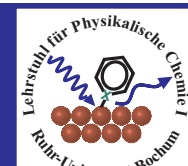


Quantitative Orientierungsbestimmung von Molekülen in Self-Assembled Monolayers IR und NEXAFS im Vergleich

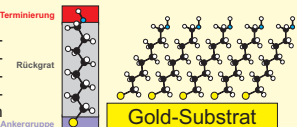
Ralf Arnold¹, Mario Wühn¹, Andreas Terfort², Christof Wöll¹

¹Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, <http://marvin1.pc.ruhr-uni-bochum.de>
²Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg



Einleitung

Die Struktur selbstorganisierter, einer Molekülschicht dünner Filme (SAM) auf Oberflächen wird durch den Aufbau der Moleküle und durch die Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Modellhaft läßt sich das adsorbierende Molekül in drei Bereiche einteilen: erstens die Ankergruppe, zweitens das Rückgrat und drittens die Kopfgruppe. In den hier untersuchten Beispielen organischer Moleküle auf Goldoberflächen findet eine Thiolgruppe (SH) als Kopfgruppe Verwendung. Die Kette besteht hier aus einem aliphatischen $(-CH_2)_n-CH_3$ (Oktadecanthal) bzw. aromatischen $(C_6H_4)_2-C_6H_5$ (Terphenylthiol) linearem Molekül. Zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften kann eine der Erfordernisse entsprechende Funktionalität (-OH, -COOH u.s.w.) als Kopfgruppe ergänzt werden.



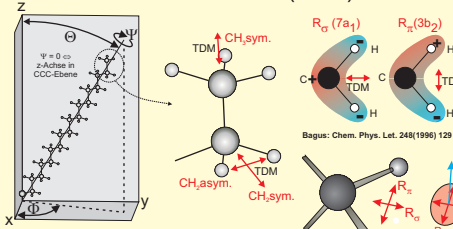
Die Adsorption der Filme folgt im Rahmen einer energetischen Selbstoptimierung. Die Adsorptionsplätze der Moleküle auf der Oberfläche sind durch die Struktur und das Oberflächenpotential des unterliegenden Substrats bestimmt. Im Falle der hier genutzten Adsorption auf Au(111) binden die Schwefelmoleküle kovalent in einer Vertiefung der (111)-Struktur mit dreifacher Koordination (threefold hollow) zu den Atomen der Goldoberfläche. Dadurch sind die Abstände der einzelnen Moleküle zueinander vorgegeben. Die Selbstoptimierung der Packungsdichte der Filme auf einen kristallografisch günstigen Wert erfolgt durch Verkipfung der Moleküle meist unter Deformation der Au-S-R-Bindung.

Durch die Adsorptionsgeometrie als auch durch die Packungsdichte werden die thermodynamischen Eigenschaften des Filme bestimmt. Zum Verständnis als auch zur gezielten Oberflächenterminierung der Filme ist es erforderlich, die Lage der Adsorptionsplätze und den mittleren Kippwinkel der filmbildenden Moleküle zu kennen. In diesem Poster soll die Bestimmung der Verkipfung der Längsachsen o.g. Moleküle gegen die Oberflächennormale unter Verwendung der Methoden NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) und IRRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

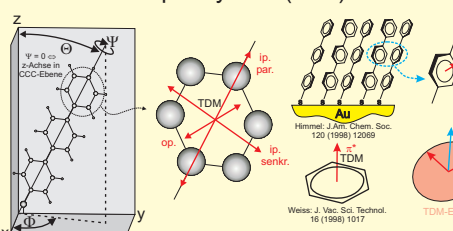
Definition der Orientierung und Lage der Übergangsdipolmomente (TDM)

Definition der Orientierung **Schwingungs-TDMs (IRRAS)** **elektronische TDMs (NEXAFS)**

Oktadecanthal (ODT)



Terphenylthiol (TPT)



Kurzbeschreibung der Methoden

Beide Methoden nutzen die Richtungsabhängigkeit des Betrags der Absorption vom Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor E der einfallenden Strahlung und der Richtung des Übergangsdipolmoments des angeregten Übergangs um dessen Richtung und um damit die Orientierung der angeregten Gruppe zu bestimmen. Bei NEXAFS liegt die Frequenz ν der angeregten Strahlung über, bei IR unterhalb der Plasmafrequenz ν_p des Elektronengases des Metallsubstrats. Deshalb werden nur im IR in Oberflächennähe alle E-Feldanteile parallel zur Oberfläche durch Polarisation des Metalls unterdrückt.

IR: $v_{IR} \ll v_p$
Oberflächenauswahlregel
 $A \propto |\vec{TDM} \cdot \vec{E}|^2 = \cos^2(\vec{TDM}, \vec{E}_z)$
 $E_z = E_0, E_x = E_y = 0$

NEXAFS: $v_{NEX} \gg v_p$
 $A \propto |\vec{TDM} \cdot \vec{E}|^2 = \cos^2(\vec{TDM}, \vec{E})$

NEXAFS
Der NEXAFS-Messung sind beide Richtungskomponenten (senkrecht und parallel der Metalloberfläche) des TDM zugänglich. Der Winkel des TDM kann daraus einfach berechnet werden.
 $\tan^2 \Theta = I_z^{SAM} / I_x^{SAM}$

IR - Absolute Methode (Parikh, Allara; J. Chem. Phys. 69(1992) 927)
Im IR können nur Anteile jedes TDM senkrecht zur Oberfläche gemessen werden können. Deshalb muß der Betrag des TDM bekannt sein. Er wird im Allgemeinen aus isotropen Proben meist eines Alkalihalogenidpressings (Brik) bestimmt.
Als zusätzliches Problem bei der Berechnung absoluter Intensitäten muß die teilweise Reflexion des einfallenden E-Felds an der Luft-Film-Grenzfläche berücksichtigt werden. Diese hängt von der Brechzahl ab, welche wiederum in Gebieten anomaler Dispersion vom komplexen Teil des Brechungsindex und damit von der Orientierung der Filme abhängt. Deshalb muß die z-Komponente des Komplexteils des Brechungsindex unter Vorgabe der Orientierung aus den Pressingspektren berechnet, daraus die reelle Brechzahl (Kramers-Kronig-Transformation) bestimmt und mit diesen Daten die Wellenlänge an der Metalloberfläche mit bzw. ohne Film berechnet werden. Es ergibt sich dann bei der vorgegebenen Orientierung messbare Absorptionsspektren. Durch Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Spektrum und iterativ an nähernde Vorgabe der Orientierung kann diese bestimmt werden.

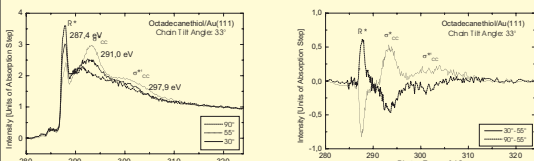
IR - Relative Methode (Debe; J. Appl. Phys. 55 (1984) 3354)

Stehen mindestens zwei linear unabhängige TDMs zur Verfügung, verändert sich die Situation. Da sich die z-Komponenten beider TDMs abhängig von der Orientierung ändern, kann die absolute Stärke der TDMs eliminiert werden. Der Kippwinkel berechnet sich dann entsprechend links stehender Grafik zu
 $\tan^2 \Theta = \frac{I_{1,2}^{bulk\ SAM}}{I_1^{bulk\ SAM}}$

NEXAFS - Ergebnisse

Alle NEXAFS-Spektren wurden am Strahlrohr HT-TGM2 (BESSY) als Sekundärelektronenspektren mit 150 V Retardierung aufgenommen. Die Energiekalibrierung erfolgte auf die π -Resonanz von HOPG (285,4 eV). Die Referenzierung erfolgte gegen frisch gespültete Goldfolie, auf deren Spektrum die Normierung erfolgte. Alle Proben wurden aus Ethanol-Lösung auf Au(100 nm, aufgedampft)/Ti(5 nm, aufgedampft)/Si(100) präpariert und unmittelbar nach Entnahme aus der Lösung in die UHV-Messapparatur eingebracht.

Oktadecanthal



Differenzspektren (oben) der aufgenommenen Spektren (links). Die Integration der beiden R-Resonanzen ergibt Intensitäten von $I_{20} = 1,00\text{ eV}$ und $I_{30} = 0,85\text{ eV}$.

Auswertung

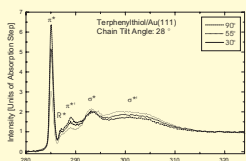
Die gemessene R-Resonanz besteht aus zwei nichtaufgelösten, orthogonalen Übergängen in R_z und R_x Orbitale. Deshalb wurden die TDMs beider Übergänge um die Kettenachse gemittelt betrachtet. Der Kippwinkel Θ ergibt sich zu

$$\Theta = \arcsin \left[\frac{2}{3} \sqrt{1 + \frac{m}{4,37}} \right]$$

mit $m = \frac{I_{30} - I_{20}}{\cos^2 90^\circ - \cos^2 30^\circ}$

Ergebnis: $\Theta = 33^\circ \pm 3^\circ$

Terphenylthiol



Die Auswertung erfolgt durch Fitten der π -Übergänge

Winkel α Fläche I_z

30°	3,02
55°	4,98
90°	6,00

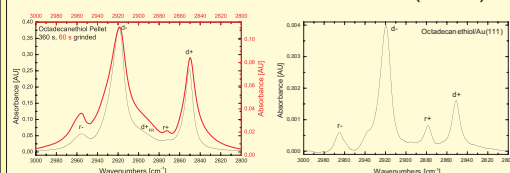
$$I_z = A \left[\frac{P(1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \Theta)}{1 + \frac{P}{2}(1 + \cos^2 \Theta)} \right]$$

Ergebnis: $\Theta = 28^\circ \pm 3^\circ$

IR - Ergebnisse

Alle IR-Spektren wurden mit einem Bio-Rad Excalibur Spektrometer ausgenommen. Die Referenzierung (Background) der SAMs erfolgte gegen eine mit einem perfluoriertem Docosanthal-SAM beschichtete Goldfolie. Alle SAM-Proben wurden aus Ethanol-Lösung auf Au(100 nm, aufgedampft)/Ti(5 nm, aufgedampft)/Si(100) präpariert und unmittelbar nach Entnahme aus der Lösung sofort in streifender Reflexion gemessen. Die Messung der Volumenspektren erfolgte im Pressing unmittelbar nach dem Pressen.

Oktadecanthal - Relative Methode (Debe)



Die Orientierungsbestimmung allein durch Auswertung der d⁺- und d⁻-Banden ist nicht möglich, da die TDMs beider Banden senkrecht zur Moleküalachse orientiert sind. Deshalb ist die zusätzliche Betrachtung der schwachen r⁺ Banden unverzichtbar.

Stretching Mode	Peak Position [cm ⁻¹]			Zuordnung der Banden
	Pellet	IRRAS	Ref.	
CH ₂ sym. (d ⁺)	2851	2851	2850	Zuordnung der Banden Ref.: Parikh; J. Chem. Phys. 96 (1992) 927 Laibinis; J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7152
CH ₃ sym. (r ⁺)	2871	2877	2876	
CH ₂ sym. FR (d ⁺ _{FR})	2890	unsichtbar	2889	
CH ₂ asym. (d ⁻)	2919	2920	2917	
CH ₃ sym. FR ₂ (r ⁺)	2930	nicht betr.	2932	
CH ₃ asym. oop (r ⁻)	2956	2968, nicht aufgelöst	2954	
CH ₃ asym. ip (r ⁻)	2967	aufgelöst	2961	

Entsprechend dieser drei Banden sind nur drei unbekannte Parameter bestimmbar: die Orientierungswinkel Θ und Ψ sowie die relative Konzentration c, die eliminiert werden muß.

$$I_{CH_2, sym}^{SAM} = I_{CH_2, sym}^{bulk} c \cos^2(\Theta - 37,65^\circ \cos \Psi)$$

$$I_{CH_2, sym}^{SAM} = I_{CH_2, sym}^{bulk} c \cos^2 \Psi \sin^2 \Theta$$

$$I_{CH_3, asym}^{SAM} = I_{CH_3, asym}^{bulk} c \sin^2 \Psi \sin^2 \Theta$$

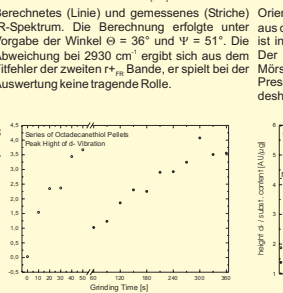
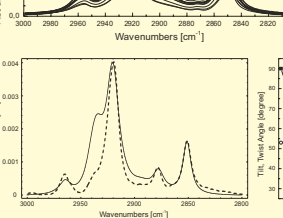
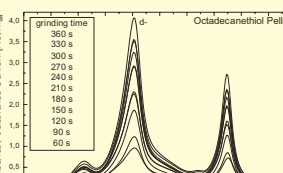
Ergebnis (60s): $\Theta = 71^\circ, \Psi = 45^\circ$
 Ergebnis (360s): $\Theta = 18^\circ, \Psi = 53^\circ$

Da sich aber die auch Bandenformen der beiden Bulk-Spektren unterscheiden, ist diese reine Umskaliierung nicht gegeben. Darüber hinaus ist das Fitten der schwachen r⁺ Banden der Bulk-Spektren außerordentlich problematisch. Hier liefern bereits Fits am gleichen Spektrum abhängig von den Startwerten stark unterschiedliche Ergebnisse.

Die stark abweichenden Ergebnisse für beide Bulk-Referenzen überraschen. Zwar unterscheiden sich beide Spektren stark in der Intensität der Banden, jedoch sollte der Unterschied durch den Konzentrationsfaktor c ausgeglichen werden: Spektren liefern gleiche Ergebnisse, wenn sie nur durch einen konstanten Faktor skaliert werden.

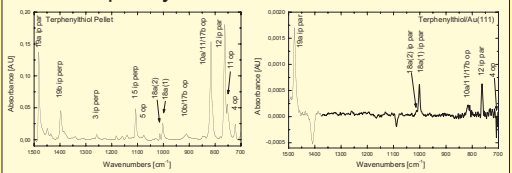
Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß sich die relative Methode nicht zur Orientierungsbestimmung an Alkanthalien eignet. Erst durch Einführung einer IR-geeigneten Funktionalität, die eine TDM-Komponente längs der Moleküalachse besitzt, kann eine Verbesserung der Situation erreicht werden.

Oktadecanthal - Absolute Methode (Allara)



Ergebnis (300...720s, KBr): $\Theta = 32^\circ \pm 2^\circ, \Psi = 51^\circ$
 Ergebnis (300...720s, KCl): $\Theta = 31^\circ \pm 2^\circ, \Psi = 51^\circ$

Terphenylthiol - Relative Methode



Die Bandenbeziehungen entsprechen der Wilson-Notation. Die Bedingungen zur Probenpräparation und Spektrenaufnahme entsprechen denen des ODT. Da TPT keinen Mörsereffekt zeigt, wurde auf entsprechende Darstellungen verzichtet.

Im Spektrum des SAM konnten keine Banden mit TDMs senkrecht zur Moleküalachse beobachtet werden. Lediglich eine o- und mehrere ip-par. Banden sind sichtbar. Deshalb ist nur der Kippwinkel bestimmbar. Ψ wurde gemittelt.

Bande	Kippung	Fehler	$I_{bulk\ SAM} / I_{ip\ par}$
12 ip par	42	7	231
18a (1) ip par	20	6	37
19a ip par	23	6	51
7b ip par	35	17	131
20b ip par	17	13	28

Das Ergebnis der Bande 12 weicht unerwartet stark ab. Betrachtet man deshalb die Quotienten der Intensitäten, die für alle Banden gleich sein sollten, so ergibt sich ein stark abweichender Wert. Versuche, diese Abweichung auf den Christiansen-Effekt zurückzuführen, scheiterten. Wir vermuten als Ursache eine Variation des Betrags einzelner Dipolmomente zwischen Pressing und Oberfläche. Unter Annahme des Betrages 12 erhält man für die Kippung das

Ergebnis: $\Theta = 28^\circ \pm 12^\circ$

Die Ausführung der Orientierungsbestimmung mittels IR-Spektroskopie zeigt bei allen hier untersuchten Molekülen Probleme. Die Anwendung der relativen Methode scheidet beim ODT an der schwachen CH₂ sym. Bande, beim TPT an einer vermuteten Änderung der TDMs. Bei Ausführung der Absolutmethode ergeben sich die aus der Analytik bekannten Streueffekte im Pressing. Die Konvergenz der Bulk-Spektren für lange Mörserzeiten kann als Konvergenz gegen den realen Wert aber auch als Konvergenz der Partikelgröße gegen einen Gleichgewichtswert aus Koagulation und Dispersion interpretiert werden. Lediglich bei Konvergenz unter Verwendung verschiedener Matrizen (KBr, KCl) kann Streuunabhängigkeit vermutet werden. Diese Annahme wird im hier untersuchten Fall durch die Übereinstimmung mit dem NEXAFS-Ergebnis untermauert. Da bei NEXAFS das TDM vollständig zugänglich ist, ist diese Methode als korrekt anzusehen.

Dieses Poster steht unter www.arnolds.de/science als PDF-Datei zum Download bereit. Rückfragen bitte an ralf@arnolds.de.