [227], die in der Bereitstellung des in Kap. 4.3 beschriebenen Algorithmus' [121] mündete.

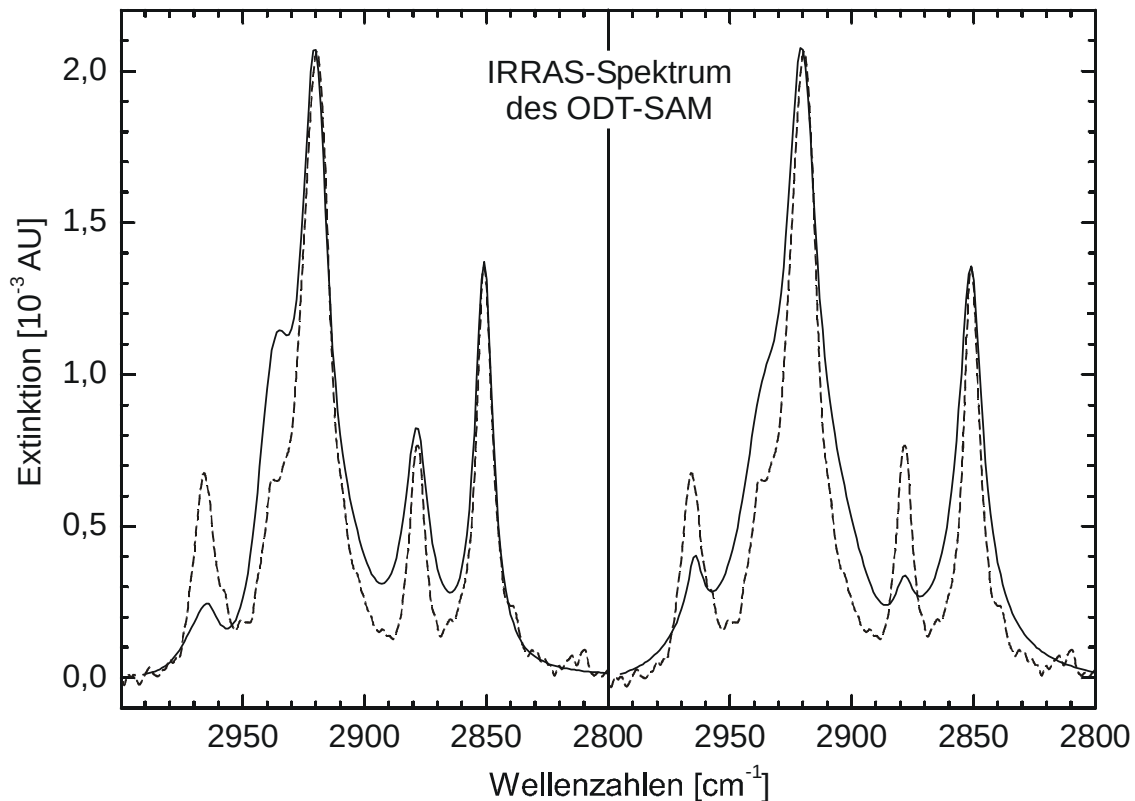


Bild 4.20: Gemessene (gestrichelt, beide identisch) und nach der absoluten Methode berechnete IRRAS-Spektren. Die Rechnungen wurden ausgeführt unter Nutzung der Volumenspektren des 360 s gemörsterten Presslings (links, Kippwinkel $\Theta = 26,5^\circ$, Twistwinkel $\Psi = 45,0^\circ$) sowie des 60 s gemörsterten Presslings (rechts, Kippwinkel $\Theta = 58,5^\circ$, Twistwinkel $\Psi = 46,5^\circ$).

Die nachfolgende Berechnung der Orientierung des ODT-SAMs (Bild 4.19 links) erfolgte unter Nutzung des Volumenspektrums des 360 s gemörsterten Presslings der Serie 1 (Bilder 4.6 und 4.7). Aus dem Volumenspektrum (Bild 4.1 links) ergab sich nach der Gl. 4.11 das isotrope⁵⁹ k-Spektrum (Bild 4.7 rechts), dessen Fitergebnisse in Tab. 4.2 angegeben sind. Aus den Parametern wurden unter Vorgabe der Orientierung des Moleküls (siehe unten) das oberflächennormale k-Spektrum (Gln. 4.13, 4.15 - 4.20) und das oberflächennormale n-Spektrum (Gl. 4.22) berechnet. Beide Spektren dieses Presslings zeigt Bild 4.4. Unter Vorgabe der Schichtdicke des ODT-SAMs von 24 Å [75] wurden die Wellengleichungen der Schichtsysteme (Bild 4.5 und Fußnote 42) Luft-Gold (Referenz) und Luft-SAM-Gold (Probe) gelöst und das Oberflächenspektrum des SAMs berechnet. Bild 4.20 (links) vergleicht das Ergebnis der Berechnung mit dem Messergebnis des SAMs aus Bild 4.19 (links). Die analog für den 60s gemörsterten Pressling der Serie 1 gewonnene Übereinstimmung mit

⁵⁹ Der Faktor „3“ des anisotropen k-Spektrums (Gl. 4.13) ist hier noch nicht enthalten. Er wurde erst in einem der nachfolgenden Schritte multipliziert.

dem experimentellen Resultat zeigt Bild 4.20 (rechts). Als mittlere Orientierungen ergeben sich unter Nutzung der Volumenspektren des 360 s gemörserten Presslings ein Kippwinkel von $\Theta = 26,5^\circ$ und ein Twistwinkel von $\Psi = 45,0^\circ$. Unter Nutzung des 60 s gemörserten Presslings folgen $\Theta = 58,5^\circ$ und $\Psi = 46,5^\circ$.

Als Auswahlkriterien der Winkel wurden nur die Übereinstimmungen der beiden CH_2 -Streckschwingungen beachtet. Die Intensitäten der CH_3 -Streckschwingungen sind von den Orientierungen des CH_2 -Rückgrats weitestgehend unabhängig, da die terminale Methylengruppe durch gauche-Defekte des Rückgrats nahe der Terminierung leicht⁶⁰ verändert werden kann. Entsprechend der Mittelung der Orientierung über eine Vielzahl gemessener Moleküle kann über die Anzahl der gauche-Defekte jede mittlere Orientierung der Methylgruppe auftreten. Diese Überlegungen wurden durch Laibinis et al. [75] als zusätzlicher gauche-Parameter in die Orientierungsbestimmung eingearbeitet. Trotzdem gelang es nicht, die Intensitäten der CH_3 -Banden zu reproduzieren⁶¹.

Diese Schwankungen der Ergebnisse des Kippwinkels Θ sind nicht überraschend, schwanken doch die den Berechnungen zugrunde liegenden Intensitäten der gemessenen Volumenspektren mörserzeitabhängig entsprechend (Bild 4.21). Auch die Verwendung unterschiedlicher Mörser mit unterschiedlichen Effizienzen beeinflusst die Orientierung. Im Ergebnis könnte man feststellen, dass die „passende Orientierung“ durch Auswahl des gewünschten Mörsers und der „richtigen“ Mörserzeit „leicht zurecht gemörsert werden kann“. Ein solches Ergebnis hat natürlich mit der Realität nichts gemein.

Vielmehr muss man sich fragen, welches der „gemörserten“ Spektren mit der Realität übereinstimmt. Die Intensität der in Bild 4.8 gezeigten Volumenspektren nimmt annähernd linear mit der Mörserzeit zu (Bild 4.9, Serien 1 und 2), obwohl die verwendeten Mörserzeiten die in der Analytik üblichen⁶² übertrifft. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Serien KBr-Presslinge mit deutlich verlängerten Mörserzeiten präpariert und gemessen. Die erhaltenen normierten Intensitäten (Bild 4.10) der Serien 3 und 4 konvergieren für Mörserzeiten > 360 s gegen einen Wert von $4,36 \pm 0,62 \text{ AU/mg}$ ⁶³. Der sich daraus ergebende mittlere Kippwinkel beträgt $\Theta = 24^\circ \pm 1^\circ$.

Der Twistwinkel hingegen ist von der absoluten Intensität der beiden CH_2 -Schwingungen unabhängig, er wird bestimmt durch die relativen Intensitäten der beiden CH_2 -Banden zueinander (Gln. 4.4).

⁶⁰ Die Ausbildung von gauche-Defekten bedingt eine Energieaufnahme von $\sim 3 \text{ kJ/mol}$ [251]. Dieser Wert liegt im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur. Durch die Fixierung des α -Schwefels am Gold ist hier die Ausbildung von gauche-Defekten behindert. Erst mit zunehmender Entfernung vom Schwefel, d.h. nahe der ω -Terminierung treten die Defekte auf.

⁶¹ Dieses Ergebnis wird vermutlich auch durch die in Kapitel 4.4.3.1 diskutierten Probleme mit verursacht.

⁶² Meist werden Mörserzeiten von ein bis zwei Minuten empfohlen [102].

⁶³ Siehe Fußnote 48

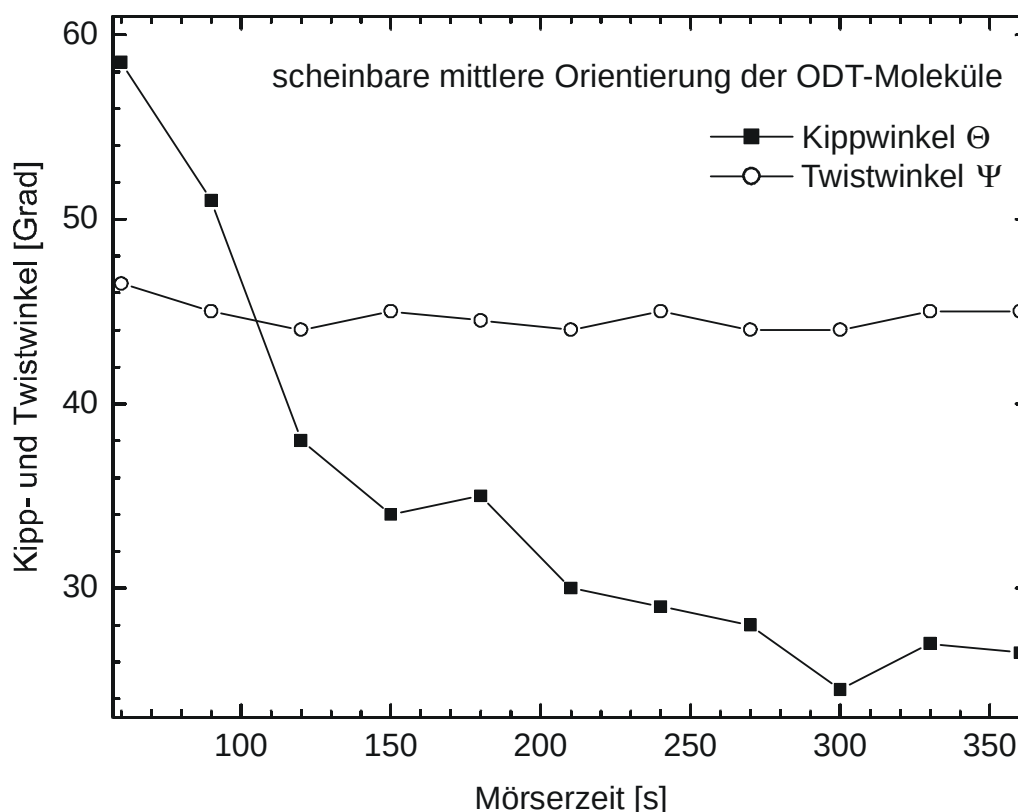


Bild 4.21: Ergebnis der Orientierungsbestimmung für den ODT-SAM aus Bild 4.19 unter Nutzung der Presslinge aller Mörserzeiten der Serie 1. Das Diagramm zeigt das scheinbare, mörserzeitabhängige Ergebnis der Orientierungsbestimmung des SAM.

Die Schwankungen der Bandenintensitäten der Volumenspektren und damit auch die mörserzeitabhängigen Schwankungen des Kippwinkels sind ursächlich der Lichtstreuung (siehe Kap. 4.4.1.3) an den Substanzpartikeln in den Presslingen zuzuordnen, die durch den Einfluss der mörserzeitabhängigen Partikelgröße und -form die Bandenintensitäten und -formen variieren. Größe und Form der Partikel verschließen sich jedoch dem experimentellen und theoretischen Zugang⁶⁴. Beweise für diese These liefern die in Kap. 4.4.1.3 angeführten, widersprüchlichen Resultate. Selbst die Konvergenz der in den Bild 4.10 gezeigten Serien 3 und 4 ist kein Beweis, dass das dann gemessene Spektrum die wahren optischen Eigenschaften der Substanz widerspiegelt. Daraus ergibt sich lediglich das Erreichen eines stationären Zustands. Allein die Messungen an reinen Einkristallen unterschiedlicher, definierter Orientierungen wären exakt. Der zu betreibende präparative und experimentelle Aufwand wäre, die Realisierbarkeit vorausgesetzt, erheblich.

⁶⁴ Die meisten Messgeräte zur Untersuchung der Partikelgrößen und Größenverteilungen beruhen auf dem Prinzip der Lichtstreuung und nutzen die Mie-Streuung als Grundlage. Damit werden aber automatisch sphärische Partikel postuliert, eine Annahme die von Kristalliten nicht erfüllt wird. Diese Geräte eignen sich nur zu Abschätzungen. Konkrete Aussagen über Größe und Form sind durch mühsame und aufwendige elektronenmikroskopische Untersuchungen denkbar. Jedoch würde auch dann die exakte Berechnung am fehlenden theoretischen Hintergrund scheitern, da die Theorie nur Näherungslösungen für mathematisch-geometrisch einfach beschreibbare Partikelformen bereit stellt [237].

Um diesem Dilemma zu entkommen, wurden zusätzliche Messungen an KCl-Presslingen ausgeführt: Licht wird durch optische Grenzflächen nicht beeinflusst⁶⁵, wenn die Brechzahlen beiderseits der Grenzfläche identisch sind. Ideal geeignet wäre demnach ein Alkalihalogenid als Matrix (Pressling), deren Brechzahl der zu untersuchenden Substanz identisch ist. In diesem Falle könnte man (unter Vernachlässigung der anormalen Dispersion) die Absorptionseigenschaften streufrei messen. Ein solches Alkalihalogenid ist nicht verfügbar. Dennoch sollten, wenn sich die Brechzahldifferenz dem Ideal annähert, die Streueffekte verringert werden. Die Brechzahl des ODT beträgt im Infraroten $n = 1,43$ [121], die des KBr $n = 1,54$ [234, 252]. Demgegenüber beträgt die Brechzahl des KCl nur $n = 1,47$. Der Konvergenzwert der Serie 5 der KCl-Presslinge ($4,04 \pm 0,28$ AU/mg für Mörserzeiten > 360 s) stimmt innerhalb der statistischen Fehlergrenzen mit denen der Serien der KBr-Presslinge (Serien 3 und 4) überein. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass beide Spektren innerhalb der Fehlergrenzen mit dem quantitativ tatsächlichen Spektrum übereinstimmen. Die aus dem Mittelwertspektrum gewonnene mittlere Kippwinkel der ODT-Moleküle im SAM beträgt $\Theta = 25^\circ \pm 1^\circ$.

Da in den meisten Publikationen (z.B. [75, 121, 227]) die zur Orientierungsbestimmung herangezogenen Volumenspektren am Di-n-Oktadekyldisulfid (DDS) gemessen wurden, erfolgte auch eine Untersuchung dieser Substanz. Die in KBr-Presslingen gemessenen DDS-Spektren der Serie 6 zeigen die gleiche mörserabhängige Lichtstreuung. Für längere Mörserzeiten konvergieren hier die gemessenen Bandenhöhen der normierten asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung gegen $4,02 \pm 0,31$ AU/mg. Der aus dem Mittelwert der Spektren berechnete Kippwinkel beträgt ebenfalls $\Theta = 25^\circ \pm 1^\circ$, er stimmt mit den oben erhaltenen Werten überein.

Eine erwähnenswerte, mögliche Alternative zum hier geschilderten Vorgehen soll nicht unerwähnt bleiben: Eine jüngere spektroskopische Untersuchung [253] erfasst das Streulicht explizit. Seine Berücksichtigung erfolgt unter Verwendung chemometrisch-statistischer PLS-Software. Die dort gewonnenen Ergebnisse zeigen einen Erfolg versprechenden Ansatz. Direkte Anwendungen dieses Verfahrens auf die hier untersuchten Probleme sind jedoch nicht bekannt.

4.4.4 Orientierungsbestimmung mittels NEXAFS

4.4.4.1 Spektren und Bandenzuordnung

Parallel zu den oben vorgestellten IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden NEXAFS-Messungen an ODT-SAMs durchgeführt und daraus der mittlere Verkippungswinkel ermittelt.

Die Präparation der Proben erfolgte genau aus die in Kap. 4.4.2 beschriebene Weise. Nach dem Trocknen wurden die Proben unter Argon verpackt, zum Synchrotron (BESSY I) transportiert und ca. acht Stunden später in die UHV-Anlage [152] zur Durchführung der Messungen eingeschleust. Dort erfolgte eine mehrstündige Lagerung bei $\sim 10^{-9}$ mbar Druck bis zum Beginn der Messungen.

⁶⁵ Die optischen Gesetze (Berechnungsgesetz, Fresnelsche Formeln) beinhalten den Quotienten bzw. die Differenz der Brechzahlen. Beide verschwinden in der Identität.

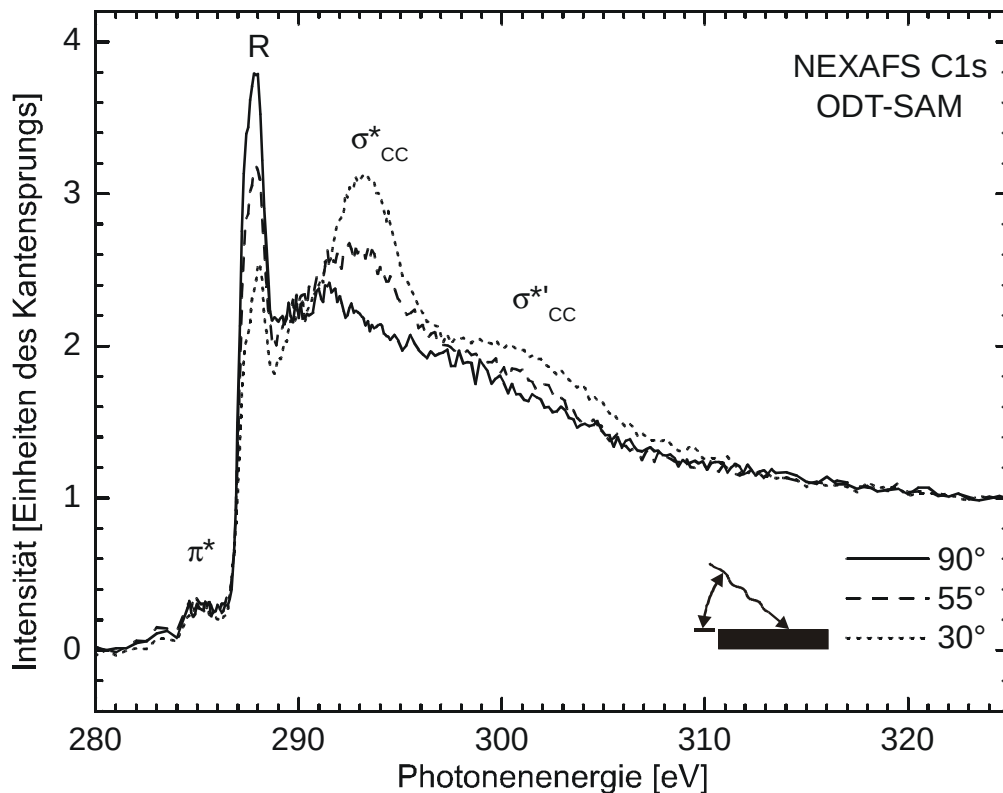


Bild 4.22: NEXAFS C1s-Spektren von Oktadekanthiol auf einem aufgedampften Goldsubstrat. Die Spektren wurden unter verschiedenen Einfallswinkeln gegen die Oberfläche aufgenommen, die mit den Winkeln des E-Vektors der Strahlung gegen die Oberfläche übereinstimmen. Die Zuordnung der Banden erfolgt im Text.

Die Messungen wurden unmittelbar nach dem Beginn der Röntgenstrahlungsexposition der Probe bei einer Temperatur von ~ 300 K mit in der linear in der Einfallsebene polarisierter Strahlung durchgeführt und die Spektren entsprechend Kap. 2.2.2 normiert. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Bild 4.22. Man erkennt Resonanzen der Anregung von Elektronen aus C1s-Kernorbitalen bei 285,1 eV (π^*), 287,7 eV (Rydberg-Resonanz R), 293,1 eV (σ^*) und ~ 301 eV (σ^*) [254-256]. Die Rydberg-Resonanz zeigt ansatzweise die nicht aufgelösten Banden der R_σ und R_π Resonanz (287,4 eV und 288,1 eV) [257]. Die Röntgenabsorptionskante liegt bei 288,1 eV [256].

4.4.4.2 Diskussion

Die unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommenen Spektren zeigen einen ausgeprägten Dichroismus sowohl der Rydberg- als auch der σ^* -Resonanzen. Aus dem Dichroismus der Rydberg-Resonanzen lässt sich der mittlere Verkipfungswinkel der ODT-Moleküle bestimmen. Die Auswertung folgt dem Algorithmus von Kinzler et al. [256]: Die Differenzspektren der 30°- und 90°-Spektren gegen das 55°-Spektrum zeigt Bild 4.23.

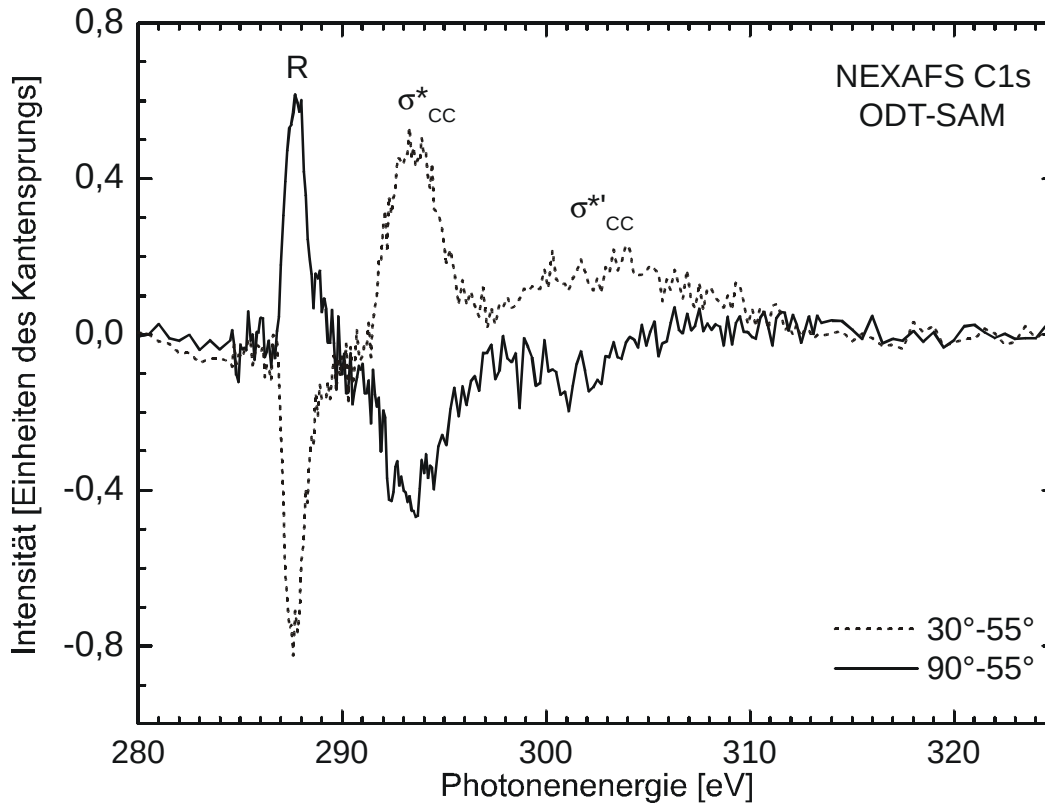


Bild 4.23: Differenzspektren der in Bild 4.22 dargestellten Spektren.

Durch Integration des Bereichs 285,5 eV bis 289,5 eV ergeben sich die Differenzintensitäten der Rydberg-Resonanzen zu $I_{90} = 0,727$ ($90^\circ - 55^\circ$) und $I_{30} = 1,140$ ($30^\circ - 55^\circ$). Unter Verwendung der in Ref. [256] angegebenen Gleichung

$$\Theta = \arcsin \sqrt{\frac{2}{3} \left(1 + \frac{m}{4.37} \right)} \quad (4.48)$$

mit

$$m = \frac{I_{90} - I_{30}}{\cos^2 90^\circ - \cos^2 30^\circ} \quad (4.49)$$

resultiert der mittlere Kippwinkel (Bild 3.2) der ODT-Moleküle von $\Theta = 32 \pm 3^\circ$. Da die zur Auswertung genutzte Rydberg-Resonanz der Überlagerung zweier apparativ nicht aufgelöster Rydberg-Resonanzen entspricht, deren TDMs gegenseitig und zur Molekülachse orthogonal orientiert sind, ist eine Bestimmung des Twistwinkels nicht möglich. Die Möglichkeit entfällt, da die Mittelung TDMs der beiden Resonanzen eine Ebene senkrecht zur Molekülachse aufspannen und sich innerhalb dieser auflösungsbedingt mitteln.

Die schwache, bei 285,1 eV beobachtete Bande ($\sim 10\%$ der Intensität des Kantensprungs) entspricht der Anregung von C1s-Elektronen in π^* -Orbitale. Da das ODT selbst keine Doppelbindungen enthält und auch IR-spektroskopische keine an doppelt gebundenen Kohlenstoffen lokalisierten C-H-Streckschwingungen besitzt, sind diese C=C-Doppelbindungen trotz der bewusst kurz gewählten

Expositionsdauer strahleninduzierten Schäden zuzuordnen [254]. Eine Bestätigung dieser Erkenntnis ergibt sich aus dem gemessenen Erscheinen neuer Banden im IR-Spektrum (ohne Bild) bei $3017,6\text{ cm}^{-1}$ und 668 cm^{-1} nach Durchführung der NEXAFS-Messungen, die den olefinischen C-H-Streckschwingungen und den H-C=C-H-Torsionschwingungen [102] zuzuordnen sind⁶⁶.

4.4.5 Vergleich der Ergebnisse

Entsprechend der in Kapitel 4.4.3 durchgeführten Diskussion der Ergebnisse der infrarotbasierten Orientierungsbestimmung sind die unter Verwendung der relativen Methode gewonnenen Ergebnisse mit hohen Fehlern behaftet. Diese Fehler folgten aus der von der Lichtstreuung (Kap. 4.4.1.3) abhängig veränderlichen Bandenform in Wechselwirkung mit der Überlagerung der schwachen symmetrischen CH_3 -Streckschwingung durch benachbarte Banden. Aus den dort getroffenen Überlegungen folgt weiterhin, dass die Verwendung alternativer Banden nicht möglich ist. Deshalb ist die relative Methode nach Debe ungeeignet zur Bestimmung der mittleren Verkipfung von Alkanthiolen.

Die Anwendung der absoluten Methode nach Allara zur Orientierungsanalyse der IR-Spektren wird ebenfalls durch die partikelgrößenabhängige Lichtstreuung stark behindert. Dennoch konnte durch Nutzung sehr langer Mörserzeiten und unter Einbettung der Substanz in verschiedene Alkalihalogenide (Presslinge) eine Orientierungsbestimmung durchgeführt werden. Die mittlere Verkipfung des ODT beträgt demnach $\Theta = 25 \pm 1^\circ$. Der Wert entspricht dem Mittel der Serien 3 bis 6 und stimmt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den IR-spektroskopisch ermittelten Literaturwerten [75, 121, 174, 227] überein.

Ein anderes, beiden IR-Methoden immanentes Problem ist die Voraussetzung der Übereinstimmung der Übergangsdipolmomente sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. NMR-Studien von Alkanthiolen auf Goldclustern [258, 259] zeigen eine signifikante Veränderung der chemischen Verschiebung zwischen Alkanthiolen im Kristall oder in Lösung einerseits und solchen auf den Clustern andererseits. Demnach führt die Applikation der Alkanthiole zu einer starken Entschirmung des α - sowie zu einer leichten Entschirmung des β -Methylens. Das dadurch auch die TDMs der beiden Gruppen beeinflusst werden, ist wahrscheinlich. Die Vorhersage der daraus resultierenden Veränderungen der Bandenlagen als auch der Anregungswahrscheinlichkeiten (Intensitäten) dieser Gruppen ist ohne grundlegendere experimentelle oder quantenmechanische Untersuchungen nicht möglich [260]. Die Betrachtung der im Bild 4.20 dargestellten Ergebnisse unterstützt diese Vermutung: Die auf den Volumenspektren beruhenden, nach der direkten Methode berechneten IRRAS-Spektren zeigen geringere Halbwertsbreiten als die gemessenen Spektren. Wäre die Verbreiterung nur zu höheren Wellenzahlen gegeben, könnte diese Tatsache durch das Auftreten von gauche-Defekten begründet werden. Gauche-Defekte führen jedoch nicht zu einer Verbreiterung der Banden an der niederfrequenten Seite. Die Ursache dafür könnte in durch die Oberfläche induzierten Veränderungen der Übergangsdipolmomente begründet liegen.

Der aus den NEXAFS-Messungen gewonnene Kippwinkel beträgt $\Theta = 32 \pm 3^\circ$. Er kann aus dem Dichroismus der NEXAFS-Spektren direkt ermittelt werden. Im Gegensatz zu den IR-Messungen erfolgen die NEXAFS-Messungen mit

⁶⁶ Die Messungen erfolgten mit einem Spektrometer FTS-6000 der Fa. Bio-Rad. Es war mit einem gering breitbandigerem MCT-Detektor und einer deutlich intensiveren Global-Lichtquelle ausgestattet und ermöglichte so die Messung der auch etwas unter 700 cm^{-1} liegenden Bande.

Röntgenstrahlung, deren Frequenz deutlich oberhalb der Plasmafrequenz der Elektronen der Goldoberfläche liegt. Deshalb gilt die Oberflächenauswahlregel (Kap. 4.1) nur für IR- und nicht für röntgenspektroskopische Messungen. NEXAFS-Messungen sind beide Komponenten der Übergangsdipolmomente direkt zugänglich, die Referenzierung gegen Volumenmessungen entfällt. In der Folge bleiben die NEXAFS-Messungen durch mögliche Veränderungen der Übergangsdipolmomente unbeeinflusst.

Im Vergleich beider Methoden sind die NEXAFS-Resultate als glaubwürdiger einzuschätzen. Sie werden zudem durch Untersuchungen basierend auf anderen Methoden bestätigt. Die hier ermittelten NEXAFS-Resultate stimmen mit den Ergebnissen molekulardynamischer Simulationen von Hautman und Klein (35° [261]) sowie Pertsin und Grunze (36° [70]) und mit den experimentellen Resultaten der Röntgenbeugung im streifenden Einfall (GIXD, 30° [262]) innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen überein. Die Ursache der Abweichung der Resultate der IR- und NEXAFS-spektroskopischen Untersuchungen bedarf weiterer Untersuchungen.

5. Bestimmung der Orientierung von p-Terphenylthiol

Nachdem im vorigen Kapitel die Orientierungsbestimmung an SAMs aliphatischer Moleküle diskutiert wurde, sollen nun äquivalente Betrachtungen an aromatischen Systemen vorgenommen werden. Die dabei durchzuführenden Untersuchungen unterscheiden sich prinzipiell nicht. Jedoch besitzen aromatische Substanzen Schwingungsbanden und elektronische Übergänge, die sich von denen der aliphatischen Substanzen deutlich unterscheiden. Als Vertreter dieser Spezies wurde das Terphenylthiol (TPT) gewählt, das geordnete Strukturen ausbildet und dessen drei Phenyl-Ringe im SAM fast planar⁶⁷ sind [206]. Die Orientierung des TPT auf der Oberfläche definiert sich analog zu der des Oktadekanthiols (Bild 3.2) nach Bild 5.1.

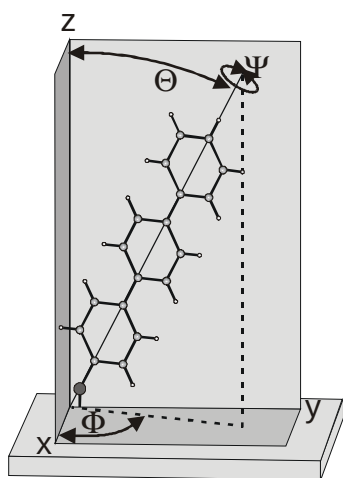


Bild 5.1: Orientierung des TPT-SAM. Die Winkel Θ , Ψ und Φ definieren sich wie folgt: Ausgehend von der in der x-y-Ebene liegenden Phenylebene des mit der Kettenlängsachse normal orientierten TPT erfolgt eine Rotation um die z-Achse. Anschließend wird das Molekül um den Winkel Θ (Tiltwinkel) gegen die Oberflächennormale gekippt und um den Winkel Ψ (Twistwinkel, modulo 180°) um seine Längsachse rotiert.

5.1 Orientierungsbestimmung mittels Infrarotspektroskopie

5.1.1 Volumenspektrum und Bandenzuordnung

Terphenylthiol wurde durch die Arbeitsgruppe Terfort synthetisiert [263] und mittels H-NMR-Spektroskopie und GC-Massenspektroskopie auf Qualität und Reinheit überprüft [264]. Die Präparation und Messung der Presslinge folgt der im Kap. 4.4.1.1 beschriebenen Prozedur. Es wurden jeweils ca. 0,5 mg TPT in 400 mg KBr eingewogen, 5 min gemörserst, gepresst⁶⁸ und unmittelbar im Anschluss gemessen. Das basislinienkorrigierte Ergebnis zeigt Bild 5.2. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand der veröffentlichten Daten⁶⁹ des p-Terphenyls [267, 268] als auch anhand der Werte für mono- und 1-4-disubstituierte Benzol-Moleküle [108]. Die Benennung der Banden folgt der Wilson-Notation (Bild 2.8) und findet sich in Tabelle 1.

⁶⁷ Die Verdrehung der einzelnen Phenyl-Ringe gegeneinander beträgt nur wenige Grad. In der weiteren Betrachtung wird das TPT deshalb als planar betrachtet.

⁶⁸ Eine mit TPT aufgenommene Serie von Presslingen (vgl. Kap. 4.4.1.2) zeigte keine mörserzeit-abhängigen Effekte. Auf die Auswertung und Wiedergabe dieser Serie wird daher verzichtet. Mörserzeiten von einigen Minuten sind zur Vermeidung des Christiansen-Effekts (Kap. 2) erforderlich.

⁶⁹ Die für p-Terphenyl veröffentlichten Werte sind widersprüchlich, einzelne Banden sind selbst innerhalb der gleichen Veröffentlichung nicht konsistent. Auch verändert sich die Symmetrie des im Kristall planaren p-Terphenyls (D_{2h}) [265, 266] beim Übergang zum Thiol (C_s), was zur Aufspaltung und Verschiebung der Schwingungsbanden führen kann. Deshalb wurden diese Werte zusätzlich mit den Untersuchungen von Varsanyi abgeglichen, so dass sich insgesamt eine mit hoher Wahrscheinlichkeit korrekte Zuordnung ergab.

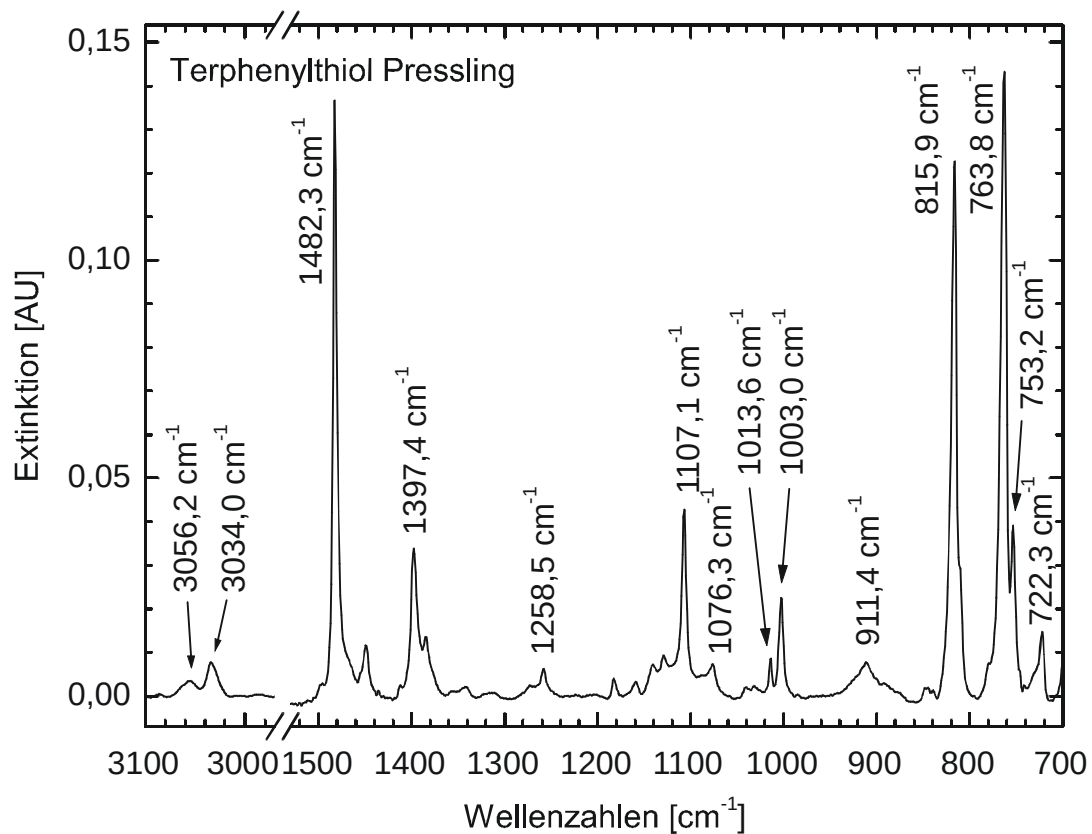


Bild 5.2: IR Spektrum von Terphenylthiol im Pressling. Die Banden sind in Tab. 5.1 zugeordnet. Die Ergebnisse der Approximationen einzelner Banden zeigt Tab. 5.2.

Die Richtungen der TDMs beim TPT sind kartesisch im Molekülkoordinatensystem orientiert (Bild 5.3). Es bezeichnen „ip par“ Schwingungen in der Ebene der aromatischen Ringe (in plane) mit TDM-Orientierungen parallel der Molekülachse, „ip perp“ solche in der Ringebene senkrecht zur Molekülachse und „op“ Schwingungen mit dem TDM senkrecht zu den Ringebenen (out of plane).

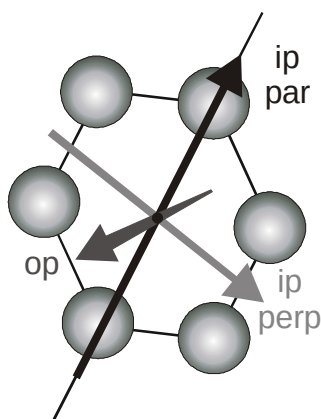


Bild 5.3: Orientierungen der TDMs im TPT

Schwingungsbande			Bandenmaxima [cm^{-1}]			Bemerkungen
Typ	TDM	Wilson	Literatur	Pressling	SAM	
Ring	op	4	695	690,5	~706	1. und 3. Ring
Ring	op	4	723	722,3	-	2. Ring
Ring	op	11	751	753,2	-	1. und 3. Ring (asym.)
Ring	ip par	12	769	763,8	762,4	
Ring	op	11	770	~780		1. und 3. Ring
Ring	op	10a	840	815,9	813,7	nicht aufgelöst, 11 am 2. Ring
Ring	op	17b	838			
Ring	op	11	840			
Ring	op	10a	850	911,4	-	nicht aufgelöst, 1. und 3. Ring (asym., sym.)
Ring	op	10b	908			
Ring	op	10b	911			
Ring	ip par	18a	1027	1003,0	1001,9	1. und 3. Ring
Ring	ip par	18a	1041	1013,6	1013,1	2. Ring
Ring	op	5	1073	1076,3	-	
Ring	ip perp	15	1117	1107,1	-	
Ring	ip perp	3	1256	1258,5	~1260	
Ring	ip perp	19b	1401	1397,4	-	
Ring	ip par	19a	1454	1482,3	1477,5	
Ring	ip par	8a	1593	1595,1	1599,0	
Ring	ip par	7b	3030	3034,0	3033,0	CH Streckschwingung
Ring	ip par	20a	3080	3056,2	3062,0	CH Streckschwingung

Tabelle 5.1: Banden des p-Terphenylthiols in Wilson-Notation (Bild 2.8).

Zur Ausführung der Orientierungsbestimmung wurden nur die auch im SAM sichtbaren Banden approximiert. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.2.

Bande	Zentrum [cm^{-1}]	Halbwertsbreite [cm^{-1}]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm^{-1}]	Intensität [%]	Standardabw. Intensität [%]
12 ip par	763,6	6,8	0,147	1,422	35,8	2,9
10a,11,17b op	816,9	7,0	0,119	1,019	25,7	2,3
18a (1) ip par	1002,7	5,4	0,022	0,136	3,4	15,7
19a ip par	1482,1	4,1	0,142	1,233	31,0	6,1
7b ip par	3033,0	12,4	0,008	0,104	2,6	29,8
20a ip par	3056,4	16,6	0,003	0,059	1,5	52,7

Tabelle 5.2: Fitergebnis des TPT-Presslings aus Bild 5.2. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen [236] gefittet.

5.1.2 Das Oberflächenspektrum des SAMs

Die Präparation der TPT-SAMs erfolgte durch 24-stündiges Einlegen in 0,05 mM EthanolLösung. Die Details der Präparation und Messung stimmen mit denen des Kap. 4.4.2 überein. Das Spektrum des TPT-SAMs ist in Bild 5.4 dargestellt, die Approximationen der einzelnen Banden befinden sich in Tab. 5.3.

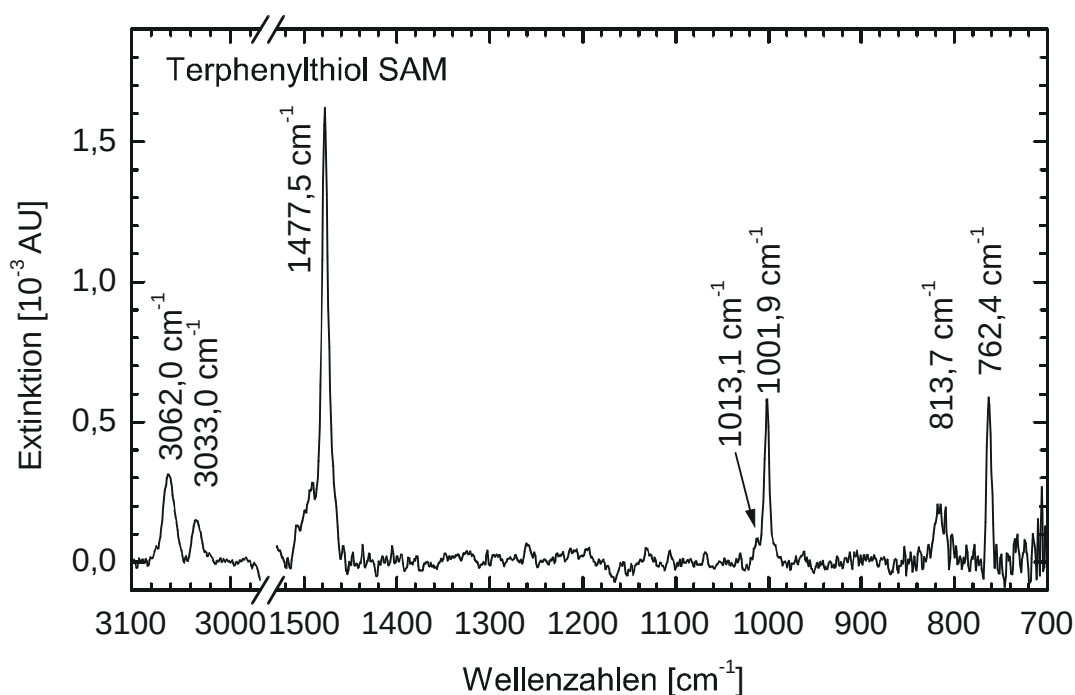


Bild 5.4: IRRAS-Spektrum eines p-Terphenylthiol-SAMs auf einem aufgedampften Goldsubstrat. Die Approximationen der Banden zeigt Tab. 5.3.

Bande	Zentrum [cm ⁻¹]	Halbwerts- breite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]	Standardabw. Intensität [%]
12 ip par	762,6	5,6	0,00060	0,00360	9,9	11,2
10a,11,17b op	815,2	14,7	0,00018	0,00320	8,8	28,5
18a (1) ip par	1001,7	6,6	0,00056	0,00464	12,8	15,0
19a ip par	1477,4	8,8	0,00156	0,01826	50,5	5,3
7b ip par	3033,8	10,1	0,00015	0,00174	4,8	42,3
20a ip par	3062,0	13,3	0,00032	0,00474	13,1	17,4

Tabelle 5.3: Fitergebnis des TPT-SAMs aus Bild 5.4. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen [236] gefittet.

5.1.3 Bestimmung der Orientierung nach Debe

Die Durchführung der IR-spektroskopischen Orientierungsbestimmung soll auf die relative Methode nach Debe (Kap. 4.2) beschränkt bleiben. Leider konnte an der Oberfläche keine Bande beobachtet werden, deren TDM in der Phenylebene senkrecht zur Molekülachse orientiert ist. Nur das Erscheinen der im Volumen sehr intensiven Überlagerung der Banden 10a, 11 und 17b (im Weiteren nur mit 10a bezeichnet) als einzige nicht mit dem TDM parallel zur Molekülachse orientierte Bande konnte im Spektrum des SAMs beobachtet werden. Alle anderen Banden des Spektrums des SAMs besitzen TDMs parallel der Molekülachse. Wegen der Verfügbarkeit nur zweier linear unabhängiger TDM-Richtungen und der Notwendigkeit der Eliminierung der relativen Konzentration (Kap. 4.2), kann deshalb nur der Kippwinkel bestimmt werden. Aus Gl. 4.3 folgt

$$\Theta = \arctan \sqrt{\frac{2 A_{\text{ip par}}^{\text{bulk}} A_{\text{op}}^{\text{SAM}}}{A_{\text{op}}^{\text{bulk}} A_{\text{ip par}}^{\text{SAM}}}}. \quad (5.1)$$

Der eingefügte Vorfaktor 2 ergibt sich aus der Mittelung⁷⁰ des op-TDMs um die Längsachse des Moleküls. Da im SAM nur ein op-TDM messbar ist, lassen sich aus allen gemessenen ip-par-Intensitäten die Orientierungen jeweils gegen die eine op-Intensität (Bande 10a) bestimmen. Die Ergebnisse enthält Tab. 5.4.

Bande	Zentrum [cm ⁻¹]	Kippung Θ [°]	Fehler ΔΘ [°]	Mittelwert Θ [°]	Mittelwert Θ [°]	rel. Intensität Pressling/SAM
12 ip par	762,6	58	6	32 ± 16	26 ± 8	395
18a (1) ip par	1001,7	23	6			29
19a ip par	1477,4	33	5			68
7b ip par	3033,8	31	13			60
20a ip par	3062,0	16	7			12

Tabelle 5.4: Ergebnis der Orientierungsbestimmung am TPT. Die Fehler der Einzelbanden resultierenden aus den Standardabweichungen der Fits, die der Mittelwerte aus denen der Mittelung. Die relativen Intensitäten ergeben sich als Quotienten der fünften Spalten der Tabellen 5.2 und 5.3. Sie werden im Text diskutiert.

5.2 Orientierungsbestimmung mittels NEXAFS

Die Präparation der Proben erfolgte analog zu denen des Kap. 5.1.2. Entsprechend wurden die Messwerte nach der in Kap. 4.4.4 beschriebenen Weise gewonnen. Die gewonnenen Spektren zeigt Bild 5.5. Man erkennt in allen Spektren dominante Resonanzen bei 285,1 eV, die der Anregung von Elektronen aus C 1s Kernorbitalen in die niedrigsten unbesetzten, antibindenden π*-Orbitale (e_{2u}) zuzuordnen ist. Die Intensitäten dieser Resonanzen unterscheiden sich zwischen den einzelnen Spektren deutlich. Daneben können in jedem Spektrum noch eine sehr schwache Rydberg-Resonanz bei ~287 eV (R), eine zweite π*-Resonanz bei 288,5 (b_{2g}) und zwei Resonanzen in antibindende σ*-Orbitale bei 293,1 eV und ~301 eV beobachtet werden [269, 270]. Die Röntgenabsorptionskante liegt bei 288,1 eV [256].

5.3 Diskussion

Die aufgenommenen NEXAFS-Spektren zeigen die für Aromate typische, starke π*-Resonanz bei 285,1 eV, deren Intensität eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit besitzt und die auf eine relativ aufrechte Orientierung der Moleküle schließen lässt. Die zur Orientierungsbestimmung relevanten Intensitäten ergeben sich durch Approximation der π*-Resonanzen (285,1 eV) aller Spektren zu 2,49 eV (30°), 4,06 eV (55°) und 5,44 eV (90°). π*-Orbitale besitzen TDMs mit Orientierungen senkrecht zu den Phenylringen. Da sich aber auf der Oberfläche eine Herringbone⁷¹-Struktur ausbildet, kann nur die Orientierung der durch Mittelung um die Molekülachse gebildeten Ebene berechnet werden. Die Normale dieser Ebene ist mit der Molekülachse identisch. Der mittlere Verkippungswinkel ergibt sich deshalb

⁷⁰ Die Mittelung trägt auch der Herringbone-Struktur Rechnung, siehe Fußnote 71 dieses Kapitels.

⁷¹ Damit wird eine paarweise Zick-Zack-Anordnung (Fischgrätenmuster) hinsichtlich des Twistwinkels Ψ bezeichnet. Die Struktur wurde im Kristall durch Rietveld [265] erforscht und an der Oberfläche durch Fuxen [181] mit Kraftfeldrechnungen bestätigt.

durch Approximation der NEXAFS-Intensitäten nach Gl. 2.15. Er beträgt $\Theta = 27^\circ \pm 3^\circ$ und stimmt mit dem von Himmel et al. [271] überein.

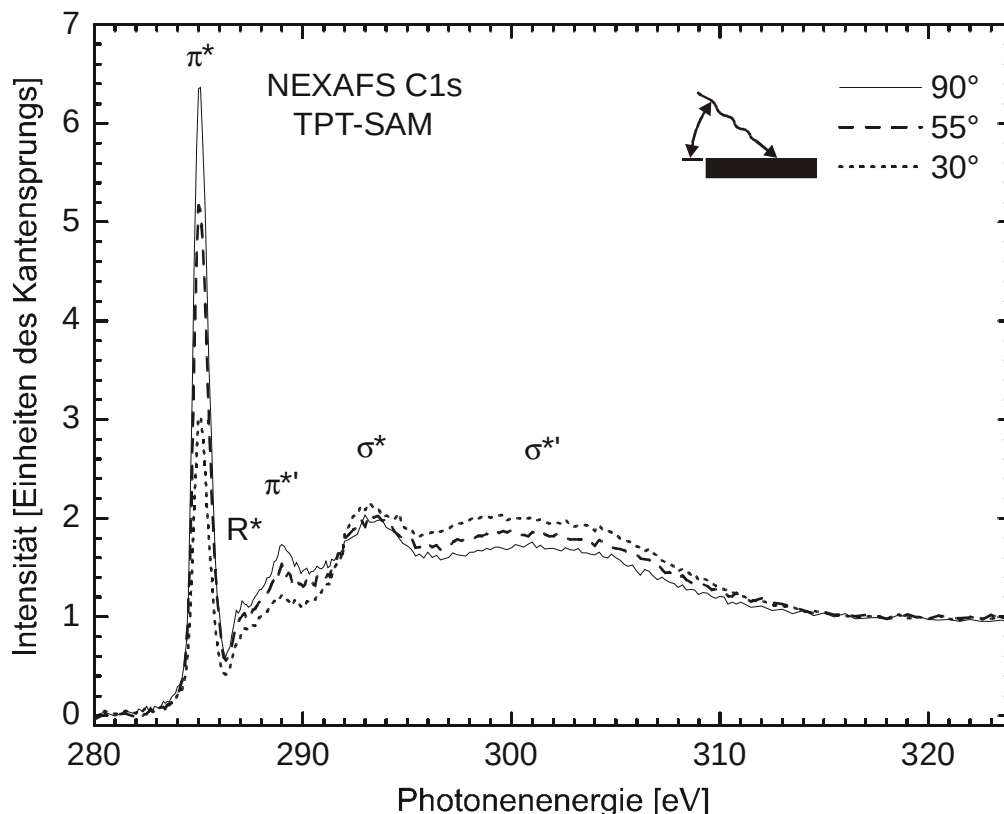


Bild 5.5: NEXAFS C 1s Spektren von Terphenylthiol auf einem aufgedampften Goldsubstrat. Die Spektren wurden unter verschiedenen Einfallswinkeln gegen die Oberfläche aufgenommen, die mit den Winkeln des E-Vektors der Strahlung gegen die Oberfläche übereinstimmen. Die Zuordnung der Banden erfolgt im Text.

Der mit Hilfe der IR-Spektroskopie ermittelte Verkippungswinkel beträgt als Mittelwert der Resultate aller genutzter Banden (Tab. 5.4) $32^\circ \pm 16^\circ$. Ein Vergleich der mit Hilfe von IR und NEXAFS-Spektroskopie ermittelten Verkippungen stimmt somit ebenfalls innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen überein.

Auffallend ist jedoch der große Fehler der IR-Ergebnisse. Er beruht einerseits auf der Tatsache, dass nur eine (wegen des geringen Verkippungswinkels im Zusammenhang mit der Oberflächenauswahlregel sehr schwache) Schwingungsbande mit dem TDM nicht parallel zur Molekülachse verfügbar ist. Doch trotz der hohen Standardabweichung des Fits dieser Bande von 28,5% (Tab. 5.3) ergeben sich moderate Werte der daraus resultierenden Messunsicherheiten von $\sim 6^\circ$ bei der Bestimmung der Orientierung basierend auf jeder einzelnen mit dem TDM ip-par-orientierte Bande.

Auffällig ist aber andererseits die starke Schwankung der aus den einzelnen Banden resultierenden Verkippungen (Tab. 5.4, 3. Spalte) außerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen, da alle Verkippungen ein und denselben SAM beschreiben. Interessant ist deshalb, die Intensitätsverhältnisse der einzelnen mit Ihrem TDM ip par orientierten Banden zu betrachten. Weil für alle diese Banden Gl. 4.2a gleichermaßen erfüllt sein muss, müssen die Quotienten der einzelnen Banden

$$\frac{A_{\text{ip par}}^{\text{bulk}}}{A_{\text{ip par}}^{\text{SAM}}} = c_r \cos^2 \Theta \quad (5.2)$$

konstant sein, da die relative Konzentration c_r und der wahre Verkipfungswinkel Θ sich nicht verändern. Die Quotienten der Banden 18a, 19a und 7b (Tab. 5.4, letzte Spalte) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Eine deutliche Abweichung zeigt der Quotient der Bande 20a. Hier fällt auch auf, dass sich das Intensitätsverhältnis der Banden 7b und 20a auf der Oberfläche gegenüber dem Volumen umkehrt. Der Quotient der Bande 12 weicht jedoch stark von allen anderen ab.

Grund für diesen Widerspruch kann nur die Nichterfüllung der in Gl 4.2a vorausgesetzten Übereinstimmung der TDMs im Volumen als auch an der Oberfläche sein. Mögliche Ursachen hierfür sind:

- Die im Kristall gegebene Planarität⁷² [265, 266, 272-274] der Phenylringe des TPT-Moleküls ist an der Oberfläche nicht mehr gegeben [181]⁷³. Dadurch verändern sich die Schwingungskopplungen der einzelnen Phenylringe innerhalb der Moleküle.
- Die Größe der Einheitszelle der Kristallstruktur in Volumen beträgt $a = 8,1 \text{ \AA}$ und $b = 5,6 \text{ \AA}$ (monoklin, $c = 13,6 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ$), die an der Oberfläche hingegen $a = 9,96 \text{ \AA}$ und $b = 4,98 \text{ \AA}$ ($(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [206]). Unterschiedliche intermolekulare Abstände können die Koppelungen im Kristall/SAM abweichen lassen.
- Analog zu der durch Badia et al. [258, 259] beobachteten Entschirmung des α -Methylens der Alkanthiole bei deren Applikation auf die Oberfläche ist eine Beeinflussung der Ladungsverteilung mindestens innerhalb des α -Phenylrings wahrscheinlich. Diese beeinflusst dann die Kräfteverhältnisse und somit auch die Schwingungseigenschaften mindestens im ersten Ring.

Das Zutreffen auch nur einer dieser Voraussetzungen würde zu einer Veränderung der Übergangsdipolmomente und damit zu einem Scheitern der infrarotbasierten Orientierungsbestimmung zumindest für Bande 12 führen.

Aus diesem Grund wird der auf der Auswertung der Bande 12 beruhende Kippwinkel ausgeschlossen. Die IR-spektroskopisch ermittelte mittlere Verkipfung des TPT beträgt dann $\Theta = 26^\circ \pm 8^\circ$. Sie stimmt mit dem Ergebnis der NEXAFS-Messung gut überein.

⁷² Neuere Untersuchungen von Bordat [272] gehen hier ebenfalls von einer leicht verdrehten Struktur aus, bei der die einzelnen Ringe mit Zeiten von $\sim 5 \text{ ps}$ zwischen dem positiven und negativen Winkel flippen. Im zeitlichen Mittel sind die Moleküle planar.

⁷³ Die Ergebnisse der Rechnungen von Fuxen erscheinen plausibel: In der Gasphase und in Lösung ist Terphenyl verdreht [266, 275]. Der Drehwinkel zwischen den Phenylringen lässt sich druckabhängig verändern [275]. Die an der Oberfläche etwas größere Gitterzelle (siehe nachfolgender Punkt) reduziert den „kristallinen Druck“ und erlaubt so eine Verdrehung.

6. Carboxyfunctionalisierte Organothiole

Seit mehreren Jahren besteht ein starkes wissenschaftliches Interesse an der Erzeugung säureterminierter SAMs. Meist wird dazu Mercaptohexadecansäure (MHDA) verwendet. Ihr molekulares Rückgrat ist lang genug, um den SAM durch intermolekulare van-der-Waals Wechselwirkungen zu ordnen und zu stabilisieren, aber nicht zu lang, um der mit der Kettenlänge wachsenden Gefahr von gauche-Defekten vorzubeugen. In Analogie zum Odd-Even-Effekt [276] der Alkanthiole erwartet man außerdem von geradzahigen Kettenlängen eine möglichst senkrechte Orientierung der Endgruppe. Die so erzeugten polaren MHDA-Oberflächen sind der Zugang zu vielen weiterführenden Experimenten. So sind MHDA-SAMs von zentraler Bedeutung für Applikationen im Bereich der Oberflächenwissenschaft [277-283], der Elektrochemie [284, 285], der Biologie [286-290], der Biominerale [291, 292], des Oberflächenengineering [293-296], der Sensorentwicklung [297] als auch der Nanoteilchen [298, 299].

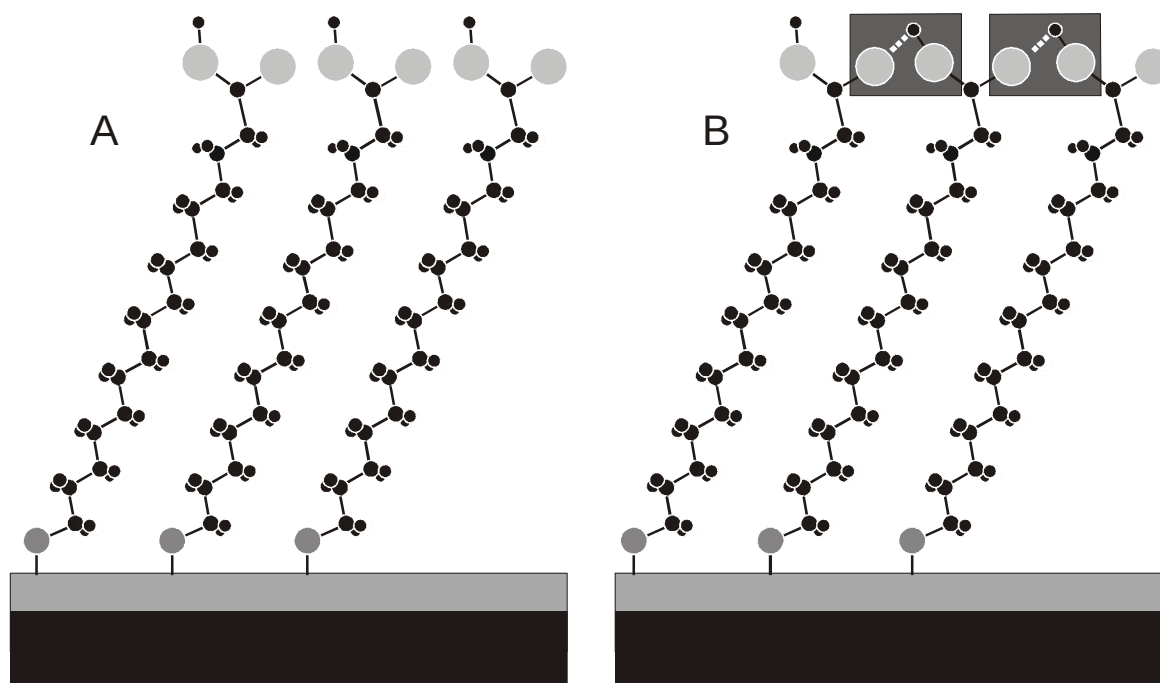


Bild 6.1: Aufbau der MHDA-SAMs basierend auf Interpretationen von Nuzzo et al. (A) [298] und Smith et al. (B) [299]

Die ersten Untersuchungen an MHDA-SAMs [98] erfolgten im Jahre 1990. Nuzzo et al. publizierten darin, basierend auf den Positionen der CH-Streckschwingungen in IR-Messungen (siehe Kap. 2.1.1.3), die SAMs als geordnete, kristallähnlich dicht gepackte Filme (Bild 6.1, A). Zur Erklärung der Abweichung der Positionen der Carbonylbanden im IR-Spektrum des SAMs von der Position der Bande im Volumenspektrum des Pressling wurde angeführt, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den terminalen Säuregruppen im SAM nicht möglich sind. Das Auftreten des Dubletts der Carbonylbande wurde als möglicher Messfehler (Rauschen) begründet. Alle von MHDA veröffentlichten IR-Spektren (z.B. [98, 99, 294]) zeigen jedoch die Carbonylbande aufgespalten. Ergänzend veröffentlichten Smith et al. [99] ebenfalls IR-Messungen, nach denen die MHDA-SAMs geordnet sind. Die Verschiebung und Aufspaltung der Carbonylbande wird hier durch das gleichzeitige Auftreten geordneter Bereiche vom Molekülen mit wechselwirkungs-

freien Säuregruppen (Bild 6.1, A) und geordneter Bereiche seitlich wasserstoffverbundener Säuren (Bild 6.1, B) erklärt.

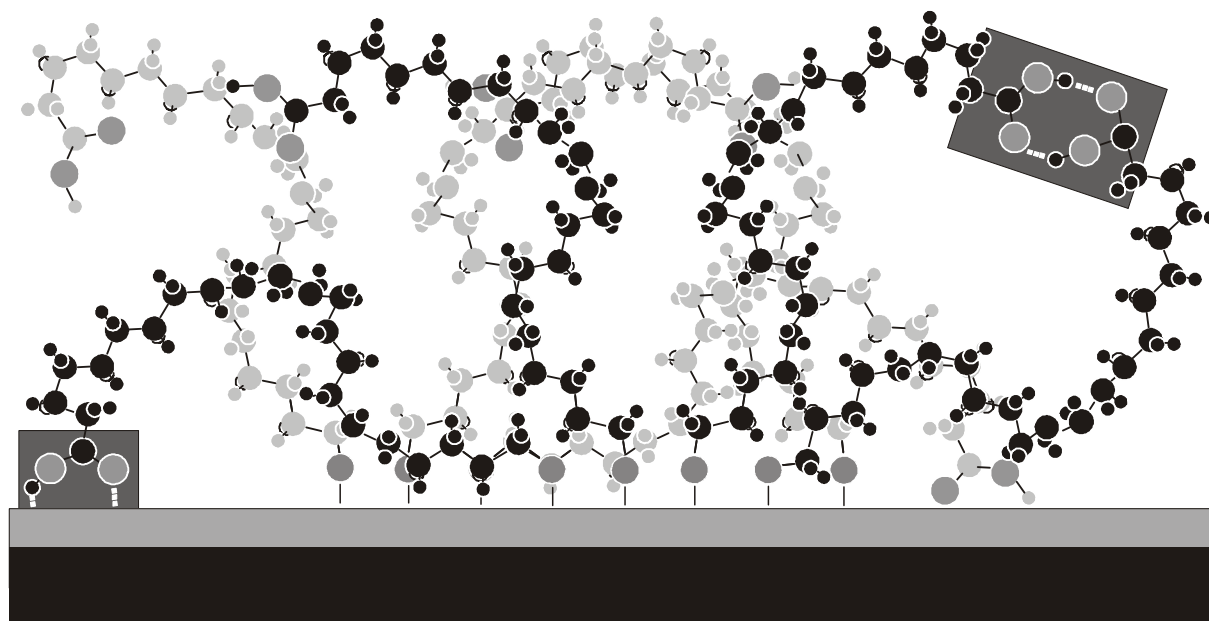


Bild 6.2: Aufbau der MHDA-SAMs basierend auf Messungen und Interpretationen von Dannenberger et al. und Himmel et al.

Hingegen führten Dannenberger et al. [100] und Himmel et al. [12] NEXAFS-Untersuchungen an MHDA-SAMs durch. Sie bezeichneten die Filme als in hohem Grade ungeordnet (Bild 6.2). Andere Autoren (z.B. [300]) interpretierten Probleme bei der Auswertung der Messdaten im Zusammenhang mit dem möglichen schlechten Ordnungsgrad dieser Filme. Auch die von Li et al. an MHDA-SAMs durchgeführten GIXD-Messungen zeigten teilweise widersprüchliche Ergebnisse [301].

In jüngeren Arbeiten [302, 303], die unabhängig von der Problematik der MHDA-SAMs ausgeführt wurden, erfolgten IR-Messungen an organischen Säuren in kryogenen Argon-Matrizen. Darin konnte die Existenz verschiedener Konformationen der Säuren und die Zuordnung der Carbonylbanden gesichert werden (Bild 6.3). Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf SAMs erfolgte bisher nicht.

Ziel des Kapitels 6.1 ist es deshalb, die Konformation der MHDA-SAMs genauer zu betrachten, die Widersprüche zu klären und Empfehlungen für eine optimale Präparation herauszuarbeiten. In Kapitel 6.2 werden äquivalente Untersuchungen an säurefunktionalisierten Oligophenylthiolen präsentiert. Deren rigides Rückgrat verhindert die Ausbildung von gauche-Defekten. Die Bildung geordneter Filme ist deshalb zu erwarten.

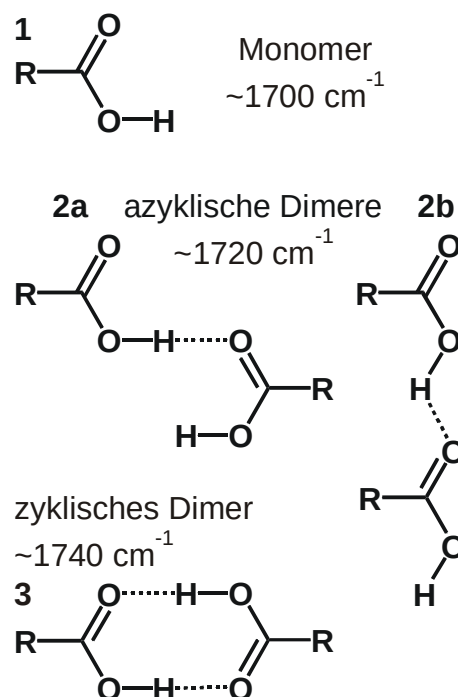


Bild 6.3: Mögliche Konformationen der Säuregruppe.

6.1 Mercaptohexadekansäure

MHDA (Aldrich) wurde durch doppelte Rekristallisation in Ethanol gereinigt und mittels IR-Spektroskopie und GC-Massenspektroskopie auf Reinheit überprüft.

6.1.1 Ergebnisse der IR-Messungen

6.1.1.1 Messungen an Presslingen

Die Präparation und Messung der Presslinge folgt der im Kap. 4.4.1 beschriebenen Prozedur. Da die Spektren mörserzeitabhängige Bandenintensitäten zeigten, wurden analog zu Kap. 4.4.1.2 Serien von Presslingen präpariert. Die Messergebnisse einer ausgewählten Serie zeigt Bild 6.4.: (A) präsentiert das IR-Spektrum von MHDA in einem 12 min gemörserten Pressling. Er entstammt einer ganzen Serie von Presslingen unterschiedlicher Mörserzeiten, deren auf den Substanzgehalt normierte Höhen der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingungen in (C) dargestellt sind. Der Mittelwert mit Standardabweichung ($3,76 \pm 0,08 \text{ AU/mg}$) aller Werte zwischen 5 min und 12 min wird durch die horizontale Linie und den Fehlerbalken dargestellt. Entsprechend erfolgte die Berechnung des mittleren Spektrums (D-E, Mittel) der normierten Spektren, aus dem sich das k-Spektrum (B) ergibt.

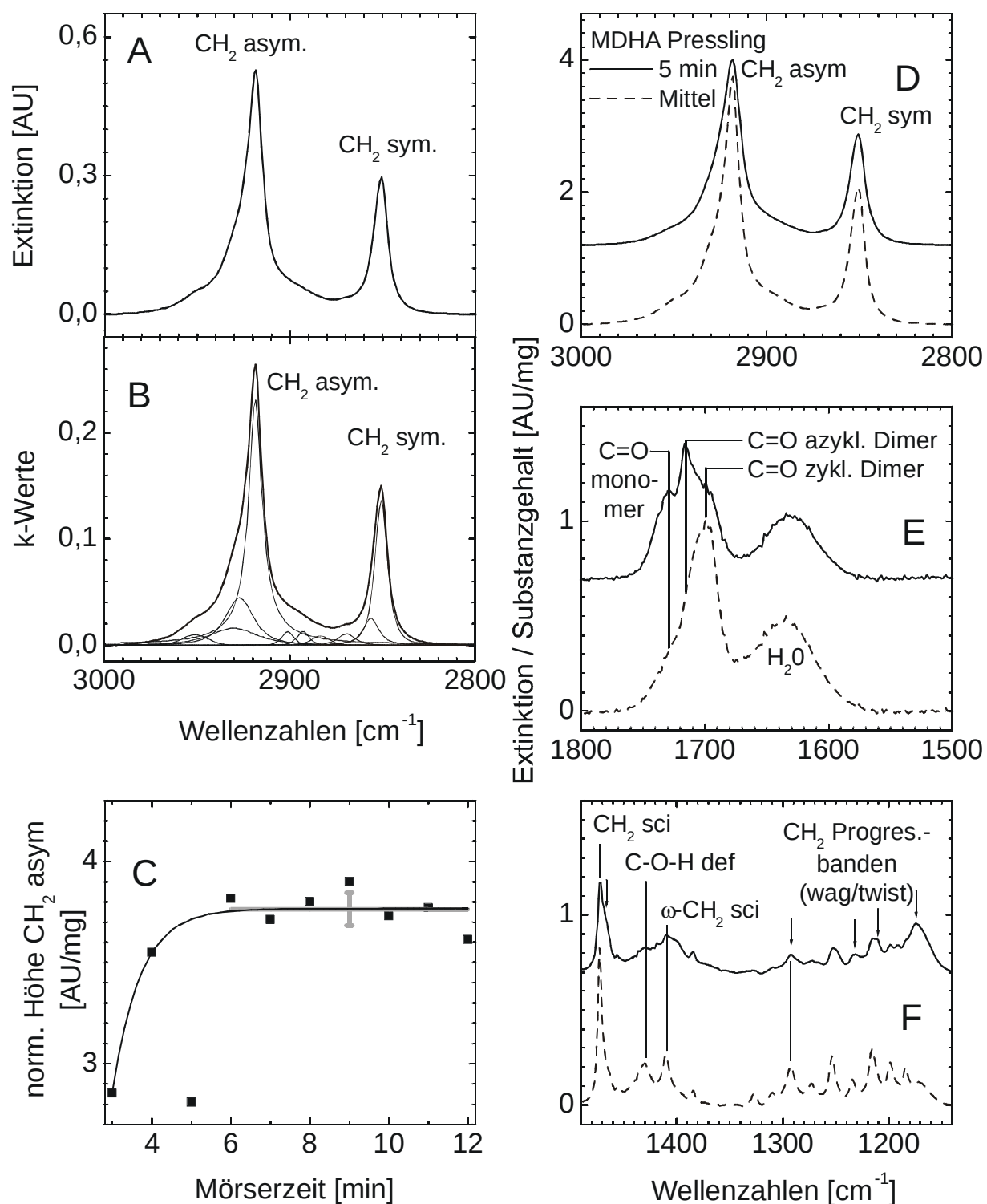


Bild 6.4: IR-Spektren von MDHA im Pressling. Die Erläuterungen zu den einzelnen Spektren befinden sich im Text, die Bandenzuordnungen in Tab. 6.1.

Schwingungsbande	Bandenmaxima [cm ⁻¹]			Bemerkung
	Literatur	Pressling	SAM	
OH str	~3050	~3042	-	
ω -CH ₂ asym	~2930	2930	-	neben COOH
α -CH ₂ asym	~2925	2927	-	neben SH
CH ₂ asym	2919	2918	2919-2928	
ω -CH ₂ sym FR	~2900	2901	-	neben COOH
α -CH ₂ sym FR	~2890	2893	-	neben SH
CH ₂ sym FR	~2890	2883	-	
ω -CH ₂ sym	~2860	2869	-	neben COOH
α -CH ₂ sym	2862	2856	-	neben SH
CH ₂ sym	2850	2851	2850-2854	
C=O str, Monomer	1741, 1767	1743	1740-1744	2. Wert in Ar-Matrix
C=O str, azykl. Dimer	1718, 1745	1716	1715-1718	
C=O str zykl. Dimer	1699, 1728	1699	-	
liq. Water	~1630	1628	~1630	Verunreinigung
COO ⁻ asym	1550-1555	-	1568-1579	
COO ⁻ sym	1423-1430	-	1437-1466	
CH ₂ def	1473	1473	~1473	
	1463	1463	1466	
C-O-H def	1430	1430	~1430	
ω -CH ₂ def	1411	1410	~1410	
Progressionsbanden	1384.1 1349.3 1311.4 1295.5 1272.1 1250.8 1228.8 1280.4 1187.8	1385	-	CH ₂ Deformations- schwingungen (im SAM nur als Untergrund)
		1327		
		1310		
		1293		
		1273		
		1254		
		1234		
		1216		
		1199		
		1184		
		1172		

Tab. 6.1: Bandenzuordnung der Mercaptohexadecansäure (MHDA) basierend auf den Referenzen [98, 99, 245, 248, 302, 303].

Bande	Max. [cm ⁻¹]	Pos. Fit [cm ⁻¹]	Halbwerts- breite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]
CH ₂ sym	2850,8	2850,7	8,0	0,136	1,409	18,7
α-CH ₂ sym	-	2856,3	9,9	0,025	0,337	4,5
ω-CH ₂ sym	-	2869,4	11,2	0,010	0,143	1,9
CH ₂ sym FR	-	2883,4	11,1	0,009	0,108	1,4
α-CH ₂ sym FR	-	2892,8	7,5	0,013	0,112	1,5
ω-CH ₂ sym FR	-	2901,1	7,7	0,012	0,107	1,4
CH ₂ asym	2918,3	2918,5	9,0	0,231	3,703	49,2
α-CH ₂ asym	-	2927,1	18,0	0,044	1,015	13,5
ω-CH ₂ asym	-	2930,2	29,8	0,016	0,597	7,9

Tab. 6.2: Fitergebnis des k-Spektrums aus Bild 6.4 (B). Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen approximiert.

Alle Spektren mit Ausnahme des Spektrums des 5 min gemörserten Presslings⁷⁴ stimmten in ihren Bandenformen, –lagen und Relativintensitäten überein. Das abweichende Spektrum ist ebenfalls in Bild 6.4 (D-E) dargestellt. Zur Interpretation der Unterschiede wird auf die Diskussion verwiesen.

Im Carbonyl-Bereich (C=O) zeigen die Presslinge fast nur Intensität des zyklischen Dimers (Bild 6.3, Konformation 3, zwei Wasserstoffbrückenbindungen), lediglich das Spektrum des 5 min gemörserten Presslings zeigt Anteile des azyklischen Dimers (Bild 6.3, Konformation 2, Wasserstoffbrückenbindung) und des Monomers (Bild 6.3, Konformation 3, keine Wasserstoffbrückenbindung). Auch im Bereich der Deformationsschwingungen weicht das letztgenannte Spektrum ab.

6.1.1.2 Messungen an Lösungen

Zu Vergleichszwecken erfolgten einige Messungen in Lösung mit einer 100 µm Zinkselenid-Küvette⁷⁵, deren Ergebnisse in Bild 6.5 dargestellt sind. Die Lösung von MHDA in CCl₄ (A) zeigt Carbonylschwingungsbanden des zyklischen Dimers (1711 cm⁻¹) und des Monomers (1759 cm⁻¹). Bei TFA (B) liegen diese Banden bei 1779 cm⁻¹ und 1810 cm⁻¹. Zusätzlich erscheint hier noch eine schwache Schulter (1788 cm⁻¹) des azyklischen Dimers. Die Mischung beider Substanzen (C) zeigt die Banden des MHDA- und des TFA-Monomers, die des TFA-Dimers (Flanke) sowie einer Mischform (1790 cm⁻¹) beider Substanzen. Die Bande des zyklischen MHDA-Dimers kann nur mit sehr geringer Intensität beobachtet werden.

⁷⁴ Dieser Art abweichende Spektren wurden mehrfach beobachtet, blieben aber deutlich in der Minderzahl.

⁷⁵ Die durch Reflexionen an der Küvette auftretenden Interferenzen wurden im Cepstrum ausgefiltert: Das Cepstrum bezeichnet die Fouriertransformierte des Spektrums. Es unterscheidet sich vom aufgenommenen Interferogramm des Spektrums dadurch, dass hier bereits die Quotientenbildung zur Referenz (Gl. 2.7) erfolgt ist und deshalb die Gerätefunktionen des Spektrometers eliminiert sind. An der Probe auftretende Interferenzen (verursacht durch Reflexionen an den Grenzflächen der Küvette) zeigen im Spektrum eine sinusförmige Modulation der Basislinie. Die Modulation erscheint als intensitätsschwaches Abbild des Interferogramms im Seitenarm des Cepstrums. Unterdrückt man das Abbild des Interferogramms im Cepstrum, verschwindet im Spektrum die Modulation.

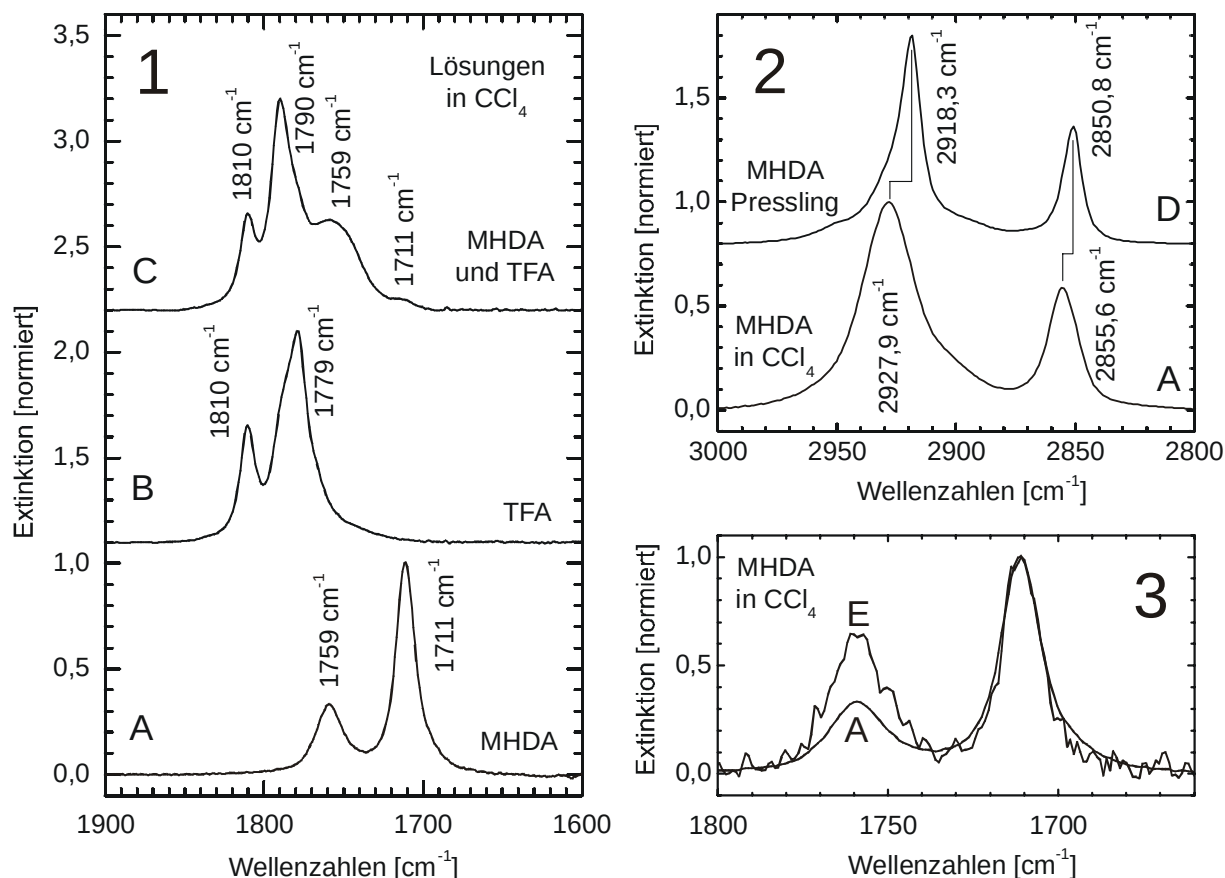


Bild 6.5: IR-Messungen an MHDA (A, E), Trifluoressigsäure (TFA, B) und einem Gemisch beider Säuren mit TFA-Überschuss (C) in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) sowie Spektrum eines MHDA-Presslings (D, identisch (A) im Bild 6.4) zum Vergleich. (A) bezeichnet in allen Teilbildern das gleiche Spektrum. Die gemessene Lösung (A) besaß annähernd Sättigungskonzentration). Bei Lösung (E) wurde die Konzentration auf 1/5 reduziert.

Die relativen Intensitäten (A, E) der Carbonylbanden des Dimers und des Monomers sind von der Konzentration der Lösung abhängig.

Die Lagen der MHDA CH_2 -Streckschwingungsbanden (A, D) betragen in Lösung 2855,6 cm^{-1} und 2927,9 cm^{-1} . Demgegenüber sind diese Banden im Pressling (kristalliner Zustand) zu 2850,8 cm^{-1} und 2918,3 cm^{-1} verschoben.

6.1.1.3 IRRAS-Messungen der SAMs

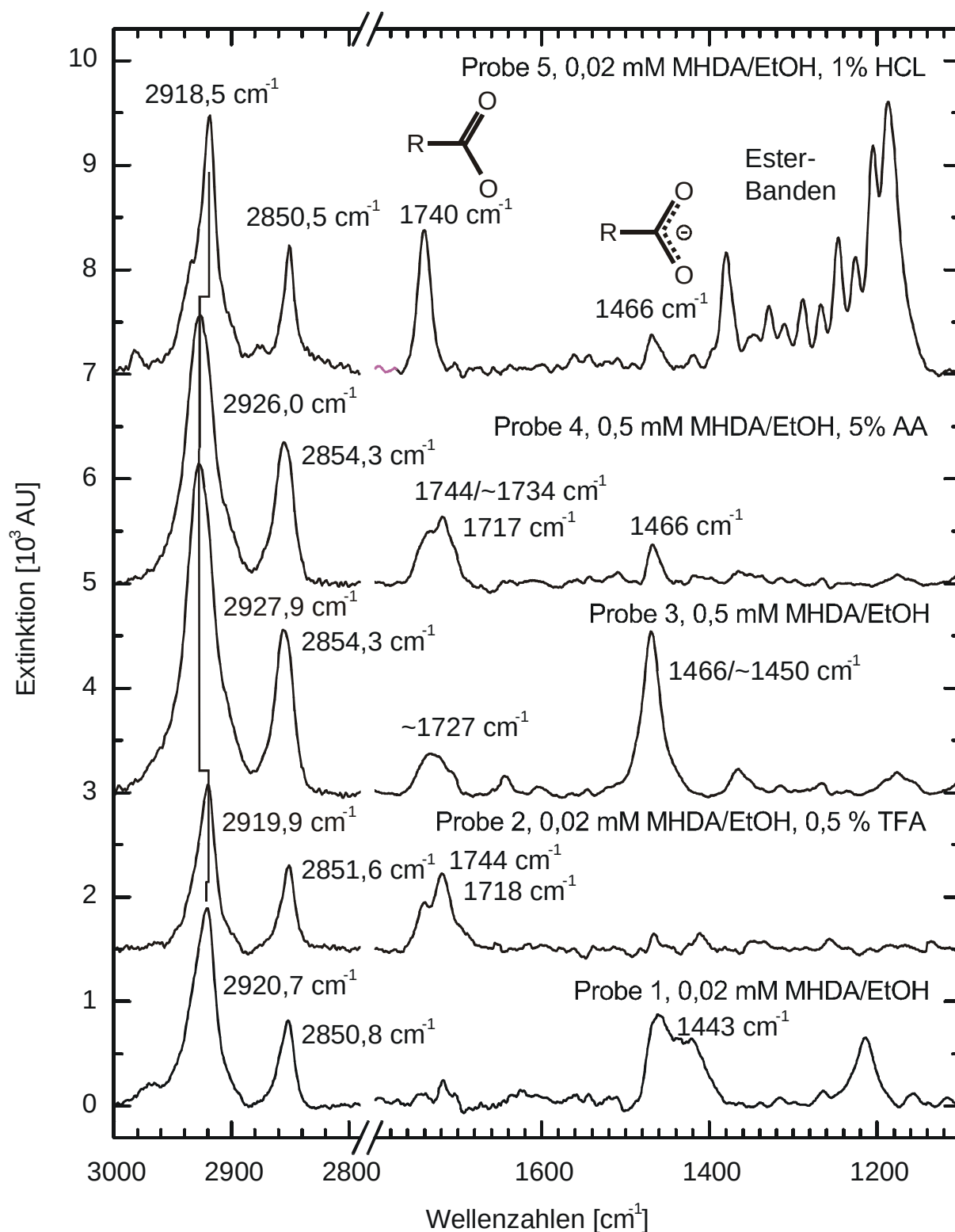


Bild 6.6: IRRAS-Spektren von MHDA auf aufgedampften Gold. Details zur Präparation stehen im Text. Die Zuordnung der Banden enthält Tabelle 6.1.

Alle Proben wurden analog Kap. 4.4.2 aus ethanolischer Lösung präpariert und unverzüglich gemessen. Besondere Vorkehrungen gegen Einwirkungen aus der Umwelt erfolgten nicht. Bild 6.6 stellt die repräsentativen Ergebnisse dar. Die Proben 1 und 2 wurden aus der gleichen Lösung geringer Konzentration hergestellt. Die Lösung wurde vor der Präparation geteilt und eine Hälfte mit einer organischen Säure (Trifluoressigsäure, TFA) angesäuert. Beide Proben zeigen eine geringe Blauverschiebung der CH-Streckschwingungen (2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1}) gegenüber den Positionen im Pressling (Bild 6.4). An Probe 1 können keine Carbonylschwingungen beobachtet werden. Dafür zeigt sie Schwingungen im Bereich des Carboxylats (R-COO^-). Probe 2 verhält sich in diesem Punkt entgegengesetzt. Proben 3 und 4 wurden ebenfalls aus identischer Lösung (eine davon angesäuert mit Essigsäure, AA) hergestellt. Im Unterschied zu den Proben 1 und 2 war hier die Konzentration der Lösung deutlich höher. Die im CH-Streckschwingungsbereich beobachteten Banden sind deutlich verschoben. Ihre Positionen entsprechen fast denen in Lösung (Bild 6.5, 2). Die Carbonyl- und Carboxylatschwingungen verhalten sich ähnlich wie die der Proben 1 und 2. Bei Probe 3 kann zusätzlich eine schwache Carbonylbande beobachtet werden, obwohl sie aus der nicht angesäuerten Lösung präpariert wurde. Probe 5 wurde aus gering konzentrierter Lösung präpariert, die im Gegensatz zu Probe 2 mit einer Mineralsäure (HCl) angesäuert wurde. Die Positionen der hochfrequenten Banden dieser Probe entsprechen fast genau den Positionen des am Pressling gemessenen Spektrums. Der Carbonyl-Bereich zeigt nur eine Bande bei 1740 cm^{-1} . In der Region unterhalb 1400 cm^{-1} können eine Reihe zusätzlicher Banden beobachtet werden.

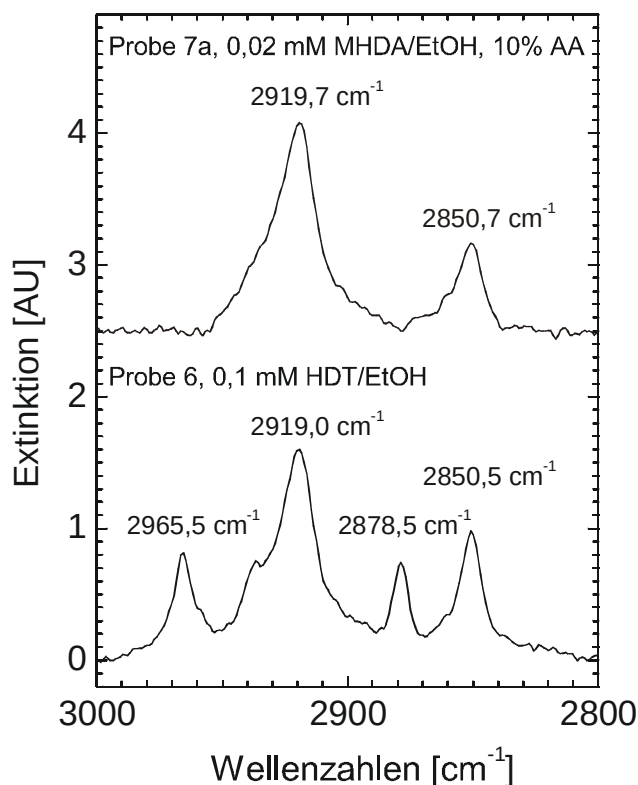


Bild 6.7: IR-Spektrum eines Hexadekanthiol- (Probe 6) und eines MHDA-SAMs (Probe 7a). Die Banden der CH_2 -Streckschwingungen sind in beiden Proben fast identisch. Probe 6 zeigt zusätzliche Banden der CH_3 -Streckschwingungen (siehe Tab. 4.4).

Den Vergleich eines aus geringer Konzentration präparierten MHDA-SAMs mit einem Hexadekanthiol-SAM zeigt Bild 6.7. Beide Proben zeigen vergleichbare Intensitäten und Positionen der CH_2 -Streckschwingungen (2850 cm^{-1} , 2919 cm^{-1}).

Die Ergebnisse der aus sauren Ethanol-Lösungen präparierten Proben und deren Reaktion auf Lösungen veränderlichen pH-Werts ist in Bild 6.8 dargestellt.

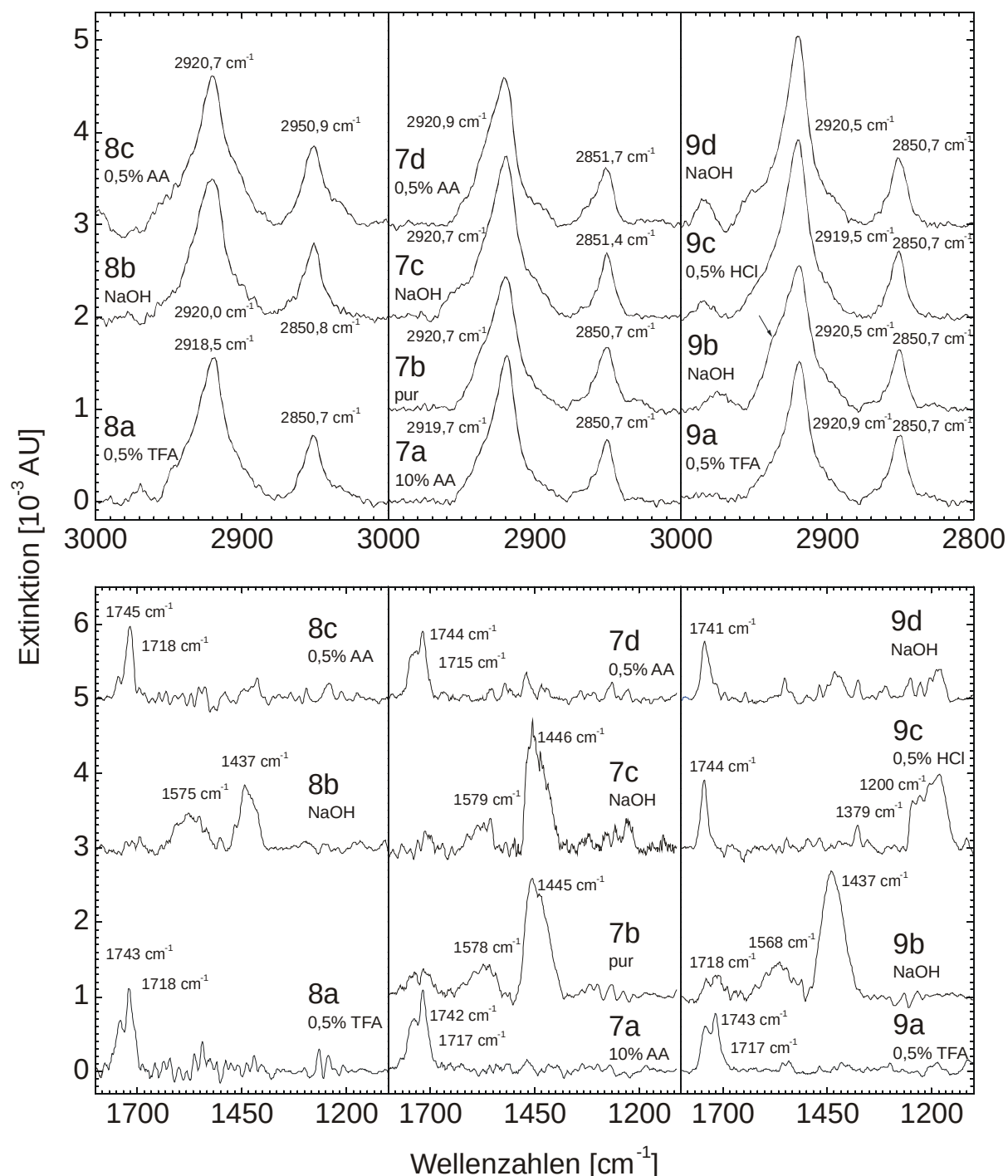


Bild 6.8: IRRAS-Spektren verschieden präparierter MHDA-Proben im hochfrequenten (oben) und niederfrequenten (unten) Spektralbereich. Gleiche Zahlen bezeichnen gleiche Proben. Die Reihenfolge der Buchstaben kennzeichnet die Abfolge der Messungen. Alle Proben (a) wurden durch Einlegen (24 h) in ethanolischer 0,02 mM MHDA-Lösung unter Zugabe der an den Spektren angegebenen Säuren hergestellt. Anschließend erfolgte die Weiterbehandlung in reinem Ethanol (ohne MHDA) unter Zugabe der am Spektrum vermerkten Komponente.

Bild 6.9 beschreibt den Einfluss der Behandlung der Proben mit Trifluoressigsäure (TFA) oder Essigsäure (AA). Die Interpretation der einzelnen Ergebnisse der Bilder 6.8 und 6.9 erfolgt in der Diskussion.

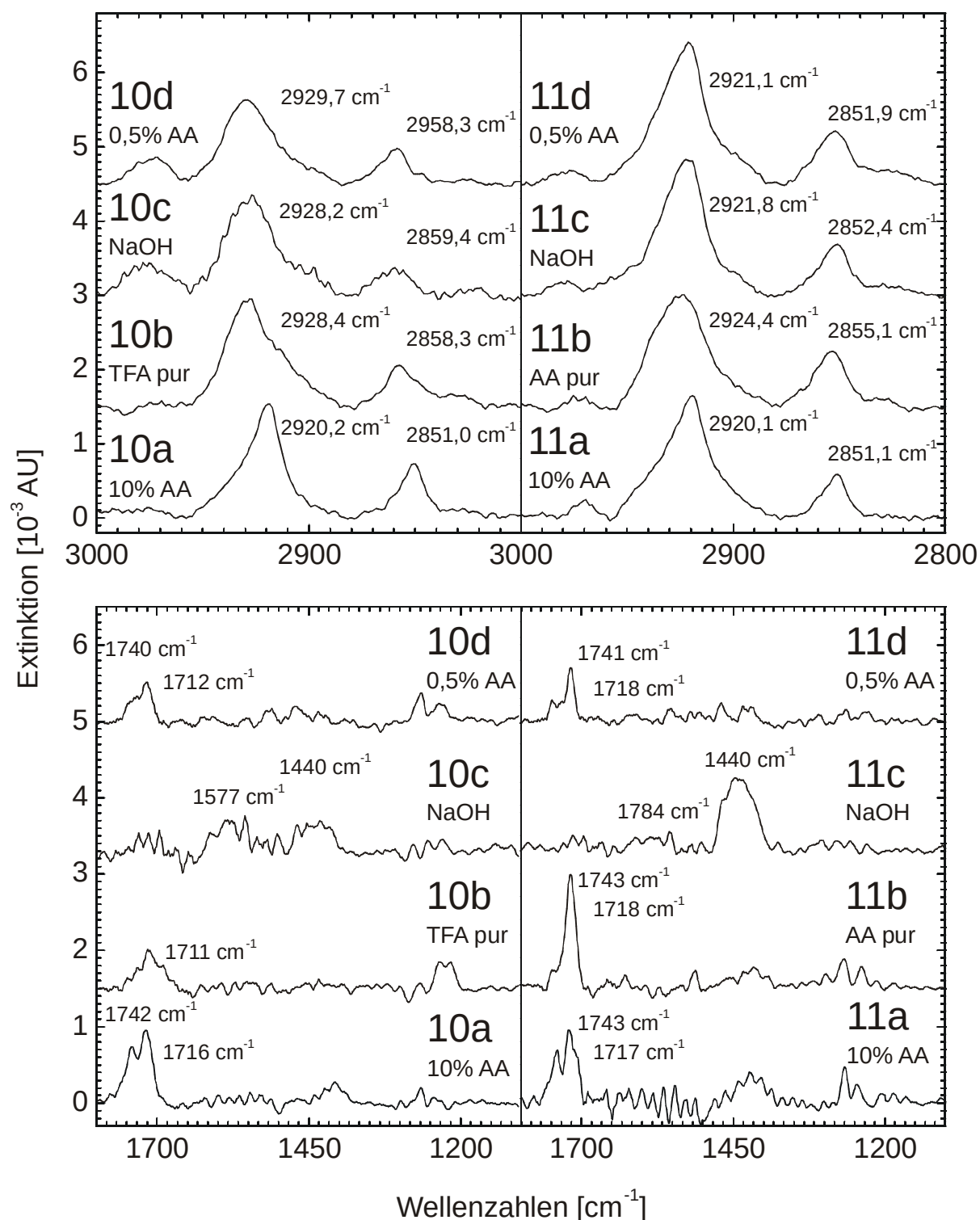


Bild 6.9: IRRAS-Spektren von Proben (analog Bild 6.5). Im Unterschied erfolgte hier der zweite Behandlungsschritt mit unverdünnter organischer Säure.

6.1.2 Ergebnisse der XPS-Messungen

Die Proben aller hier gezeigten Messungen sind denen der IR-Messungen identisch. Entweder wurden Sie an der gleichen Probe gemessen, oder es wurden benachbarte Stücke des gleichen Substrats gemeinsam mit den Substraten der IR-Messungen zeitgleich in die selbe Präparationslösung eingelegt.

Bild 6.10 zeigt das Übersichtsspektrum der Probe 1. Neben den im Spektrum bezeichneten und erwarteten Banden kann ein zusätzlicher Übergang beobachtet werden. Er zeigt, dass Probe 1 auch Natrium enthält. Details der Gold-, Kohlenstoff- und der Schwefelregion dieses Spektrums als auch der Proben 2 und 3 zeigt Bild 6.11⁷⁶. Gemeinsam mit den Spektren werden die Approximationen⁷⁷ der Shirley⁷⁸-Untergründe [143] und Gauß-Funktionen⁷⁹ dargestellt.

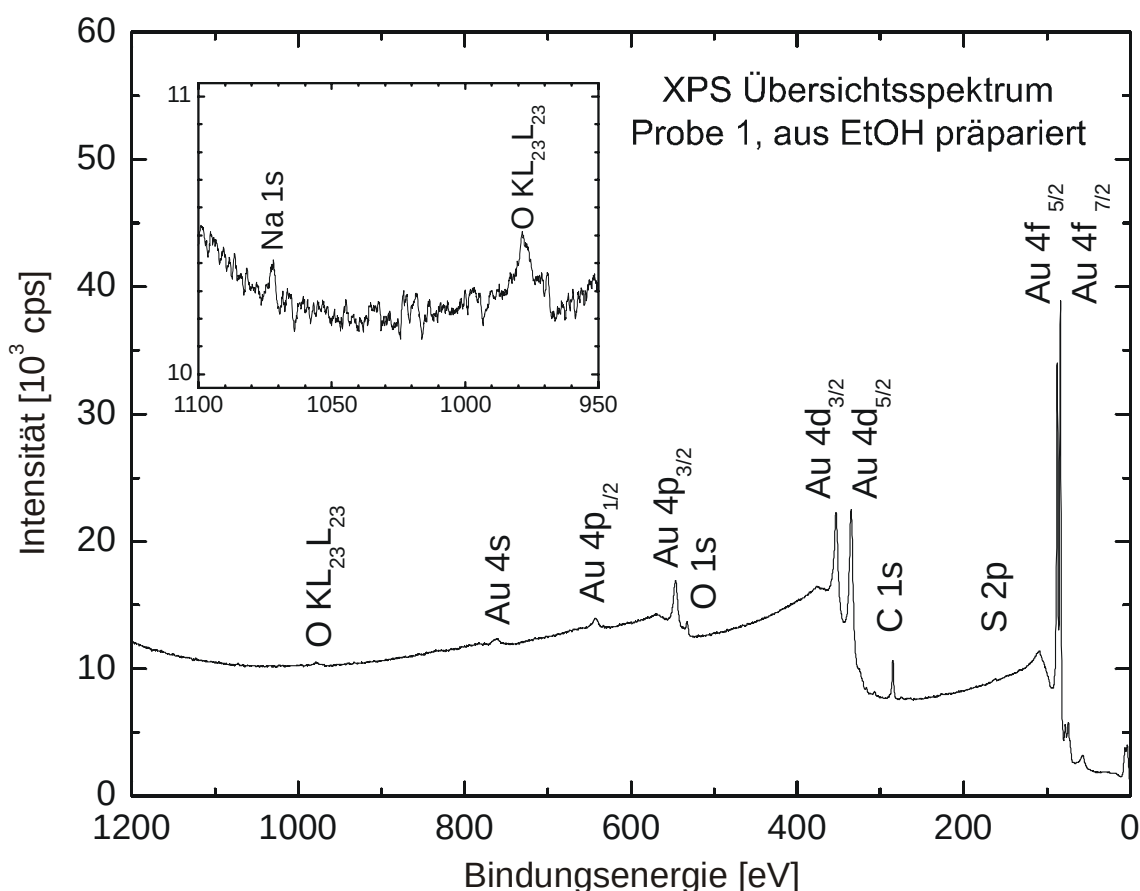


Bild 6.10: XP-Übersichtsspektrum der Probe 1. Es wurde mit einem Messpunktabstand von 0,1 eV und einer Dwelltime von 1 s gemessen und über 9 Datenpunkte gemittelt. Unerwartet zeigt das Spektrum eine Na 1s Linie bei 1072 eV.

⁷⁶ Die Spektren der Bilder 6.10 und 6.11 zeigen direkt die gemessenen Datenpunkte (unbearbeitet).

⁷⁷ Die Approximationen aller Spektren erfolgten mit dem Programm XPS-Peak [304]. Bei der Approximation der S 2p- [132] und C 1s-Banden [3] wurden die Energiedifferenzen der einzelnen Peaks auf die Literaturwerte, die Intensitäten der S 2p-Banden auf 2:1 und die Halbwertsbreiten identisch gesetzt.

⁷⁸ Die Verwendung des Tougaard-Untergrunds [137-139] bzw. des Untergrunds nach Castle und Salvi [140-142] waren auf Grund der in den Referenzen geschilderten Erfordernisse nicht möglich und wegen der Limitierungen des Signal-Rausch-Verhältnisses auch nicht sinnvoll.

⁷⁹ Die Form der Banden ist durch die Auflösung des Energieanalysators von etwa 1,6 eV gegeben.

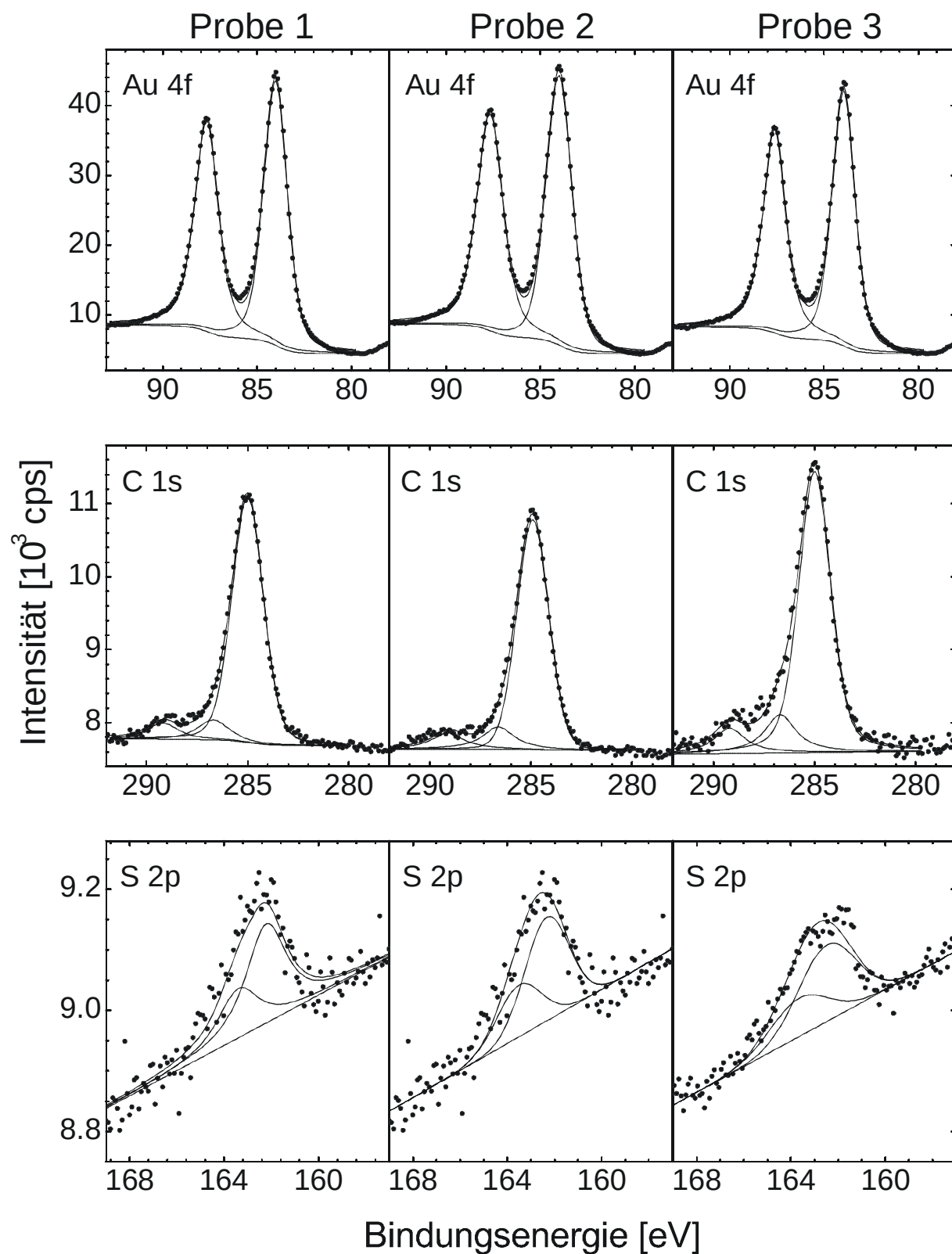


Bild 6.11: XP-Spektren der Proben 1, 2 und 3. Details zur Präparation finden sich im Text zu Bild 6.6 (Kap. 6.1.1.3). Erhaltene Parameter der Banden sind in Tab. 6.3 gelistet. Die Approximationen der Untergründe und Übergänge erfolgte gemeinsam. In den Schwefelregionen wurden die Abstände zu $\Delta E = 1,18$ eV und die Intensitäten zu 1:2 gesetzt [132].

Probe (Bild 6.8)	Bandenlage [eV]			Intensität [cps eV]		
	Au 4f _{7/2}	C 1s	S 2p _{3/2}	Au 4f _{7/2}	C 1s	S 2p
1	84,0	285,0	262,3	63852	8199	739
2	84,0	284,9	262,3	70642	7575	600
3	84,0	285,0	262,5	54787	9240	578

Tab. 6.3: Die Bandenlagen und Intensitäten der Übergänge des Bilds 6.11. Die Positionen der C 1s-Banden entsprechen dem intensivsten der drei Übergänge, die Intensitäten der der Summe.

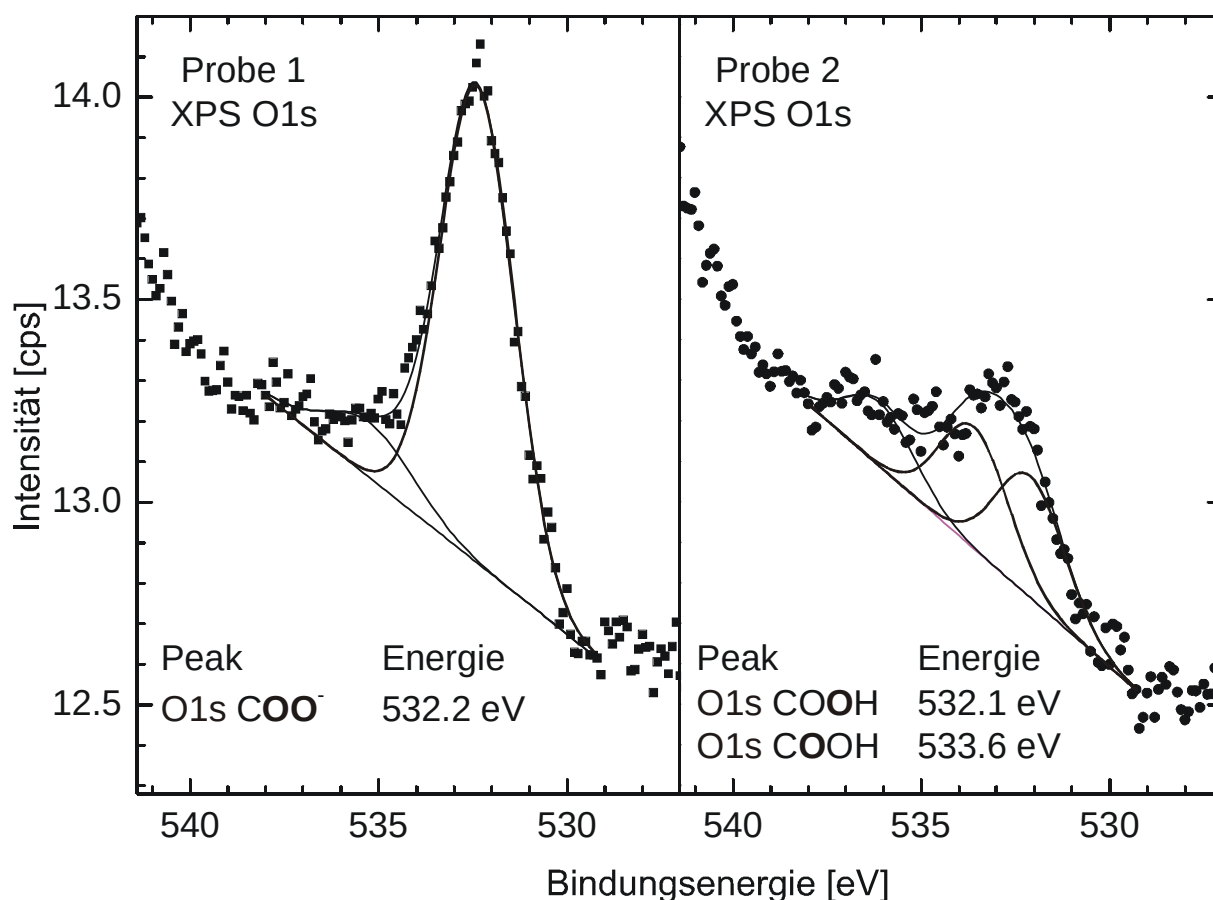


Bild 6.12: XP-Spektren der O 1s Region der Proben 1 und 2 sowie die Approximationen der Übergänge.

Die Sauerstoff-Region der Proben 1 und 2 zeigt Bild 6.10. Bei der Approximation der Probe 2 wurden die relativen Bandenlagen fixiert ($\Delta E = 1,5$ eV [3]) und die Intensitäten und Breiten der beiden O 1s-Spezies gleichgesetzt. Probe 1 wurde nur mit einem Übergang approximiert, da hier beider Sauerstoffatome identische Eigenschaften besitzen. Der in beiden Spektren vorhandene zusätzliche Übergang repräsentiert an der polaren Oberfläche physisorbierte Verschmutzungen (siehe auch Fußnote 86).

6.1.3 Diskussion der Ergebnisse

6.1.3.1 Anmerkungen zu den Volumenspektren

Die Messungen der in Bild 6.4 (A, D-F) dargestellten, auf den Substanzgehalt normierten Spektren zeigen die in den Tabellen 6.1 und 6.2 bezeichneten, für MHDA anhand der Literatur erwarteten Bandenlagen. Sie belegen, dass MHDA im kristallinen Zustand fast ausschließlich als zyklisch verbrücktes Dimer (Bild 6.3) vorliegt. Lediglich zwei schwache Schultern deuten auf das Vorhandensein geringer Mengen des azyklisch verbrückten Dimers und des Monomers hin. Die Abweichung des 5 min gemörserten Presslings⁸⁰ sowie die Schultern des Mittelwertspektrums lassen sich vermutlich auf das Vorliegen unterschiedlicher Kristallstrukturen zurückführen: Von MHDA sind insgesamt sechs Kristallkonfigurationen bekannt [305, 306], von denen einige bei Raumtemperatur stabil und einige noch nicht im Infraroten untersucht sind. Indiz dafür sind auch die im Fingerprint-Gebiet auftretenden zusätzlichen Banden (Bild 6.4 F, Pfeile). Ohne dass die Interpretation der Kristallstrukturen tiefgründiger verfolgt wird, lassen sich aus diesem Spektrum jedoch die Positionen der Banden der azyklisch verbrückten Dimere und der Monomere (Tab. 6.1) entnehmen. Die Spektren des Bilds 6.4 (E) beweisen die Übertragbarkeit der in Argonmatrizen durchgeführten Untersuchungen auf den Kristall.

MHDA zeigt ebenfalls Korngrößen- und somit mörserzeitabhängige Bandenintensitäten. Deshalb wurden analog zum ODT (Kap. 4) Serien von Presslingen (Bild 6.4 C) untersucht. Ihre Ergebnisse stimmen überein, so dass auf eine Darstellung weiterer Serien verzichtet werden kann. Bild 6.4 (A) zeigt das Spektrum des am längsten gemörserten Presslings. Aussehen und Lage der Banden stimmen mit denen der Referenzen überein. Das in Bild 6.4 (B) dargestellte, aus dem Mittelwertspektrum gewonnene k-Spektrum wurde mit neun Banden approximiert (CH_2 sym, asym und FR, jeweils für α -, ω - und Polymethylen) und ergab die in Tab. 6.2 gelisteten Daten.

Da die gemessenen SAMs aus Lösungen präpariert wurden, erfolgten entsprechende IR-Vergleichsmessungen. Diese Messungen wurden in CCl_4 ausgeführt, das in den Bereichen der Carbonyl- und CH-Streckschwingungen nicht absorbiert und so die Messung dieser Banden auch an Lösungen geringer MHDA-Konzentration gestattet. Die Ergebnisse zeigt Bild 6.5. Gelöstes MHDA (3A) liegt nicht nur als Dimer (1711 cm^{-1}) vor, auch Monomeranteile (1759 cm^{-1}) sind enthalten. Die Intensitäten der Banden verhalten sich wie 1:1,9, was unter Annahme gleicher Übergangswahrscheinlichkeiten [302, 303] einem Monomer-Dimer-Verhältnis von 1:0,95 entspricht. Abweichend zeigt das Spektrum der Lösung geringerer Konzentration (3E) ein Intensitätsverhältnis von 1:1,1. Das entspricht einem Monomer-Dimer-Verhältnis von 1:0,55. Zwischen Monomeren und Dimeren liegt demnach ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht vor. Die Bildung von MHDA-Dimeren in der Lösung (1A, 1711 cm^{-1}) lässt sich durch Zugabe organischer Säuren, wie z.B. TFA (1B), unterbinden, was durch das fast vollständige Verschwinden der Dimer-Bande (1C, 1711 cm^{-1}) belegt wird. Im Spektrum der gemischten Lösung (1C, TFA-Überschuß) sind nur noch die Carbonyl-Banden des TFA (1810 cm^{-1} und Schulter bei 1779 cm^{-1}) und der MHDA-TFA-Mischform (1790 cm^{-1} und 1759 cm^{-1}) zu beobachten.

⁸⁰ Die Presslinge wurden ohne Zeitverzug der Reihe nach mit der kürzesten Mörserzeit beginnend präpariert. Da der abweichende Pressling in der Mitte der Serie liegt, können systematische Umwelteinflüsse ausgeschlossen werden.

Die Bandenlagen der beiden CH_2 -Streckschwingungen (2A, $2927,9\text{ cm}^{-1}$ und $2855,6\text{ cm}^{-1}$) sind gegenüber denen des kristallinen Zustands (2D, $2918,3\text{ cm}^{-1}$ und $2850,8\text{ cm}^{-1}$) deutlich verschoben. Die dort dargestellten Bandenlagen dienen als direktes Maß für die Anzahl der gauche-Defekte der MHDA-Moleküle (Kap. 2.1.1.3) und können als Indikator des Ordnungszustands der nachfolgend zu diskutierenden SAMs dienen.

6.1.3.2 Ordnungszustand der SAMs

Die Spektren einiger SAMs zeigt Bild 6.6. Aus den Spektren der Proben 1 und 2 sowie vergleichend 3 und 4 lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

Die Proben 3 und 4 wurden aus ethanolischen Lösungen hoher Konzentration ($0,5\text{ mM}$) präpariert. Die Positionen der CH -Streckschwingungen der IR-Spektren beider Proben (Probe 3: $2927,9\text{ cm}^{-1}$ und $2854,3\text{ cm}^{-1}$, Probe 4: $2926,0\text{ cm}^{-1}$ und $2854,3\text{ cm}^{-1}$) weichen stark von denen des Presslings (Bild 6.5 (2D), $2918,3\text{ cm}^{-1}$ und $2850,8\text{ cm}^{-1}$) ab. Hingegen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zu den Bandenpositionen der Messungen in Lösung (Bild 6.5 (2A), $2927,9\text{ cm}^{-1}$ und $2855,6\text{ cm}^{-1}$). Die Proben 3 und 4 besitzen daraus folgernd einen ungeordneten SAM (Bild 6.2). Die an diesen Proben erhaltenen Spektren bestätigen die Ergebnisse von Dannenberger et al. [100] und Himmel et al. [12]. Ursächlich für die Ausbildung der ungeordneten Filme ist die höhere Anzahl dimerer MHDA-Moleküle in der Präparationslösung (Bild 6.5 (3A), (3E) und Kap. 6.1.3.1)

Die Proben 1 und 2 (Bild 6.6) hingegen wurden in Lösungen geringerer Konzentration ($0,02\text{ mM}$ in Ethanol) hergestellt. Die Positionen der CH -Streckschwingungen der von diesen Filmen gewonnenen Spektren (Probe 1: $2920,7\text{ cm}^{-1}$ und $2850,8\text{ cm}^{-1}$, Probe 2: $2919,9\text{ cm}^{-1}$ und $2851,6\text{ cm}^{-1}$) stimmen fast genau mit denen des Presslings überein. Die Filme der Proben 1 und 2 sind daher geordnet. Die verbleibende Abweichung der Bandenpositionen zeugt von der Ausbildung einer geringen Anzahl gauche-Defekte, die nach [75] bevorzugt an den terminalen Enden der MHDA-Moleküle lokalisiert sind. Diese Defekte ermöglichen die teilweise Wechselwirkung der Säuregruppen in Form der Ausbildung azyklischer Dimere. Die Ergebnisse von Nuzzo et al. [98] sowie die Ergebnisse und Interpretationen von Smith et al. [99] werden dadurch bestätigt.

Die von Himmel et al. [27] veröffentlichten Ergebnisse zeigen ein Zwischenstadium. Die dort gemessenen Proben wurden aus einer Lösung hergestellt, deren Konzentration ($0,1\text{ mM}$) zwischen den hier verwendeten Werten lag.

6.1.3.3 Deprotonierung und Reprotonierung

IR-Spektren (Bild 6.6) von Proben, die aus ethanolischer Lösung⁸¹ ohne Zugabe von Säuren präpariert wurden, zeigen verminderte (Probe 3) bis verschwindende (Probe 1) Intensitäten der Carbonylbanden. Gleichzeitig treten Carboxylatbanden auf, die die Deprotonierung der Säuregruppen anzeigen. Die Lagen der gemessenen symmetrischen COO^- -Carbonylbanden entsprechen jedoch nicht exakt dem in der Literatur angegebenen Wert. Vielmehr handelt es sich hier konformationsabhängig um die Überlagerung der durch Orientierungseffekte in der Intensität verstärkten CH_2 -Scherschwingung, der Carbonylbande und zusätzlicher durch gauche-Defekte verursachter Progressionsbanden [118].

⁸¹ Versuche zur Verwendung anderer Lösungsmittel scheiterten: Präparationen aus Aceton enthielten ebenfalls Na. THF führte zur Verunreinigung der SAMs. Unpolare Lösungsmittel besaßen entweder ungenügende Löslichkeit oder führten zu An- oder Einlagerungen, die sich in zusätzlichen Banden (Verunreinigungen) und ungeordneten Filmen (Blauverschiebung der CH -Streckschwingungen) äußerten.

Um diese Deprotonierungen zu verursachen, müssen Kationen in der Präparationslösung vorhanden sein. In der Tat wurde in den XP-Spektren dieser Filme (siehe Kap. 6.1.3.6) mehrfach Natrium gefunden. Durch Zugabe organischer Säuren (Proben 2 und 4) kann das Natrium gebunden werden. Die Deprotonierung unterbleibt. Essigsäure (AA) und Trifluoressigsäure (TFA) erwiesen sich in dieser Hinsicht als gleichwertig. Das Natrium selbst ist vermutlich aus dem Glas der zur Lieferung und Präparation genutzten Gefäße herausgelöst worden. Diese Hypothese betätigten Kontrollexperimente (ohne Abbildung), bei denen in Plastikflaschen geliefertes Ethanol (Merck, Best.-Nr. 1.00983) genutzt und damit ungesäuert aus Teflonflaschen präpariert wurde. Hier zeigten sich anhand der IR-Spektren nur geringe Deprotonierungen⁸².

Ausgehend von den in Bild 6.6 präsentierten Deprotonierungen ergibt sich die Frage, ob Deprotonierungen und Reprotonierungen auch am ausgebildeten SAM möglich sind. Ergebnisse zur Beantwortung dieser Frage zeigt Bild 6.8 anhand des Erscheinens der Carbonyl- bzw. Carboxylatschwingungen. Alle Proben (a) wurden in angesäuerter Lösung hergestellt. Sie zeigen identische IR-Spektren. Proben 8 und 9 ließen sich in ethanolischer NaOH-Lösung⁸³ deprotonieren (8b, 9b). Zum gleichen Resultat führte das Einlegen der Probe 7 in „reines“ Ethanol⁸⁴ (7b). Die nachfolgende Einwirkung von NaOH-Lösung (7c) führte zu keiner weiteren Veränderung, da die Verunreinigungen des Ethanols die Probe (7b) bereits vollständig deprotoniert hatten. Anschließend ließen sich alle Proben durch angesäuertes Ethanol reprotonieren (8c, 7d, 9c). Probe 9 bildete dabei Ester aus (siehe Kap. 6.1.3.5). Bei allen Filmen führten die Deprotonierungen zu einem Ansteigen der Anzahl der gauche-Defekte, wie an den Blauverschiebungen der CH₂-Streckschwingungen (7b, 7c, 8b, 9b, Pfeil an 9b) erkennbar ist. Trotzdem sind die Filme, verglichen mit den aus höher konzentrierter Lösung präparierten, als relativ geordnet zu betrachten. Der Ordnungszustand konnte durch die Reprotonierung meist weiter verbessert werden (7d).

6.1.3.4 Einwirkung von Trifluoressigsäure

Eine weitere zu klärende Frage betrifft den Unterschied der Verwendung von Trifluoressigsäure oder Essigsäure (Bild 6.6). Zur Klärung wurden geordnete MHDA-Filme (10a, 11a) reiner TFA (10b) oder Essigsäure (11b) ausgesetzt. Beides führte zur Ausbildung zyklisch wasserstoffverbrückter Dimere, wie die Position der Carbonylbande zeigt. Gleichzeitig treten starke Blauverschiebungen der CH₂-Streckschwingungen auf. TFA induziert demnach eine hohe Anzahl gauche-Defekte und führt somit zum Übergang des gesamten Films in eine völlig ungeordnete Konformation (10b). Bei Essigsäure ist dies teilweise der Fall (11b). Die sich anschließende Deprotonierung (10c, 11c) und Reprotonierung (10d, 11d) der SAMs unter Nutzung verdünnter Lösungen führt bei Probe 11 annähernd zu einer Wiederherstellung des Ausgangszustands. Probe 10 (d) bleibt ungeordnet, die

⁸² Wenn man eine durch Oberflächeneffekte verursachte, höhere Deprotonierbarkeit des adsorbierten als des gelösten MHDA annimmt, beträgt die zur Deprotonierungen der SAMs erforderliche Menge an Natrium $\sim 50 \text{ Nanomol cm}^{-2}$. Diese Menge liegt jenseits der Messgrenzen der durch die Ethanolhersteller genutzten Analytik. Die Konzentration einzelner Kationen wird in den Analyseprotokollen kleiner 0,02 ppm angegeben. Angaben zu Natrium finden sich dort aber nicht.

⁸³ Die Löslichkeit von NaOH in Ethanol ist sehr gering. Da aber Ethanol immer Spuren von Wasser enthält, können geringe Mengen NaOH gelöst werden. Die Herstellung aller NaOH-Lösungen erfolgte im Ultraschallbad. Die entstandene gesättigte Lösung wurde filtriert und 1:1 verdünnt. Versuche mit Wasser als Lösungsmittel zeigten fast keine Wirkung.

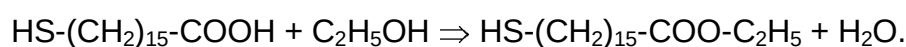
⁸⁴ Es wurde Ethanol verschiedener Hersteller (Qualität p. a.) verwendet. Das Ergebnis zeigt sich auch bei Nutzung von Teflonflaschen.

Intensitäten der CH₂- und C=O-Streckschwingungen sind geringer. Gleichzeitig treten Streckschwingungen von CH₃-Gruppen auf. Daraus kann gefolgert werden, dass TFA den Film angreift und unter dem Bruch von Bindungen partiell zur Desorption des MHDA's führt. Gebrochene C-C-Bindungen der Polymethylenkette werden durch Wasserstoff gesättigt, was zum Auftreten der CH₃-Banden führt. Essigsäure ist deshalb zur Präparation der Filme besser geeignet.

6.1.3.5 Veresterung der Säuren

Ein Ansäuern der ethanolischen MHDA-Lösung mit HCl führt zur Bildung von Estern, wie die im IR-Spektrum der Probe 5 (Bild 6.6) beobachtete Estersignatur (1200 cm⁻¹ bis 1400 cm⁻¹) zeigt. Die daraus entstehenden Filme sind sehr gut geordnet, da die Verschiebung der CH₂-Banden nur 0,2 cm⁻¹ zu denen des Presslings beträgt.

Die Esterbildung erfolgt unter katalytischer Einwirkung der Salzsäure mit dem Lösungsmittel entsprechend folgender Reaktion [251]:



Kontrollexperimente (ohne Abbildung), bei denen als Lösungsmittel fluoridiertes Ethanol (CF₃CH₂OH) zur Herstellung der SAMs verwendet wurde, bestätigten diese Feststellung. An so präparierten Proben konnten in den IR-Spektren der SAMs CF₃-Banden beobachtet werden.

Bei der Veresterung handelt es sich um eine bekannte, nasschemische Reaktion die bereits in der Präparationslösung erfolgt. Daneben ist aber auch die nachträgliche Veresterung bereits ausgebildeter MHDA-SAMs möglich (Bild 6.8, Probe 9). Ein basischer Angriff auf einen geordneten, nicht deprotonierten SAM (9a) führt zur erwarteten Deprotonierung der Säure (9b). Die Carbonylbande verschwindet, die Carboxylatbande erscheint. Nach dem Einlegen des SAMs in mit HCl angesäuertes Ethanol (9c) kann die Estersignatur beobachtet werden. Gleichzeitig beweist die Position der Carbonylbande (Monomer) die vollständige Abwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen, was an MHDA-SAMs nie beobachtet werden konnte. Der so behandelte Film kann nicht wieder deprotoniert werden (9d), wodurch die Abwesenheit von Carboxygruppen angezeigt und somit die Esterbildung bestätigt wird.

6.1.3.6 Orientierungsbestimmung der SAMs

Die am besten geordneten (Kap. 6.1.3.2) und protonierten (Kap. 6.1.3.3) MHDA-SAMs konnten aus 0,02 mM Ethanolösung unter Zugabe von 10% Essigsäure hergestellt werden (Bild 6.7, Probe 7a). Die IR-Spektren dieser SAMs entsprechen weitestgehend dem des Hexadecanthiols (HDT). Auch die auf Basis der XP-Spektroskopie (siehe unten) ermittelten Schichtdicken beider SAMs stimmen überein. Bild 6.13 präsentiert das Ergebnis der Orientierungsbestimmung unter Berechnung nach der absoluten Methode (Kap. 4.3). Die Winkel, die die Orientierung der MHDA-Moleküle beschreiben, definieren sich dabei analog der beim ODT verwendeten Winkel (Bild 3.2).

Das gestrichelt gezeichnete, berechnete Spektrum des Bildes 6.11 wurde auf gleiche Höhen der CH₂-Streckschwingungen angepasst. Da sich jedoch die Übergänge einzelner Methylengruppen verschieben (gauche-Defekte, Entschirmung des α-Methylens [258, 259]) sind die gemessenen Banden verbreitert. Deshalb muss die Intensität angepasst werden. Da alle beobachteten Übergänge Orientierungen der TDMs senkrecht zur Molekülachse besitzen und deshalb von der Kippung Θ identisch abhängen, wurde in einem zweiten Schritt die Kippung erhöht, bis das

gemessene und das berechnete Spektrum (Bild 6.11, Punkte) die gleichen Intensitäten (integral über den dargestellten Bereich) besaßen. Die sich ergebende mittlere Orientierung beträgt $\Theta = 24^\circ$ und $\Psi = 47^\circ$ ⁸⁵.

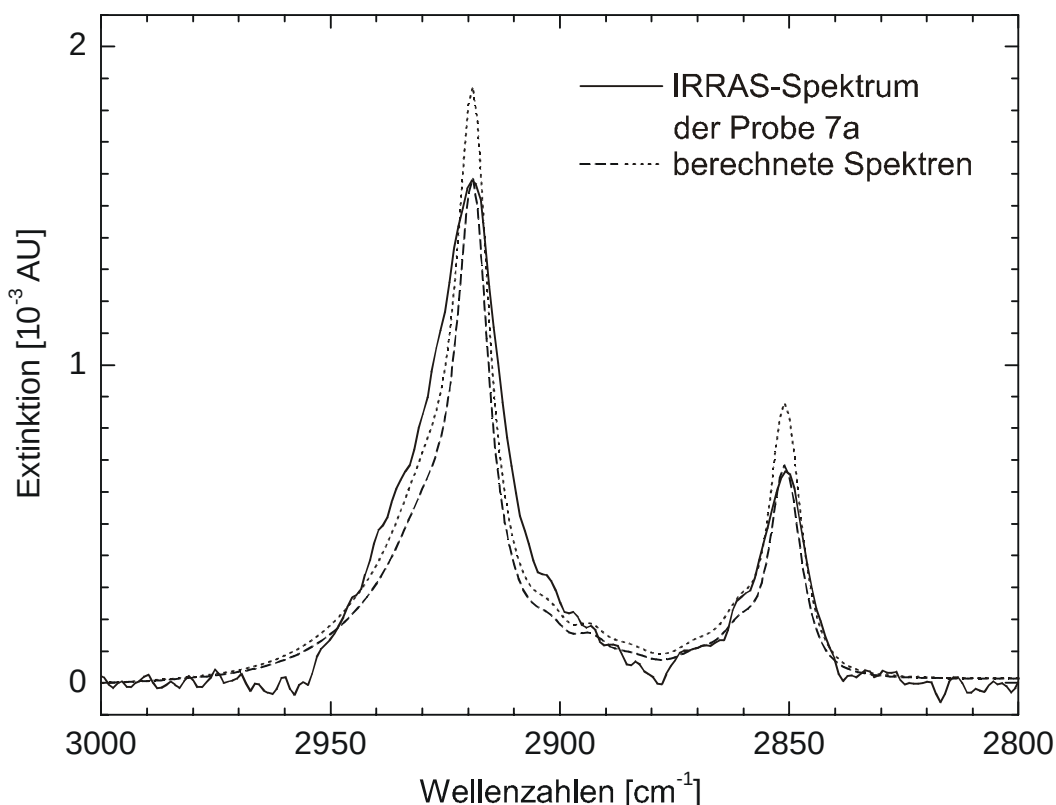


Bild 6.13: Gemessenes (Linie) und nach der absoluten Methode berechnete IRRAS-Spektren. Die Rechnungen wurden ausgeführt unter Nutzung des k -Spektrums aus Bild 6.1 (B) unter Vorgabe der Schichtdicke von 22 Å und der Orientierungen $\Theta = 23^\circ$ und $\Psi = 47^\circ$ (Striche) bzw. $\Theta = 24^\circ$ und $\Psi = 47^\circ$ (Punkte). Beim gestrichelt gezeichneten Spektrum stimmen die Bandenhöhen mit denen des IRRAS-Spektrums überein, beim gepunktet gezeichneten die Intensitäten (Flächen).

6.1.3.7 Analyse der XP-Spektren

Bild 6.10 zeigt das XP-Übersichtsspektrum der Probe 1. Es steht stellvertretend für die Übersichtsspektren aller Proben. Zu beobachten sind die Banden des Goldsubstrats sowie Übergänge des Schwefels, des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs, die durch den adsorbierten Film hervorgerufen werden [132]. Bei genauer Betrachtung ist zusätzlich noch eine Na 1s Bande zu sehen. Sie konnte in allen Fällen, in denen in den IR-Spektren Carboxylatbanden auftraten beobachtet werden. Umgekehrt war, wenn im IR-Spektrum keine Carboxylatbande beobachtet wurde, in den XP-Spektren auch kein Natrium erkennbar. Natrium wurde in allen Proben, die aus nicht angesäuerten, ethanolischen Lösungen präpariert wurden, beobachtet. Fluor (bei Präparation mit TFA) konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

Details der Übergänge der Proben 1 bis 3 sind im Bild 6.11 enthalten. Die XP-Spektren des C 1s Bereichs zeigen drei Übergänge, die der Polymethylenkette und

⁸⁵ Die Orientierungsbestimmung der methylterminierten Vergleichsprobe 6 (Bild 6.4) ergibt ebenfalls $\Theta = 24^\circ$ und $\Psi = 47^\circ$, wobei sich hier bei Anpassung der Bandenhöhen auch die Flanken der Banden überdecken.

den beiden der Säurefunktionalität benachbarten Methylengruppen (+ 4,3 eV, + 1,7 eV [3]) zuzuordnen sind. Alle dargestellten Übergänge wurden approximiert [304]. Die erhaltenen Positionen und Intensitäten der Banden zeigt Tabelle 6.3. Aus den Intensitäten der Gold- und Kohlenstoffübergänge wurden die Schichtdicken der Filme nach Gl. 2.12 berechnet. Sie betragen 25,1 Å (Probe 1), 21,8 Å (Probe 2) und 31,2 Å (Probe 3). Die Dicke des Films der Probe 2 entspricht der eines Hexadekanthiolmonolayers (22 Å [225]). Die Proben 2 und 3 besitzen größere Schichtdicken, was auf die Ausbildung einer partiellen zweiten Moleküllage, die Anlagerung von Lösungsmittel oder die Anlagerung von Verunreinigungen aus der Atmosphäre (vor dem Einbringen der Proben in das Ultrahochvakuum) schließen lässt.

Die Bandenlagen aller gemessenen S 2p Übergänge bestätigen die Ausbildung von Goldthiolaten (Tab. 6.3). Die Positionen und Halbwertsbreiten der S 2p_{3/2} Übergänge betragen 262,3 eV und 2,2 eV (Probe 1), 262,3 eV und 2,0 eV (Probe 2) und 262,5 eV und 2,8 eV (Probe 3). Daraus folgernd ist zumindest bei Probe 3 (in geringen Mengen auch bei Probe 1) das Auftreten einer zweiten Schwefelspezies (Thiol, 263,1 eV [132]) und damit die Ausbildung einer partiellen zweiten, wasserstoffverbrückten Lage MHDA wahrscheinlich.

Die O 1s-Region (Bild 6.12) liegt an der Flanke des Au 4p_{3/2}-Übergangs. Deshalb wurde die Untergrundkorrektur hier mit einer Gerade durchgeführt. Die Säurefunktion der MHDA selbst besitzt zwei Sauerstoffspezies, die sich um 1,5 eV unterscheiden (C=O bei 532,1 eV und C-O-H bei 533,6 eV [3]). Zusätzlich wurde eine Bande approximiert, die die an der polaren Oberfläche physisorbierten Verunreinigungen erfasst⁸⁶. Entsprechend dieser Randbedingungen ergeben sich die in Bild 6.12 dargestellten Fitergebnisse [304] der Probe 2. Probe 1 wurde nur mit einer Sauerstoffspezies approximiert, da die beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe identisch sind. Die zweite Bande diente analog der Erfassung von Verunreinigungen. Die Auswertung der Intensitäten (3309 eV cps für Probe 1, 1382 eV cps für Probe 2 und 1560 eV cps für Probe 3) erfolgte unter Berücksichtigung der Analysatortransmission⁸⁷. Es ergibt sich das C:O-Verhältnis von 10:1 (Soll 8:1) für Probe 2. Hierbei handelt es sich um einen Wert, der angesichts der Unsicherheiten der Untergrundkorrektur sowie des Fits der überlappenden Banden akzeptiert werden kann. Der Wert für Probe 3 beträgt ebenfalls 10:1, der für Probe 1 beträgt 5:1. Die Abweichung bei Probe 1 deutet auf die An- bzw. Einlagerung von Ethanol⁸⁸ hin, die, verbunden mit der Anlagerung geringer Mengen MHDA, zu der beobachteten Erhöhung der Schichtdicke führt. Das O:Na-Verhältnis der Probe 1 beträgt 4:1 und unterstützt diese Hypothese. Das Vorhandensein von Ethanol wird zusätzlich durch die Präsenz der zusätzlichen asymmetrischen CH₃- (~2968 cm⁻¹) und C-O-Streckschwingungen (Bild 6.6, Probe 1, 1214 cm⁻¹) untermauert. Bei Einlagerung von Ethanol in den Film müsste dieser ungeordnet sein, was aber auf Grund der Bandenlage der CH-Streckschwingungen in den IR-Spektren wenig wahrscheinlich ist. Deshalb wird dessen Anlagerung vermutet, die durch einige zusätzliche über H-Brücken angelagerte MHDA-Moleküle stabilisiert wird.

⁸⁶ Die Au 4p_{3/2}-Position liegt bei 547 eV. Entsprechend der Strahlungsanteile der Röntgenröhre (Anregung K α_3 = +9,8 eV und K α_4 = +11,8 eV relativ zur Al K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung [132]) ergeben sich Au 4p_{3/2}-Peaks bei 537,2 eV und 534,2 eV mit Relativintensitäten von 8,4% und 3,2%. Diese werden durch den Verschmutzungsspeak mit erfasst und eliminiert.

⁸⁷ Aus den Intensitäten der verschiedenen Goldübergänge wurden unter Berücksichtigung der Intensitätsabschwächungen der einzelnen Signale durch den darüber liegenden Film die Transmissionswerte ermittelt. Die Analysatortransmission für die Energien der Kohlenstoff- und Sauerstoffübergänge wurden daraus interpoliert.

⁸⁸ Die Anlagerung geringer Mengen Wasser ist ebenfalls denkbar.

6.1.3.8 Präparationsempfehlung

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass sich gut geordnete, dicht gepackte MHDA-SAMs am besten aus ~0,02 mM ethanolischer Lösung herstellen lassen. Bei Nutzung höherer Konzentrationen bilden sich partielle, ungeordnete Bilagen. Die Präparation der Filme erfolgt unter Zugabe von 5% bis 10% Essigsäure. Das Ansäuern mit Trifluoressigsäure geringerer Konzentration führt zum gleichen Ergebnis, jedoch besteht die Gefahr, dass einzelne MHDA-Moleküle angegriffen werden. Die so geformten Filme besitzen nur eine geringe Anzahl von gauche-Defekten und damit einen hohen Anteil Moleküle, deren Kohlenstoffbindungen in trans-Stellung geordnet sind. Der Vergleich mit Untersuchungen anderer Gruppen (z.B. [99] an MHDA und [225] an längerkettigen Alkanthiolen) lässt den Schluss zu, dass sich diese gauche-Defekte bevorzugt an den ω -Enden der Moleküle ausbilden. Sie lassen in geringem Maße eine seitlich zyklische Verbrückung (Bild 6.3, Konformation 1) und in höherem Maße eine seitlich azyklische Verbrückung (Bild 6.3, Konformation 2b) der Säurefunktionen zu.

6.2 Mercaptomethylterphenylsäure

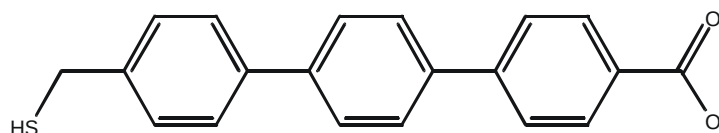


Bild 6.14: Mercaptomethyl-p-terphenylsäure (MMTA)

Im Kontrast zum vorhergehenden Abschnitt soll nun MMTA (Bild 6.14) untersucht werden. Dieses Molekül kann, bedingt durch seine π -Systeme, keine gauche-Defekte ausbilden. Es besitzt ein starres Rückgrat, das sicherstellt, dass sich alle Säurefunktionen an der Oberfläche befinden.

6.2.1 Ergebnisse der IR-Messungen

6.2.1.1 Messungen an Presslingen

MMTA wurde durch die Arbeitsgruppe Terfort (Universität Hamburg) synthetisiert und mit H-NMR-Spektroskopie und GC-Massenspektroskopie auf Qualität und Reinheit überprüft. Die Präparation der Presslinge erfolgte analog zu denen des Kap. 5. MMTA zeigt keine wesentlichen mörserzeitabhängigen Effekte. Lediglich eine geringe Variation des Intensitätsverhältnisses zwischen monomerer und zyklisch dimerer Carbonylbande war feststellbar. Bild 6.15 präsentiert das basislinienkorrigierte Spektrum eines typischen MMTA-Presslings zusammen mit dem Fit des Spektrums. Die Approximation der Banden erfolgte mit mehr als den im Bild dargestellten Banden. Effekte durch Überschneidungen von Banden wurden so erfasst. Die Daten der im Bild 6.15 dargestellten Approximationsbanden finden sich in Tab. 6.4. Die Zuordnung der Banden (Tab. 6.5) erfolgte ausgehend von den Daten des TPT und MHDA sowie der dort verwendeten Literatur. Für die Definition der Orientierungen der TDMs gilt ebenfalls Bild 5.3.

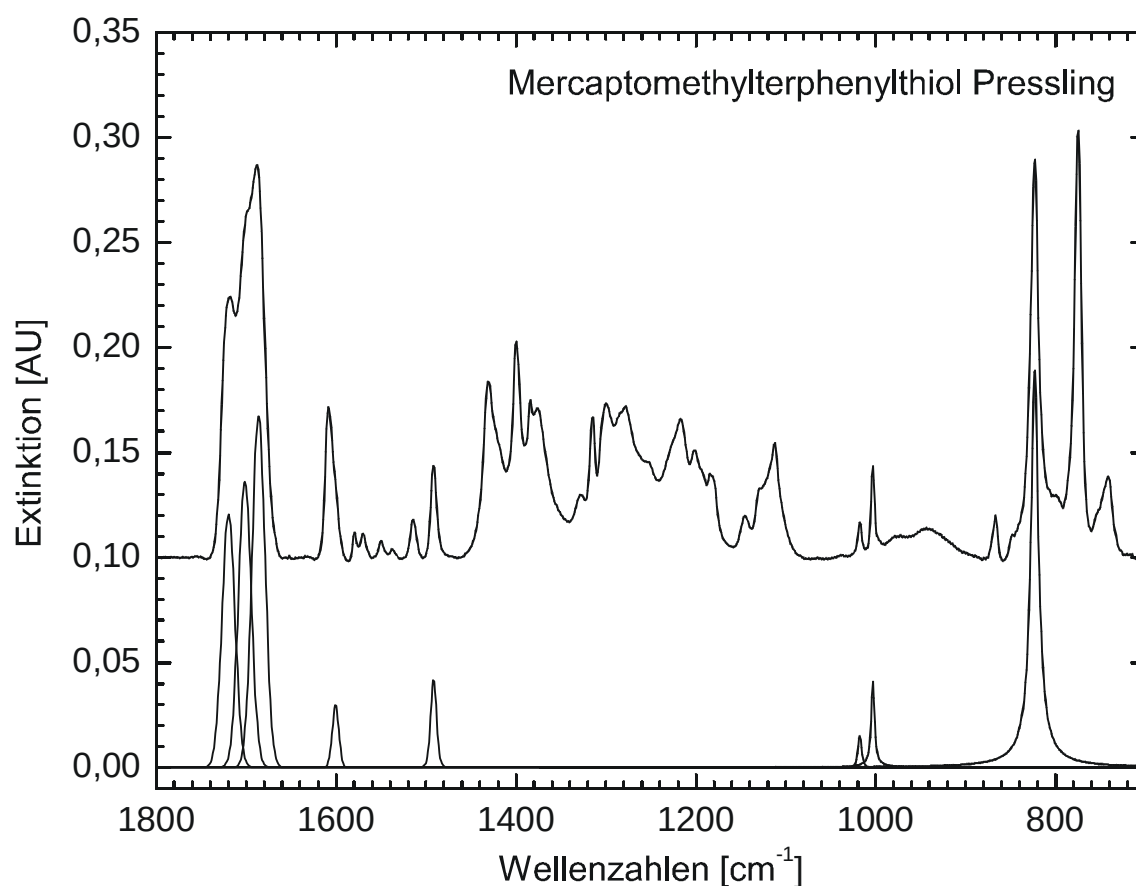


Bild 6.15: IR-Spektrum eines MMTA-Presslings (oben) und Approximationen der für die Untersuchungen relevanten Banden. Die Ergebnisse des Fits finden sich in Tab. 6.4, die Bandenzuordnungen in Tab. 6.5.

Bande	Zentrum [cm ⁻¹]	Halbwerts- breite [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]
10a,11,17b op	823	10,1	0,191	3,313	66,7
18a (1) ip par	1003	4,1	0,041	0,319	6,4
18a (2) ip par	1018	5,1	0,015	0,091	1,8
Ring 6	1492	7,4	0,042	0,349	7,0
8a ip par	1609	8,5	0,098	0,897	18,1
C=O str, zykl. Dimer	1686	16,8	0,167	3,007	39,5
C=O str, azykl. Dimer	1701	16,8	0,136	2,442	32,1
C=O str, Monomer	1720	16,8	0,120	2,161	28,4

Tab. 6.4: Fitergebnisse des MMTA-Presslings aus Bild 6.15. Die Banden wurden mit Pearson-VII-Funktionen approximiert. Anmerkungen finden sich im Text.

Schwingungsbande			Bandenmaxima [cm ⁻¹]				Bemerkungen
Typ	TDM	Wilson	Literatur	Pressling		SAM	
				Max.	Fit		
Ring 1	op	4	723	742	742 751	-	einzelne Ringe
Ring 2	op	10a 11 17b	825 828 850	775 823	775 823	775,0 821,0	Zuordnung unsicher, aber alle op
O-H...H def	op	-	875-960	943	941	-	
Ring 3	ip par	18a	1002	103	1003	1003,0	einzelne Ringe
Ring 4	ip par	18a	1014	1018	1018	1017,6	
Ring	ip perp	15	1117	1112	1113	-	
C-O str	-	-	1280-1325	~1280	-	-	
C-O-H def	op	-	1395-1440	~1400	-	-	
COO ⁻ sym	ip par	-	1423-1430	-		1424,0	
Ring 5	ip par	19a	-	1492	1492	1491,0	
COO ⁻ asym	ip perp	-	1550-1555	-	-	-	
Ring 6	ip par	8a	1593	1608	1601 1609	1610,0	einzelne Ringe
C=O str, zykl. Dimer	-	-	1699, 1728	1688	1686	1710,0	
C=O str, azykl. Dimer	-	-	1718, 1745	-	1701	~1725	
C=O str, Monomer	-	-	1741, 1767	1718	1720	1748,0	

Tab. 6.5: Bandenzuordnungen der MMTA

6.2.1.2 IRRAS-Messungen der SAMs

Die Präparation der SAMs⁸⁹ erfolgte durch 24-stündiges Einlegen in die an den jeweiligen Spektren benannten Lösungen. Details und das Verfahren stimmen mit denen des Kap. 4.4.2 überein. Besondere Vorkehrungen gegen den Einfluss der Umwelt wurden nicht getroffen. Bild 6.16 zeigt die Messungen an einer MMTA-Monolage (Probe 1) und einer MMTA-Bilage (Probe 2). Probe 1 wurde aus Ethanol, Probe 2 aus Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. Die Lösungen besaßen eine Konzentration in Höhe von 90% der Sättigungskonzentration: Etwas mehr als die zum Erreichen der Sättigungskonzentration⁹⁰ erforderliche Substanzmenge wurde eingewogen, mittels fünfminütiger Behandlung im raumtemperierten Ultraschallbad gelöst und die nun leicht getrübten Lösungen filtriert. Dann erfolgte eine weitere Zugabe von 10% Lösungsmittel. Beide Proben zeigen die im Pressling beobachteten mit ihrem TDM ip par orientierten Banden (Tab. 6.6) und eine schwache op orientierte Bande. Probe 1 zeigt ferner eine Carbonylbande bei 1748 cm⁻¹. In Probe 2 liegt diese Bande bei 1710 cm⁻¹. Daneben besitzen beide Proben nicht im Pressling enthaltene Schwingungsübergänge bei ~1430 cm⁻¹ und ~1200 cm⁻¹. Die Ergebnisse der Fits der Spektren finden sich in den Tabellen 6.6 und 6.7.

⁸⁹ MMTA-Filme bilden je nach Präparation auch Bilagen aus. Diese werden unter der Bezeichnung SAM mit erfasst.

⁹⁰ Die Sättigungskonzentrationen liegen in THF bei ~ 0,05 mM und in Ethanol bei ~ 0,003 mM. Diese Konzentrationen wurden eingestellt durch Einwiegen von 0,1 mM Lösungen und sukzessive Verdünnung bis zum vollständigen Verschwinden der visuell sichtbaren Trübung. Zwischen jedem Verdünnungsschritt und der Kontrolle der Trübung wurde die Lösung für 5 min im Ultraschallbad behandelt.

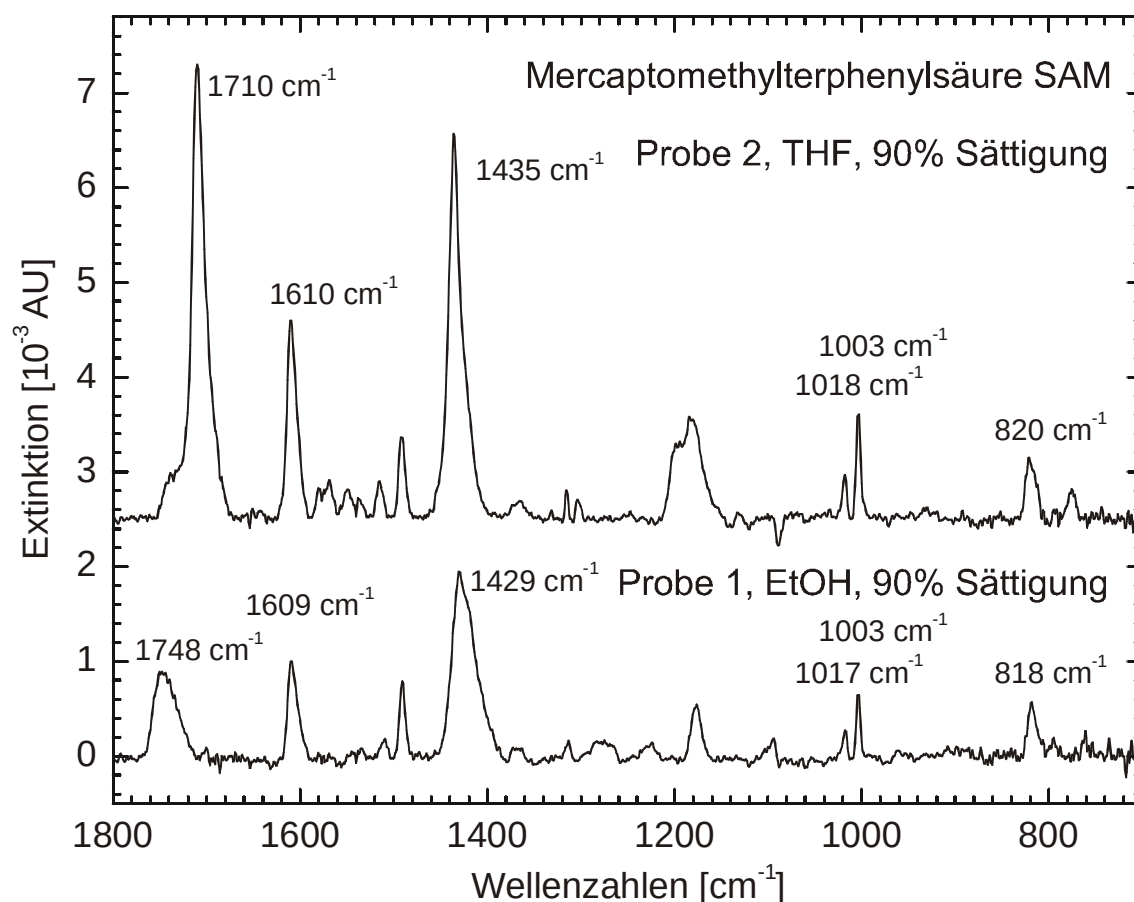


Bild 6.16: IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen. Probe 1 repräsentiert eine Monolage, Probe 2 eine Bilage. Die Zuordnungen der Banden und die Approximationen der Spektren enthalten die Tabellen 6.4 bis 6.7.

Bande	Zentr. [cm^{-1}]	HWB [cm^{-1}]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm^{-1}]	Intensität [%]	Std.abw. d. Intensität
10a,11,17b op	818	12,1	0,00052	0,00669	22,4	21,0
18a (1) ip par	1003	4,6	0,00067	0,00324	10,9	26,7
18a (2) ip par	1018	5,2	0,00028	0,00153	5,1	60,2
Ring 6	1491	7,1	0,00076	0,00571	19,2	18,8
8a ip par	1608	12,2	0,00098	0,01263	42,4	11,2
C=O str, cykl. Dimer	1709	-	0,00000	0,00000	0,0	0,0
C=O str, azykl. Dimer	1732	18,7	0,00045	0,00894	34,4	27,6
C=O str, Monomer	1749	18,7	0,00085	0,01701	65,6	17,1

Tab. 6.6: Fitergebnisse des Spektrums der Probe 1. Die Approximation erfolgte mit Pearson-VII-Funktionen.

Bande	Zentr. [cm ⁻¹]	HWB [cm ⁻¹]	Amplitude [AU]	Intensität [AU cm ⁻¹]	Intensität [%]	Std.abw. d. Intensität [%]
10a,11,17b op	819	13,1	0,00063	0,00878	16,6	28,1
18a (1) ip par	1003	5,4	0,00109	0,00632	12,0	25,1
18a (2) ip par	1018	6,0	0,00046	0,00297	5,6	56,1
Ring 6	1491	8,3	0,00086	0,00760	14,4	25,8
8a ip par	1609	12,6	0,00202	0,02716	51,4	8,9
C=O str, zykl. Dimer	1709	17,1	0,00462	0,09920	95,4	6,5
C=O str, azykl. Dimer	1734	8,6	0,00019	0,00169	1,6	333,7
C=O str, Monomer	1742	10,6	0,00027	0,00306	2,9	133,8

Tab. 6.7: Fitergebnisse des Spektrums der Probe 2. Die Approximation erfolgte mit Pearson-VII-Funktionen.

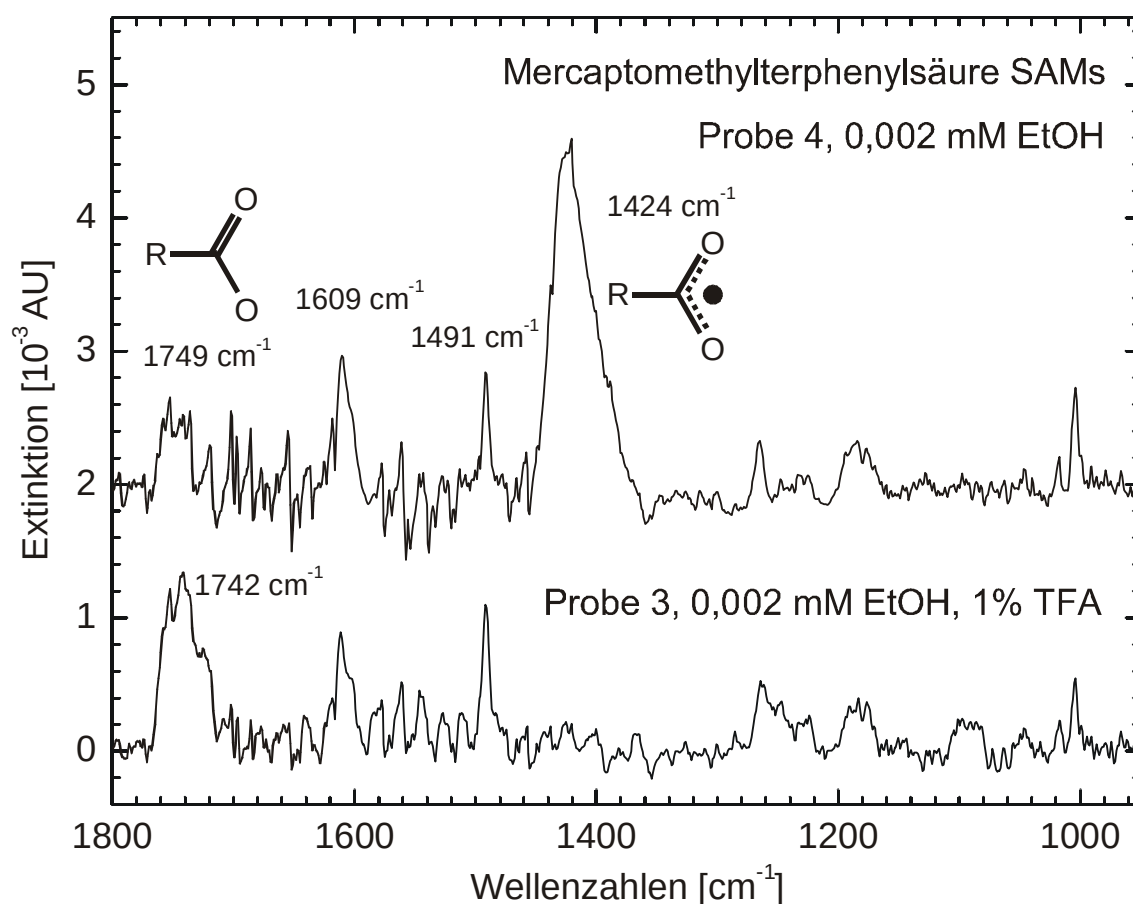


Bild 6.17: IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen. Beide Proben wurden mit Ausnahme der Zugabe von Trifluoressigsäure (Probe 3) identisch präpariert.

Bild 6.17 stellt die Spektren zweier identisch hergestellter Proben dar. Der einzige Unterschied bestand in der Zugabe von 1% TFA zur Präparationslösung der Probe 3. Die aromatischen Banden der Spektren stimmen innerhalb der Messgenauigkeiten⁹¹ überein. Das Spektrum der Probe 3 zeigt eine ausgeprägte Säurebande bei

⁹¹ Die schwachen Banden des Bereichs 1400 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹ sind auf die unvollständige Kompensation des Wasserdampfs im Probenraum zurückzuführen. Sie kennzeichnen umweltabhängig die Messgrenze des Spektrometers, die bei 10⁻⁴ AU bis 5 x 10⁻⁴ AU liegt.

1742 cm^{-1} und keine Carboxylatbande bei 1424 cm^{-1} . Hingegen ist im Spektrum der Probe 4 eine starke Carboxylat- und nur eine rudimentäre Carbonylbande zu sehen.

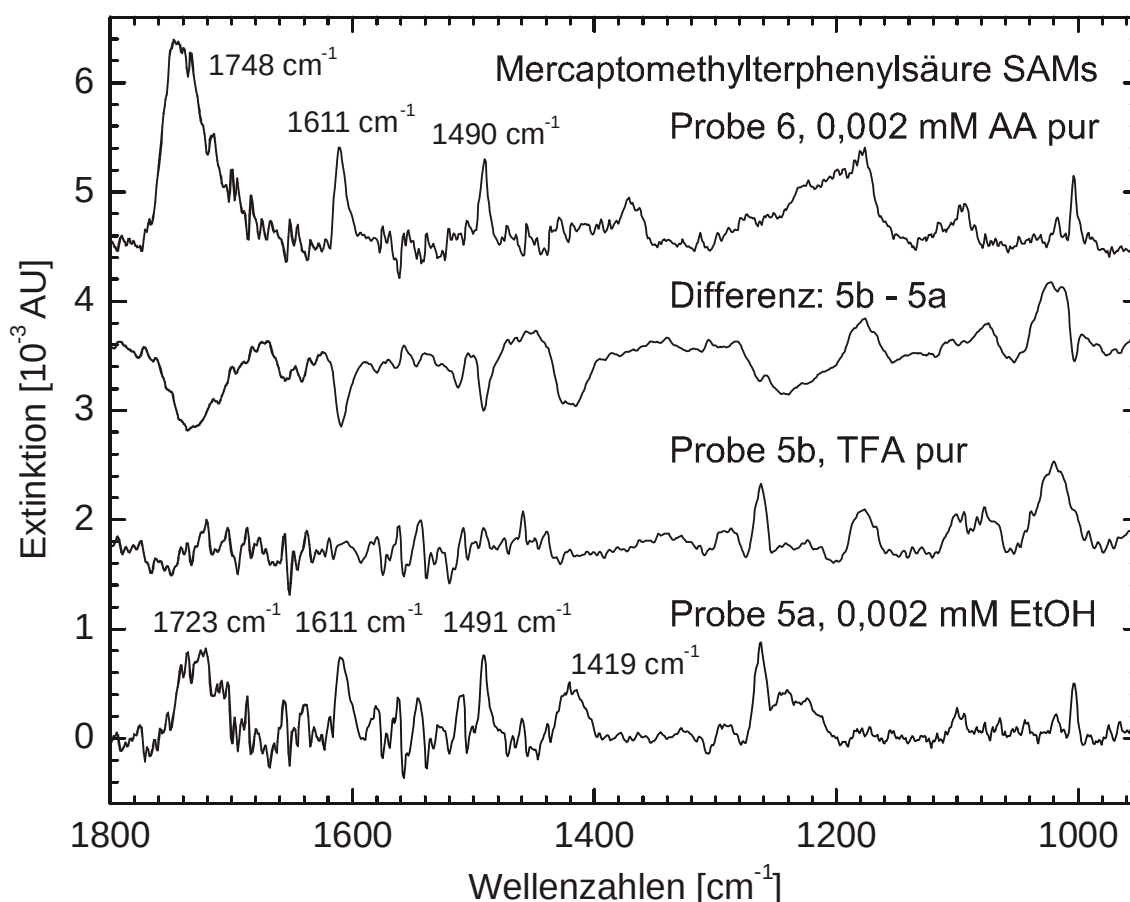


Bild 6.18: IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen. Probe 5 wurde aus Ethanol präpariert, gemessen (5a), 24 h in Trifluoressigsäure eingelegt und erneut gemessen (5b). Probe 6 wurde aus einer Lösung in Essigsäure hergestellt.

Die Spektren des Bilds 6.18 zeigen den unterschiedlichen Einfluss verschiedener organischer Säuren. Probe 5 wurde aus ethanolischer Lösung präpariert. Messung 5a enthält die aromatischen Banden des MMTA. Im Spektrum, dass nach 24-stündiger Behandlung der Probe (5b) mit unverdünnter TFA aufgenommen wurde, konnten keine Banden der Aromaten mehr beobachtet werden. Die Banden des Differenzspektrums (5b - 5a) entsprechen denen des Spektrums 5a. Auch die Streckschwingungen der Säurefunktionalität verschwinden. Im Kontrast bleiben diese Banden nach Behandlung einer Probe mit unverdünnter Essigsäure unverändert (ohne Spektrum). Die Herstellung der MMTA-SAMs ist selbst aus unverdünnter Essigsäure möglich (Probe 6).

Zu Vergleichszwecken werden in Bild 6.19 die IRRAS-Spektren von TPT (vgl. Kap. 5) und p-Terphenylmethylthiol⁹² (TPMT) vor und nach der Behandlung mit TFA gezeigt. Beim TPMT konnten nach der TFA-Behandlung ebenfalls keine Aromaten mehr beobachtet werden. Beim TPT verursacht die TFA nur eine geringe Intensitätsabnahme.

⁹² TPMT bildet zu TPT adäquate SAMs aus [181, 206].

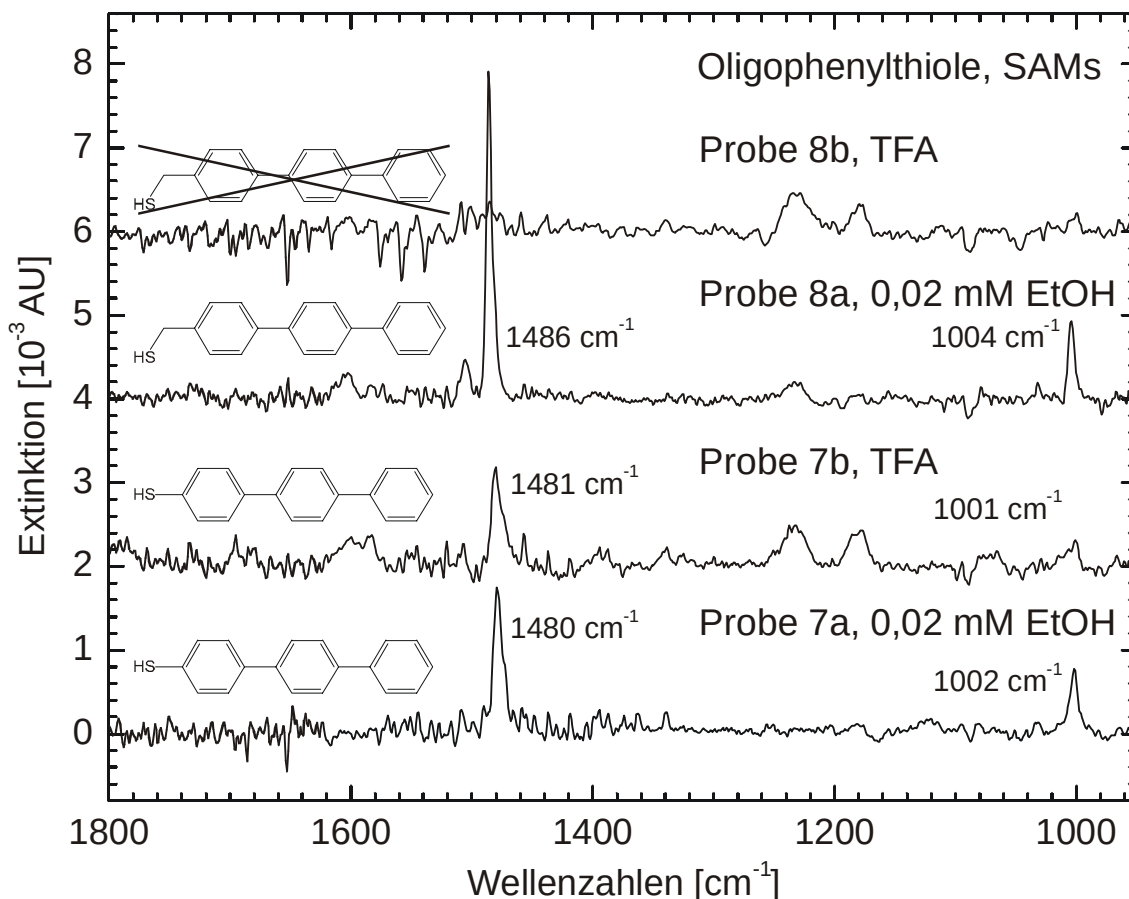


Bild 6.19: IRRAS-Spektren eines TPT-SAMs (Probe 7) und eines TPMT-SAMs (Probe 8) vor (7a, 8a) und nach (7b, 8b) der 24-stündigen Einwirkung von Trifluoressigsäure. Der SAM der Probe 8 unterscheidet sich nur durch die eingefügte Methylengruppe von dem der Probe 7.

6.2.2 Ergebnisse der XPS-Messungen

Die Proben der hier gezeigten Messungen sind mit denen der IR-Messungen identisch. Die Proben 1, 2 und 5b wurden unmittelbar nach den IR-Messungen in das XP-Spektrometer eingeschleust. Bei Probe 5a handelt es sich um ein parallel zur Probe 5b in gleicher Lösung präpariertes Substrat.

Die aufgenommenen Spektren werden in Bild 6.20 präsentiert. Zu sehen sind jeweils die Anregungen von Elektronen der Au 4f, der C 1s, der S 2p und der O 1s Niveaus sowie die approximierten Banden und Shirley-Untergründe. Bei den Schwefel-Spektren wurde mit 2p-Paaren vorgegebenen Abstands $\Delta E = 1,18 \text{ eV}$ [132], vorgegebener Intensitätsverhältnisse und identischer Halbwertsbreite gearbeitet, bei Probe 2 kamen zwei dieser Paare zur Anwendung. Der Fit der Sauerstoff-Daten erfolgte mit zwei identischen Peaks des Abstands $\Delta E = 1,5 \text{ eV}$ [3]. Das O 1s Spektrum der Probe 5 ließ sich mit diesen Einstellungen nicht nachbilden. Hier konnten beide Funktionen frei variieren. Die Gold-Regionen wurden mit gesetzten, relativen Bandenintensitäten von 5:4 angenähert. Das Ergebnis aller Approximationen zeigt Tabelle 6.8.

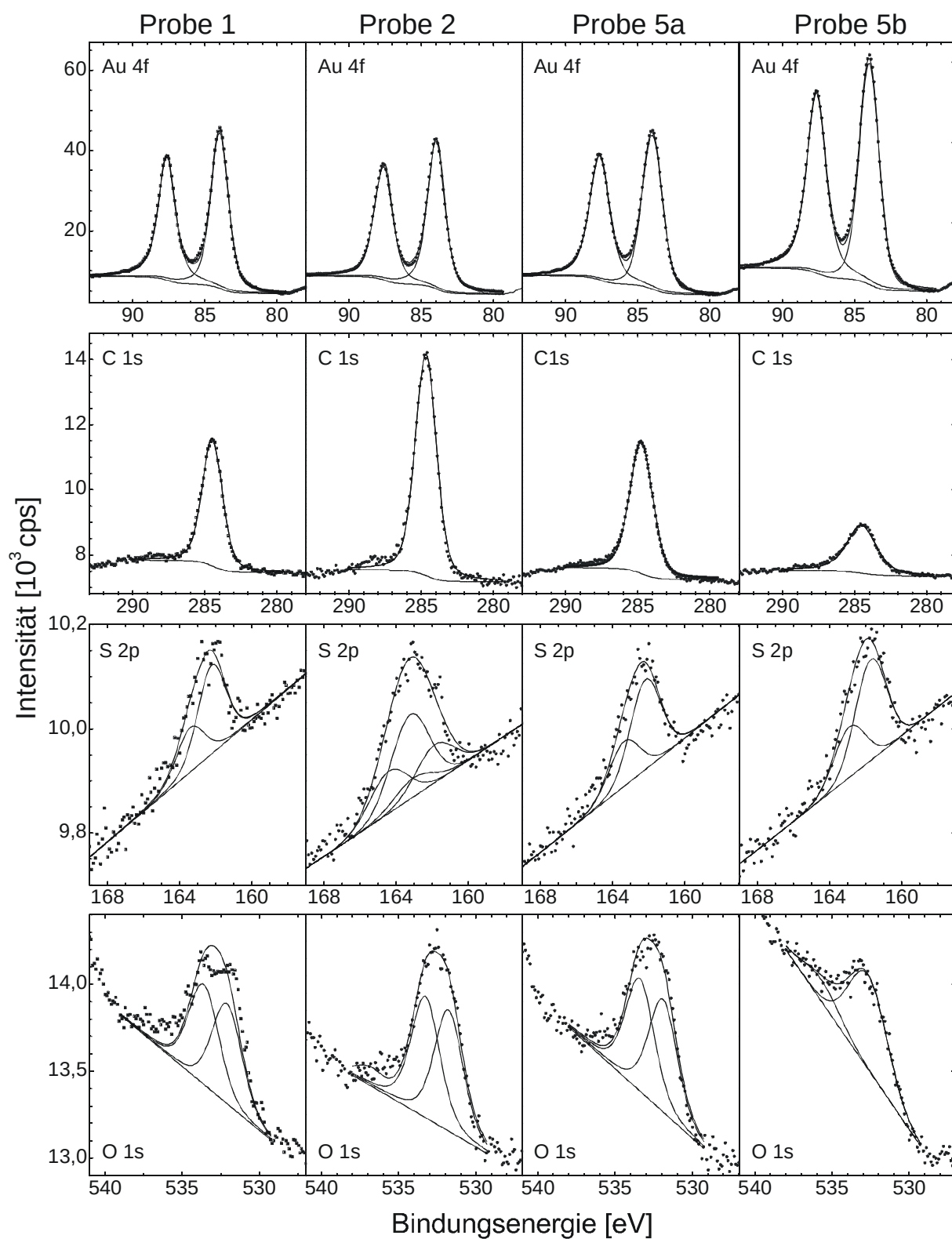


Bild 6.20: XP-Spektren der Proben 1,2,5a und 5b. Details zur Präparation und Messung finden sich im Text. Die absoluten Intensitäten beziehen sich auf das jeweils linke Spektrum, die anderen Spektren wurden per Offset angepasst. Der Maßstab (Skalierung) aller Intensitätsachsen ist identisch.

Probe (Bild 6.18)	Bandenlage [eV]				Intensität [cps eV]			
	Au 4f _{7/2}	C 1s	S 2p _{3/2}	O 1s	Au 4f _{7/2}	C 1s	S 2p	O 1s
1	84,0	284,5	162,2	532,8	70240	7958	499	3068
2	84,0	284,7	161.8/163.2	532,5	69001	14370	267/637	3805
5a	84,0	284,7	162,1	533,2	75795	9319	379	3528
5b	84,0	284,5	161,7	573,7	1E+05	4784	625	2051

Tab. 6.8: Fitergebnisse der Spektren aus Bild 6.20. Bei den Sauerstoff-Spektren der Proben 1, 2 und 5a repräsentieren die Positionen den Mittelwert, bei Probe 5b wurde die Position des Hauptübergangs angegeben. Die Intensitäten der Sauerstoff- und Schwefel-Regionen sind jeweils die Summen beider Banden.

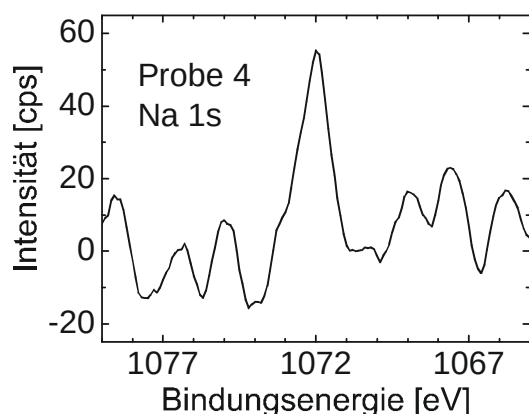


Bild 6.21: Na 1s XP-Spektrum der Probe 4. Der Übergang liegt bei 1072,1 eV und besitzt eine Intensität von 60 cps eV.

Das XP-Spektrum der Na-Region der Probe 4 wird in Bild 6.21 dargestellt. Die anderen untersuchten Regionen zeigen keine Auffälligkeiten. Daher wird auf deren Darstellung verzichtet.

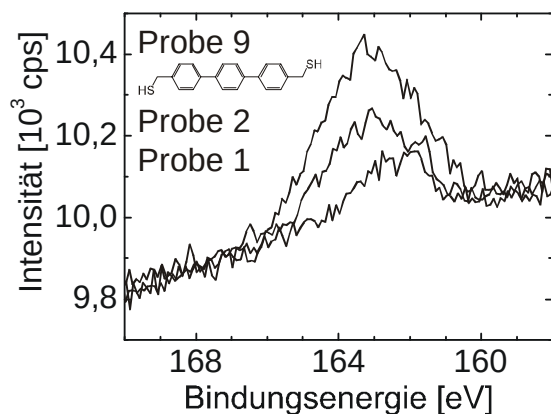


Bild 6.22: Gemeinsame Darstellung der S 2p Regionen der Proben 1 und 2 aus Bild 6.17 zusammen mit dem XP-Spektrum des Dithiols (Probe 9).

Zu Vergleichszwecken zeigt Bild 6.22 die Schwefelregionen verschiedener Proben.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Messung des Presslingsspektrums (Bild 6.15) zeigt mit Ausnahme der Carboxylatschwingungen (COO⁻) die in Tabelle 6.5 bezeichneten Übergänge. Im Unterschied zum MHDA liegen beim MMTP die Moleküle zwar auch meist als wasserstoffverbrückte zyklische Dimere (Bild 6.3, Konformation 3) vor, jedoch sind auch deutliche Anteile der Spezies 1 und 3 vorhanden. Entsprechende Messungen in Lösung scheiterten an der Unlöslichkeit des MMTA in Tetrachlorkohlenstoff. Die

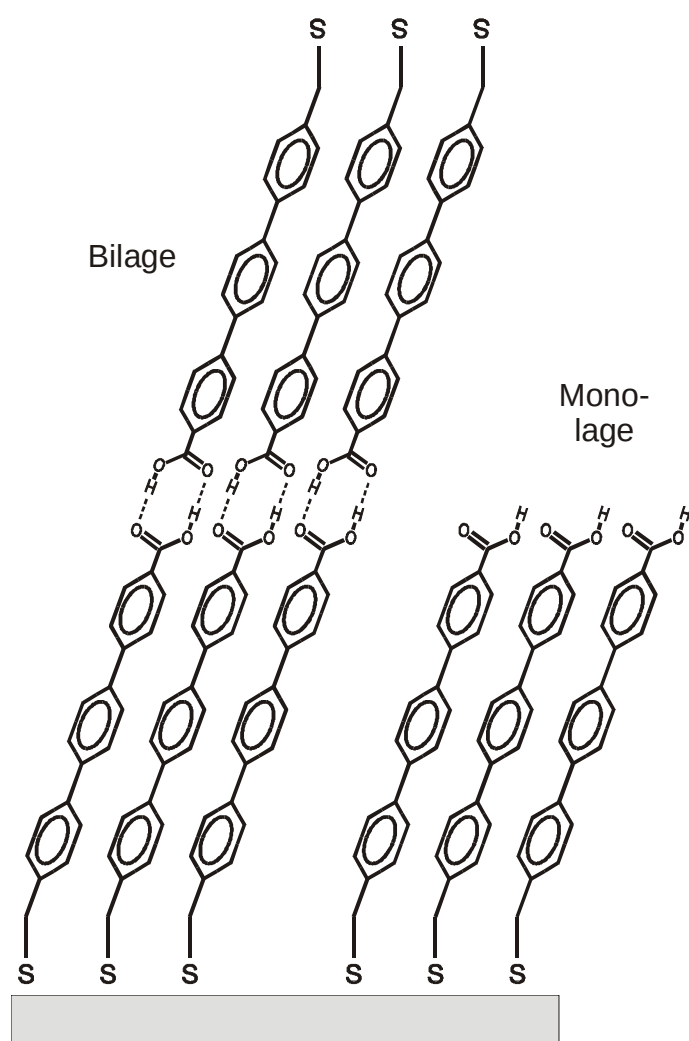


Bild 6.23: Modell des MMTA-SAMs

konzentrationsabhängigen Ergebnisse der IRRAS-Messungen (siehe unten) lassen jedoch ein dem MHDA entsprechendes Verhalten erwarten.

Die Proben 1 und 2 wurden aus Lösungen in Ethanol bzw. THF mit MMTA-Konzentrationen nahe der Sättigungskonzentration hergestellt. Die Intensitätsverhältnisse der jeweils gleichen aromatischen Banden beider Spektren verhalten sich wie 1:2. Sie unterstützen das in [271] präsentierte Modell, nachdem es sich bei Probe 1 um eine Monolage und bei Probe 2 um eine Bilage des MMTAs handelt (Bild 6.23). So zeigt Probe 1 im Bereich der Carbonylschwingung vorwiegend Intensität der Bandenposition des Monomers (1748 cm^{-1}) während die Bande der Probe 2 an der Position des zyklisch verbrückten Dimers erscheint. Die Ausbildung der Monolage bzw. Bilage wird auch durch die Auswertungen der XP-Spektren dieser beiden Proben (Schichtdicken⁹³, Tab. 6.11) sowie die Betrachtung der S 2p Regionen (Bild 6.22) bestätigt.

Die Orientierungswinkel der MMTA-Moleküle im SAM definieren sich wie die des TPT (Bild 5.1). Die Bestimmung der mittleren Orientierungen beider Filme erfolgte anhand der approximierten Intensitäten (Tabellen 6.4, 6.6 und 6.7) nach der relativen Methode (analog Kap. 5.1.3). Es ergeben sich die in den Tabellen 6.9 und 6.10 angegebenen Resultate.

Bande	Zentrum [cm ⁻¹]	Kippung Θ [°]	Fehler ΔΘ [°]	Mittelwert Θ [°]	relative Intensität Pressling/SAM
18a (1) ip par	1003,4	32	9	28 ± 4	98
18a (2) ip par	1017,8	26	9		59
19a ip par	1490,7	26	6		61
8a ip par	1607,9	28	8		71

Tab. 6.9: Ergebnisse der Orientierungsbestimmung an Probe 1 (Monolage)

⁹³ Die etwas über dem Soll von 16 Å liegenden Schichtdicken der Monolagen werden durch organische Verunreinigungen (angalagert an den polaren Oberflächen) begründet. So sind z.B. die in allen IR-Spektren sichtbaren Banden zwischen 1200 cm⁻¹ und 1300 cm⁻¹ der Anlagerung von Ethanol bzw. TFA zuzuordnen. Siehe Diskussion der XP-Spektren unten.

Bande	Zentrum [cm ⁻¹]	Kippung Θ [°]	Fehler ΔΘ [°]	Mittelwert Θ [°]	relative Intensität Pressling/SAM
18a (1) ip par	1003,4	27	9	25 ± 4	50
18a (2) ip par	1018,2	22	8		31
19a ip par	1491,2	26	6		46
8a ip par	1608,8	23	8		33

Tab. 6.10: Ergebnisse der Orientierungsbestimmung an Probe 2 (Bilage)

Beide Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von Himmel et al. [271] überein. Im Gegensatz zu Himmel wurde die Monolage ohne Zugabe von TFA erhalten. Bilagen konnten bei der Präparation aus Ethanol in keinem Fall erhalten werden⁹⁴. Lediglich bei Adsorption aus THF nahe der Sättigungskonzentration wurden Bilagen beobachtet.

Die Betrachtung der aus den einzelnen Banden gewonnenen Kippwinkel ergibt ebenfalls eine Übereinstimmung innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen. Signifikante Abweichungen der Relativintensitäten (Tab. 6.9 und 6.10) der einzelnen Banden können, im Gegensatz zum TPT (Kap. 5.1.3, Tab 5.4) nicht festgestellt werden, was als zusätzliches Indiz für die Richtigkeit der in Kap. 5 vermuteten Änderung der Schwingungs-TDMs des α -Phenylrings gewertet werden kann. Beim hier untersuchten MMTA sind der Schwefel und das aromatische System durch eine eingefügte Methylengruppe entkoppelt. Änderungen der Elektronendichte am α -Kohlenstoff wirken sich deshalb nicht auf die Schwingungsbanden der Aromaten aus. Wie beim MHDA ergaben sich bei Präparationen ohne zusätzliches Ansäuern der Lösung Anteile an deprotonierten Säuren, die am Erscheinen der Carboxylatbande (Probe 4) erkennbar waren. Gleichzeitig nahmen im entgegengesetztem Maße die Intensitäten der Carbonylbanden (1700 cm⁻¹ bis 1750 cm⁻¹) ab. Ein Ansäuern der Lösung konnte Deprotonierungen unterbinden (Probe 3). In diesem Fall ergab sich, erkennbar an der Bandenlage der C=O Schwingung, die häufig für weiterführende Experimente gewünschte säureterminierte Oberfläche. Auch eine wie in Kap. 6.1 für MHDA gezeigte, nachträgliche Reprotonierung der MMTA-SAMs war möglich und führte zu Spektren, die dem der Probe 3 vergleichbar sind. Die Möglichkeit der Deprotonierung fertig ausgebildeter MMTA-Filme wurde bereits gezeigt [307].

Zur Unterdrückung der Ausbildung einer Bilage wurde in [271] die Präparation aus oder die nachträgliche Immersion in TFA (unverdünnt) vorgeschlagen. Die Messungen der Probe 5 (Bild 6.18) zeigen jedoch, dass die Einwirkung von TFA die MMTA-Moleküle angreift: Die aus Ethanol hergestellte Probe 5a besaß die IR-Bandenintensitäten (aromatische Schwingungen) der Monolage (vgl. Probe 1 und Probe 5a) und eine mit der Monolage übereinstimmende XPS-bestimmte Schichtdicke (Tab. 6.11). Nach Anwendung von TFA (Probe 5b) waren im IR-Spektrum alle aromatischen Banden verschwunden. Das Differenzspektrum⁹⁵ (5b – 5a) verdeutlicht dieses Ergebnis. Der dort beobachtete Intensitätsverlust entspricht den Intensitäten der im Spektrum der Probe 5a beobachtbaren Aromaten. Die XPS-bestimmte Schichtdicke von 8,3 Å (siehe unten) bestätigt diese Beobachtung. Zu Vergleichszwecken angefertigte Messungen (Bild 6.19) an Proben von TPT (Probe 7) und Terphenylmethylthiol (TPMT, Probe 8) zeigen einen adäquaten Angriff von TFA auf TPMT und einen vernachlässigbaren Angriff auf TPT. Daraus lässt sich

⁹⁴ Die in Ref. [271] angegeben Präparationen aus 0,1 mM Lösung in THF oder Ethanol sind nicht möglich, da diese Werte die Sättigungskonzentrationen überschreiten.

⁹⁵ Im Differenzspektrum entfallen die Überlagerungen der Wasserbanden annähernd.

ableiten, dass der Angriff bevorzugt am phenylischen Kohlenstoff erfolgt. TFA in hohen Konzentrationen ist daher weder geeignet noch erforderlich, die Bildung von Bilagen zu unterbinden. In geringen Konzentrationen angewendet können jedoch Deprotonierungen der MMTA unterbunden werden (Bild 6.17, Probe 3).

Alternativ zu TFA empfiehlt sich auch hier die Verwendung von Essigsäure (AA). Sie greift die MMTA-Moleküle weder im Film noch in der Präparationslösung an. SAMs können sogar direkt aus Essigsäure (unverdünnt) präpariert werden und zeigen sowohl IR-Intensitäten als auch Schichtdicken (ohne Spektren), die der Ausbildung einer Monolage zuzuordnen sind.

Die Bandenpositionen der an die XP-Spektren approximierten Schwefelbanden der Proben 1, 5a und 5b bestätigen die Ausbildung von Schwefel-Gold-Bindungen. Die ermittelten Bandenlagen stimmen mit denen der Literatur (162,0 eV [308-310]) überein. Bei den C 1s Übergängen kann eine leichte Abweichung gegenüber dem Wert für TPT (284,1 eV [136, 308-310]) festgestellt werden. Die hier ermittelten Werte der MMTA (284,5 eV) stimmen jedoch mit den von Himmel für MMTA erhaltenen (284,4 eV [136, 271, 308-310]) überein. Shake-up-Banden konnten auf Grund der begrenzten Auflösungen (~1,6 eV) der Messungen nicht beobachtet werden.

Die Auswertung der XP-Spektren der Proben ergibt die in Tab. 6.11 gelisteten Ergebnisse. Die Schichtdicken wurden nach Gl. 2.12 berechnet. Ihr Fehler beträgt 10%. Die Elementverhältnisse ergaben sich nach Gln. 2.10 (C:O, Au:S) und 2.11 (C:S).

Probe (Bild 6.8)	Schicht- dicke [Å]	Elementverhältnisse		
		C:O	C:S	Au:S
1	19,6	8	21	32
2	32,9	11	20	17
5a	21,1	8	26	45
5b	8,3	12	12	38

Tab. 6.11: Schichtdicken und Elementverhältnisse als Ergebnisse der XPS-Messungen (Bild 6.20)

Die Schichtdicken⁹⁶ bestätigen die Ausbildung einer Bilage bei Probe 2. Proben 1 und 3 entsprechen einer Monolage, an der auf Grund der hohen Polarität der Oberfläche Verunreinigungen aus der Umwelt adsorbiert sind. Dies bestätigen auch die leicht erhöhten Werte des C:S Verhältnisses. Entsprechend des gleichzeitig erniedrigten C:O Verhältnisses dieser Proben ist von der Physisorption sauerstoffhaltiger Adsorbate an den COOH-Gruppen auszugehen. Diese Annahme ist konsistent mit den in den IR-Spektren zu beobachtenden, geringen Anteilen „dimerer“ Carbonylbanden, die hier die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Verunreinigungen charakterisieren.

Die absolute Zahl des Au:S Verhältnisses ist nicht aussagekräftig, da eine unbekannte Anzahl Goldatome der Oberfläche in die Intensität des gemessenen Übergangs und damit in die Berechnung des jeweiligen Quotienten eingeht. Vergleicht man jedoch die Werte der Proben untereinander, so sprechen die an den Proben 1 und 2 erhaltenen Werte für die Ausbildung der Mono- bzw. Bilage. Die Werte der Probe 5a sind erhöht, was sich aus der erhöhten Absorption von Verschmutzungen ergibt. Das Au:S-Verhältnis der Probe 5b zeigt, dass nahezu der gesamte Schwefel des an Probe 5a vorhandenen Films aus der Oberfläche

⁹⁶ Nach theoretischen Überlegungen folgen aus Moleküllänge und Kippwinkel die „Soll“-Schichtdicken von 16 Å bzw. 32 Å für Mono- bzw. Bilage.

verblieben ist und untermauert so die oben getroffene Annahme des Angriffs der TFA am phenylischen Kohlenstoff der MMTA. Die an Probe 5b erhaltenen C:O und C:S Elementverhältnisse können nicht interpretiert werden, da die Zusammensetzung der Verschmutzung nicht bekannt ist.

Die in Bild 6.21 dargestellte Messung beweist die Anwesenheit von Natrium⁹⁷, das die Deprotonierung des MMTA verursacht. Angesichts des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde auf eine quantitative Auswertung verzichtet.

6.2.4 Präparationsempfehlung

Zusammenfassend empfiehlt es sich, für die Präparation von Bilagen von MMTA-SAMs (Bild 6.23) THF-Lösungen nahe der Sättigungskonzentration zu verwenden. Diese Lösungen werden durch das Einwiegen einer Substanzmenge zur Herstellung einer etwa 0,1 mM Lösung hergestellt. Nach weitestmöglicher, ultraschallunterstützter Auflösung der Substanz sollte die Lösung bei Raumtemperatur filtriert, auf 90% verdünnt und nicht angesäuert⁹⁸ werden. Um die Monolage zu erhalten, empfiehlt sich die Verwendung einer ~0,002 mM ethanolischen Lösung, der ~10% Essigsäure zugefügt wird. Die Herstellung der Filme erfolgt durch 24-stündiges Einlegen der Substrate in die Lösung.

6.3 Vergleiche beider Systeme

Bei der Herstellung von Filmen säureterminierter, aliphatischer als auch aromatischer Moleküle muss die Abhängigkeit der Filmbildung von der Konzentration der Lösung beachtet werden.

Bei geringen Konzentrationen bilden sich in Fall der MHDA mäßig, im Fall der MMTA gut geordnete Monolagen aus. Bei der MHDA sind die aziden Endgruppen nicht frei von Wechselwirkungen. Es bilden sich gauche-Defekte und eine nicht zu vernachlässigende Anzahl wasserstoffverbrückter Dimere. Im Fall des MMTA konnten anhand der Carbonylbande nur sehr geringe Wechselwirkungen nachgewiesen werden, die vermutlich auf die Physisorption von Verschmutzungen⁹⁹ zurückzuführen sind.

Bei der Präparation der SAMs aus Lösungen hoher Konzentration bilden sich beim MHDA verstärkt Dimere, die eine hohe Anzahl gauche-Defekte enthalten und deshalb in ungeordneten Filmen resultieren. MMTA kann keine solchen Defekte ausbilden. Hier führt die Adsorption der Moleküle zur Ausbildung einer Bilage. Die Rolle des THF als Lösungsmittel ist ursächlich untergeordnet¹⁰⁰, es ist lediglich auf Grund der Löslichkeit erforderlich, um die höhere Konzentration zu erreichen.

Bei beiden untersuchten Molekülen wurde eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Restverunreinigungen der Präparationslösungen mit Kationen festgestellt, die zur zumindest partiellen Deprotonierung der Säurefunktionalität führen und die durch Zugabe einer geringen Menge Essigsäure zuverlässig unterbunden werden kann.

Als Schlussfolgerung der Messungen dieses Kapitels ist Mercaptomethylterphenylsäure (MMTA) gut geeignet zur Durchführung weiterführender Untersuchungen an COOH-terminierten Oberflächen.

⁹⁷ In einem Fall wurden auch Spuren von Kupfer gefunden.

⁹⁸ Ein Ansäuern der Lösung führt zu einer nur unvollständigen Ausbildung der zweiten Lage. Inwieweit sich Bilagen durch nachträgliche Immersion in azide Lösungen vollständig reprotonieren lassen, ohne dass Teile der zweiten Lage in Lösung gehen, wurde nicht untersucht.

⁹⁹ Sie sollten bei Weiternutzung der aziden Oberfläche für Anwendungen (siehe Einleitung des Kap. 6) in flüssiger Umgebung wieder in Lösung gehen und deshalb nur eine untergeordnete Rolle spielen

¹⁰⁰ Adsorptionen aus gering konzentrierten THF-Lösungen führten zur Ausbildung von Monolagen. Versuche der Präparation aus DMF führten zu stark verunreinigten Filmen.

7. Triptycene als sterisch anspruchsvolle Moleküle

In den Vorkapiteln dieser Arbeit sind verschiedene Organothiole untersucht worden, deren Gemeinsamkeit in der Präsenz eines schlanken, „stabförmigen“ Rückgrats bestand. Alle diese Moleküle bilden auf Au(111)-Oberflächen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ Grundstruktur. Aus dieser Struktur folgt der Abstand der Endgruppen zu 4,98 Å. Im Fall der Nutzung funktionalisierter Moleküle als strukturierte Vorlage für die Durchführung weitergehender Experimente (Einleitung des Kap. 6), z.B. zur Bioimmobilisierung, sind häufig größere laterale Abstände der Vorlage wünschenswert. In diesem Abschnitt werden daher die Ergebnisse der Untersuchungen „sperriger“ Moleküle, der Triptycenthiole (Bild 7.1), präsentiert. Durch ihre Größe ist die Ausbildung von SAMs auf Au(111) mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ Struktur sterisch nicht möglich. Es wurden mehrere zusätzlich mit als Abstandshaltern eingefügten Methylengruppen versehene Triptycenthiole untersucht, um auch Aussagen über den Einfluss und die optimale Länge des Abstandshalters ableiten zu können.

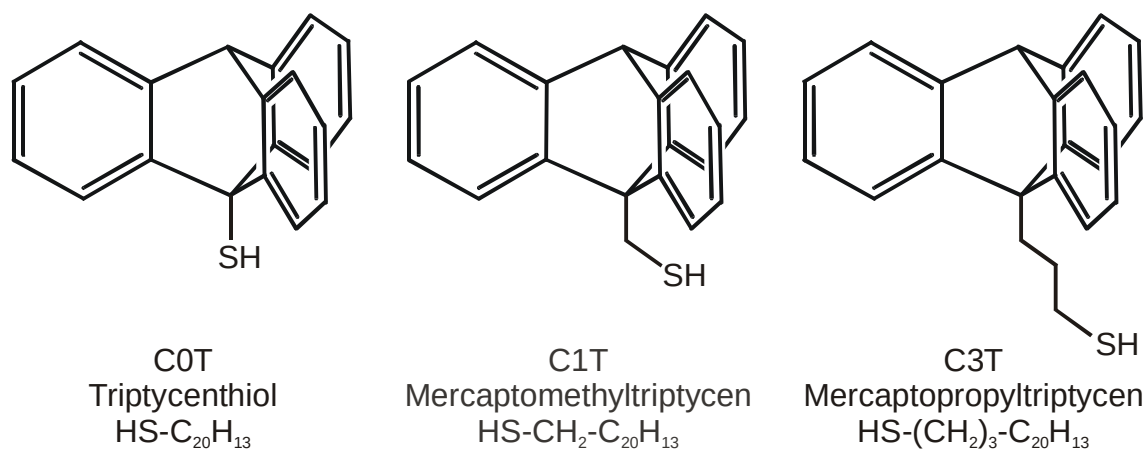


Bild 7.1: Homologe des Triptycenthiols

Die vorliegenden Triptycenthiole (Bild 7.1) wurden durch die Arbeitsgruppe Terfort synthetisiert [311], mit H-NMR geprüft und gereinigt bereitgestellt. Die Qualität wurde GC-massenspektroskopisch überprüft.

7.1 Ergebnisse der Messungen

7.1.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die gemessenen Presslinge wurden analog den Vorkapiteln präpariert und gemessen. Die Mörserzeit betrug 5 min. Vom partikelgrößenabhängigen Christianseneffekt [233] abgesehen konnten keine mörserzeitabhängigen Effekte festgestellt werden.

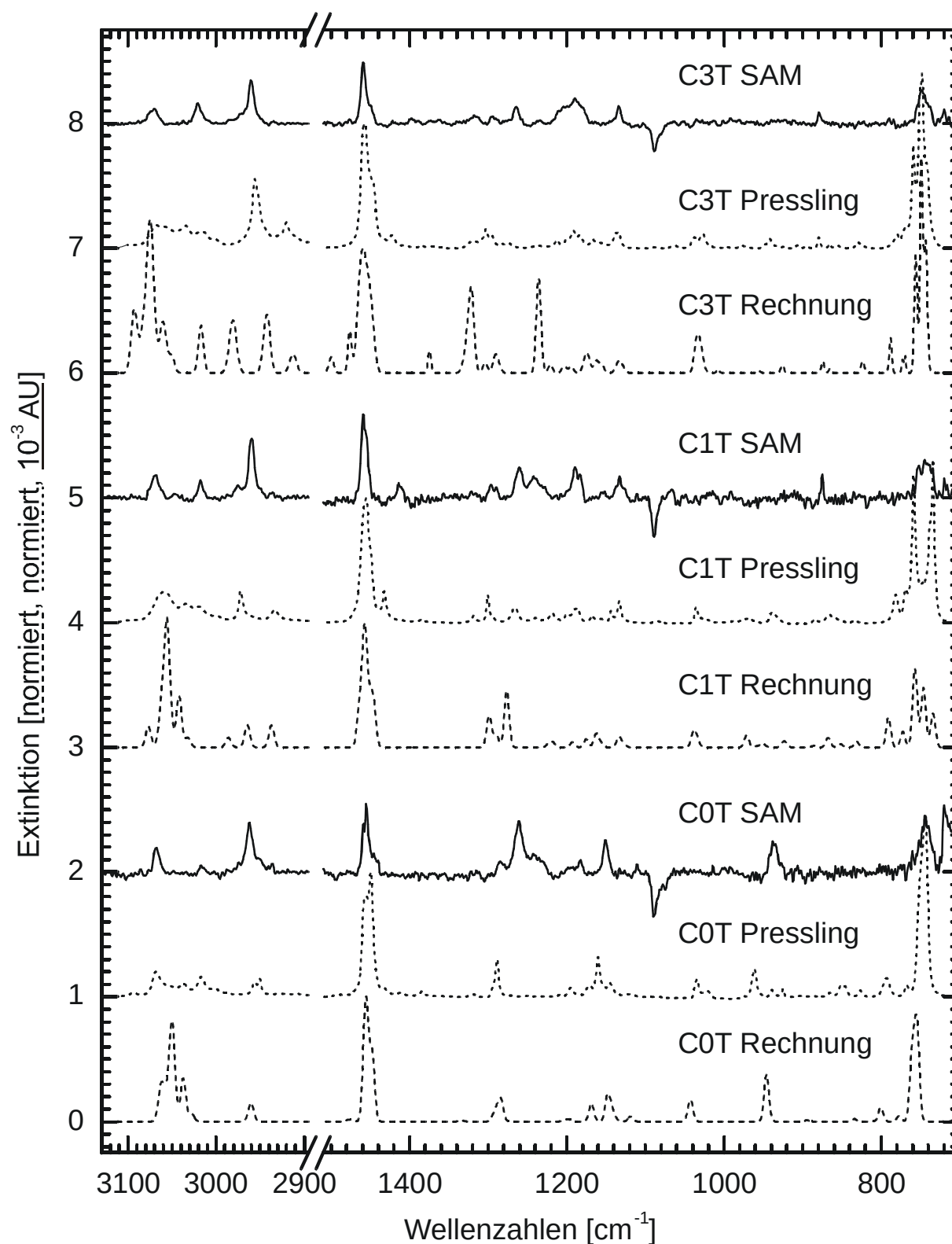


Bild 7.2: IR-Spektren der Presslinge, IRRAS-Spektren der SAMs und berechnete Spektren der Triptycenthirole. Erläuterungen finden sich im Text, die Bandenzuordnungen im Anhang.

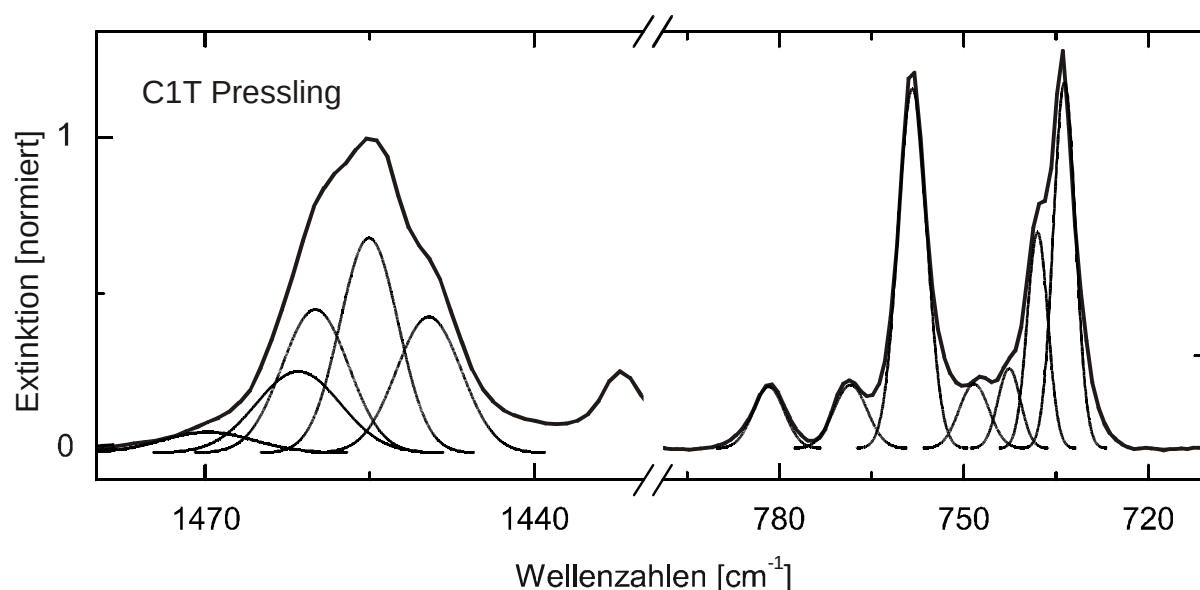


Bild 7.3: Ausschnittsvergrößerung des C1T-Presslingsspektrums aus Bild 7.2 gemeinsam mit approximierten Banden. Anzahl und Startwerte der Wellenzahlen orientierten sich an den Ergebnissen der Rechnung.

Die Abbildungen der gemessenen Spektren zeigt Bild 7.2, einen Ausschnitt Bild 7.3. In den im Bild 7.2 ausgeblendeten Spektralbereichen konnten mit Ausnahme der SH-Streckschwingung keine weiteren Banden beobachtet werden.

Zur Zuordnung der Banden und zur Ermittlung der für die Orientierungsbestimmung notwendigen TDM-Richtungen wurden die Spektren mit Gaussian 98 [312] berechnet. Die Rechnungen erfolgten mit B3LYP [313, 314], einer aus DFT- und HF-Rechnungen bestehenden hybriden Methode. Es wurde 6-31G(d) als Basissatz verwendet¹⁰¹ [315]. Die erhaltenen Frequenzen der Schwingungsübergänge wurden über eine Anpassung der S-H-Streckschwingung ($\sim 2600\text{ cm}^{-1}$) und der Überlagerung der intensiven aromatischen Bande ($\sim 750\text{ cm}^{-1}$) linear skaliert. Unter Nutzung der aus den Presslingsspektren ermittelten Halbwertsbreiten¹⁰² und der berechneten Intensitäten wurden die einzelnen Schwingungsübergänge als Gaußfunktionen synthetisiert, summiert und auf die erhaltene intensive Bande bei 1450 cm^{-1} normiert. Die Darstellung der so gewonnen Spektren zeigt ebenfalls Bild 7.2, die Ergebnisse der Berechnungen finden sich tabelliert im Anhang.

Die IRRAS-Messungen der Triptycenthiol-SAMs werden ebenfalls in Bild 7.2 präsentiert. Die IRRAS-Messungen wurden analog zu denen der Vorkapitel durchgeführt. Ein Unterschied bestand in der Herstellung der Präparationslösungen: Etwa 2 mg des jeweiligen Triptycenthiols wurde unter fünfminütiger Ultraschalleinwirkung in 100 ml Ethanol gelöst. Die gesättigten Lösungen wurden im Kühlschrank abgekühlt, filtriert und 1:1 mit Ethanol verdünnt. Dann erfolgte die Immersion der Substrate für 24 Stunden, das Spülen, Trocknen und Messen der Proben. Die Positionen und Intensitäten der gemessenen Schwingungsübergänge befinden sich ebenfalls in den Tabellen des Anhangs.

¹⁰¹ Die Rechnungen wurden auf einem Pentium-II PC ausgeführt und dauerten ca. drei Wochen je Molekül. Rechnungen unter Verwendung des komplexeren Basissatzes 6-311++G(2d,p) auf einer neueren Workstation führten nach sechs Wochen nicht zur Konvergenz. Sie wurden als ökonomisch nicht vertretbar abgebrochen.

¹⁰² Für schwache, nicht oder schlecht approximierbare Banden wurde eine Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} (Mittelwert) genutzt.

7.1.2 XPS-Messungen

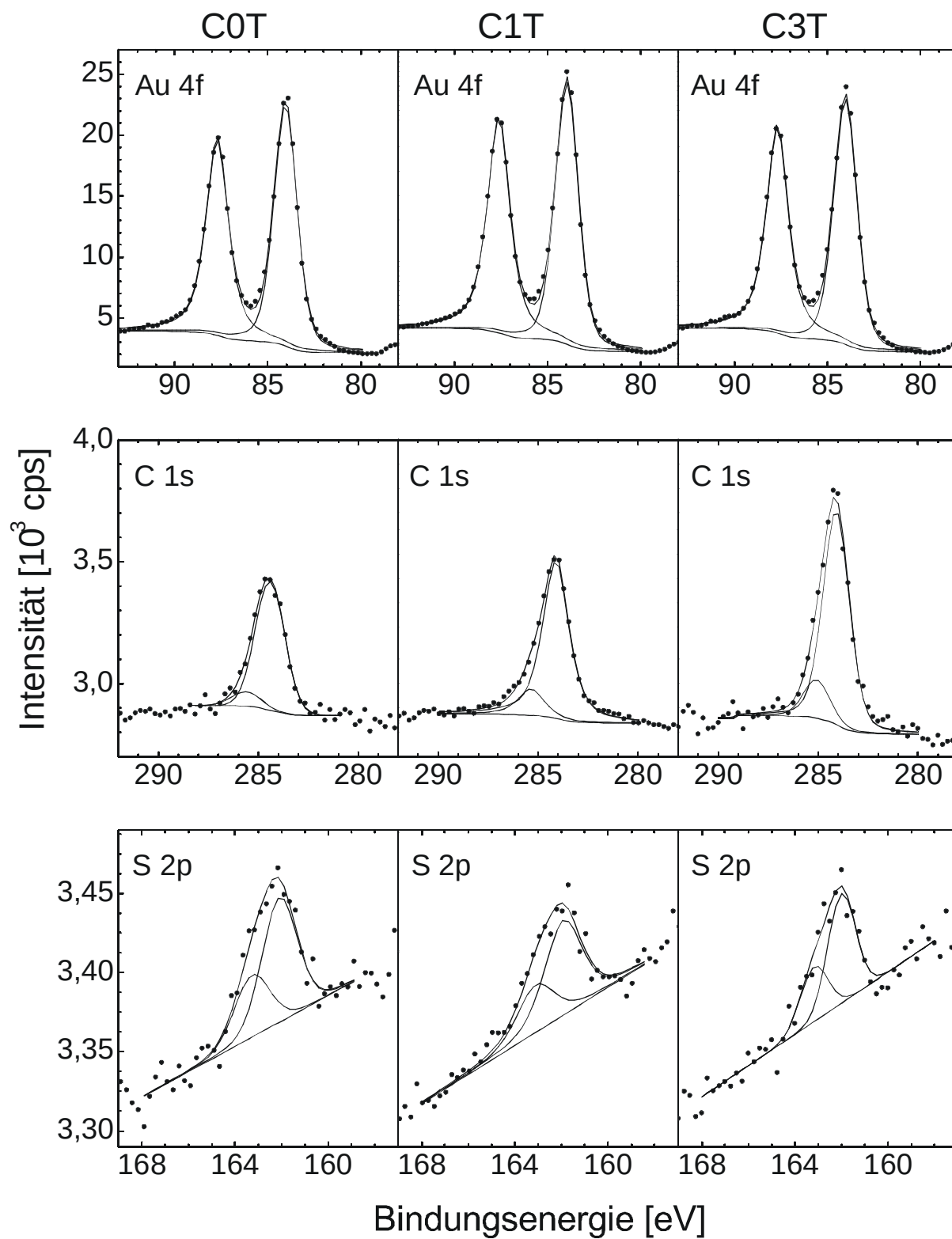


Bild 7.4: XP-Spektren der Triptycenthirole auf Gold

Im Bild 7.4 sind die XP-Spektren der Triptycenthiolo auf Gold von in der oben besprochenen Weise präparierten Proben zu sehen. Die C 1s Spektren bestehen aus leicht asymmetrischen Signalen, weshalb sie mit einem zweiten Übergang approximiert wurden. Die dargestellten Approximationen beinhalten im Fall der C 1s Übergänge die vorgegebenen Intensitätsverhältnisse der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Spezies, im Fall der S 2p Übergänge das Intensitätsverhältnis 1:2. Die approximierten Bandenpaare der C- und S-Regionen besitzen jeweils gleiche Gauß- und Lorentz-Anteile. Sauerstoff wurde nicht festgestellt. Höher aufgelöste Spektren des C1T zeigt Bild 7.5. Deren Fit erfolgte analog.

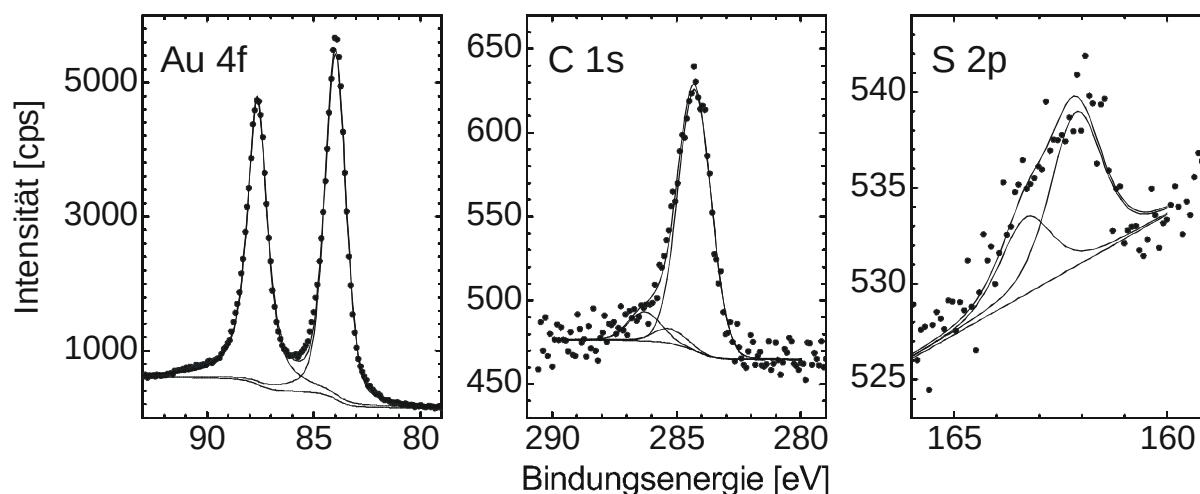


Bild 7.5: Mit einer monochromatisierten Röntgenröhre aufgenommene XP-Spektren des C1T auf Gold. Es wurden 25 (Au 4f), 70 (C 1s) bzw. 300 (S 2p) Spektren mit einer Passenergie von 92 eV und einer Aufnahmezeit von 1 s pro Datenpunkt gemessen und gemittelt.

Die Parameter der Approximationen aller Spektren finden sich in Tabelle 7.1.

Probe	Bandenlage [eV]					Intensität [cps eV]				
	Au 4f _{7/2}	C 1s	C 1s	C 1s	S 2p _{3/2}	Au 4f _{7/2}	C 1s	C 1s	C 1s	S 2p
C0T	84,0	284,4	285,7	-	162,1	35720	1289	143	-	240
C1T	84,0	284,1	285,3	-	161,9	38221	1380	230	-	215,1
C3T	84,0	284,1	285,1	-	162,0	36076	1632	291	-	153,9
C1T MXPS	84,0	284,3	285,3	286,3	162,1	7508	264	14,6	29,3	22,11

Tab. 7.1 Parameter der Fits der XP-Spektren aus den Bildern 7.2 und 7.3. S 2p repräsentiert die Intensität beider Übergänge.

7.1.3 NEXAFS-Messungen

Die NEXAFS C 1s Spektren der Triptycenthiolo erscheinen in Bild 7.6. Sie wurden unter drei verschiedenen Winkeln der p-polarisiert einfallenden Röntgenstrahlung aufgenommen. Man erkennt eine scharfe Resonanz bei 285,3 eV, die der Anregung von C 1s-Elektronen in die antibindenden π^* -Orbitale der Aromaten entsprechen. Die Spektren des C0T zeigen keinen Dichroismus, während dieser bei den beiden anderen Spektren deutlich beobachtet werden kann.

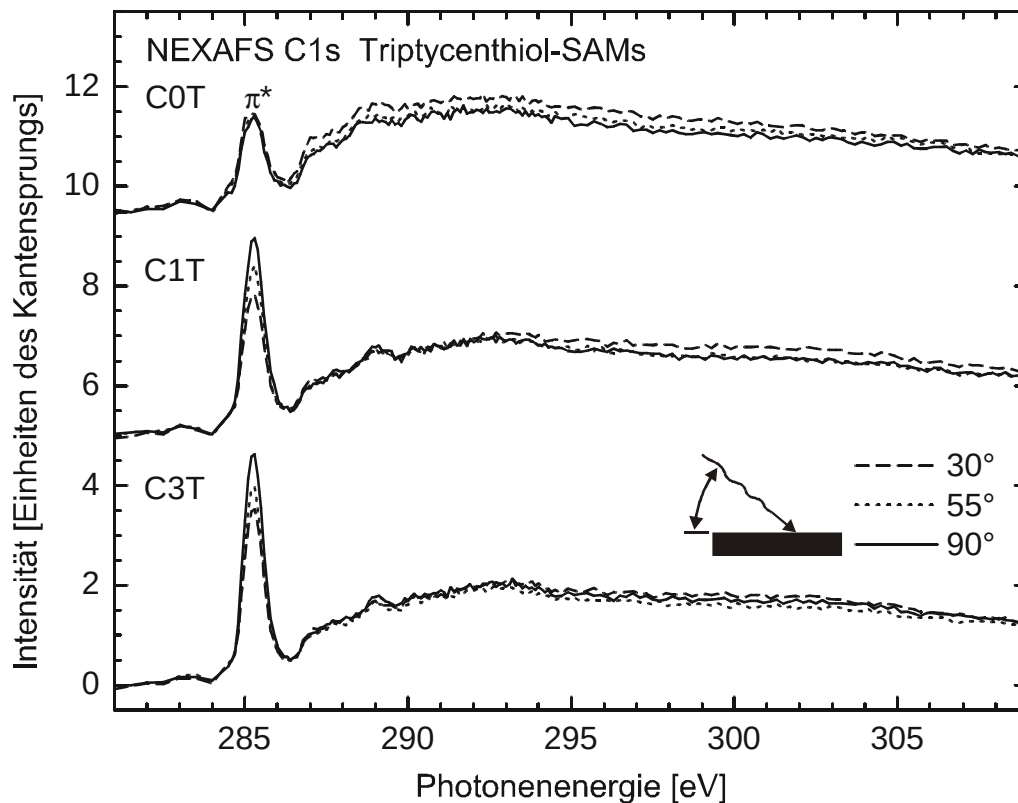


Bild 7.6: NEXAFS C 1s Spektren der Triptycenthiole auf Gold

7.1.4 Beugung niederenergetischer Elektronen

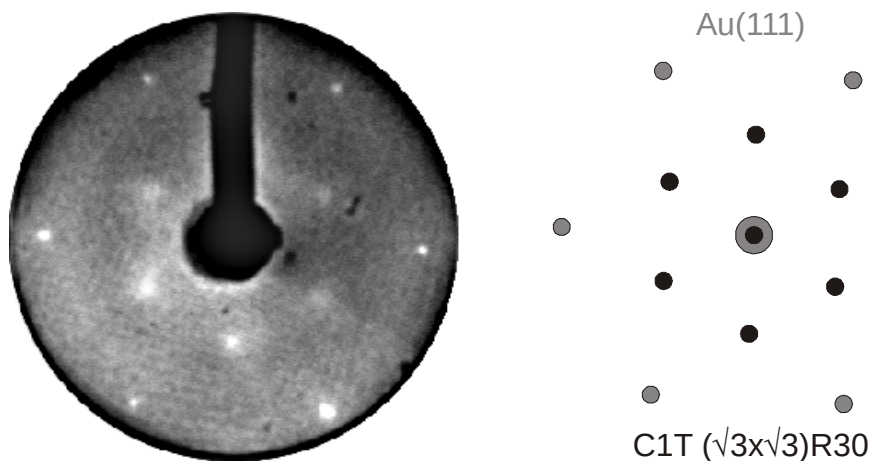


Bild 7.7: LEED-Aufnahme des C1T/Au gewonnen mit einer Elektronenenergie von 74 eV. Die Probe wurde vor der Aufnahme 10 s bei 430 K getempert. Die Aufnahme erfolgte bei einer Probertemperatur von 110 K.

Die LEED-Aufnahme des C1T auf einem Au(111)-Kristall zeigt Bild 7.7. C3T ergibt identische Aufnahmen. Die Messungen wurden mit einem Channel-Plate-LEED bei sehr niedrigen Elektronenströmen durchgeführt. An frisch aus Lösung präparierten Proben konnten keine Bilder gewonnen werden, erst nach 10 s Tempern der Proben bei 430 K waren die beschriebenen Strukturen zu erkennen. Von C0T ließen sich in keinem Falle Aufnahmen erhalten.

7.1.5 Desorptionsspektroskopische Messungen

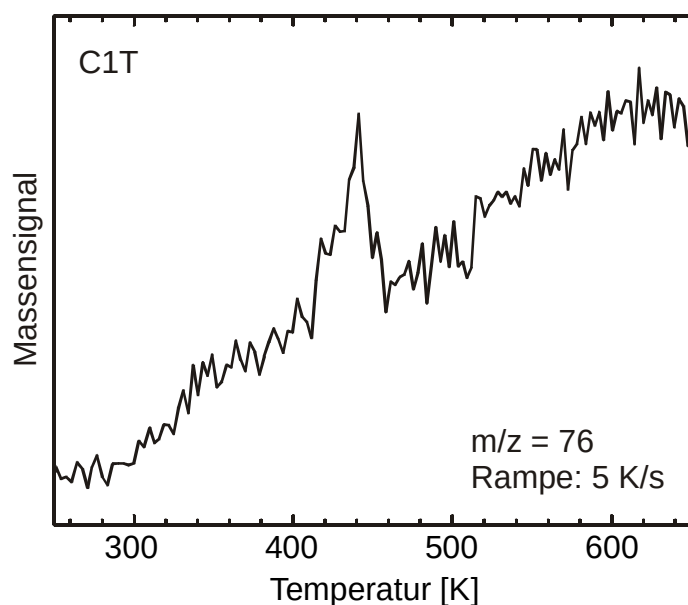


Bild 7.8: TD-Spektrum eines C1T-SAMs auf Au(111). Die Messung erfolgte bei einer Heizrate von 5 K s^{-1} .

Abbildung 7.8 zeigt das TD-Spektrum von C1T. Die Detektion erfolgte anhand $m/z = 76$, einem Optimum das durch vorherige Tests an kristallinen Proben ermittelt wurde und einem Benzol-Fragment (C_6H_4) entspricht. Die Desorption des Schwefels erfolgt temperaturgleich ($\pm 10 \text{ K}$). Die Messungen an C3T ergaben gleiche Resultate. Das Maximum der Desorption aller Spektren lag in Bereich 440 K bis 450 K. C0T zeigt eine sehr breite, unselektive Desorptionsbande von 400 K bis 520 K.

7.1.6 STM-Messungen

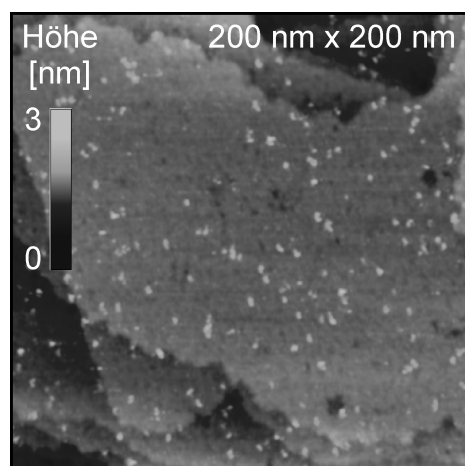


Bild 7.9: STM-Aufnahme eines C1T-SAMs auf goldbedampftem Glimmer. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Spannung von $U = 387 \text{ mV}$ und einem Tunnelstrom $I = 137 \text{ pA}$. An das Bild wurde eine Fläche erster Ordnung approximiert und diese von den Bilddaten subtrahiert (Ebning).

Goldbedampfter Glimmer wurde wie in Kap. 2.2.3 beschrieben vorbereitet und für 24 h in ethanolischer, warmer Thiollösung eingelegt. Bild 7.9 zeigt die Messung eines C1T-SAMs, Bild 7.10 die eines C0T-SAMs.

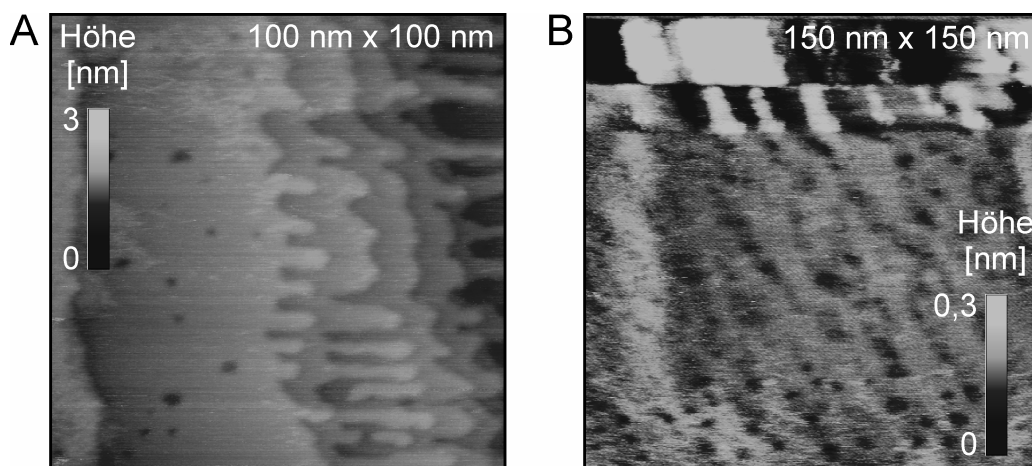


Bild 7.10: STM-Aufnahme eines COT-SAMs auf einem Au(111)-Kristall. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Spannung von $U = 400$ mV und einem Tunnelstrom $I = 267$ pA (A) bzw. $I = 288$ pA (B). Beide Bilder wurden mit einer Fläche erster Ordnung approximiert und diese von den Bilddaten subtrahiert (Ebning).

Beide SAMs (Bilder 7.9 und 7.10 (A)) zeigen einen dicht gepackten Film. Regelmäßige Strukturen sind nicht erkennbar. Die an anderen Thiol-SAMs auf Au(111) beobachteten Löcher in der Morphologie des Substrats [316] sind bei den mit Triptycenthiolen bedeckten Goldoberflächen nur in geringer Anzahl und geringem Durchmesser erkennbar. Hingegen zeigten die Filme an den Kanten der Substratterrassen eine zerklüftete Struktur (Bild 7.10 (A)), deren Zerklüftung mit der Zeit abnahm und nach wenigen Stunden Messzeit verschwand (Bild 7.9). Gleichzeitig bildeten sich Inseln aus (Bild 7.9, helle Bereiche), deren Höhe einer atomaren Stufe des Substrats entspricht. Der $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ große Bereich im Zentrum des Bilds 7.10 (B) wurde eine Stunde von unten nach oben (Scannrichtung) mit einer Aufnahmezeit von 4 min pro Bild gemessen (ohne Bild). Die Scans der Rückrichtung (von oben nach unten) wurden unterdrückt. Driften des Scanners wurden nach jedem Bild korrigiert, indem die Offsetwerte des Bildbereichs nachgeführt wurden. Anschließend wurde der Bildbereich auf $150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ vergrößert. Die dadurch ausgebildeten Ränder¹⁰³ links und oben zeigen, dass Thiolat-Moleküle aus den zentralen Bereichen an die Ränder transportiert wurden (Windowing). Gleichzeitig erhöhte sich die Anzahl der Substrat-Löcher im zentralen Bereich.

7.2 Diskussion

Die IR-Messungen an den Presslingen als auch auf der Oberfläche zeigen eine weitestgehende Übereinstimmung der Banden. Daraus kann man ableiten, dass sich die Triptycenthiole auf der Oberfläche befinden, ohne dass es zu einer Zerstörung der Moleküle kommt. Einige Banden zeigen eine klare Verschiebung. Sie lässt unterschiedliche Kristallkonfigurationen des SAMs verglichen mit denen der Volumina erwarten. Bild 7.11 zeigt die Kristallstruktur des Triptycens [317].

Die Verzahnung der einzelnen Moleküle innerhalb der Einheitszelle lässt keine bevorzugte Ebene erkennen, entsprechend der sich die Triptycenkörper der Thiole an der Oberfläche energetisch günstig orientieren können. Das Auftreten von Kristalleffekten in den IR-Presslingsspektren ist an einzelnen Bandenbereichen auch deshalb wahrscheinlich, da sich diese Bereiche der Bandenzuordnung auf Basis der

¹⁰³ Der schräge Verlauf des linken und die quer verlaufenden Absätze des oberen Rands wurden durch die Drift des Scanners verursacht.

berechneten IR-Spektren verschließen. Die Berechnungen wurden an jeweils einem (isolierten) Molekül vorgenommen, sie stehen deshalb für Gasphasenspektren.

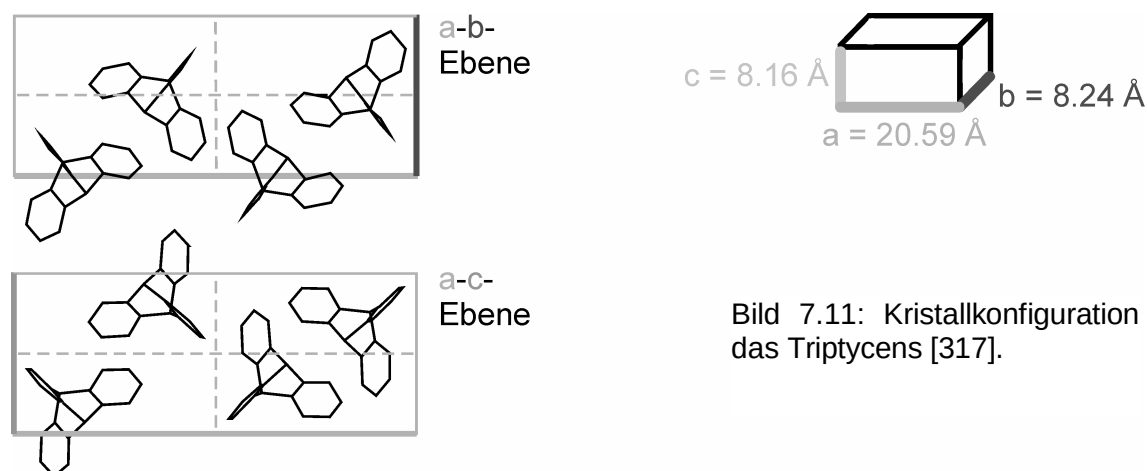


Bild 7.11: Kristallkonfiguration des Triptycens [317].

Die Berechnungen der IR-Spektren wurden ausgeführt, um eine Identifizierung der Banden durchzuführen und die Zuordnung der Richtungen der TDMs zu ermöglichen. Vor Anwendung der Rechenparameter (B3LYP/6-31G(d)) auf die Triptycenthiol wurden Testrechnungen des Triptycens ausgeführt (ohne Spektrum) und die Ergebnisse mit IR-Messungen des Triptycens im Pressling, mit bereits veröffentlichten Rechnungen [318] und mit den auf Basis experimenteller Daten publizierten Bandenzuordnungen [319-321] verglichen. Der Vergleich mit [318] zeigte eine völlige Übereinstimmung der Reihenfolge und Symmetrie der berechneten Banden, lediglich die Wellenzahlen wichen gering ab. Die Übereinstimmung der intensiveren Banden des berechneten mit dem gemessenen Triptycenspektrum war ebenfalls gegeben. Einzelne schwächere Banden wichen ab oder waren in den gemessenen Spektren in vier Banden ausgespalten, was auf Kristalleffekte hinweist. Die Rechenmethode ist deshalb dem Zweck entsprechend als ausreichend genau zu betrachten.

Die von den Triptycenthiolen berechneten Schwingungsfrequenzen¹⁰⁴ wurden linear umskaliert (Anpassung der Banden bei 750 cm^{-1} und 2600 cm^{-1}). Entsprechend Bild 7.2 ergeben sich gute Übereinstimmungen der intensiven Banden bei 1450 cm^{-1} . Das beweist ebenfalls die Eignung der Rechnungen, eine Zuordnung der signifikanten Banden vorzunehmen zu können. Abweichende Intensitäten der C-H-Schwingungen (2900 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1}) sind auf Limitierungen des begrenzten Basissatzes der Rechnungen zurückzuführen [260], die Übereinstimmung der Bandenlagen ist jedoch gut. Im Fingerprint-Gebiet zeigen berechnete und gemessene Spektren erhebliche Unterschiede. Hier werden wiederum Kristalleffekte als Ursache vermutet. Die entsprechenden Banden wurden nicht zugeordnet, sie erscheinen in den Bandentabellen des Anhangs¹⁰⁵ als Block.

Eine Orientierungsbestimmung der Moleküle im SAM ist nur auf Basis der intensiveren Banden des Spektrums möglich, da nur sie in ausreichender Intensität und Qualität an der Oberfläche gemessen werden können. Bild 7.3 zeigt entsprechende Ausschnitte des Presslingsspektrums von C1T gemeinsam mit einer auf Basis der Rechenergebnisse gestarteten Approximation. Die approximierten

¹⁰⁴ Die Originalausgabe-Dateien der von Gaussian berechneten IR-Daten als auch Konvertierungen zur Darstellung mit Hyperchem befinden sich als Anlage auf einem Datenträger.

¹⁰⁵ Da COT-Filme nicht orientiert sind (siehe NEXAFS), wurde auf die detaillierte Angabe einer COT-Bandentabelle verzichtet.

Banden besitzen unterschiedliche orientierte Richtungen der TDMs. Die gemessenen, intensivsten Banden bestehen demnach aus einer Überlappung mehrerer Schwingungsübergänge mit unterschiedlich orientierten Übergangsdipolmomenten. Die Änderung der Bandenform dieser Banden der SAMs verglichen mit denen der Presslingsspektren bestätigt diese Erkenntnis. Eine Ermittlung der einzelnen Bandenintensitäten ist auf Grund der Instabilität der Approximationen insbesondere der IRRAS-Spektren nicht möglich. Beim C3T kommen starke Kopplungen der aromatischen Schwingungen des Triptycens mit der Propylenkette hinzu. Das Konzept der Gruppenfrequenzen (Kap. 2.1.1.2) ist deshalb nicht anwendbar. In der Folge kann man den Schwingungen nicht mehr die Orientierungen (TDMs der Schwingungen, Bild 5.3) der aromatischen Ringe zuordnen. Somit ist eine Orientierungsbestimmung auf Basis der IR-spektroskopischen Messungen nicht möglich.

Die Bestimmung der mittleren Orientierung der Triptycenthiolte erfolgte daher aus den NEXAFS-Spektren des Bilds 7.6. Die festgestellten π^* -Resonanzen zeigen im Fall des C0T keinerlei Dichroismus. C1T und C3T ergeben einfallswinkelabhängige Intensitätsunterschiede. Aus den durch Approximation der Spektren ermittelten, winkelabhängigen Intensitäten wurden die mittleren Verkippungswinkel nach Gl. 2.15¹⁰⁶ berechnet. Es ergaben sich mittlere Kippwinkel von $42^\circ \pm 2^\circ$ (C1T) und $46^\circ \pm 2^\circ$ (C3T). Die Winkel beziehen sich auf eine Verkippung der dreizähligen Symmetrieachse des Triptycengerüsts gegen die Oberflächennormale.

Der Nachweis der Chemisorption und die Bestimmung der Schichtdicke erfolgten mit XPS. Alle Spektren der S 2p Regionen des Bilds 7.2 zeigen, dass sich Thiolate gebildet haben. Die in Tab. 7.1 angegebenen Parameter der Approximationen liegen an der für die Ausbildung einer Gold-Schwefel-Bindung erwarteten Position von 162 eV [308, 310]. Mit Ausnahme des C0T stimmen auch die Positionen der aromatischen Kohlenstoffspezies mit den Literaturwerten überein.

Probe (Bild 6.8)	Schichtdicke [Å]		Elementverhältnis C:S	
	Messung	Rechnung	Messung	Stöchiometrie
C0T	7,4	6,1	9	20
C1T	7,8	7,5	11	21
C3T	10,3	10,0	20	23
C1T MXPS	7,6	7,5	19	21

Tab. 7.2: Schichtdicken und Elementverhältnisse basierend auf den Spektren der Bilder 7.4 und 7.5

Die nach Gl. 2.12 berechneten Schichtdicken sind in Tab. 7.2 gemeinsam mit den berechneten Werten¹⁰⁷ der Moleküle gelistet. Es ergibt sich eine im Rahmen der Messgenauigkeit liegende, gute Übereinstimmung. Lediglich der Wert der C0T-Schichtdicke ist etwas hoch. Die gleiche Aussage ist für das S:C Verhältnis zu treffen: Der Wert des C3T stimmt gut überein, beim C1T wurden Abweichungen festgestellt. Deshalb erfolgte eine zweite Messung des C1T unter Verwendung einer monochromatisierten Röntgenröhre (MXPS) und einer besseren Energieauflösung ($\Delta E \approx 1$ eV). Das C 1s Spektrum wurde hier mit drei Kohlenstoffspezies (18

¹⁰⁶ Entsprechend der Orientierungen und Lage der π^* -Orbitale des Triptycens [322] erfolgt die Mittelung der TDMs um die dreizählige Symmetrieachse des Triptycens.

¹⁰⁷ Näherungsweise sind die Abstände jeweils des am Schwefel gebundenen Wasserstoffatoms zum Wasserstoff am gegenüberliegenden, zentralen Kohlenstoffatom aus den als Basis der IR-Frequenzberechnung (oben) optimierten Molekülgeometrien angegeben.

aromatische, 2 zentrale und 1 Methylen-C) unter Vorgabe der Intensitätsverhältnisse approximiert¹⁰⁸. Die daraus bestimmte Schichtdicke stimmt gut mit den Erwartungen überein. Aus den XPS-Messungen lässt sich (Ausnahme C0T) folgern, dass sich Monolayer ausgebildet haben.

Betrachtet man die Ergebnisse der LEED-Messungen (Bild 7.7), so zeigt sich hier die Ausbildung von Reflexen einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Struktur. Auf Grund der sterischen Anforderungen der Triptycenthiol- ist diese Struktur jedoch auszuschließen¹⁰⁹. Zu bemerken ist in diesem Zusammenhang, dass alle LEED-Aufnahmen erst nach dem Tempern der Proben bei 430 K erhalten wurden. Die per XPS vor und nach dem Tempern kontrollierte Intensität der C 1s Bande verringerte sich dadurch um ca. 10% bis 20%. Im ungetemperten Zustand ist demnach nicht von der Ausbildung einer lateralen Ordnung auszugehen. Die nach dem Tempern beobachtete Struktur könnte auch durch Molekülfragmente gebildet worden sein¹¹⁰.

Die Resultate der TDS-Experimente (Bild 7.8) zeigen die Desorption des C1T und C3T bei etwa 440 K. XPS-kontrollierte Bedeckungsmessungen, die im Zusammenhang des Temporns bei den LEED-Experimenten durchgeführt wurden, zeigen eine deutliche Reduktion der Schichtdicke bei 450 K. Entsprechend eines möglichen Temperaturverzugs der Oberfläche beim Heizen der Probe sind diese Resultate um einen Temperaturverzug von ~ 10 K zu korrigieren. Der dann erhaltene Wert von 450 K¹¹¹ stimmt mit den Literaturangaben für kurzkettige Alkanthiole (Heptanthiol 438 K [136], Oktanthiol 450 K [215], ODT 500 K [324], ODT 500 K [325]) überein¹¹².

Die STM-Aufnahmen (Bilder 7.9 und 7.10) bestätigen die Ausbildung dicht gepackter, geschlossener Filme. Die Moleküle des Films lassen sich durch die Einwirkung der STM-Spitze verschieben. Sie bilden einen „Rahmen“ um die abgebildeten Bereiche (Bild 7.10 (B), „Windowing“).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt können folgende Schlüsse zur Struktur gewonnen werden:

- C0T bildet keine lateral geordnete Struktur aus. Eine einheitliche Verkipfung der Moleküle ist entweder nicht gegeben oder sie beträgt 55°. Trotzdem liegen, gefolgert aus den XPS-Messungen, alle Moleküle als Thiolate vor. Demzufolge scheidet die ursprünglich erhoffte, in Bild 7.12 (A) dargestellte Möglichkeit der Anordnung¹¹³ aus. Gold besitzt bei Raumtemperatur eine hohe Mobilität [327, 328]. Denkbar wäre deshalb eine Anordnung (B), bei der einzelne, sich auf der Oberfläche befindliche Goldtripel den Adsorptionsplatz des Thiols bilden. Unter Annahme dieser Goldtripel ist dann eine Verkipfung des C0T von ~20° möglich (C). Dadurch kann der gemessene Kippwinkel nicht ausgebildet werden. Wahrscheinlicher ist deshalb eine Anordnung (D), bei der das C0T auf einzelnen,

¹⁰⁸ Bei den Messungen des Bilds 7.2 war ein Fit mit drei C-Banden nicht stabil, die Werte der beiden schwächeren Banden variierten drastisch in Abhängigkeit von den gewählten Startbedingungen.

¹⁰⁹ Molekulardynamische Simulationen der Triptycenthiol-SAMs auf Au(111) führten zu keiner Konvergenz der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Struktur. Erst unter Verwendung einer ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R30° ergaben sich plausible Werte. Alle Rechnungen wurden in der Oberflächen-Einheitszelle unter Vorgabe periodischer Randbedingungen durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit „Insight II“ [323], Details der Berechnungen sind in [181] beschrieben.

¹¹⁰ Zur Klärung dieses Sachverhalts werden weiterführende IR-spektroskopische Untersuchungen am getemperten SAM empfohlen.

¹¹¹ Thiol-SAMs zeigen meist Desorptionen erster Ordnung [1]. Die Desorptionstemperatur ist dann unabhängig von der Heizrate (Kap. 2.2.4).

¹¹² Auf die Berechnung einer Bindungsenergie wird angesichts des geringen Signal-Rausch-Abstands der Messungen verzichtet.

¹¹³ Der aus energetischen Betrachtungen folgende, minimale Abstand der Wasserstoffatome zur Goldoberfläche beträgt etwa 2,5 Å [326]. Auch aus diesem Grund ist Anordnung (A) des Bilds 7.12 nicht möglich.

erhobenen Goldatomen adsorbiert. Das dort dargestellte COT besitzt einen Kippwinkel von 55° . Das durch die van-der-Waals Radien begründete Limit des Kippwinkels liegt bei etwa 65° . Denkbar wären deshalb zusätzliche Anordnungen mit verschiedenen Verkippungen, z.B. Moleküle an Kanten, deren Mittelwert über alle Orientierungen den gemessenen 55° entspricht.

- C1T und C3T bilden lateral ungeordnete, orientierte Monolayer. Durch die als Abstandhalter eingefügten Methyleinheiten besitzt der Triptycenkörper einen größeren Abstand zur Oberfläche. Deshalb sind bei diesen Spezies Anordnungen direkt auf der Oberfläche (A) möglich. Mischformen aller Anordnungen (A-D) sind wahrscheinlich. Diese bilden einen inkommensurablen, dicht gepackten Film, der keine weiterreichende Ordnung ausweist und so die Beobachtung von LEED-Strukturen verhindert.

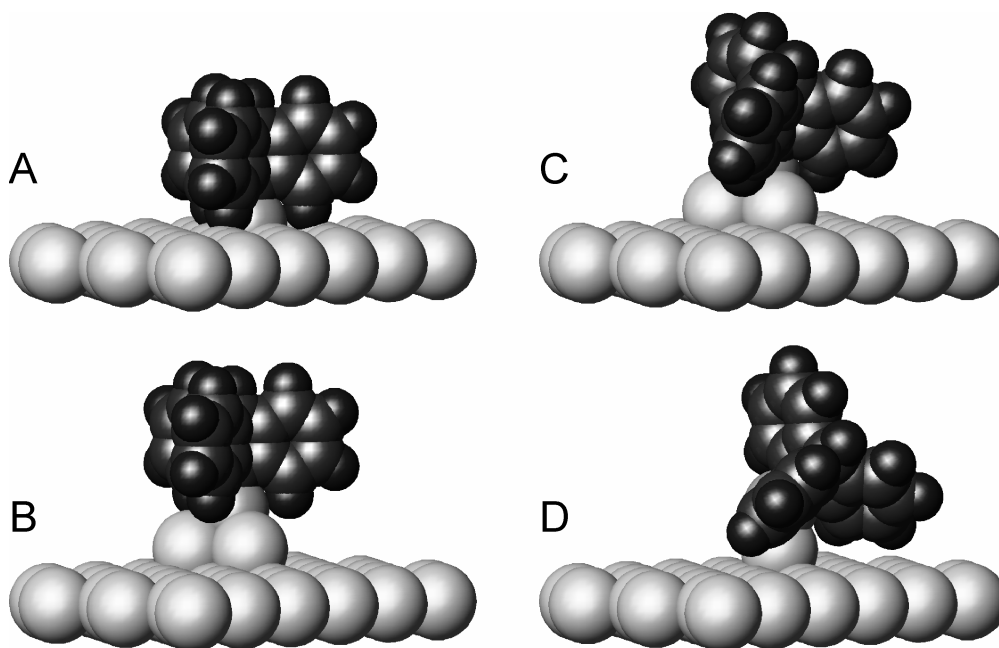


Bild 7.12: Maßstabsgerechte Darstellung¹¹⁴ verschiedener Anordnungen des COT. Die Größen der Atome (S: 1,74 Å, C_{sp2}: 1,46 Å, C_{sp3}: 1,43 Å, H: 1,13 Å, Au: 1,79 Å) entsprechen den van-der-Waals Radien [252]. Die Geometrie des COT wurde den Rechnungen (Kap. 7.1.1) entnommen. Die Anordnung des COT erfolgte senkrecht orientiert mit dem Schwefelatom in Hohllage (A, 3-fold hollow) der Au(111)-Oberfläche; identisch (A), aber auf einer dreiatomigen Goldinsel (B); identisch (B), aber mit einer zusätzlichen, durch die van-der-Waals-Radien begrenzten Kippung (C) und direkt über einem Goldatom mit Kippwinkel von 55° (D).

Zusammenfassend bilden Triptycenthiole aus Au(111)-Oberflächen einen dichten, kristallähnlichen Film (Bild 7.12) aus¹¹⁵, dessen Anbindung an die Oberfläche zumindest beim COT durch exponierte Goldatome der rauen Oberfläche vermittelt wird.

¹¹⁴ Die Darstellungen wurden mit AutoCAD [329] dreidimensional konstruiert und gerendert

¹¹⁵ Bisher konnte direkt aus Lösung kein gut geordneter Triptycenthiol-SAM präpariert werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass durch Variation der Präparationstechnik (Lösungsmittel, Temperatur, Zeit, Konzentration der Lösung, Nachwaschen mit einem zweiten Lösungsmittel) besser geordnete SAMs erhalten lassen. Weiterführende Experimente werden empfohlen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war es, die Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen säureterminierter aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen zu erforschen und Widersprüche in der Literatur zu klären.

Dazu wurden zunächst SAMs aus Oktadekanthiol hergestellt und die IR-spektroskopische Bestimmung der Orientierung basierend auf literaturbekannten Verfahren [121, 226] evaluiert. Es wurde gezeigt, dass die relative Methode nicht anwendbar ist, da sie die Berücksichtigung der intensitätsschwachen CH_3 -Streckschwingungen erfordert. Die Verwendung der absoluten Methode wurde durch signifikante, bisher unberücksichtigte Einflüsse der Lichtstreuung behindert. Diese Einflüsse wurden herausgearbeitet und Verfahren zu deren Berücksichtigung vorgestellt. Der Unterschied zwischen den auf Basis der NEXAFS- und der IR-Messungen bestimmten mittleren Verkipfungswinkeln der aliphatischen Thiole wurde am Beispiel des Oktadekanthiols gezeigt. Die Lichtstreuung im Zusammenhang mit der absoluten IR-Methode konnte als Ursache ausgeschlossen werden. Es wird vermutet, dass die Differenzen durch Veränderungen der Übergangsdipolmomente der Molekülschwingungen verursacht werden. Die systematische Untersuchung der Übergangsdipolmomente wäre ein ideales Thema für eine Folgearbeit.

Beim Terphenylthiol als Vertreter der aromatischen Spezies konnte die mittlere Verkipfung mittels IR- und NEXAFS-Spektroskopie bestimmt werden. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen überein. Da hier zur Auswertung der IR-Messungen die relative Methode zur Anwendung kam, entfiel der absolute Einfluss der Lichtstreuung. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten einzelner Anregungen infolge oberflächeninduzierter Ladungsverschiebungen in den Molekülen ändern.

Im Anschluss erfolgte die Messung zu säurefunktionalisierten SAMs. Am Beispiel der Mercaptohexadecansäure wurden wiederum die Orientierung und der Ordnungszustand überprüft. Es konnte eine einheitliche Interpretation der in den verschiedenen Veröffentlichungen [12, 27, 98, 100] publizierten Ergebnisse gegeben werden. Die Ursache der Diskrepanzen liegt in der von der Konzentration der Präparationslösung abhängigen Ausbildung von Mono- oder Dimeren, die während des Adsorptionsprozesses unterschiedlich häufig gauche-Defekte ausbilden und deshalb als geordneter oder ungeordneter Film adsorbieren. Als Alternative zur Erzeugung säureterminierter Oberflächen wurde Mercaptomethylterphenylsäure untersucht. Die bereits mit NEXAFS durchgeführte Orientierungsbestimmung konnte IR-spektroskopisch bestätigt werden. Zusätzlich erfolgte die Feststellung und Aufklärung auftretender, von der Art der Filmherstellung abhängiger Deprotonierungen. Möglichkeiten der Deprotonierung als auch der Reprotonierung der fertig ausgebildeten SAMs wurden demonstriert. Dabei wurde gezeigt, dass Trifluoressigsäure zur Zerstörung und Salzsäure zur Veresterung dieser SAMs führt. Es wurde eine Empfehlung zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Filme gegeben (Kap. 6.1.3.8). Aspekte der Ausbildung von Bi- und Monolagen der Mercaptomethylterphenylsäure wurden ebenfalls diskutiert. Abschließend erfolgte die Ausarbeitung einer Empfehlung zur Präparation des gewünschten Typs (Kap. 6.2.4).

Dann fand der Übergang zu sterisch anspruchsvollen Molekülen, einer bisher noch nicht in SAMs betrachteten Molekülklasse, statt. Triptycenthiole wurden dazu untersucht. Sie dienten als vorerst noch unfunktionalisierte Vorstufe der geplanten säurefunktionalisierten Spezies der Eruiierung ihrer Eignung zur Ausbildung geordneter SAMs mit größeren lateralen Abständen der einzelnen Moleküle. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchung wurde durch IR-Spektroskopie gezeigt, dass Triptycen-

thiole auf Au(111)-Oberflächen adsorbieren. Die Bandenlagen der IR-Spektren wurden berechnet. Auf Basis dieser Rechnungen konnten die Schwingungen zugeordnet und die Richtungen der TDMs ermittelt werden. Durch Überlappungen der IR-Banden ist eine Orientierungsbestimmung nicht möglich. Sie wurde mittels NEXAFS-Spektroskopie durchgeführt. Laterale Ordnungen aller Filme wurden nicht festgestellt. Triptycenthiolate bilden ad hoc keine einheitlich geordneten Schichten aus. Vielmehr entsteht ein dichter, zur Oberfläche inkommensurabler Film von Molekülen. Es ist aber vorstellbar, dass unter geeigneteren Präparationsbedingungen zukünftig solche Filme hergestellt werden können. Empfehlungen für die weitere Fortführung der Untersuchungen wurden gegeben. Um die hier gewonnenen Erkenntnisse zu vertiefen, wird die systematische Fortführung der Untersuchung unter Berücksichtigung gegebenen Empfehlungen angeregt.

9. Anhang

9.1 Bandentabellen der Triptycenthiolo

Bandentabelle des C1T

C1T: Berechnung der IR-Banden, B3LYP, G6-31d (Gaussian 98)								Pressling		SAM			Bemerkungen
lfd. Nr.	Energie (skal.) [cm ⁻¹]	Intens. [km/mol]	Intensität [%]	Sym. (C')	Gruppenschwingung	TDM [rel.]	TDM _z [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intensität [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intens. [10 ⁻³ AU]	Intensität [%]	
31	733,8	13,0578	46,0	a'	trip	0,1172	52,8	733,9	114,1	-	-	-	genutzt zur Energieskalierung
32	735,5	0,2002	0,7	a''	trip	0,0273	0,0	738,5	63,1	-	-	-	
33	745,9	22,9947	81,0	a''	trip	0,2125	0,0	743,1	25,5	744,5	5,3	179,4	
34	750,8	0,3330	1,2	a''	trip	0,0378	0,0	747,4	27,4	-	-	-	
35	756,8	30,4503	107,3	a'	trip	0,3619	3,4	758,5	146,6				
36	770,8	0,6250	2,2	a'	trip	0,0590	20,0	-	-				
37	772,6	5,5187	19,4	a''	trip	0,2703	0,0	769,2	30,2				
38	790,8	11,6870	41,2	a''	trip	0,3893	0,0	782,0	27,2				
39	831,5	2,2990	8,1	a'	trip	0,1996	15,9	834,3	3,0				
40	846,8	0,0001	0,0	a''	trip	0,0257	0,0	847,5	1,1				
41	851,8	1,2328	4,3	a'	trip	0,0257	96,5	857,1	4,7				
42	865,4	0,1736	0,6	a''	trip	0,0146	0,0	865,2	15,2	874,9	2,2	75,5	nicht aufgelöst
43	867,4	3,7218	13,1	a'	trip	0,0851	92,5						
44	884,8	0,7900	2,8	a''	trip	0,0414	2,6	884,3	5,3	-	-	-	
45	897,5	0,1100	0,4	a'	trip	0,0294	8,7	-	-	-	-	-	
46	915,4	0,1945	0,7	a''	trip	0,0779	0,0	-	-	-	-	-	
47	922,2	1,2710	4,5	a''	trip	0,1076	0,6	931,4	4,4	-	-	-	
48	924,7	1,3769	4,9	a'	trip	0,1088	0,8	934,2	5,6	947,0	7,0	237,6	nicht aufgelöst (SAM)
49	950,6	1,6460	5,8	a'	trip	0,1381	22,1	938,9	12,4				
50	954,2	0,0707	0,2	a''	trip	0,0105	0,0	-	-	-	-	-	
51	956,9	0,1756	0,6	a''	trip	0,0183	9,6	-	-				
52	957,5	0,5391	1,9	a'	trip	0,0400	16,0	-	-				
53	971,2	4,5910	16,2	a''	CH ₂ rock	0,0898	0,9	967,2	7,6				
54	1033,3	1,9504	6,9	a'	trip	0,1055	60,7	1022,3	5,7				
55	1037,4	3,0294	10,7	a'	trip	0,1370	4,2	1028,5	3,7				
56	1039,3	3,6969	13,0	a''	trip	0,1616	0,5	1035,6	14,1				
57	1047,8	0,0207	0,1	a'	trip	0,1515	69,8	-	-				
58	1072,8	0,3008	1,1	a''	trip	0,0631	0,0	1082,1	3,0	-	-	-	
59	1074,3	0,0962	0,3	a'	trip	0,0932	98,8						
60	1126,7	0,5095	1,8	a''	trip	0,0390	0,0	-	-				
61	1128,0	0,7994	2,8	a'	trip	0,1898	89,8	-	-				
62	1133,8	4,0906	14,4	a'	trip	0,1665	94,6	1132,8 1143,7 1168,0 1185,9 1190,4 1199,9 1218,8 1240,0 1265,0 1266,7 1292,9 1300,5 1318,3 1384,4	15,53 8,54 4,02 12,79 10,80 7,71 7,03 2,47 12,35 11,00 6,23 19,41 6,38 10,75	1131,9 1153,4 1183,1 1189,6 1190,4 1183,1 1189,6 1242,6 1260,5 1289,9 1296,6	1,94 0,48 0,62 2,45 0,37 0,64	66,19 16,52 21,31 83,40 111,59 84,30 12,75 21,56	starke Kristalleffekte überlappenden Banden
63	1156,5	1,4312	5,0	a'	trip	0,1153	8,9						
64	1158,7	0,0177	0,1	a''	trip	0,1094	0,6						
65	1161,9	2,6084	9,2	a'	trip	0,0433	55,4						
66	1162,2	0,5009	1,8	a'	trip	0,0355	99,3						
67	1163,1	2,1848	7,7	a''	trip	0,0909	0,0						
68	1175,2	3,1228	11,0	a'	trip	0,1061	93,2						
69	1192,8	2,0400	7,2	a'	trip	0,1470	3,2						
70	1198,0	0,4306	1,5	a''	trip	0,1301	0,0						
71	1217,4	1,7231	6,1	a''	trip	0,0266	0,0						
72	1222,5	1,6842	5,9	a'	trip	0,0270	98,7						
73	1276,4	22,0751	77,8	a'	trip	0,3109	95,1						
74	1289,2	4,3686	15,4	a'	trip	0,1546	95,5						
75	1296,1	3,4513	12,2	a''	trip	0,0738	0,0						
76	1299,3	10,0749	35,5	a'	trip	0,1937	49,3						
77	1324,6	0,0401	0,1	a'	trip	0,1722	36,7						
78	1326,6	0,0315	0,1	a''	trip	0,2113	0,0						
79	1330,7	0,4450	1,6	a'	trip	0,0517	55,9						
80	1444,6	6,9014	24,3	a'	trip	0,2101	7,4	1432,1	35,6	1431,9	-	-	
81	1446,6	10,0194	35,3	a''	trip	0,1858	0,0						
82	1450,4	11,8316	41,7	a'	trip	0,2245	89,6	1449,9	70,8	1450,3	1,1	36,1	
83	1455,6	23,0508	81,2	a'	trip	0,3019	41,2	1455,0	100,0	1454,5	2,1	70,6	
84	1458,4	28,3794	100,0	a''	trip	0,2645	0,0	1457,9	76,5	1458,6	2,9	100,0	
85	1464,2	13,9893	49,3	a'	CH ₂ sci	0,2059	79,6	1460,5	54,6	1462,7	1,5	49,5	
86	1481,9	0,0457	0,2	a'	trip	0,0104	99,7	1468,9	15,2	-	-	-	

Fortsetzung der Bandentabelle des C1T

C1T: Berechnung der IR-Banden, B3LYP, G6-31d (Gaussian 98)								Pressling		SAM			Bemerkungen
lfd. Nr.	Energie (skal.) [cm ⁻¹]	Intens. [km/mol]	Intensität [%]	Sym. (C')	Gruppenschwingung	TDM [rel.]	TDM _z [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intensität [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intens. [10 ⁻³ AU]	Intensität [%]	
87	1578,3	0,1347	0,5	a'	trip	0,2495	2,7	-	-	-	-	-	
88	1578,4	0,3277	1,2	a''	trip	0,2773	0,9						
89	1589,6	0,2175	0,8	a'	trip	0,0158	54,8						
90	1592,9	0,1993	0,7	a'	trip	0,1374	6,2						
91	1593,9	0,0351	0,1	a''	trip	0,1112	0,0						
92	1605,4	0,2949	1,0	a'	trip	0,1600	100,0						
93	2562,6	28,8301	101,6	a'	SH def	0,0932	90,5	2563,0	45,2	-	-	-	gen. z. Energieskal.
94	2937,1	16,9728	59,8	a'	CH ₂ s	0,1784	50,6	2933,2	16,6	2936,7	0,3	8,9	
95	2964,5	17,2995	61,0	a'	Zentr. CH	0,1501	100,0	2971,8	37,9	2959,8	3,1	106,1	
96	2985,9	7,6761	27,0	a''	CH ₂ as	0,2593	0,0	2998,6	9,8	-	-	-	
97	3031,2	0,4514	1,6	a''	trip	0,0366	2,8	3018,1	37,4	3017,6	1,7	56,9	
98	3031,4	3,6375	12,8	a'	trip	0,0802	96,9						
99	3032,6	4,1206	14,5	a'	trip	0,0826	96,1						
100	3041,2	5,2552	18,5	a'	trip	0,0881	70,8	3033,9	38,3	3047,2	0,6	20,2	
101	3042,0	2,2574	8,0	a''	trip	0,0616	1,7						
102	3042,2	32,3849	114,1	a'	trip	0,1918	99,5						
103	3053,3	31,9426	112,6	a'	trip	0,2006	91,2	3060,1	94,6	3060,5	0,9	29,6	
104	3056,4	50,1793	176,8	a''	trip	0,1913	1,8						
105	3056,7	26,7214	94,2	a'	trip	0,1751	83,0						
106	3062,4	28,5577	100,6	a'	trip	0,1462	41,8						
107	3076,8	9,4873	33,4	a''	trip	0,0578	7,0						
108	3077,1	6,6851	23,6	a'	trip	0,2388	99,5						

Bandentabelle des C3T

C3T: Berechnung der IR-Banden, B3LYP, G6-31d (Gaussian 98)								Pressling		SAM			Bemerkungen
lfd. Nr.	Energie (skal.) [cm ⁻¹]	Intens. [km/mol]	Intensität [%]	Sym. (C')	Gruppen-schwin-gung	TDM [rel.]	TDM _z [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intensi-tät [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intens. [10 ⁻³ AU]	Intensi-tät [%]	
34	700,2	0,1005	0,4	a'	trip	0,1714	92,7	705,0	3,3	-	-	-	
35	731,9	0,3985	1,5	a''	trip	0,1969	0,0	732,0	~ 0	-	-	-	
36	734,4	0,0051	0,0	a''	trip	0,0874	0,0	-	-	-	-	-	
37	743,2	26,6433	100,0	a'	trip	0,2079	4,7	741,6	24,7	-	-	-	gemeins. Max. gen. z. Energieskalierung
38	748,3	20,3288	76,3	a''	trip	0,2760	0,0	747,4	50,6	748,3	1,5	29,2	
39	749,3	14,0521	52,7	a''	trip	0,2198	0,3	750,4	40,6				
40	755,8	20,1058	75,5	a'	trip	0,3472	6,7	759,0	40,4				
41	769,1	1,6088	6,0	a'	trip	0,0694	28,8	768,6	1,2	-	-	-	
42	772,6	1,6167	6,1	a''	trip	0,0808	0,0	771,5	1,2	-	-	-	
43	788,3	5,2239	19,6	a''	trip	0,1844	0,0	779,2	3,1	-	-	-	
44	823,6	2,2522	8,5	a'	trip	0,3005	5,3	823,6	2,77	825,0	2,1	39,7	Aufspaltung oder Kombinationsbande
45	845,0	0,0049	0,0	a''	trip	0,0652	0,0	829,4	3,53				
46	845,2	0,0609	0,2	a'	trip	0,0416	71,2	~854	0,9	-	-	-	
47	864,4	0,1811	0,7	a''	trip	0,0470	0,0	~858	0,7	-	-	-	
48	864,7	0,0429	0,2	a''	10 b	0,0094	0,0			-	-	-	
49	865,6	0,5822	2,2	a'	HSC def	0,0295	39,0	865,4	2,0	-	-	-	
50	874,3	2,0878	7,8	a'	trip	0,0769	89,9	879,5	5,7	878,7	0,9	16,6	
51	904,5	0,1387	0,5	a''	trip	0,0322	0,0	906,5	1,6	-	-	-	
52	906,0	0,0156	0,1	a'	trip	0,0799	99,8			-	-	-	
53	916,5	0,0322	0,1	a''	trip	0,0521	0,0	916,2	1,5	-	-	-	
54	925,6	0,0477	0,2	a''	trip	0,0963	1,5	941,3	4,8	-	-	-	
55	925,8	1,4577	5,5	a'	trip	0,1452	18,1			-	-	-	
56	954,1	0,0039	0,0	a''	4	0,0028	0,0	-	-	-	-	-	
57	956,0	0,5387	2,0	a'	4	0,0261	40,9	938,3 976,0	1,3	-	-	-	
58	956,1	0,0017	0,0	a''	trip	0,0110	10,5	-	-	-	-	-	
59	1007,6	0,6127	2,3	a'	trip	0,1255	86,5	996,2	1,0	-	-	-	
60	1030,6	9,8615	37,0	a''	trip	0,1444	0,0	1026,1	10,4	-	-	-	
61	1034,1	1,5118	5,7	a'	trip	0,0923	59,1	1038,7	7,1	-	-	-	
62	1035,8	4,5933	17,2	a'	trip	0,1465	8,5			-	-	-	
63	1049,9	0,0015	0,0	a''	trip	0,0685	0,0	-	-	-	-	-	
64	1051,4	0,123	0,5	a'	trip	0,1044	100,0	1056,0	1,9	-	-	-	
65	1061,5	0,2104	0,8	a'	trip	0,0583	5,9	1060,8		-	-	-	
66	1074,0	0,4566	1,7	a''	trip	0,0653	0,0	1067,6		-	-	-	
67	1077,5	0,2258	0,8	a'	trip	0,0739	99,3	-	-	-	-	-	
68	1120,7	0,2925	1,1	a''	trip	0,0311	0,0	1129,3	-	-	-	-	
69	1130,3	1,4832	5,6	a'	trip	0,1923	93,6	1134,1	12,7	1130,2	0,9	15,7	nicht aufgelöst
70	1134,0	3,471	13,0	a'	trip	0,1619	91,1	1138,0		1134,2			

C3T: Berechnung der IR-Banden, B3LYP, G6-31d (Gaussian 98)								Pressling		SAM			Bemerkungen
lfd. Nr.	Energie (skal.) [cm ⁻¹]	Intens. [km/mol]	Intensität [%]	Sym. (C°)	Gruppen-schwingung	TDM [rel.]	TDM _z [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intensität [%]	Energie [cm ⁻¹]	Intens. [10 ⁻³ AU]	Intensität [%]	
71	1155,8	2,3292	8,7	a'	trip	0,0905	0,1	1154.4 1162 1166.9 1183.3 1192.0 1198.8 1212.3 1238.8 1274.0 1283.6 1294.2 1302.9 1315.4 1323.2 1384.4 1420.7	0.77 1.71 .099 9.72 8.605.2 64.91 - 4.58 3.35 6.83 11.38 4.68 3.84 3.49 7.69 4.73	1153.4	0.0749	1.42	starke Kristalleffekte überlappenden Banden
72	1160,3	0,4885	1,8	a''	trip	0,1444	0,0			1186.2	0.0676	1.28	
73	1162,3	2,5800	9,7	a'	14	0,0110	2,7			1188.3	0.1808	3.43	
74	1162,6	0,4620	1,7	a''	trip	0,0023	0,0			1200.7	0.0259	0.49	
75	1163,9	0,7552	2,8	a'	14	0,0406	89,9			1205.5	0.0727	1.38	
76	1173,1	4,1043	15,4	a'	trip	0,1158	71,6			1210.3	0.1128	2.14	
77	1177,2	2,8691	10,8	a''	trip	0,0571	0,0			1218.0	0.0021	0.04	
78	1194,4	1,8147	6,8	a'	trip	0,1602	5,9			1235.3	0.0535	10.17	
79	1203,5	1,9179	7,2	a''	trip	0,1483	0,0			1256.5	0.0111	0.21	
80	1220,8	2,1034	7,9	a'	trip	0,1625	75,1			1264.3	0.7068	13.4	
81	1235,8	25,9283	97,3	a'	CH ₂ wag	0,4486	90,3			1288.4	0.0757	1.44	
82	1272,2	0,4155	1,6	a''	trip	0,0407	1,9			1295.3	0.2819	5.35	
83	1286,0	1,5672	5,9	a'	trip	0,0961	69,8			1303.9	0.0174	0.33	
84	1290,6	4,6927	17,6	a'	trip	0,1783	98,1			1317.1	0.5971	11.34	
85	1303,8	2,8784	10,8	a''	trip	0,0175	9,0			1360.8	0.1337	2.54	
86	1317,1	2,1969	8,2	a''	trip	0,0467	3,1			1397.4	0.1516	2.88	
87	1321,3	20,5832	77,3	a'	trip	0,0827	73,2			1421.5	0.0659	1.25	
88	1326,4	9,0251	33,9	a'	trip	0,1730	35,4						
89	1331,3	1,1131	4,2	a''	trip	0,1626	0,6						
90	1332,8	0,7761	2,9	a'	trip	0,0703	18,2						
91	1374,6	3,9059	14,7	a'	CH ₂ wag	0,0437	23,0						
92	1448,2	9,2080	34,6	a'	trip	0,1878	16,2	1445,0	52,0	1448,1	5,3	100,0	nicht aufgelöset
93	1449,0	9,9078	37,2	a''	trip	0,1685	5,7	1456,0	100,0	1459,1	4,5	85,3	nicht aufgelöset
94	1454,1	16,9843	63,7	a'	trip	0,2561	99,7						
95	1458,3	21,8832	82,1	a'	trip	0,2128	22,2						
96	1463,3	27,5260	103,3	a''	trip	0,2403	3,5						
97	1469,2	0,4584	1,7	a'	CH ₂ sci	0,1050	41,7	1471,1	1,0	1476,2	1,2	22,3	
98	1476,1	8,6810	32,6	a'	CH ₂ sci	0,1535	62,0						
99	1484,8	0,2581	1,0	a'	trip	0,1650	48,6	-	-	-	-	-	
100	1499,5	4,4618	16,7	a'	CH ₂ sci	0,2873	43,8	-	-	1506,5	0,5	9,8	
101	1582,4	0,3945	1,5	a''	trip	0,2854	6,9	-	-	-	-	-	
102	1583,2	0,2578	1,0	a'	trip	0,2513	0,3						
103	1593,8	0,1171	0,4	a'	trip	0,0287	82,7						
104	1598,0	0,2064	0,8	a'	9b	0,117	20,1						
105	1599,3	0,0096	0,0	a''	trip	0,0726	12,5						
106	1610,5	0,6033	2,3	a'	trip	0,1598	97,0						
107	2577,4	32,8444	123,										

9.2 Abbildungsverzeichnis

Bild 2.1	Wechselwirkungspotential zweier Atome eines Moleküls	10
Bild 2.2	Modell des zweiatomigen Moleküls als Oszillator	11
Bild 2.3	Rotationsschwingungsspektrum eines HCl/DCI-Gemischs	13
Bild 2.4	Normalschwingungen eines linearen dreiatomigen Moleküls	14
Bild 2.5	Normalschwingungen eines nichtlinearen dreiatomigen Moleküls	14
Bild 2.6	Schwingungen der Methylengruppe	15
Bild 2.7	Methylenschwingungen der Mercaptohexadecansäure	15
Bild 2.8	Normalschwingungen des Benzols nach Wilson	16
Bild 2.9	Aufbau des FTIR-Spektrometers	18
Bild 2.10	Aufbau zur Versorgung des Spektrometers mit Spülluft	20
Bild 2.11	Spektrum der Luft im Probenraum (oben) und Spülverhalten des Probenraums (unten)	21
Bild 2.12	Zweitafelprojektion des Messzubehörs „Uniflex“ der Fa. Bio-Rad zur Messung im streifenden Einfall	22
Bild 2.13	Auswirkung unterschiedlicher Apodisationen	24
Bild 2.14	Signal-Rausch-Verhältnis einer Messung in Abhängigkeit von der Extinktion	27
Bild 2.15	Rotationsschwingungsspektrum des Bildes 2.3 als Einstrahlspektrum	28
Bild 2.16	Energieschema der Photoelektronenspektroskopie für einen leitfähigen Festkörper	29
Bild 2.17	Energieschema der NEXAFS-Spektroskopie	31
Bild 2.18	Definition und Orientierung der Winkel im Oberflächenkoordinatensystem des NEXAFS-Experiments	33
Bild 2.19	Thermische Desorptionsspektren für Desorptionen unterschiedlicher Ordnung und Bedeckung	35
Bild 2.20	Beschreibung des Arbeitsprinzips eines STM	40
Bild 2.21	1 μm x 1 μm große rastermikroskopische Aufnahme der Goldsubstrate AFM eines bedampften Si(100)-Wafers und STM-Aufnahme eines bedampften Glimmersubstrats	38
Bild 3.1	Schematischer Aufbau eines Organothiols-SAMs (Self-Assembled Monolayer) am Beispiel des Oktanthiols	39
Bild 3.2	Orientierung innerhalb des SAM am Beispiel des ODT	40
Bild 3.3	Typischer zeitlicher Verlauf der Bedeckung einer Au(111)-Oberfläche bei Adsorption von Organothiolen beginnend mit dem Zeitpunkt der Exposition	41
Bild 3.4	Potential als Funktion des Abstands bei der Adsorption eines Organothiols (schematisch)	42
Bild 2.1	Ableitung der Oberflächenauswahlregel an metallischen Oberflächen	43
Bild 4.2	Verhalten der TDMs an der Oberfläche für je ein längs und quer zur Molekülachse orientiertes TDM Δp	44
Bild 4.3	Terminale Ethylengruppe des Oktadekanthiols	45
Bild 4.4	Oberflächennormaler Real- (n) und Imaginärteil (k) des Brechungsindex als Funktion der Wellenzahl für einen Oktadekanthiol-SAM	50
Bild 4.5	Schichtsystem der Probe zur Berechnung der Absorptionseigenschaften des SAM nach dem Matrixformalismus von Yeh	50
Bild 4.6	Spektrum eines ODT-Presslings	58

Bild 4.7	Spektrum des ODT-Presslings (Serie 1, 360s gemörst, siehe Bild 4.8) im Bereich der CH-Streckschwingungen und das daraus nach Gl. 4.11 berechnete isotrope k-Spektrum	59
Bild 4.8	Spektren der ODT-Presslinge der Serie 1 und zweier ausgewählter Spektren der Serie 1	60
Bild 4.9	Bandenhöhen der asymmetrischen CH ₂ -Streckschwingung der Serien 1 und 2 in Abhängigkeit von der Mörserzeit	61
Bild 4.10	Normierte Bandenhöhen der asymmetrischen CH ₂ -Streckschwingung der Serien 3 und 4 der KBr-Presslinge und der Serie 5 der KCl-Presslinge	62
Bild 4.11	Normierte Bandenhöhen der asymmetrischen CH ₂ -Streckschwingung der Serien 6 von Di-n-Okatdecyldisulfid in KBr-Presslingen	63
Bild 4.12	Streuung von Licht an mikroskopischen Partikeln	63
Bild 4.13	Lichtstreuung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Lichts mit Partikeln der Größenordnung der Lichtwellenlänge	64
Bild 4.14	Anhand der Mie-Theorie berechneter Wechselwirkungsquerschnitt einer Dispersion von Wasserkugeln gegebenen Durchmessers in Luft	64
Bild 4.15	IR-Spektren zum Einfluss der Partikelform und Größe	65
Bild 4.16	Molekulare Extinktionskoeffizienten von Chloranil in Lösung, als Dispersion verschiedener Partikelgrößen in KBr sowie als Einkristall	65
Bild 4.17	Intensität der OH-Streckschwingung (3705 cm ⁻¹) von Kaolinit als Funktion der Mörserzeit	66
Bild 4.18	IRRAS-Spektrum eines Oktadekanthiol-SAM auf einem aufgedampften Goldsubstrat	67
Bild 4.19	IRRAS-Spektrum eines Oktadekanthiol-SAM auf einem aufgedampften Goldsubstrat im Bereich der CH-Streckschwingungen	68
Bild 4.20	Gemessene und nach der absoluten Methode berechnete IRRAS-Spektren	71
Bild 4.21	Ergebnis der Orientierungsbestimmung für den ODT-SAM aus Bild 4.19	73
Bild 4.22	NEXAFS C1s-Spektren von Oktadekanthiol auf einem aufgedampften Goldsubstrat	75
Bild 4.23	Differenzspektren der in Bild 4.22 dargestellten Spektren	76
Bild 5.1	Orientierung des TPT-SAM	79
Bild 5.2	IR Spektrum von Terphenylthiol im Pressling. Die Banden sind in Tabelle 1 zugeordnet	80
Bild 5.3	Orientierungen der TDMs im TPT	80
Bild 5.4	IRRAS-Spektrum eines p-Terphenylthiol-SAMs auf einem aufgedampften Goldsubstrat	82
Bild 5.5	NEXAFS C 1s Spektren von Terphenylthiol auf einem aufgedampften Goldsubstrat	84
Bild 6.1	Aufbau der MHDA-SAMs basierend auf Interpretationen von Nuzzo et al. und Smith et al.	86
Bild 6.1	Aufbau der MHDA-SAMs basierend auf Messungen und Interpretationen von Dannenberger et al. und Himmel et al.	87
Bild 6.3	Konformationen der Säuregruppe	87
Bild 6.4	IR-Spektren von MHDA im Pressling	89
Bild 6.5	IR-Messungen an MHDA, Trifluoressigsäure und einem Gemisch beider Säuren mit TFA-Überschuss in Tetrachlorkohlenstoff sowie Spektrum eines MHDA-Presslings zum Vergleich	92

Bild 6.6	IRRAS-Spektren von MHDA auf aufgedampften Gold	93
Bild 6.7	IR-Spektrum eines Hexadecanthiol- und eines MHDA-SAMs	94
Bild 6.8	IRRAS-Spektren verschieden präparierter MHDA-Proben in hochfrequenten und niederfrequenten Spektralbereich	95
Bild 6.9	IRRAS-Spektren von Proben (analog Bild 6.5). Im Unterschied erfolgte hier der zweite Behandlungsschritt mit unverdünnter organischer Säure.	96
Bild 6.10	XP-Übersichtsspektrum der Probe 1	97
Bild 6.11	XP-Spektren der Proben 1, 2 und 3	98
Bild 6.12	XP-Spektren der O 1s-Region der Proben 1 und 2 sowie die Approximationen der Übergänge	99
Bild 6.13	Gemessenes und nach der absoluten Methode berechnetes IRRAS-Spektrum	104
Bild 6.14	Mercaptomethyl-p-terphenylsäure (MMTA)	106
Bild 6.15	IR-Spektrum eines MMTA-Presslings und Approximation der für die Untersuchungen relevanten Banden	107
Bild 6.16	IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen. Probe 1 repräsentiert eine Monolage, Probe 2 eine Bilage.	109
Bild 6.17	IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen. Beide Proben wurden mit Ausnahme der Zugabe von Trifluoressigsäure identisch präpariert.	110
Bild 6.18	IRRAS-Spektren zweier MMTA-SAMs auf aufgedampften Goldoberflächen	111
Bild 6.19	IRRAS-Spektren eines TPT-SAMs und eines TPMT-SAMs vor und nach der 24-stündigen Einwirkung von Trifluoressigsäure	112
Bild 6.20	XP-Spektren der Proben 1, 2, 5a und 5b	113
Bild 6.21	Na 1s XP-Spektrum der Probe 4	114
Bild 6.22	Gemeinsame Darstellung der S 2p Regionen der Proben 1 und 2 aus Bild 6.17 zusammen mit dem XP-Spektrum des adäquaten Dithiols	114
Bild 6.23	Modell des MMTA	115
Bild 7.1	Homologe des Triptycenthiols	119
Bild 7.2	IR-Spektren der Presslinge, IRRAS-Spektren der SAMs und berechnete Spektren der Triptycenthiole	120
Bild 7.3	Ausschnittsvergrößerung des C1T-Presslingsspektrums aus Bild 7.2 gemeinsam mit approximierten Banden	121
Bild 7.4	XP-Spektren der Triptycenthiole auf Gold	122
Bild 7.5	Mit einer monochromatisierten Röntgenröhre aufgenommene XP-Spektren des C1T auf Gold	123
Bild 7.6	NEXAFS C 1s Spektren der Triptycenthiole auf Gold	124
Bild 7.7	LEED-Aufnahme des C1T/Au	124
Bild 7.8	TD-Spektrum eines C1T-SAMs auf Au	125
Bild 7.9	STM-Aufnahme eines C1T-SAMs auf goldbedampftem Mica	125
Bild 7.10	STM-Aufnahme eines C0T-SAMs auf einem Au(111)-Kristall	126
Bild 7.11	Kristallkonfiguration des Triptycens	127
Bild 7.12	Maßstabsgerechte Darstellung verschiedener Anordnungen des C0T	130

9.3 Literaturverzeichnis

1. Ulman, A., *Self-Assembled Monolayers of Thiols*. Thin Films. Vol. 24. 1998, San Diego: Academic Press.
2. Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. 1991, Boston: Academic Press.
3. Hutt, D.A. und G.J. Leggett, *Functionalization of hydroxyl and carboxylic acid terminated self-assembled monolayers*. Langmuir, 1997. **13**(10): S. 2740-2748.
4. Nelles, G., M. Weisser, R. Back, P. Wohlfart, G. Wenz und S. MittlerNeher, *Controlled organisation of cyclodextrin derivatives immobilized on gold surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 1996. **118**(21): S. 5039-5046.
5. Scherer, J., M.R. Vogt, O.M. Magnussen und R.J. Behm, *Corrosion of alkanethiol-covered Cu(100) surfaces in hydrochloric acid solution studied by in-situ scanning tunnelling microscopy*. Langmuir, 1997. **13**(26): S. 7045-7051.
6. Stratmann, M., *Chemically modified metal surfaces - a new class of composite materials*. Adv. Mater., 1990. **2**(4): S. 191-195.
7. Stratmann, M., *Structure and Stability of Steel Surfaces Chemically-Modified for the Improvement of Adhesion*. Stahl Eisen, 1993. **113**(5): S. 101-107.
8. Van Alsten, J.G., *Self-assembled monolayers on engineering metals: Structure, derivatization, and utility*. Langmuir, 1999. **15**(22): S. 7605-7614.
9. Wagner, P., S. Nock, J.A. Spudich, W.D. Volkmuth, S. Chu, R.L. Cicero, C.P. Wade, M.R. Linford und C.E.D. Chidsey, *Bioreactive self-assembled monolayers on hydrogen-passivated Si(111) as a new class of atomically flat substrates for biological scanning probe microscopy*. J. Struct. Biol., 1997. **119**(2): S. 189-201.
10. Weisser, M., G. Nelles, P. Wohlfart, G. Wenz und S. Mittler-Neher, *Immobilization kinetics of cyclodextrins at gold surfaces*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(45): S. 17893-17900.
11. Kidoaki, S. und T. Matsuda, *Adhesion forces of the blood plasma proteins on self-assembled monolayer surfaces of alkanethiolates with different functional groups measured by an atomic force microscope*. Langmuir, 1999. **15**(22): S. 7639-7646.
12. Himmel, H.-J. und C. Wöll, *Herstellung organischer Dünnschichten*. Chemie in unserer Zeit, 1998. **6**: S. 294-301.
13. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chem. Rev., 1996. **96**(4): S. 1533-1554.
14. Whitesides, G.M. und P.E. Laibinis, *Wet Chemical Approaches to the Characterization of Organic Surfaces: Self-Assembled Monolayers Wetting and the Physical-Organic Chemistry of the Solid-Liquid Interface*. Langmuir, 1990. **6**(1): S. 87-96.
15. Dubois, L.H., B.R. Zegarski und R.G. Nuzzo, *Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 2. Interaction of secondary adsorbates with chemically textured organic monolayers*. J. Am. Chem. Soc., 1990. **112**(2): S. 570-579.
16. Bain, C.D., E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides und R.G. Nuzzo, *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*. J. Am. Chem. Soc., 1989. **111**(1): S. 321-335.
17. Bain, C.D., J. Evall und G.M. Whitesides, *Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent*. J. Am. Chem. Soc., 1989. **111**(18): S. 7155-7164.
18. Engquist, I., I. Lundstrom und B. Liedberg, *Temperature-Programmed Desorption and Infrared Studies of D₂O Ice on Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers - Influence of Substrate Wettability*. J. Phys. Chem., 1995. **99**(32): S. 12257-12267.
19. Miller, W.J. und N.L. Abbott, *Influence of van der Waals forces from metallic substrates on fluids supported on self-assembled monolayers formed from alkanethiols*. Langmuir, 1997. **13**(26): S. 7106-7114.
20. Hautman, J. und M.L. Klein, *Microscopic wetting phenomena*. Phys. Rev. Lett., 1991. **67**(13): S. 1763-1766.
21. Miura, Y.F., M. Takenaga, T. Koini, M. Graupe, N. Garg, R.L. Graham und T.R. Lee, *Wettabilities of self-assembled monolayers generated from CF₃- terminated alkanethiols on gold*. Langmuir, 1998. **14**(20): S. 5821-5825.
22. Engquist, I. und B. Liedberg, *D₂O ice on controlled wettability self-assembled alkanethiolate monolayers: Cluster formation and substrate-adsorbate interaction*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(51): S. 20089-20096.
23. Kim, S.J., G.Y. Choi, A. Ulman und C. Fleischer, *Effect of chemical functionality on adhesion hysteresis*. Langmuir, 1997. **13**(25): S. 6850-6856.

24. Carpick, R.W. und M. Salmeron, *Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy*. Chem. Rev., 1997. **97**(4): S. 1163-1194.
25. Kim, H.I., M. Graupe, O. Oloba, T. Koini, S. Imaduddin, T.R. Lee und S.S. Perry, *Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films: A systematic comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-terminated films*. Langmuir, 1999. **15**(9): S. 3179-3185.
26. Xiao, X.D., J. Hu, D.H. Charych und M. Salmeron, *Chain length dependence of the frictional properties of alkylsilane molecules self-assembled on Mica studied by atomic force microscopy*. Langmuir, 1996. **12**(2): S. 235-237.
27. Himmel, H.-J., K. Weiss, B. Jager, O. Dannenberger, M. Grunze und C. Wöll, *Ultrahigh vacuum study on the reactivity of organic surfaces terminated by OH and COOH groups prepared by self-assembly of functionalized alkanethiols on Au substrates*. Langmuir, 1997. **13**(19): S. 4943-4947.
28. Chidsey, C.E.D., G.Y. Liu, G. Scoles und J. Wang, *Helium diffraction from overlayers physisorbed on a self-assembled organic monolayer*. Langmuir, 1990. **6**(12): S. 1804-1806.
29. Schreiber, F., M.C. Gerstenberg, B. Edinger, B. Toperverg, S.R. Forrest, G. Scoles und H. Dosch, *Phase-sensitive surface X-ray scattering study of a crystalline organic-organic heterostructure*. Physica B, 2000. **283**(1-3): S. 75-78.
30. Staub, R., M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hubsch, F. Sellam und K. Leo, *Scanning tunneling microscope investigations of organic heterostructures prepared by a combination of self-assembly and molecular beam epitaxy*. Surf. Sci., 2000. **445**(2-3): S. 368-379.
31. Gerstenberg, M.C., F. Schreiber, T.Y.B. Leung, G. Bracco, S.R. Forrest und G. Scoles, *Organic semiconducting thin film growth on an organic substrate: (3,4,9,10)-perylenetetracarboxylic dianhydride on a monolayer of decanethiol self-assembled on Au(111)*. Phys. Rev. B, 2000. **61**(11): S. 7678-7685.
32. Baker, M.V. und J.D. Watling, *Functionalization of alkylsiloxane monolayers via free-radical bromination*. Langmuir, 1997. **13**(7): S. 2027-2032.
33. Fryxell, G.E., P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R.E. Williford, G.L. Graff, A.A. Campbell, R.J. Wiacek, L. Lee und A. Halverson, *Nucleophilic displacements in mixed self-assembled monolayers*. Langmuir, 1996. **12**(21): S. 5064-5075.
34. Colvin, V.L., A.N. Goldstein und A.P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers*. J. Am. Chem. Soc., 1992. **114**(13): S. 5221-5230.
35. Winter, C., U. Weckenmann, R.A. Fischer, J. Kashammer, V. Scheumann und S. Mittler, *Selective nucleation and area-selective OMCVD of gold on patterned self-assembled organic monolayers studied by AFM and XPS: a comparison of OMCVD and PVD*. Chem. Vapor Depos., 2000. **6**(4): S. 199-205.
36. Wohlfart, P., J. Weiss, J. Kashammer, C. Winter, V. Scheumann, R.A. Fischer und S. Mittler-Neher, *Selective ultrathin gold deposition by organometallic chemical vapor deposition onto organic self-assembled monolayers (SAMs)*. Thin Solid Films, 1999. **340**: S. 1-2.
37. Winter, C., J. Kashammer, S. Mittler-Neher und R.A. Fischer, *A new pathway to GaN: deposition of GaN-clusters on functionalized thiol-SAMs on gold*. Elsevier. Optical Materials, 1998. **9**: S. 1-4.
38. Weiss, J., H.-J. Himmel, R.A. Fischer und C. Wöll, *Self-terminated CVD-functionalization of organic self-assembled monolayers (SAMs) with trimethylamine alane (TMAA)*. Chem. Vapor Depos., 1998. **4**(1): S. 17-21.
39. Finklea, H.O., *Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes*. Electroanalytical Chemistry, 1996. **19**: S. 109-335.
40. Wang, R.L.C., H.J. Kreuzer und M. Grunze, *Molecular conformation and solvation of oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers and their resistance to protein adsorption*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(47): S. 9767-9773.
41. Harder, P., M. Grunze, R. Dahint, G.M. Whitesides und P.E. Laibinis, *Molecular conformation in oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(2): S. 426-436.
42. Harder, P., M. Grunze und J.H. Waite, *Interaction of the adhesive protein Mefp-1 and fibrinogen with methyl and oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers*. Journal of Adhesion, 2000. **73**(2-3): S. 161-177.
43. Feldman, K., G. Hahner, N.D. Spencer, P. Harder und M. Grunze, *Probing resistance to protein adsorption of oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers by scanning force microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(43): S. 10134-10141.

44. Harder, P., M. Buck, M. Zolk, A. Lampert, A. Pertsin und M. Grunze, *Interaction of water with ethylene glycol terminated self- assembled monolayers*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1998. **215**: S. 244-PHYS.
45. Häußling, L., W. Knoll, H. Ringsdorf, F.J. Schmitt und J. Yang, *Surface functionalization and surface recognition: plasmon optical detection of molecular recognition at self-assembled monolayers*. Makromol. Chem. Macromol. Symp., 1991. **46**(3rd Eur. Conf. Organ. Org. Thin Films): S. 145-155.
46. Singhvi, R., A. Kumar, G.P. Lopez, G.N. Stephanopoulos, D.I.C. Wang, G.M. Whitesides und D.E. Ingber, *Engineering Cell-Shape and Function*. Science, 1994. **264**(5159): S. 696-698.
47. Wirth, M.J., R.W.P. Fairbank und H.O. Fatunmbi, *Mixed self-assembled monolayers in chemical separations*. Science, 1997. **275**(5296): S. 44-47.
48. Lahiri, J., L. Isaacs, B. Grzybowski, J.D. Carbeck und G.M. Whitesides, *Biospecific binding of carbonic anhydrase to mixed SAMs presenting benzenesulfonamide ligands: A model system for studying lateral steric effects*. Langmuir, 1999. **15**(21): S. 7186-7198.
49. Higashi, N., M. Takahashi und M. Niwa, *Immobilization of DNA through intercalation at self-assembled monolayers on gold*. Langmuir, 1999. **15**(1): S. 111-115.
50. Lee, G.U., D.A. Kidwell und R.J. Colton, *Sensing Discrete Streptavidin Biotin Interactions with Atomic- Force Microscopy*. Langmuir, 1994. **10**(2): S. 354-357.
51. Prime, K.L. und G.M. Whitesides, *Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces*. Science, 1991. **252**(5010): S. 1164-1167.
52. Sigal, G.B., C. Bamdad, A. Barberis, J. Strominger und G.M. Whitesides, *A self-assembled monolayer for the binding and study of histidine tagged proteins by surface plasmon resonance*. Anal. Chem., 1996. **68**(3): S. 490-497.
53. Deng, T., H.K. Wu, S.T. Brittain und G.M. Whitesides, *Prototyping of masks, masters, and stamps/molds for soft lithography using an office printer and photographic reduction*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(14): S. 3176-3180.
54. Lahiri, J., E. Ostuni und G.M. Whitesides, *Patterning ligands on reactive SAMs by microcontact printing*. Langmuir, 1999. **15**(6): S. 2055-2060.
55. Xia, Y.N. und G.M. Whitesides, *Soft lithography*. Annu. Rev. Mater. Sci., 1998. **28**: S. 153-184.
56. Mrksich, M., L.E. Dike, J. Tien, D.E. Ingber und G.M. Whitesides, *Using microcontact printing to pattern the attachment of mammalian cells to self-assembled monolayers of alkanethiolates on transparent films of gold and silver*. Experimental Cell Research, 1997. **235**(2): S. 305-313.
57. Xia, Y.N. und G.M. Whitesides, *Extending microcontact printing as a microlithographic technique*. Langmuir, 1997. **13**(7): S. 2059-2067.
58. Wilbur, J.L., A. Kumar, H.A. Biebuyck, E. Kim und G.M. Whitesides, *Microcontact printing of self-assembled monolayers: Applications in microfabrication*. Nanotechnology, 1996. **7**(4): S. 452-457.
59. Xia, Y.N., D. Qin und G.M. Whitesides, *Microcontact printing with a cylindrical rolling stamp: A practical step toward automatic manufacturing of patterns with submicrometer-sized features*. Adv. Mater., 1996. **8**(12): S. 1015-1017.
60. Xia, Y.N., X.M. Zhao und G.M. Whitesides, *Pattern transfer: Self-assembled monolayers as ultrathin resists*. Microelectron. Eng., 1996. **32**(1-4): S. 255-268.
61. Xia, Y.N. und G.M. Whitesides, *Reduction in the Size of Features of Patterned Sams Generated by Microcontact Printing with Mechanical Compression of the Stamp*. Adv. Mater., 1995. **7**(5): S. 471-473.
62. Kumar, A., H.A. Biebuyck und G.M. Whitesides, *Patterning Self-Assembled Monolayers - Applications in Materials Science*. Langmuir, 1994. **10**(5): S. 1498-1511.
63. Kumar, A. und G.M. Whitesides, *Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can Be Formed through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol Ink Followed by Chemical Etching*. Appl. Phys. Lett., 1993. **63**(14): S. 2002-2004.
64. Camillone, N., C.E.D. Chidsey, G.Y. Liu und G. Scoles, *Superlattice Structure at the Surface of a Monolayer of Octadecanethiol Self-Assembled on Au(111)*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(4): S. 3503-3511.
65. Strong, L. und G.M. Whitesides, *Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies*. Langmuir, 1988. **4**(3): S. 546-558.
66. Chidsey, C.E.D. und D.N. Loiacono, *Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties*. Langmuir, 1990. **6**(3): S. 682-691.
67. Poirier, G.E., *Butanethiol self-assembly on Au(001): The 1x4 Au missing row, c(2x8) molecular lattice*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1996. **14**(2): S. 1453-1460.

68. Dubois, L.H., B.R. Zegarski und R.G. Nuzzo, *Molecular Ordering of Organosulfur Compounds on Au(111) and Au(100) - Adsorption from Solution and in Ultrahigh-Vacuum*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(1): S. 678-688.
69. Poirier, G.E. und M.J. Tarlov, *The c(4x2) Superlattice of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)*. Langmuir, 1994. **10**(9): S. 2853-2856.
70. Pertsin, A.J. und M. Grunze, *Low-Energy Structures of a Monolayer of Octadecanethiol Self-Assembled on Au(111)*. Langmuir, 1994. **10**(10): S. 3668-3674.
71. Fenter, P., *Self-Assembled Monolayers of Thiols*. in: A. Ulman (Ed.): *Thin Films*, Vol. 24. Thin Films, ed. A. Ulman. Vol. 24. 1998, San Diego: Academic Press.
72. Fenter, P., P. Eisenberger, J. Li, N.I. Camillone, S. Bernasek, G. Scoles, T.A. Ramanarayanan und K.S. Liang, *Structure of octadecyl thiol self-assembled on the silver(111) surface: an incommensurate monolayer*. Langmuir, 1991. **7**(10): S. 2013-2016.
73. Himmelfhaus, M., I. Gauss, M. Buck, F. Eisert, C. Wöll und M. Grunze, *Adsorption of docosanethiol from solution on polycrystalline silver surfaces: an XPS and NEXAFS study*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1998. **92**(1-3): S. 139-149.
74. Ehler, T.T., N. Malmberg und L.J. Noe, *Characterization of self-assembled alkanethiol monolayers on silver and gold using surface plasmon spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(8): S. 1268-1272.
75. Laibinis, P.E., W.H.G. M, D.L. Allara, T. Y.-T., A.N. Parikh und R.G. Nuzzo, *Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on coinage metal surfaces, Cu, Ag, Au*. J. Am. Chem. Soc., 1991. **113**(19): S. 7152-7167.
76. Walczak, M.M., C. Chinkap, S.M. Stole, C.A. Widrig und M.D. Porter, *Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 1991. **113**(7): S. 2370-2378.
77. Rieley, H. und G.K. Kendall, *X-ray studies of self-assembled monolayers on coinage metals. 3. Angularly resolved near edge X-ray absorption fine structure determination of the orientation in 1-octanethiol SAMs on Ag(111) and Cu(111)*. Langmuir, 1999. **15**(26): S. 8867-8875.
78. Samant, M.G., C.A. Brown und J.G. Gordon, *Structural study of self-assembled monolayer of 22-mercapto-1- docosanoic acid on silver(111)*. Surf. Sci., 1996. **365**(3): S. 729-734.
79. Bucher, J.P., L. Santesson und K. Kern, *Thermal Healing of Self-Assembled Organic Monolayers - Hexadecanethiol and Octadecanethiol on Au(111) and Ag(111)*. Langmuir, 1994. **10**(4): S. 979-983.
80. Dhirani, A., M.A. Hines, A.J. Fisher, O. Ismail und P. Guyotsionnest, *Structure of Self-Assembled Decanethiol on Ag(111) - a Molecular Resolution Scanning-Tunneling-Microscopy Study*. Langmuir, 1995. **11**(7): S. 2609-2614.
81. Bensebaa, F., T.H. Ellis, A. Badia und R.B. Lennox, *Probing the Different Phases of Self-Assembled Monolayers on Metal-Surfaces - Temperature-Dependence of the C-H Stretching Modes*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1995. **13**(3): S. 1331-1336.
82. Imanishi, A., K. Isawa, F. Matsui, T. Tsuduki, T. Yokoyama, H. Kondoh, Y. Kitajima und T. Ohta, *Structural studies of adsorbed alkanethiols on Cu(111) by use of S and C K-edge X-ray absorption fine structures*. Surf. Sci., 1998. **407**(1-3): S. 282-292.
83. Rieley, H., G.K. Kendall, A. Chan, R.G. Jones, J. Ludecke, D.P. Woodruff und B.C.C. Cowie, *Surface adsorption structures in 1-octanethiol self-assembled on Cu(111)*. Surf. Sci., 1997. **392**(1-3): S. 143-152.
84. Loepp, G., S. Vollmer, G. Witte und C. Wöll, *Adsorption of heptanethiol on Cu(110)*. Langmuir, 1999. **15**(11): S. 3767-3772.
85. Driver, S.M. und D.P. Woodruff, *Adsorption structures of 1-octanethiol on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy*. Langmuir, 2000. **16**(16): S. 6693-6700.
86. Woodward, J.T., M.L. Walker, C.W. Meuse, D.J. Vanderah, G.E. Poirier und A.L. Plant, *Effect of an oxidized gold substrate on alkanethiol self- assembly*. Langmuir, 2000. **16**(12): S. 5347-5353.
87. Yan, C., A. Golzhauser, M. Grunze und C. Wöll, *Formation of alkanethiolate self-assembled monolayers on oxidized gold surfaces*. Langmuir, 1999. **15**(7): S. 2414-2419.
88. Hallmark, V.M., S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D. Swalen und R.J. Wilson, *Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., 1987. **59**(25): S. 2879-82.
89. Heister, K., M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson und A. Ulman, *Characterization of X-ray induced damage in alkanethiolate monolayers by high-resolution photoelectron spectroscopy*. Langmuir, 2001. **17**(1): S. 8-11.

90. Frey, S., K. Heister, M. Zharnikov und M. Grunze, *Modification of semifluorinated alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000. **2**(9): S. 1979-1987.
91. Zharnikov, M., S. Frey, K. Heister und M. Grunze, *Modification of alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation: Dependence on the substrate material and on the length and isotopic composition of the alkyl chains*. Langmuir, 2000. **16**(6): S. 2697-2705.
92. Heister, K., S. Frey, A. Golzhauser, A. Ulman und M. Zharnikov, *An enhanced sensitivity of alkanethiolate self-assembled monolayers to electron irradiation through the incorporation of a sulfide entity into the alkyl chains*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(50): S. 11098-11104.
93. Zerulla, D. und T. Chasse, *X-ray induced damage of self-assembled alkanethiols on gold and indium phosphide*. Langmuir, 1999. **15**(16): S. 5285-5294.
94. Zharnikov, M., W. Geyer, A. Golzhauser, S. Frey und M. Grunze, *Modification of alkanethiolate monolayers on Au-substrate by low energy electron irradiation: Alkyl chains and the S/Au interface*. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999. **1**(13): S. 3163-3171.
95. Müller, H.U., M. Zharnikov, B. Volkel, A. Schertel, P. Harder und M. Grunze, *Low-energy electron-induced damage in hexadecanethiolate monolayers*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(41): S. 7949-7959.
96. Jager, B., H. Schurmann, H.U. Muller, H.J. Himmel, M. Neumann, M. Grunze und C. Wöll, *X-ray and low energy electron induced damage in alkanethiolate monolayers on Au-substrates*. Z. Phys. Chem, 1997. **202**: S. 263-272.
97. Arnold, R., A. Terfort und C. Wöll, *Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects*. Langmuir, 2001. **17**(accepted).
98. Nuzzo, R.G., L.H. Dubois und D.L. Allara, *Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. I. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(2): S. 558-69.
99. Smith, E.L., C.A. Alves, J.W. Anderegg und M.D. Porter, *Deposition of Metal Overlayers at End-Group-Functionalized Thiolate Monolayers adsorbed at Au. 1. Surface and interfacial Chemical Characterization of Deposited Cu Overlayers at Carboxylic Acid-Terminated Structures*. Langmuir, 1992. **8**(11): S. 2707-2714.
100. Dannenberger, O., K. Weiss, H.-J. Himmel, B. Jäger, M. Buck und C. Wöll, *An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates*. Thin Solid Films, 1997. **307**: S. 9885-9893.
101. Harris, D.C. und M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*. 1978, New York: Oxford University Press.
102. Günzler, H. und H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*. 1996, Weinheim: VCH.
103. Griffith, P.R. und J.A.d. Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Chemical Analysis, ed. P.J. Elving und J.D. Winefordner. Vol. 83. 1986, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.
104. Colthup, N.B., L.H. Daly und S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3rd ed. 1990, San Diego: Academic Press.
105. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 1996, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH.
106. Pretsch, E., D. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Anleitungen für die chemische Labordpraxis*, ed. W. Fresenius. Vol. XV. 1990, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
107. Steward, J.E., *Infrared Spectroscopy. Experimental Methods and Techniques*. 1970, New York: Marcel Dekker.
108. Varsanyi, G., *Vibrational Spectra of Benzene Derivates*. 1969, New York, London, Budapest: Academic Press.
109. Weidlein, J., U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*. 1988, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
110. Wilson, E.B., J.C. Decius und P.C. Cross, *Molecular Vibrations*. 1955, New York: McGraw-Hill.
111. Weitkamp, H. und R. Barth, *Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie*. 1976, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
112. Schrader, B., *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. 1995, Weinheim: VCH.
113. Morse, P.M., *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Phys. Rev., 1929. **34**(1): S. 57-64.
114. Herzberg, G., *Einführung in die Molekülspektroskopie*. Wissenschaftliche Forschungsberichte. 1973, Darmstadt: Steinkopff.

115. Schmutzer, E., *Grundlagen der Theoretischen Physik*. 1989, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
116. Snyder, R.G. und J.H. Schachtschneider, *Vibrational Analysis of the n-Paraffins: I. Assignments of Infrared Bands in the Spectra of C₃H₈ through n-C₁₉H₄₀*. Spectrochim. Acta, 1963. **19**: S. 85-116.
117. Snyder, R.G., H.L. Strauss und C.A. Elliger, *C-H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. I. Long, disordered chains*. J. Phys. Chem., 1982. **86**(26): S. 5145-50.
118. Maroncelli, M., Q. Song Ping, H.L. Strauss und R.G. Snyder, *Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes*. J. Am. Chem. Soc., 1982. **104**(23): S. 6237-47.
119. Born, M. und E. Wolf, *Principles of Optics*. 7 ed. 1999, Cambridge: Cambridge University Press.
120. Hoffmann, F.M., *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules*. Surf. Sci. Rep., 1983. **3**(1): S. 107-192.
121. Parikh, A.N. und D.L. Allara, *Quantitative determination of molecular structure in multilayered thin films of biaxial and lower symmetry from photon spectroscopies. I. Reflection infrared vibrational spectroscopy*. J. Chem. Phys., 1992. **96**(2): S. 927-944.
122. Mertz, L., *Transformations in Optics*. 1965, New York: Wiley.
123. Mertz, L., *Auxiliary Computation for Fourier Spectroscopy*. Infrared Phys., 1967. **7**: S. 17-23.
124. Cooley, J.W. und J.W. Tukey, *An algorithm for the machine calculation of complex fourier series*. Math. Comput., 1966. **19**: S. 297-301.
125. Richardson, R.L., H.S. Yang und P.R. Griffiths, *Effects of detector nonlinearity on spectra measured on three commercial FT-IR spectrometers*. Appl. Spectrosc., 1998. **52**(4): S. 572-578.
126. Richardson, R.L., H.S. Yang und P.R. Griffiths, *Evaluation of a correction for photometric errors in FT-IR spectrometry introduced by a nonlinear detector response*. Appl. Spectrosc., 1998. **52**(4): S. 565-571.
127. Chase, D.B., *Nonlinear detector response in FT-IR*. Appl. Spectrosc., 1984. **38**(4): S. 491-494.
128. Briggs, G., *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. 2 ed. Practical surface analysis. Vol. 1. 1994, Chichester: Wiley.
129. Ertl, G. und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*. 2 ed. 1985, Weinheim, Deerfield Beach: VCH.
130. Henzler, M. und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1991, Stuttgart: Teubner.
131. Koopmanns, T., *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physika, 1934. **1**(1): S. 104-113.
132. Moulder, J.F., W.E. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. J. Chastian. 1992, Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
133. Scofield, J., *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. J. Elec. Spectrosc. and Relat. Phenomena, 1976. **8**: S. 129-137.
134. Seah, M. und W. Deuch, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interf. Anal., 1979. **1**: S. 2-11.
135. Hansen, H.S., S. Tougaard und H. Biebuyck, *The adsorption of alkanethiols on gold studied quantitatively by XPS inelastic background analysis*. J. Elec. Spectrosc. and Relat. Phenomena, 1992. **58**: S. 141-158.
136. Himmel, H.-J., *Strukturen und Reaktivitäten von selbstorganisierenden Dünnschichten aus Organothiolen*. Dissertation, 1998, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
137. Tougaard, S. und B. Jorgensen, *Inelastic Background Intensities in XPS Spectra*. Surf. Sci., 1984. **143**: S. 482-494.
138. Tougaard, S., *Quantitative XPS: non-destructive analysis of surface nano-structures*. Appl. Surf. Interf., 1996. **100/101**(1): S. 1-10.
139. Tougaard, S., *Quantitative Analysis of the Inelastic Background in Surface Spectroscopy*. Surf. Interf. Anal., 1988. **11**(4): S. 453-472.
140. Salvi, A.M. und J.E. Castle, *The intrinsic asymmetry of the "total background" in XP spectra*. J. Electron. Spec. Rel. Phenom., 1998. **94**(1): S. 73-87.
141. Salvi, A.M. und J.E. Castle, *The intrinsic asymmetry of photoelectron peaks: dependence on chemical state and role in curve fitting*. J. Electron. Spec. Rel. Phenom., 1998. **95**(1): S. 45-59.
142. Castle, J.E., H. Chapman-Kpodo, A. Proctor und A.M. Salvi, *Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background*. J. Electron. Spec. Rel. Phenom., 2000. **106**(1): S. 65-80.
143. Shirley, D.A., *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence bands of Gold*. Phys. Rev. B, 1972. **5**(12): S. 4709-4714.
144. Lukas, S., *Untersuchungen zur Adsorption aromatischer Moleküle auf Kupferoberflächen*. Diplomarbeit, 2000, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.

145. Teo, B.K. und D.C. Joy, *EXAFS, basic principles and data analysis*. Inorganic chemistry concepts. Vol. 9. 1986, Berlin: Springer.
146. Citrin, P.H., *An overview of SEXAFS during the past decade*. J. de Phys., Coll., 1986. **47**(C-8): S. 437-472.
147. Koningsberger, D.C. und R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. 1988, New York: Wiley-Interscience.
148. Stöhr, J., *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl. Vol. 25. 1996, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
149. Haase, J., *SEXAFS und NEXAFS*. Chemie in unserer Zeit, 1992. **26**(5): S. 219-231.
150. Batson, P.E., *Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite*. Phys. Rev. B, 1993. **48**(4): S. 2608-2610.
151. Weiss, K., *Röntgenadsorptionspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von einfachen Kohlenwasserstoffen mit einkristallinen Metalloberflächen*. Dissertation, 1998, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
152. Wühn, M., *Untersuchung des Adsorptionsverhaltens organischer Moleküle auf Eisenoxidoberflächen mittels Röntgenabsorption*. Dissertation, 2000, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
153. Feulner, P. und D. Menzel, *Simple ways to improve "flash desorption" measurements from single crystal surfaces*. J. Vac. Sci. Technol., 1980. **17**(2): S. 662-663.
154. Schlichting, H. und D. Menzel, *Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single crystal sample under ultrahigh vacuum*. Rev. Sci. Instrum., 1993. **64**(7): S. 2019-2021.
155. Gay, R.R., M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Zeiger und E.I. Solomon, *Photoelectron study of the interaction of CO with ZnO*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**: S. 6752-6761.
156. Redhead, P.A., *Thermal desorption of gases*. Vacuum, 1962. **12**: S. 203-211.
157. Jong, A.M.d. und J.W. Niemantsverdriet, *Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures*. Surf. Sci., 1990. **233**: S. 355-365.
158. King, D.A., *Thermal desorption from metal surfaces: A review*. Surface Science, 1975. **47**: S. 384-402.
159. Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett., 1982. **40**(2): S. 178-180.
160. Simmons, J.G., *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. J. Appl. Phys., 1963. **34**(6): S. 1793-1803.
161. Tersoff, J., *Theory of Scanning Tunneling Microscopy*, in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: theory, techniques, and applications*, D.A. Bonnell, Editor. 1993, VCH Publishers, Inc.: New York. p. 31-50.
162. Bai, C., *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*. 2 ed. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl. Vol. 32. 2000, Shanghai: Springer-Verlag.
163. Behm, R.J., N. Garcia und H. Hohrer, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. NATO ASI Series. Series E, ed. NATO-Science-Comitee. Vol. 184. 1989, Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.
164. Bonnell, D.A., *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: theory, techniques, and applications*. 1993, New York: VCH Publishers, Inc.
165. Güntherodt, H.-J., *Scanning Tunneling Microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate covered surfaces*. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl. Vol. 202. 1994, Berlin: Springer-Verlag.
166. Wiesendanger, R. und H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy II. Further applications and related scanning techniques*. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl. Vol. 28. 1995, Berlin: Springer-Verlag.
167. Wiesendanger, R. und H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III. Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*. 2 ed. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl. Vol. 402. 1996, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
168. Preuss, E., B. Krall-Urban und R. Butz, *Laue-Atlas*. 1974, Düsseldorf: Bertelsmann.
169. Böhrringer, M., K. Morgenstern, W.D. Schneider, M. Wühn, C. Wöll und R. Berndt, *Self-assembly of 1-nitronaphthalene on Au(111)*. Surf. Sci., 2000. **444**(1-3): S. 199-210.
170. Wöll, C., S. Chiang, R.J. Wilson und P.H. Lippel, *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev., 1989. **B 39**(21): S. 7988-7991.

171. Zhao, X.M., J.L. Wilbur und G.M. Whitesides, *Using two-stage chemical amplification to determine the density of defects in self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold* (Erratum, vol 12, pg 3257, 1996). *Langmuir*, 1996. **12**(22): S. 5504-5504.
172. Zhao, X.M., J.L. Wilbur und G.M. Whitesides, *Using two-stage chemical amplification to determine the density of defects in self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold*. *Langmuir*, 1996. **12**(13): S. 3257-3264.
173. Camillone, N., C.E.D. Chidsey, G. Liu und G. Scoles, *Substrate Dependence of the Surface-Structure and Chain Packing of Docosyl Mercaptan Self-Assembled on the (111), (110), and (100) Faces of Single-Crystal Gold*. *J. Chem. Phys.*, 1993. **98**(5): S. 4234-4245.
174. Nuzzo, R.G., F.A. Fusco und D.L. Allara, *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987. **109**(8): S. 2358-2368.
175. Albert, G., *Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Goldschichten zur Verwendung in der Nanolithographie*. Diplomarbeit, 1996, Ruprecht-Karls-Universität: Heidelberg.
176. Okamoto, H. und H. Nejo, *Atomically flat gold film surfaces deposited on Si(111) surfaces at room temperature*. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998. **16**(6): S. 3013-3014.
177. Hegner, M., P. Wagner und G. Semenza, *Ultralarge atomically flat template striped Au surfaces for scanning microscopy*. *Surf. Sci.*, 1993. **291**: S. 36-46.
178. Chidsey, E.D., D.N. Loiacono, T. Sleator und S. Nakahara, *STM study of the surface morphology of gold on mica*. *Surf. Sci.*, 1988. **200**: S. 45-66.
179. DeRose, J.A., T. Thundat, L.A. Nagahara und S.M. Lindsay, *Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces*. *Surf. Sci.*, 1991. **256**: S. 102-108.
180. Harten, U., A.M. Lahee, J.P. Toennies und C. Wöll, *Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction*. *Phys. Rev. Lett.*, 1985. **54**: S. 2619-2622.
181. Fuxen, C., *Adsorption, Struktur und Desorption von Organothiolen auf Goldoberflächen*. Dissertation, 2001, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
182. Blodgett, K.B., *Properties of Built Films of Barium Stearate*. *J. Phys. Chem.*, 1937. **51**(6): S. 975-984.
183. Langmuir, I., *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1917. **39**(9): S. 1848-1906.
184. Langmuir, I., *The Mechanism of Surface Phenomena of Flotation*. *Trans. Faraday Soc.*, 1920. **15**(3): S. 62-74.
185. Blodgett, K.B., *Films Build by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935. **57**(6): S. 1007-1022.
186. Nuzzo, R.G. und D.L. Allara, *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983. **105**(13): S. 4481-4483.
187. Camillone, N., P. Eisenberger, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G.E. Poirier und M.J. Tarlov, *New Monolayer Phases of n-Alkane Thiols Self-Assembled on Au(111) - Preparation, Surface Characterization, and Imaging*. *J. Chem. Phys.*, 1994. **101**(12): S. 11031-11036.
188. Sorenson, T.A., T.E. Lister, B.M. Huang und J.L. Stickney, *A comparison of atomic layers formed by electrodeposition of selenium and tellurium - Scanning tunneling microscopy studies on Au(100) and Au(111)*. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**(3): S. 1019-1027.
189. Nakano, K., T. Sato, M. Tazaki und M. Takagi, *Self-assembled monolayer formation from decaneselenol on polycrystalline gold as characterized by electrochemical measurements, quartz-crystal microbalance, XPS, and IR spectroscopy*. *Langmuir*, 2000. **16**(5): S. 2225-2229.
190. Aslam, M., K. Bandyopadhyay, K. Vijayamohan und V. Lakshminarayanan, *Comparative behavior of aromatic disulfide and diselenide monolayers on polycrystalline gold films using cyclic voltammetry, STM, and quartz crystal microbalance*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001. **234**(2): S. 410-417.
191. Bandyopadhyay, K., K. Vijayamohan, M. Venkataramanan und T. Pradeep, *Self-assembled monolayers of small aromatic disulfide and diselenide molecules on polycrystalline gold films: A comparative study of the geometrical constraint using temperature-dependent surface-enhanced raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and electrochemistry*. *Langmuir*, 1999. **15**(16): S. 5314-5322.
192. Bandyopadhyay, K. und K. Vijayamohan, *Formation of a self-assembled monolayer of diphenyl diselenide on polycrystalline gold*. *Langmuir*, 1998. **14**(3): S. 625-629.
193. Dishner, M.H., J.C. Hemminger und F.J. Feher, *Scanning tunneling microscopy characterization of organoselenium monolayers on Au(III)*. *Langmuir*, 1997. **13**(18): S. 4788-4790.
194. Huang, F.K., R.C. Horton, D.C. Myles und R.L. Garrell, *Selenolates as alternatives to thiolates for self-assembled monolayers: A SERS study*. *Langmuir*, 1998. **14**(17): S. 4802-4808.

195. Schreiber, F., A. Eberhardt, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger und G. Scoles, *Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111)*. Phys. Rev. B, 1998. **57**(19): S. 12476-12481.
196. Eberhardt, A., P. Fenter und P. Eisenberger, *Growth kinetics in self-assembling monolayers: a unique adsorption mechanism*. Surf. Sci., 1998. **397**(1-3): S. L285-L290.
197. Schwartz, P., F. Schreiber, P. Eisenberger und G. Scoles, *Growth kinetics of decanethiol monolayers self-assembled on Au(111) by molecular beam deposition: An atomic beam diffraction study*. Surf. Sci., 1999. **423**(2-3): S. 208-224.
198. Fenter, P., F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger und M.J. Bedzyk, *On the structure and evolution of the buried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results (vol 412, pg 213, 1998)*. Surf. Sci., 1999. **425**(1): S. 138-139.
199. Fenter, P., F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger und M.J. Bedzyk, *On the structure and evolution of the buried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results*. Surf. Sci., 1998. **412**(413): S. 213-235.
200. Ishida, T., S. Tsuneda, N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe und W. Knoll, *Surface-conditioning effect of gold substrates on octadecanethiol self-assembled monolayer growth*. Langmuir, 1997. **13**(17): S. 4638-4643.
201. Arnold, R., M. Wühn, A. Terfort und C. Wöll, *Preparation, Formation and Modification of Carboxy-terminated Self-Assembled Monolayers*. to be published, 2001.
202. Dannenberger, O., M. Buck und M. Grunze, *Self-assembly of n-alkanethiols: A kinetic study by second harmonic generation*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(12): S. 2202-2213.
203. Xu, S., S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.Y. Liu, G.K. Jennings, T.H. Yong und P.E. Laibinis, *In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy*. J. Chem. Phys., 1998. **108**(12): S. 5002-5012.
204. Poirier, G.E., *Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy*. Chem. Rev., 1997. **97**(4): S. 1117-1127.
205. Delamarche, E., B. Michel, C. Gerber, D. Anselmetti, H.J. Guntherodt, H. Wolf und H. Ringsdorf, *Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, 1994. **10**(9): S. 2869-2871.
206. Fuxen, C., W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort und C. Wöll, *Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones*. Langmuir, 2001. **17**(12): S. 3689-3695.
207. Richter, A.G., C.J. Yu, A. Datta, J. Kmetko und P. Dutta, *In situ and interrupted-growth studies of the self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers*. Phys. Rev. E, 2000. **61**(1): S. 607-615.
208. Peterlinz, K.A. und R. Georgiadis, *In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy*. Langmuir, 1996. **12**(20): S. 4731-4740.
209. Poirier, G.E., M.J. Tarlov und H.E. Rushmeier, *2-Dimensional Liquid-Phase and the Px-Root-3-Phase of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)*. Langmuir, 1994. **10**(10): S. 3383-3386.
210. Bensebaa, F., R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis und E. Kruus, *Kinetics of formation of long-chain n-alkanethiolate monolayers on polycrystalline gold*. Langmuir, 1997. **13**(20): S. 5335-5340.
211. Karpovich, D.S. und G.J. Blanchard, *Direct Measurement of the Adsorption-Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface*. Langmuir, 1994. **10**(9): S. 3315-3322.
212. Himmelhaus, M., F. Eisert, M. Buck und M. Grunze, *Self-assembly of n-alkanethiol monolayers. A study by IR- visible sum frequency spectroscopy (SFG)*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(3): S. 576-584.
213. Poirier, G.E., *Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au(111)*. Langmuir, 1999. **15**(4): S. 1167-1175.
214. Poirier, G.E. und E.D. Pylant, *The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111)*. Science, 1996. **272**(5265): S. 1145-1148.
215. Kondoh, H., C. Kodama, H. Sumida und H. Nozoye, *Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111)*. J. Chem. Phys., 1999. **111**(3): S. 1175-1184.
216. Libuda, J. und G. Scoles, *Collision-induced chemical dynamics in ethanethiol adsorbed on Au(111)*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(45): S. 9933-9943.
217. Lavrich, D.J., S.M. Wetterer, S.L. Bernasek und G. Scoles, *Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111)*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(18): S. 3456-3465.

218. Wetterer, S.M., D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek und G. Scoles, *Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au(111)*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(46): S. 9266-9275.
219. Sellers, H., *On the Chemisorption and Dissociation of HSCH₃ on the Au(111) Surface*. Surf. Sci., 1993. **294**(1-2): S. 99-107.
220. Shustorovich, E., *Chemisorption phenomena: analytic modeling based on perturbation theory and bond-order conservation*. Surf. Sci. Rep., 1986. **6**(1): S. 1-63.
221. Meldrum, F.C., M. Flath und W. Knoll, *Chemical desorption on self-assembled monolayers of 16-mercaptandecanoic acid*. Langmuir, 1997. **13**(7): S. 2033-2049.
222. Meldrum, F.C., M. Flath und W. Knoll, *Formation of patterned PbS and ZnS films on self-assembled monolayers*. Thin Solid Films, 1999. **348**(1-2): S. 188-195.
223. Hausch, M., D. Beyer und W. Knoll, *Ultrathin Films on Gold supports: LB-transfer versus self assembly*. Langmuir, 1998. **14**(25): S. 7213-7216.
224. Rothenhäusler, B., C. Duschl und W. Knoll, *Plasmon Surface Polariton Fields for the Characterization of Thin Films*. Thin Solid Films, 1988. **159**: S. 323-330.
225. Porter, M.D., T.B. Bright, D.L. Allara und C.E.D. Chidsey, *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterisation of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry*. J. Am. Chem. Soc., 1987. **109**(12): S. 3559-3568.
226. Debe, M.K., *Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy*. J. Appl. Phys., 1984. **55**(9): S. 3354-3366.
227. Allara, D.L. und R.G. Nuzzo, *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanic Acids on an Oxidized Aluminium Surface*. Langmuir, 1985. **1**(1): S. 52-66.
228. Allara, D.L., A. Baca und C.A. Pryde, *Distortions of Band Shapes in External Reflection Infrared Spectra of Thin Polymer Films on Metal Substrates*. Macromolecules, 1978. **11**(6): S. 1215-1220.
229. Klein, M.V. und T.E. Furtak, *Optik*. 1988, Berlin: Springer.
230. Yeh, P., *Electromagnetic propagation in birefringent layered media*. J. Opt. Soc. Am., 1979. **69**(5): S. 742-756.
231. Dold, B. und R. Mecke, *Optische Eigenschaften von Edelmetallen, Übergangsmetallen und deren Legierungen im Infrarot*. Optik, 1965. **22**(6): S. 435-446.
232. Ataman, O.Y. und H.B.M. Jr., *Alkali halide pelleting technique for solid sampling in infrared spectroscopy*. Appl. Spectrosc. Rev., 1977. **13**(1): S. 1-13.
233. Primas, H. und H.H. Günthard, *Theorie und Form von Absorptionsbanden suspendierter Substanzen*. Helv. Chim. Acta, 1954. **17**(44): S. 1954.
234. Duyckaerts, G., *The Infrared Analysis of Solid Substances*. Analyst, 1959. **84**: S. 201-214.
235. *Win-IR-Pro (kommerzielle Software)*. 1998, Bio-Rad Laboratories: Cambridge (USA).
236. *Peakfit V.4 (kommerzielle Software)*. 1995, AISN Software Inc.: Mapleton.
237. Bohren, C.F. und D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. 1983, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.
238. Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, Vierte Folge, 1908. **25**(3): S. 377-445.
239. Sharpless, N.E., *Physical State Influences on the Intensities of Infrared Absorption Band Shapes*. Applied Spectroscopy, 1963. **17**(2): S. 47-50.
240. Duyckaerts, G., *Contribution a l'analyse quantitative par les spectres d'absorption infrarouge des poudres*. Spec. Acta, 1955. **7**: S. 25-31.
241. Hlavay, J. und J. Inczedy, *Pellet preparation for quantitative determination of inorganic solid substances by infrared spectroscopy*. Spectrochim. Acta, Part A, 1985. **41A**(6): S. 783-7.
242. Hlavay, J., K. Jonas, S. Elek und J. Inczedy, *Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigations on clay minerals*. Clays and Clay Minerals, 1977. **25**(6): S. 451-6.
243. Nuzzo, R.G., E.M. Korenic und L.H. Dubois, *Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold*. J. Chem. Phys., 1990. **93**(1): S. 767-773.
244. Higashi, A., M.A. Czarnecki und Y. Ozaki, *Infrared Study of Solids and Cast Films of Long-Chain Fatty Acids*. Thin Solid Films, 1993. **230**(2): S. 203-208.
245. Parikh, A.N., S.D. Gillmor, J.D. Beers, K.M. Beardmore, R.W. Cutts und B.I. Swanson, *Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Layered Silver Thiolates: A Joint Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Study*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(15): S. 2850-2861.

246. Touwslager, F.J. und A.H.M. Sondag, *Order and Disorder in n-Alkylcarboxylic Acid Monolayers - Chain-Length Dependence and Lateral Interaction Effects*. Langmuir, 1994. **10**(4): S. 1028-1033.
247. Smith, E.L. und M.D. Porter, *Structure of Monolayers of Short Chain Acids (CH₃-(CH₂)_n-COOH, n=0...9) Sontaneously adsorbed from Gas Phase at Silver As Probed by Infrared Reflection Spectroscopy*. J. Chem. Phys., 1993. **97**(30): S. 8032-8038.
248. Tao, Y.-T., G.D. Hietpas und D.L. Allara, *HCl Vapor-Induced Structural Rearrangements of n-Alkanoate Self-Assembled Monolayers on Ambient Silver, Copper, and Aluminum Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 1996. **118**(28): S. 6724-6735.
249. Hill, I.R. und I.W. Levin, *Vibrational spectra and carbon-hydrogen stretching mode assignments for a series of n-alkyl carboxylic acids*. J. Chem. Phys., 1979. **70**(2): S. 842-851.
250. Snyder, R.G., S.L. Hsu und S. Krimm, *Vibrational spectra in the C-H stretching region and the structure of the polymethylene chain*. Spectrochim. Acta A, 1978. **34A**(4): S. 395-406.
251. Vollhardt, K. und C. Peter, *Organische Chemie*. 1995, Weinheim: VCH.
252. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. 79. ed. 1998, Boca Raton: CRC Press.
253. Lunige, H.J., J.A. de Koeijer, J.H. van der Maas, J.M. Chalmers und P.J. Tayler, *Application of an automated interpretation system for infrared spectra*. Vib. Spectrosc., 1993. **4**: S. 301-308.
254. Schertel, A., G. Hähner, M. Grunze und C. Wöll, *Near edge x-ray absorption fine structure investigation of the orientation and thermally induced order-disorder transition in thin organic films containing long chain hydrocarbons*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996. **14**: S. 1801-1806.
255. Weiss, K., J. Weckesser und C. Wöll, *An X-ray absorption study of saturated hydrocarbons physisorbed on metal surfaces*. Theochem, 1998. **458**(1-2): S. 143-150.
256. Kinzler, M., A. Schertel, G. Hähner, C. Wöll, M. Grunze, H. Albrecht, G. Holzhüter und T. Gerber, *Structure of mono- and multilayer Langmuir-Blodgett films from Cd arachidate and Ca arachidate*. J. Chem. Phys., 1994. **100**(10): S. 7722-7735.
257. Bagus, P.S., K. Weiss, A. Schertel, C. Wöll, W. Braun, C. Hellwig und C. Jung, *Identification of Transitions into Rydberg States in the X-Ray Absorption Spectra of Condensed Long Chain Alkanes*. Chem. Phys. Lett., 1996. **248**: S. 129-135.
258. Badia, A., L. Demers, L. Dickinson, F.G. Morin, R.B. Lennox und L. Reven, *Gold-Sulfur Interactions in Alkylthiol Self-Assembled Monolayers Formed on Gold Nanoparticles Studied by Solid-State NMR*. J. Am. Chem. Soc., 1997. **119**(45): S. 11104-11105.
259. Badia, A., W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cucia und L. Reven, *Structure and Chain Dynamics of Alkanethiol-Capped Gold Colloids*. Langmuir, 1996. **12**(5): S. 1262-1269.
260. Staemmler, V., *private Mitteilung*.
261. Hautman, J. und M.L. Klein, *Molecular dynamics simulation of the effects of temperature on a dense monolayer of long-chain molecules*. J. Chem. Phys., 1990. **93**(10): S. 7483-7492.
262. Fenter, P., P. Eisenberger und K.S. Liang, *Chain-length dependence of the structures and phases of CH₃(CH₂)_n-SH self assembled on Au(111)*. Phys. Rev. Lett., 1993. **70**(16): S. 2447-2450.
263. Himmel, H.-J., A. Terfort und C. Wöll, *Supporting Information*. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**(46): S. 12069-12074.
264. Terfort, A., *private Mitteilung*.
265. Rietveld, H.M., E.N. Maslen und C.J.B. Clews, *An X-Ray and Neutron Diffraction Refinement of the Structure of p-Terphenyl*. Acta Crystallogr. B, 1970. **B26**: S. 693-706.
266. Charbonneau, G.P. und Y. Delugeard, *Kristallstruktur von Oligophenylene*. Acta Crystallogr., 1976. **32**: S. 1420.
267. Akiyama, M., *Conformational analysis of p-terphenyl in solution state by infrared band intensities*. Spectrochim. Acta A, 1984. **40A**(4): S. 367-371.
268. Dale, J., *Infrared Absorption Spectra of ortho- und para-Linked Polyphenyls*. Acta Chem. Scand., 1957. **11**(4): S. 640-649.
269. Weiss, K., S. Gebert, M. Wühn, H. Wadepohl und C. Wöll, *Near edge x-ray absorption fine structure of benzene adsorbed on metal surfaces: Comparison to benzene cluster complexes*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1998. **16**(3): S. 1017-1022.
270. Wacker, D., K. Weiss, U. Kazmaier und C. Wöll, *Realisation of phenyl-terminated organic surface and its interaction with chromium atoms*. Langmuir, 1997. **12**(25): S. 6689-6696.
271. Himmel, H.-J., A. Terfort und C. Wöll, *Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation*. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**(46): S. 12069-12074.
272. Bordat, P. und R. Brown, *A molecular model of p-terphenyl and its disorder-order transition*. Chem. Phys., 1999. **246**: S. 323-334.

273. Baudour, J.L., H. Cailleau und Y. Delugeard, *Transition structurale dans les polyphényles. I. Structure cristalline de la phase basse température du p-terphényle à 113 K.* Acta Crystallogr. B, 1976. **32B**(1): S. 150-154.
274. Baudour, J.L., H. Cailleau, Y. Delugeard, J. Desuche, A. Girard, J. Meinel und W.B. Yelon, *Structural transition in para-terphenyl.* Molecular Crystals & Liquid Crystals, 1976. **32**(1-4): S. 5-10.
275. Kato, M. und Y. Taniguchi, *Effect of pressure on the conformation of p-terphenyl in carbon disulfide.* J. Chem. Phys., 1990. **92**(2): S. 887-890.
276. Dubois, L.H. und R.G. Nuzzo, *Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces.* Annu. Rev. Phys. Chem., 1992. **43**: S. 437-463.
277. Ashby, P.D., L.W. Chen und C.M. Lieber, *Probing intermolecular forces and potentials with magnetic feedback chemical force microscopy.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(39): S. 9467-9472.
278. Fisher, G.L., A.E. Hooper, R.L. Opila, D.L. Allara und N. Winograd, *The interaction of vapor-deposited Al atoms with CO₂H groups at the surface of a self-assembled alkanethiolate monolayer on gold.* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(14): S. 3267-3273.
279. Kokkoli, E. und C.F. Zukoski, *Interaction forces between hydrophobic and hydrophilic self-assembled monolayers.* J. Colloid Interface Sci., 2000. **230**(1): S. 176-180.
280. Kokkoli, E. und C.F. Zukoski, *Surface pattern recognition by a colloidal particle.* Langmuir, 2001. **17**(2): S. 369-376.
281. Smith, D.A., M.L. Wallwork, J. Zhang, J. Kirkham, C. Robinson, A. Marsh und M. Wong, *The effect of electrolyte concentration on the chemical force titration behavior of omega-functionalized SAMs: Evidence for the formation of strong ionic hydrogen bonds.* Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(37): S. 8862-8870.
282. Yan, L., C. Marzolin, A. Terfort und G.M. Whitesides, *Formation and reaction of interchain carboxylic anhydride groups on self-assembled monolayers on gold.* Langmuir, 1997. **13**(25): S. 6704-6712.
283. Yang, H.C., D.L. Dermody, C.J. Xu, A.J. Ricco und R.M. Crooks, *Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 8. Reactions between acid-terminated self-assembled monolayers and vapor-phase bases.* Langmuir, 1996. **12**(3): S. 726-735.
284. Sugihara, K., K. Shimazu und K. Uosaki, *Electrode potential effect on the surface pK(a) of a self-assembled 15-mercaptohexadecanoic acid monolayer on a gold/quartz crystal microbalance electrode.* Langmuir, 2000. **16**(18): S. 7101-7105.
285. Boubour, E. und R.B. Lennox, *Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy.* Langmuir, 2000. **16**(9): S. 4222-4228.
286. Franco, M., P.F. Nealey, S. Campbell, A.I. Teixeira und C.J. Murphy, *Adhesion and proliferation of corneal epithelial cells on self-assembled monolayers.* Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **52**(2): S. 261-269.
287. Chapman, R.G., E. Ostuni, L. Yan und G.M. Whitesides, *Preparation of mixed self-assembled monolayers (SAMs) that resist adsorption of proteins using the reaction of amines with a SAM that presents interchain carboxylic anhydride groups.* Langmuir, 2000. **16**(17): S. 6927-6936.
288. Lahiri, J., P. Kalal, A.G. Frutos, S.T. Jonas und R. Schaeffler, *Method for fabricating supported bilayer lipid membranes on gold.* Langmuir, 2000. **16**(20): S. 7805-7810.
289. Mirsky, V.M., M. Riepl und O.S. Wolfbeis, *Capacitive monitoring of protein immobilization and antigen-antibody reactions on monomolecular alkylthiol films on gold electrodes.* Biosensors & Bioelectronics, 1997. **12**(9-10): S. 977-989.
290. Lestelius, M., B. Liedberg und P. Tengvall, *In vitro plasma protein adsorption on omega-functionalized alkanethiolate self-assembled monolayers.* Langmuir, 1997. **13**(22): S. 5900-5908.
291. Küther, J. und W. Tremel, *Template induced crystallization of biominerals on self-assembled monolayers of alkylthiols.* Thin Solid Films, 1998. **329**: S. 554-558.
292. Küther, J., R. Seshadri, W. Knoll und W. Tremel, *Templated growth of calcite, vaterite and aragonite crystals on self-assembled monolayers of substituted alkylthiols on gold.* J. Mater. Chem., 1998. **8**(3): S. 641-650.
293. Lee, S.W. und P.E. Laibinis, *Directed movement of liquids on patterned surfaces using noncovalent molecular adsorption.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(22): S. 5395-5396.
294. Lee, S.W. und P.E. Laibinis, *Molecular Adsorption of n-Alkyl Amines, Carboxylic Acids and Amides onto Well-Defined, Polar Organic Surfaces.* Isr. J. Chem., 2000. **40**(2): S. 99-106.
295. Xu, S., S. Miller, P.E. Laibinis und G.Y. Liu, *Fabrication of nanometer scale patterns within self-assembled monolayers by nanografting.* Langmuir, 1999. **15**(21): S. 7244-7251.

296. Huck, W.T.S., L. Yan, A. Stroock, R. Haag und G.M. Whitesides, *Patterned polymer multilayers as etch resists*. Langmuir, 1999. **15**(20): S. 6862-6867.
297. Bertilsson, L., K. Potje-Kamloth, H.D. Liess und B. Liedberg, *On the adsorption of dimethyl methylphosphonate on self-assembled alkanethiolate monolayers: Influence of humidity*. Langmuir, 1999. **15**(4): S. 1128-1135.
298. Auer, F., M. Scotti, A. Ulman, R. Jordan, B. Sellergren, J. Garino und G.Y. Liu, *Nanocomposites by electrostatic interactions: 1. Impact of sublayer quality on the organization of functionalized nanoparticles on charged self-assembled layers*. Langmuir, 2000. **16**(20): S. 7554-7557.
299. Patil, V., K.S. Mayya und M. Sastry, *Self-assembled multilayer formation of an aromatic bifunctional molecule via selective ionic interaction*. Thin Solid Films, 1997. **307**(1-2): S. 280-282.
300. Meldrum, F.C., J. Flath und W. Knoll, *Chemical deposition of PbS on a series of omega-functionalised self-assembled monolayers*. J. Mater. Chem., 1999. **9**(3): S. 711-723.
301. Li, J., K.S. Liang, G. Scoles und A. Ulman, *Counterion Overlayers at the Interface between an Electrolyte and an Omega-Functionalized Monolayer Self-Assembled on Gold - an X-Ray Reflectivity Study*. Langmuir, 1995. **11**(11): S. 4418-4427.
302. Gantenberg, M., M. Halupka und W. Sander, *Dimerization of formic acid - An example of a "noncovalent" reaction mechanism*. Chem.-Eur. J., 2000. **6**(10): S. 1865-1869.
303. Halupka, M., *Entwicklung neuer Techniken zur Untersuchung reaktiver Moleküle*. Dissertation, 2000, Ruhr-Universität: Bochum.
304. Kwok, R.W.M., *XPS-Peak*. 1998: Hong Kong.
305. Kobayashi, T., M. Kobayashi und H. Tadokoro, *Polymorphism in n-Fatty Acids and Vibrational Spectra*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984. **104**: S. 193-206.
306. Kaneko, F., O. Shirai, H. Miyamoto, M. Kobayashi und M. Suzuki, *Oblique Infrared Transmission Spectroscopic Study on the E-C and B-C Phase-Transitions of Stearic-Acid-Effects of Polytypic Structure*. J. Phys. Chem., 1994. **98**(8): S. 2185-2191.
307. Himmel, H.-J., A. Terfort, R. Arnold und C. Wöll, *Chemical properties of hydrogen-bonded organic bilayers fabricated via self-assembly of COOH-functionalized oligophenylthiols on Au substrates*. Mater. Sci. Eng. C, 1999. **8-9**: S. 431-435.
308. Frey, S., V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing und A. Terfort, *Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver*. Langmuir, 2001. **17**(8): S. 2408-2415.
309. Rong, H.T., S. Frey, Y.J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wuhn, C. Wöll und G. Helmchen, *On the importance of the headgroup substrate bond in thiol monolayers: A study of biphenyl-based thiols on gold and silver*. Langmuir, 2001. **17**(5): S. 1582-1593.
310. Ishida, T., M. Hara, I. Kojima, S. Tsuneda, N. Nishida, H. Sasabe und W. Knoll, *High resolution x-ray photoelectron spectroscopy measurements of octadecanethiol self-assembled monolayers on Au(111)*. Langmuir, 1998. **14**(8): S. 2092-2096.
311. Terfort, A., *noch nicht publizierte Synthese*.
312. Frisch, M.J. et al., *Gaussian 98*. 1998, Gaussian, Inc.: Pittsburgh.
313. Lee, C., W. Yang und R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 1988. **37**(2): S. 785-789.
314. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(7): S. 5648-5652.
315. Foresman, J.B. und M.J. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using gaussian*. 1993, Pittsburgh: Gaussian, Inc.
316. Edinger, K., A. Götzhäuser, K. Demota, C. Wöll und M. Grunze, *Formation of self-assembled monolayers of n-alkyl-thiols on gold: A STM study on the modification of substrate morphology*. Langmuir, 1993. **9**: S. 4.
317. Bacon, G.E., M.J. Buerger, F. Laves, G. Menzer und I.N. Stranski, *The crystal and molecular structure of triptycene, C₂₀H₁₄*. Zeitschrift für Kristallographie, 1970. **131**: S. 103-113.
318. Furlan, A. und e. al., *Low-Frequency Vibrations of Triptycene*. J. Phys. Chem., 1992. **96**(26): S. 11713-11719.
319. Bencivenni, L., R. Gigli und S.N. Cesaro, *Vibrational Spectra and Thermodynamic Functions of Gaseous Triptycene*. J. Mol. Struct., 1979. **53**(1): S. 25-29.
320. Tabushi, I., Z. Yoshida und Y. Aoyama, *Abnormal Benzo-substituent Effect on Free Radical Formation Process. A local Symmetrie Effect*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974. **47**: S. 3079-3083.
321. Theilacker, W., K. Albrecht und H. Uffmann, *Struktur des Triptycens auf Grund von UV-, IR- und NMR-Spektren*. Chem. Ber., 1965. **98**: S. 428-432.

- 322. Martin, H.D., B. Mayer, R. Gleiter, W. Schäfer und F. Vögtle, *Photonenspektroskopische Untersuchung transanularer π -, σ - und n-Wechselwirkung in Brückenkopfsubstituierten Triptycenen*. Chem. Ber., 1983. **116**: S. 2546-2553.
- 323. *Insight II (kommerzielle Software)*. 1998, MSI Corp.: www.accelrys.com.
- 324. Dubois, L.H., B.R. Zegarski und R.G. Nuzzo, *The chemisorption of organosulfur compounds on gold surfaces: construction of well-defined organic solids*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1987. **5**(4): S. 634-5.
- 325. Nishida, N., M. Hara, H. Sasabe und W. Knoll, *Formation and Exchange Process of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111) Studied by Thermal Desorption Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Jpn. J. Appl. Phys., 1997. **36**(4A): S. 2379-2385.
- 326. Wöll, C., K. Weiss und P.S. Bagus, *Saturated Hydrocarbons on a Cu surface: A new Type of Chemical Interaction?* Chem. Phys. Lett., 2000. **332**(5-6): S. 553-561.
- 327. Berlinger, A., *Dynamics of Gold Cluster Systems*. Appl. Phys., 1999. **A 68**: S. 403-405.
- 328. Cavalleri, O., A. Hirstein und K. Kern, *Ostwald Ripening of Vacancy Islands at Thiol Covered Au(111)*. Surf. Sci., 1995. **340**(1995): S. L960-L964.
- 329. *AutoCAD 2000 (kommerzielle Software)*. 1999, Autodesk Inc.: San Rafael (USA).

Danksagung

Ich danke allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. Christof Wöll
 - für die Möglichkeit, mich nach einigen Jahren industrieller Tätigkeit nochmals der Grundlagenforschung widmen zu können,
 - für das interessante und ergiebige Forschungsthema,
 - für die Möglichkeit der Nutzung aller Ressourcen der Arbeitsgruppe,
 - für die Finanzierung der Teilnahme an nationalen und internationalen Kongressen und
 - zuallererst für seine mir zur Verfügung gestellte Zeit, in der viele fruchtbringende Diskussionen stattfinden konnten,
- Herrn Dr. Gregor Witte
 - für die Unterstützung apparativer Art (UFO) und
 - für viele inhaltsreiche Gespräche, die mir an entscheidenden Stellen sehr geholfen haben,
- Herrn Claus Fuxen für unzählige nützliche Hilfen zu den Grundlagen der Chemie
- Herrn Waleed Azzam für die Unterstützung bei den STM-Messungen
- den Herren Stefan Vollmer und Simon Lukas für die tatkräftige Unterstützung bei den UHV-Messungen
- der NEXAFS-Gruppe für die tatkräftige Unterstützung zur Durchführung der Messaufenthalte bei BESSY in Berlin
- allen technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls für den hervorragenden Support und
- den Sekretärinnen des Lehrstuhl für die Hilfe bei der Lösung der alltäglichen Probleme

Meiner Frau Antje danke ich für die Geduld, mit der sie mich – besonders in der Endphase dieser Arbeit – ertragen und die täglichen Sorgen von mir fern gehalten hat.