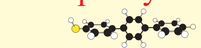
# Charakterisierung der Struktur von p-Terphenylthiol-SAMs in Mono- und Bilagen auf Au(111)-Oberflächen mittels Röntgenabsorptions- und Infrarotspektroskopie

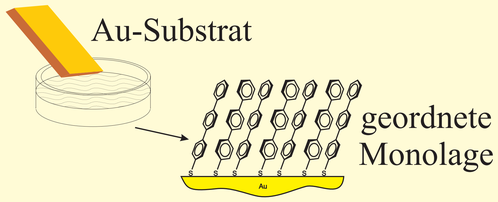
Ralf Arnold[1], Hans-Jörg Himmel[3], Andreas Terfort[2], Christof Wöll[1]

[1]Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
[2]Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
[3]Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford

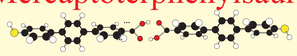
## Selbstordnungsprozeß von Terphenylthiol



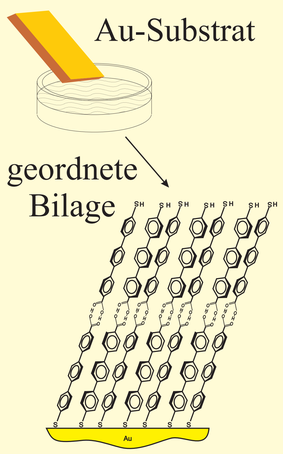
$HS(C_6H_4)_3H$




## Mercaptoterphenylsäure



$(HS(C_6H_4)_nCOOH)_2$




Die Adsorption unfunktionalisierter Terphenylthiole[1] führt analog zur Adsorption unfunktionalisierter Alkanthiole[2] zu geordneten Monolagen. Die Adsorption von Mercaptoalkansäuren auf Goldoberflächen führt hingegen zu ungeordneten Filmen, die aus wasserstoffverbrückten, mit beiden Thiolfunktionalitäten adsorbierten Dimeren bestehen[3,4]. Bei carboxylterminierten Terphenylthiolen bilden sich, hervorgerufen durch die π-bindungsverursachte Versteifung der Ketten ebenfalls hochgeordnete Filme, es entstehen wasserstoffverbückte Bilagen aus Mercaptoterphenylsäuredimeren[1]. Eine Untersuchung der terphenylbasierten Filme wird vorgestellt.

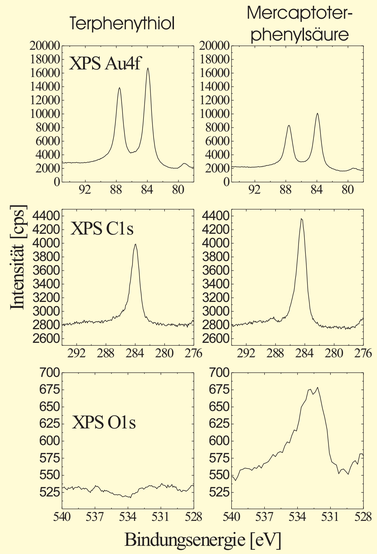
[1] Himmel, Terfort, Wöll, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12069-12074
[2] Nuzzo, Allara, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4481-4486
[3] Himmel, Weiss, Jäger, Dannenberger, Grunze, Wöll,, Langmuir 1997, 13, 4943-4947
[4] Dannenberger, Weiss, Himmel, Jäger, Buck, Wöll, Thin Solid Films 1997, 307, 183-191

Wir haben die Anordnung von Terphenylthiol (TPT) und Mercaptoterphenylsäure (MTPS) auf aufgedampften Au(111)-Oberflächen untersucht. Die Präparation der Schichten erfolgte selbstordnend (SAM) aus 0,1 mM Lösungen. Einführend wurde die Lösungsmittelunabhängigkeit der Schichtbildung am TPT kontrolliert. Es ergaben sich übereinstimmende IR-Spektren bei Präparation der SAMs aus Ethanol, $CCl_2$, $CCl_4$, THF und Toluol. Die Bestimmung der Orientierungen erfolgte an aus Ethanol präparierten Filmen, wobei die Zuordnung der Banden denen der Normalschwingungen des Benzols folgt.

Die Betrachtung der IR-Spektren der SAMs zeigt nur eine einzige Bande (814 $cm^{-1}$), deren dynamisches Dipolübergangsmoment (TDM) senkrecht zur Kettenachse orientiert ist. Diese Bande besteht aus ein oder mehreren Moden der Normalschwingungen 10a, 11 und 17b. Eine genaue Zuordnung war nicht möglich, aber auch nicht erforderlich, da alle drei Moden senkrecht zur Molekülebene stehen (op) und so gemeinsam betrachtet werden können. Weil keine Bande der dritten Raumrichtung vorhanden ist, schied eine IR-gestützte Orientierungsbestimmung nach Debe[1] aus. Die Bestimmung der Verkippung erfolgte deshalb unter Annahme der Gleichverteiltung der op TDMs. So konnte aus dieser einen op-orientierten Bande und jeweils einer mit dem TDM parallel zur Kettenachse (ip par) liegenden Bande der Parameter Konzentration eliminiert und die Kippung der Ketten bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle "Orientierungsbestimmung" rechts unten. Die aus der intensivsten SAM-Bande 19a der Ringschwingungen des TPT bzw. 8a der MTPS gewonnenen Ergebnisse stimmen im Rahmen der Meßunsicherheiten mit den Werten der NEXAFS-Messungen[2] von 21° (TPT) bzw. 27° (MTPS) überein. Die Abweichungen der aus den übrigen Bandenpaaren berechneten Orientierungen kann derzeit noch nicht erklärt werden.

[1] Debe, J. Appl. Phys. 1984, 55, 3354-3364
[2] Himmel, Terfort, Wöll, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12069-12074

## Bestimmung der Schichtdicke mit XAS




Die Abbildung zeigt die XPS-Spektren von Terphenylthiol (TPT) und Mercaptoterphenylsäure (MTPS).

Die Bestimmung der Schichtdicke des TPT wurde anhand der Abschwächung der Intensität des Au-Untergrundsignals, verglichen mit einer analogen, aber unbeschichteten Goldoberfläche (hier nicht dargestellt) zu 16 Å bestimmt[1]. Dieser Wert korrespondiert gut mit 15,8 $Å^2$, dem aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten Wert von p-Terphenyl, umgerechnet[3] auf TPT und deutet auf eine geringe Verkippung der Ketten sowie daraus folgernd auf eine hohe Packungsdichte der Moleküle auf der Oberfläche hin.

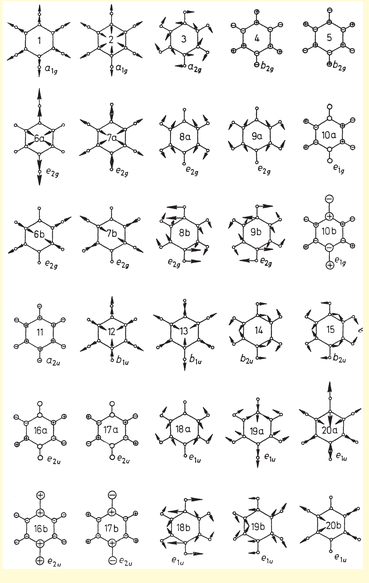
Die Schichtdickenbestimmung der MTPS nach der gleichen Methode ergab 34 Å. Die MTPS-Schichtdicke referenziert gegen TPT ergab sich aus den relativen Intensitäten der Au-C-Peaks zu 34,4 Å. Der Vergleich dieser Meßwerte mit dem Röntgenstrukturanalysewert von p-Terphenyl deutet auf die Ausbildung einer dimeren Bilage bei etwa gleicher Kippung und Packungsdichte der Moleküle im SAM hin.

[1] Himmel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum 1998
[2] Rietveld, Acta Cryst. 1970, B 26, 693-706
[3] Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Boca Raton 1998

## Orientierungsbestimmung mittels Infrarotspektroskopie

### Normalschwingungen des Benzols

nach Wilson, Phys. Rev. 1934, 45, 706-710

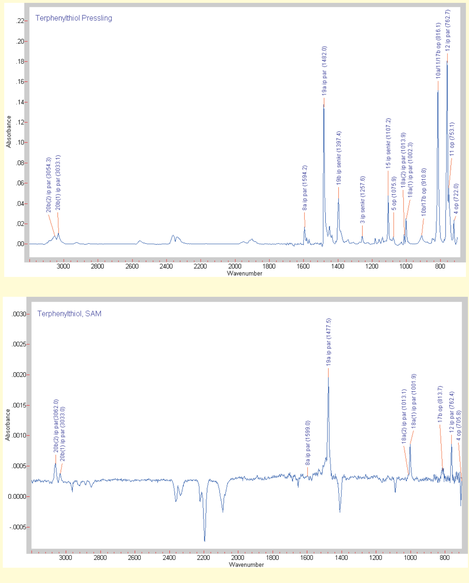


### Zuordnung der Bandenlagen

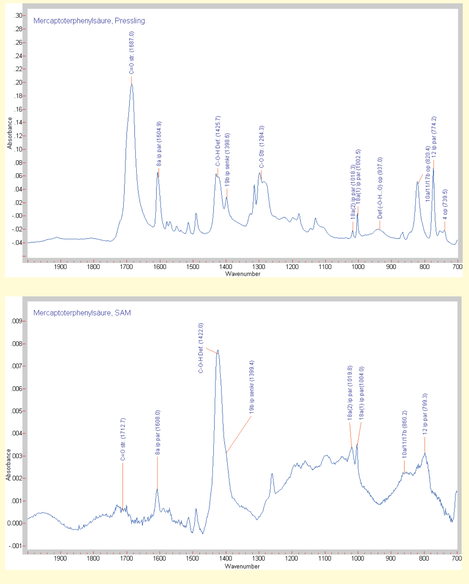
| Bande | Peakposition [$cm^{-1}$] Literatur | Pressling | SAM | Literatur im Molekül | Bemerkungen | Quelle |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Terphenylthiol** | | | | | | |
| Ring, op 4,0,4 | 960 | 693 | 705 | p-Terphenyl | | 1, 4 |
| Ring, op 0,4,0 | 723 | 722 | | p-Terphenyl | | 1, 4 |
| Ring, op 11,0,-11 | 751 | 753 | | p-Terphenyl | | 1 |
| Ring, ip par.12 | 769 | 763 | 762 | p-Terphenyl | | 4 |
| Ring, op 11,0,11 | 770 | 780 | | p-Terphenyl | | 1 |
| Ring, op 10a,0,+/-10a | 850 | | | p-Terphenyl | | 1, 4 |
| Ring, op 0,11,0 | 825 | 816 | 814 | p-Terphenyl | nicht genau zuordenbar | 1 |
| Ring, op 0,17b,0 | 838 | | | p-Terphenyl | | 4 |
| Ring, op 0,11,0 | 840 | 840 | | p-Terphenyl | | 1 |
| Ring, op 0,10a,0 | 850 | 849 | | p-Terphenyl | | 1 |
| Ring, op 10b,0,10b | 908 | | | p-Terphenyl | Pressling, nicht auflösbar 911 | 1 |
| Ring, op 10b,0,-10b | 911 | 911 | 854 | p-Terphenyl | | 1 |
| Ring, op 17b | 909 | | | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring, ip par.1,4-Achse 18a | 1027 | 1002 | 1002 | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 4 |
| Ring, ip par.1,4-Achse 18a | 1041 | 1014 | 1013 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring, op, 5 | 1073 | 1076 | | p-Terphenyl | | 4 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 15 | 1117 | 1107 | | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 3 | 1256 | 1258 | | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 4 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 19b | 1401 | 1397 | | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 4 |
| Ring, ip par.1,4-Achse, 19a | 1454 | 1482 | 1477 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 8b | 1574 | 1567,1582 | | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring, ip par.1,4-Achse, 8a | 1593 | 1594 | 1599 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 4 |
| Ring 7b (CH Str.) | 3030 | 3033 | 3033 | Benzol-CH3 | CH Str. für p-monosubst. Ringe | 3 |
| Ring 20b ip senkr. 1,4-Achse | 3080 | 3054 | 3062 | R-Benzol-R | CH Str. für p-disubst. Ringe | 3 |
| Ring 20b ip senkr. 1,4-Achse | 3062 | 3054 | 3062 | R-Benzol-R | in Lit. bezeichn. nur als CH Str. | 2 |
| **Mercaptoterphenylsäure** | | | | | | |
| Ring, op 0,4,0 | 723 | 739 | | p-Terphenyl | | 1, 3 |
| Ring, ip par.12 | 762 | 774 | 799 | p-Terphenyl | | 3 |
| Ring, op 10a,0,+/-10a | 850 | | | p-Terphenyl | | 1, 3 |
| Ring, op 0,11,0 | 825 | 816 | 860 | p-Terphenyl | Banden nicht auflösbar | 1 |
| Ring, op 17b | 838 | | | p-Terphenyl | | 3 |
| Deformat. -O-H...O op | 875-960 | 937 | | Carboxylgr. | wasserstoffverbücktes Dimer | 5 |
| Ring, ip par.1,4-Achse 18a | 1027 | 1002 | 1004 | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 3 |
| Ring, ip par.1,4-Achse 18a | 1018 | 1014 | 1019 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 3 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 15 | 1117 | 1107 | | p-Terphenyl | äußere Ringe | 3 |
| Streckschw. -C-O- | 1280-1325 | 1294 | | Carboxylgr. | Gruppenschwingung | 5 |
| Ring, ip senkr.1,4-Achse, 19b | 1401 | 1399 | 1399 | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 3 |
| Deformat. -C-O-H | 1395-1440 | 1426 | 1422 | p-Terphenyl | mittlerer Ring | 3 |
| Ring, ip par.1,4-Achse, 19a | 1454 | 1490 | 1491 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 3 |
| Ring, ip par.1,4-Achse, 8a | 1593 | 1604 | 1608 | p-Terphenyl | äußere Ringe | 3 |
| Streckschw. -C=O | 1680-1720 | 1687 | 1712 | Carboxylgr. | Carbonylschwingung | 5 |

Quellenverzeichnis
1...Akiyama, Spectrocim. Acta 1984, 40A, 367-371
2...Tao, Structure Eval..., Langmuir 1997, 13, 154018-4023
3...Varsanyi: Vibrational Spectra ob Benzene Derivates, Academic Press, New York 1969
4...Dale: Infrared Spectra...., Acta Chem. 1957, 11, 640-649
5...Günzler, IR-Spektroskopie, VCH, Weinheim 1996

### IR-Spektren Terphenylthiol




### IR-Spektren Mercaptoterphenylsäure




### Orientierungsbestimmung

Orientierungsbestimmung Terphenylthiol

Filtergebnisse SAM

| Peaktype | Schwingung | Center | Fläche | Std.abw. | Std.abw % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Gauss | 12 ip par | 762,59679 | 0,00394839 | 0,00063671 | 16,1258186 |
| 2 Gauss | 10a,11,17b op | 814,715392 | 0,00243135 | 0,0009736 | 40,0436269 |
| 3 Gauss | 18a (1) ip par | 1001,72105 | 0,00457018 | 0,00073159 | 16,0078138 |
| 4 Gauss | 19a ip par | 1477,44475 | 0,01642279 | 0,00085618 | 5,21339124 |
| 5 Gauss | 7b ip par | 3033,95895 | 0,00156258 | 0,00083634 | 53,5227003 |
| 6 Gauss | 20b ip par | 3061,95228 | 0,00432766 | 0,00095953 | 22,1720285 |

Filtergebnisse Pressling

| Peaktype | Schwingung | Center | Fläche | Std.abw. | Std.abw % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Gauss | 12 ip par | 763,148231 | 0,90111866 | 0,03160788 | 3,50762695 |
| 2 Gauss | 10a,11,17b op | 816,05689 | 1,34848508 | 0,03151041 | 2,33672638 |
| 3 Gauss | 18a (1) ip par | 1001,92967 | 0,16781001 | 0,02648071 | 15,7801745 |
| 4 Gauss | 19a ip par | 1481,20405 | 0,83380998 | 0,02544104 | 3,05117993 |
| 5 Gauss | 7b ip par | 3030,85962 | 0,21142696 | 0,062208 | 29,4229289 |
| 6 Gauss | 20b ip par | 3055,10605 | 0,1156102 | 0,10233308 | 88,5156151 |

Orientierung und Fehler, Grad

| Peak | Kippung | Fehler |
|---|---|---|
| 12 ip par | 42 | 7 |
| 18a (1) ip par | 20 | 6 |
| 19a ip par | 23 | 6 |
| 7b ip par | 35 | 17 |
| 20b ip par | 17 | 13 |

Orientierungsbestimmung Mercaptoterphenylsäure

Filtergebnisse SAM

| Peaktype | Schwingung | Center | Fläche | Std.abw. | Std.abw % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Gauss | 12 ip par | 798,437511 | 0,03043987 | 0,00408971 | 13,4353852 |
| 2 Gauss | 10a,11,17b op | 820,90994 | 0,0049186 | 0,00273634 | 55,6324149 |
| 3 Gauss | 18a (1) ip par | 1004,24798 | 0,00410564 | 0,0014876 | 36,2331842 |
| 4 Gauss | 18a (2) ip par | 1019,27677 | 0,04279033 | 0,00198997 | 4,65050237 |
| 5 Gauss | C-O-H Def. | 1424,84559 | 0,22484293 | 0,01057422 | 4,70293638 |
| 6 Gauss | 8a ip par | 1608,73046 | 0,01207541 | 0,00226596 | 18,7651028 |

Filtergebnisse Pressling

| Peaktype | Schwingung | Center | Area | Std.abw. | Std.abw % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Gauss | 12 ip par | 774,227128 | 0,90111866 | 0,0939522 | 10,4261743 |
| 2 Gauss | 10a,11,17b op | 821,41424 | 1,34848508 | 0,14302174 | 10,6061046 |
| 3 Gauss | 18a (1) ip par | 1002,73349 | 0,16781001 | 0,03619329 | 21,5680189 |
| 4 Gauss | 18a (2) ip par | 1017,89553 | 0,83380998 | 0,08672241 | 10,4007402 |
| 5 Gauss | C-O-H Def. | 1425,82937 | 0,21142696 | 0,21839413 | 103,295308 |
| 6 Gauss | 8a ip par | 1605,33749 | 0,1156102 | 0,11442914 | 98,9784115 |

Orientierung und Fehler, Grad

| Peak | Kippung | Fehler |
|---|---|---|
| 12 ip par | 25 | 8 |
| 18a (1) ip par | 29 | 13 |
| 18a (2) ip par | 21 | 7 |
| C-O-H Def. | 5 | 5 |
| 8a ip par | 15 | 14 |