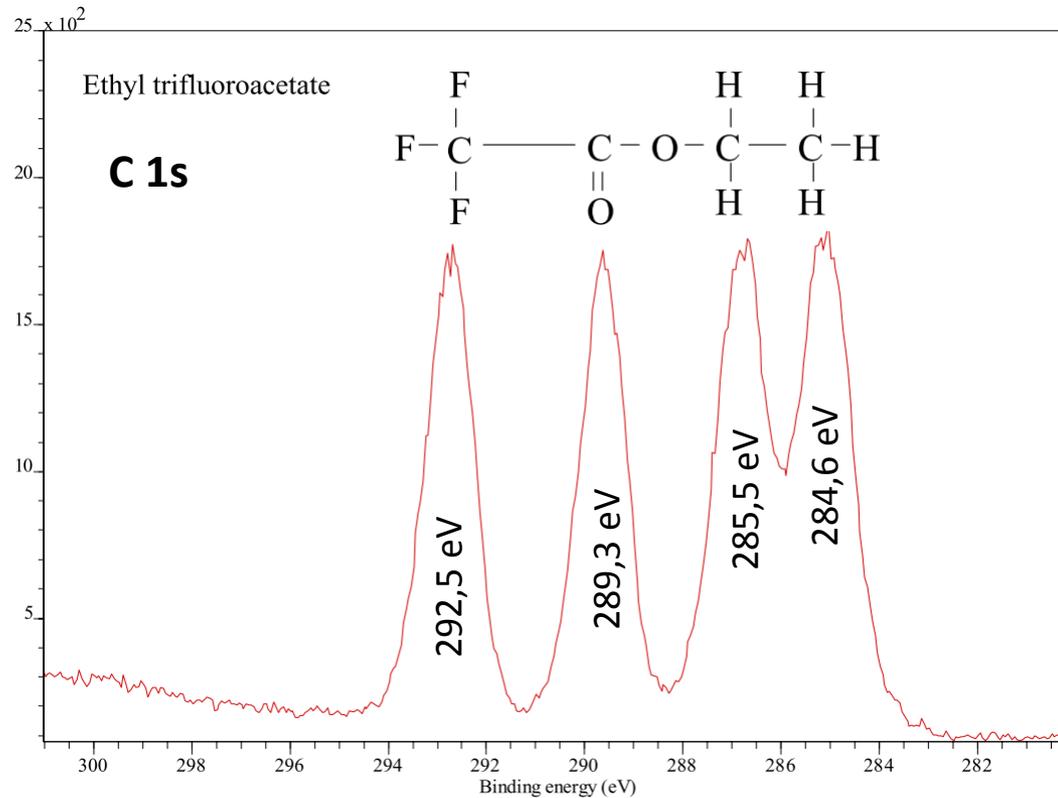


Moderne Oberflächenchemie

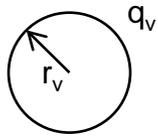
Nachtrag zur Photoelektronenspektroskopie Schwingungsspektroskopie an Oberflächen

<https://www.uni-frankfurt.de/53459866/>

Chemische Verschiebung in der XPS (X-ray photoelectron spectroscopy):



Punktladungmodell:



Atom: Kugel mit einer bestimmten Anzahl Valenzelektronen q_v und durchschnittlichem Radius der Valenzelektronen, r_v

$$\text{Elektronen-Bindungsenergie: } E = \frac{q_v e^2}{r_v}$$

$$\text{Änderung der Bindungsenergie: } \Delta E = \frac{\Delta q_v e^2}{r_v}$$

Abschätzung von Δq_v mittels Elektronegativitäten χ :

$$\chi_F = 4,0$$

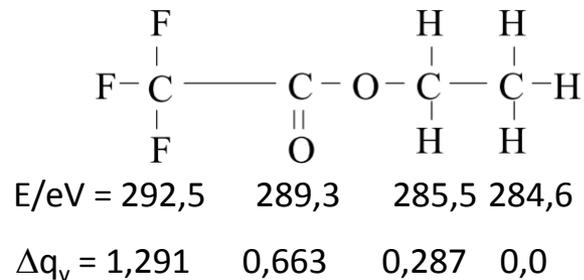
$$\chi_O = 3,5$$

$$\chi_C = 2,5$$

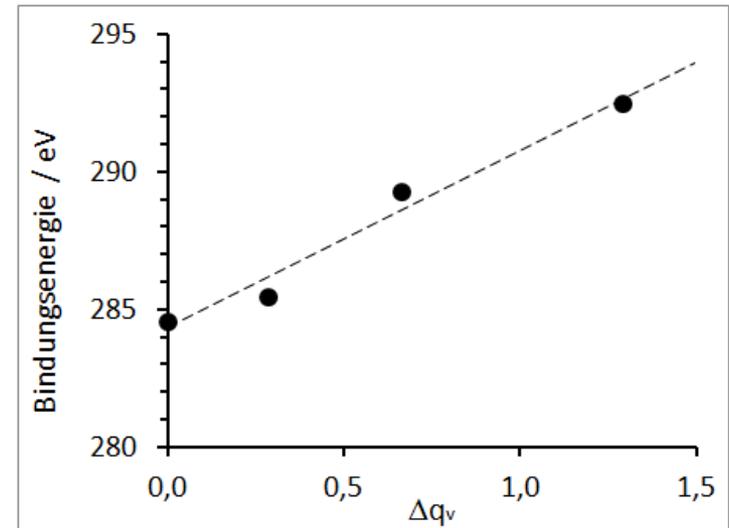
$$\chi_H = 2,2$$

$$\Delta q_v = \sum I$$

$$I = 1 - \exp[-0,25 \cdot (\chi_A - \chi_B)^2]$$



$$3 \cdot \{1 - \exp[-0,25 \cdot (4 - 2,5)^2]\} + 0$$



Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)

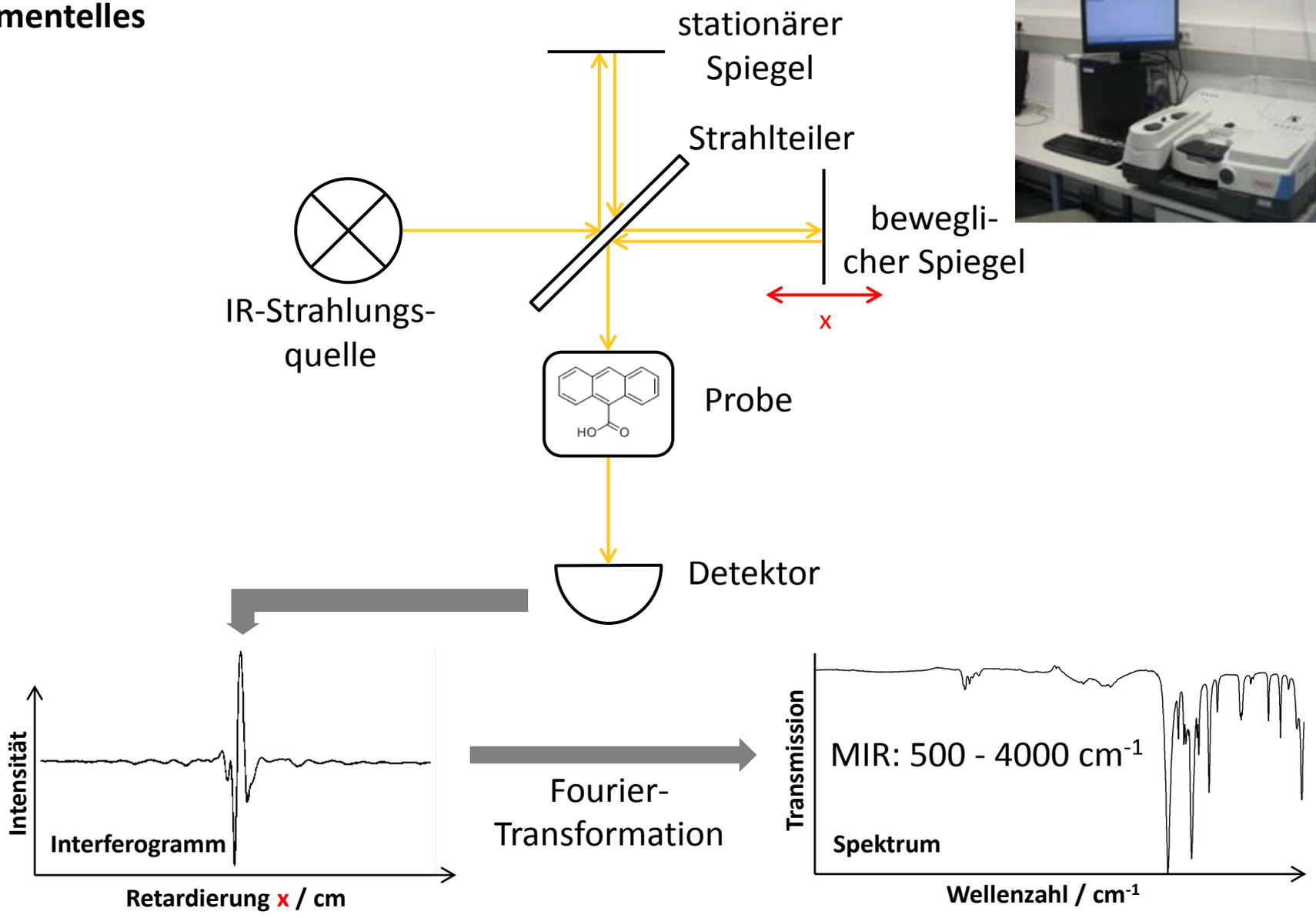
Weitere Akronyme:

IRAS, RAIRS ("reflection absorption IR spectroscopy"), ERIR ("external reflection spectroscopy")...

Ein Vergleich von IRRAS mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS):

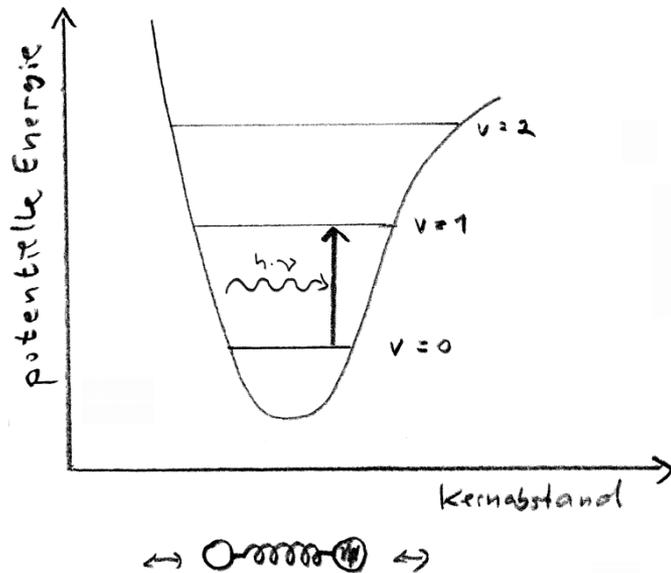
XPS	IRRAS
<p>Stärken:</p> <ul style="list-style-type: none">• Identifikation adsorbierter Moleküle• Stöchiometrie• Bestimmung von Bindungszuständen• Schichtdickenbestimmung (von Monolagen) <p>Schwächen:</p> <ul style="list-style-type: none">• ionisierende Strahlung (Schädigung der Probe)• UHV notwendig (exp. aufwendig, wenig flexibel)• Kosten! (XPS-Anlage ca. 500 k€, Synchrotron: mehrere 100 M€)	<p>Stärken:</p> <ul style="list-style-type: none">• Identifikation adsorbierter Moleküle• funktionelle Gruppen• Aussagen über chemischen Zustand• Info über rel. Menge, Ordnungsgrad und Orientierung d. Moleküle auf der Oberfl.• zerstörungsfrei <ul style="list-style-type: none">• UHV unnötig• (rel.) kostengünstig (40 k€)

Instrumentelles



Spektroskopisches Prinzip

Absorption von Infrarotstrahlung führt zur Schwingungsanregung in Molekülen.



Einige Stichwörter

Auswahlregeln:

- speziell: $\Delta v = \pm 1$ ($\pm 2, \pm 3 \dots$ sehr schwach)
- allgemein: das Dipolmoment muss sich bei der Schwingung ändern

Gruppenfrequenzen:

typisch für funktionelle Gruppen, z.B.:

C-H streck (aliph. $< 3000 \text{ cm}^{-1}$, arom. $> 3000 \text{ cm}^{-1}$)

C=O streck (ca. $1450\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$)

Isotopeneffekt:

Einfluss auf die Lage der Schwingungsbanden

$$\tilde{\nu} \sim \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl

k: Maß für die Bindungsstärke

μ : reduzierte Masse

Messgrößen:

- Transmission $T = I / I_0$

- Extinktion $A = \log_{10}(I_0/I) \sim \text{Stoffmenge}$

Allgemeine Auswahlregel

... ergibt sich aus der universellen Gleichung

$$I \sim (\vec{E} \cdot \underbrace{\langle i | \vec{\mu} | f \rangle})^2$$

Übergangsdipolmoment (engl.
transition dipole moment, TDM)

I: Intensität

$|i\rangle$: Anfangszustand

$|f\rangle$: Endzustand

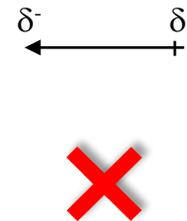
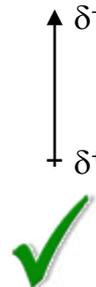
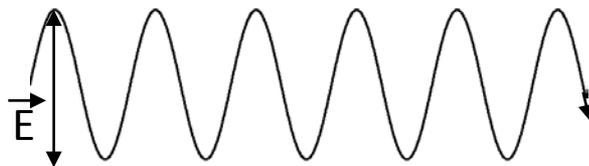
\vec{E} : elektrischer Feldvektor

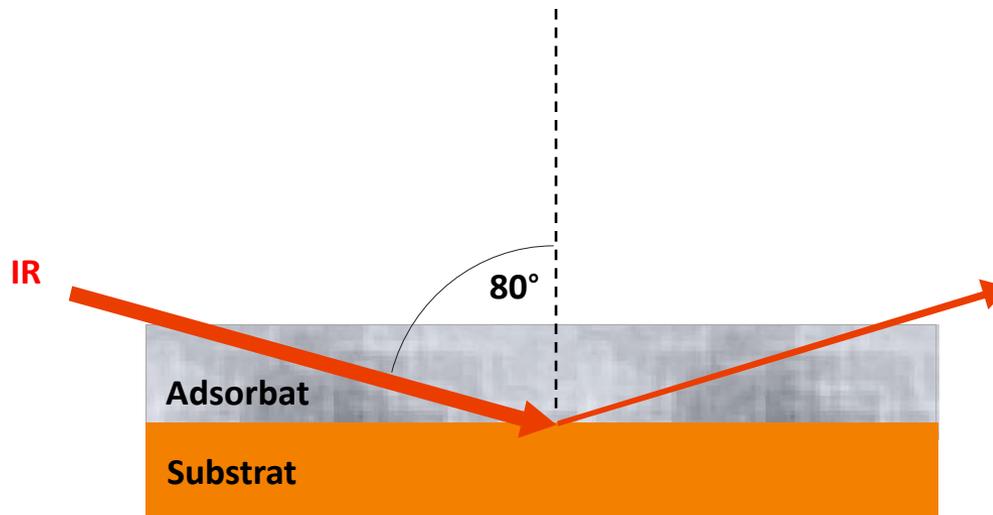
$\vec{\mu}$: Dipolmoment-Operator; $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$

q: Ladung, \vec{r} : Ortsoperator

Konsequenz des Vektor-Charakters von $\vec{\mu}$:

Mit polarisierter Strahlung lassen sich nur Moleküle mit einer bestimmten Orientierung im Raum anregen.





Definition der Extinktion bei IRRAS: $A = \log_{10}(R_0 / R)$

R: Reflektivität der Probe

R_0 : Reflektivität der Referenz (idealerweise Substrat ohne Adsorbat)

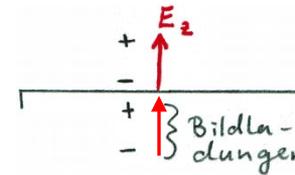
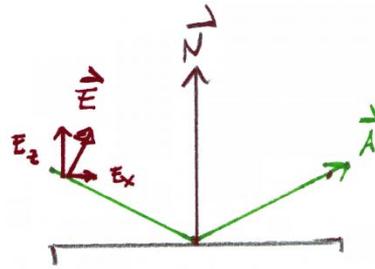
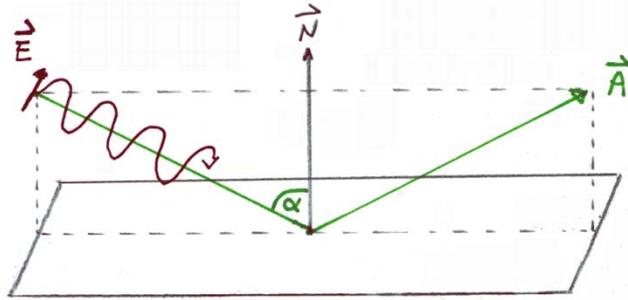
Messung auf Substraten mit hoher Reflektivität => Metalle, v.a. Au, Ag ($R \approx 100\%$), auch Al, Fe...
Seltener: IRRAS auf Halbleitern, z.B. Si, GaAs ($R \approx 10\%$).

Messung muss in streifendem Einfall erfolgen.

Screening und Oberflächenauswahlregel auf Metallen

p-polarisierte Strahlung:

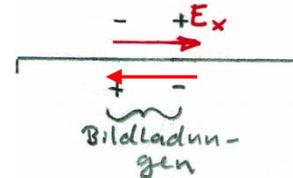
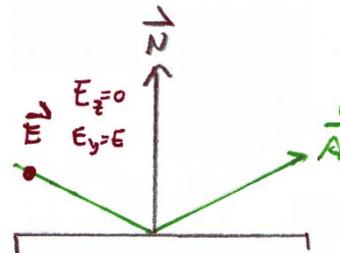
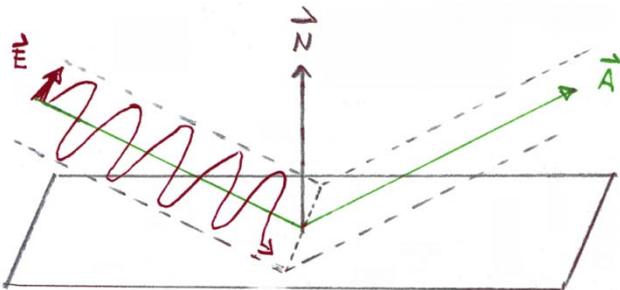
elektrischer Feldvektor in der Ebene aus OF-Normalen und Ausbreitungsrichtung ("parallel")



Verstärkung des Feldes an der Oberfläche

s-polarisierte Strahlung:

elektrischer Feldvektor senkrecht zur Ebene aus OF-Normalen und Ausbreitungsrichtung



Auslöschung des Feldes an der Oberfläche
Screening

\vec{E} : elektrischer Feldvektor, \vec{N} : Oberflächennormale, \vec{A} : Ausbreitungsrichtung der Strahlung

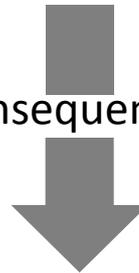
Konsequenzen des Screenings:

1) s-polarisierte Strahlung nutzlos (wird daher meist mittels Polfilter ausgeblendet)

2) Nur die Komponente des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche des Substrats wird detektiert.

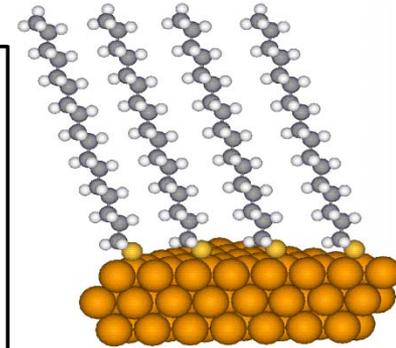
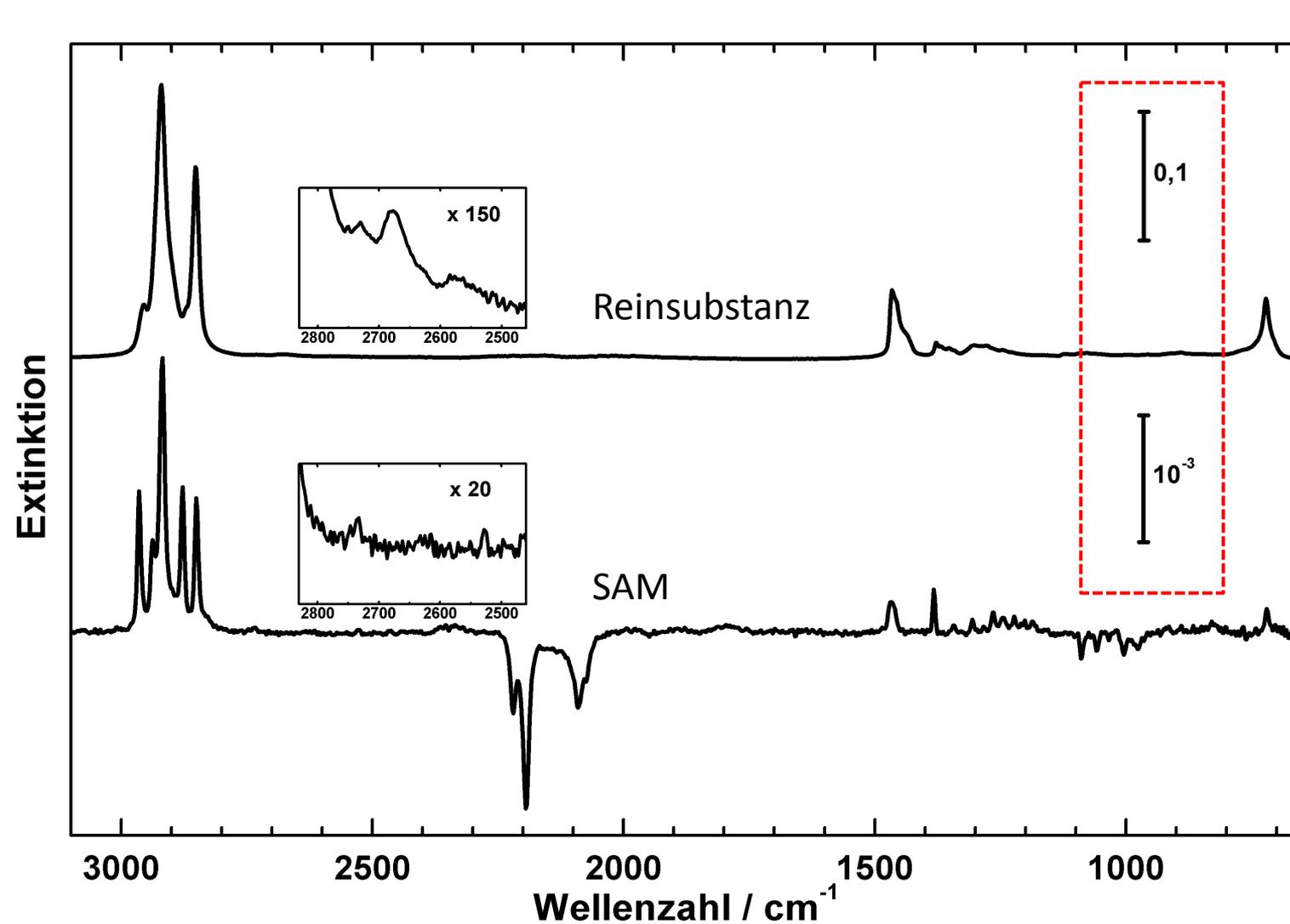
Oberflächenauswahlregel auf Metallen

Konsequenzen:

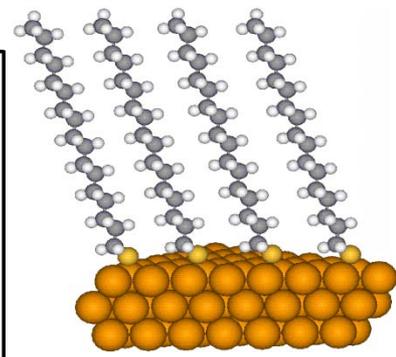
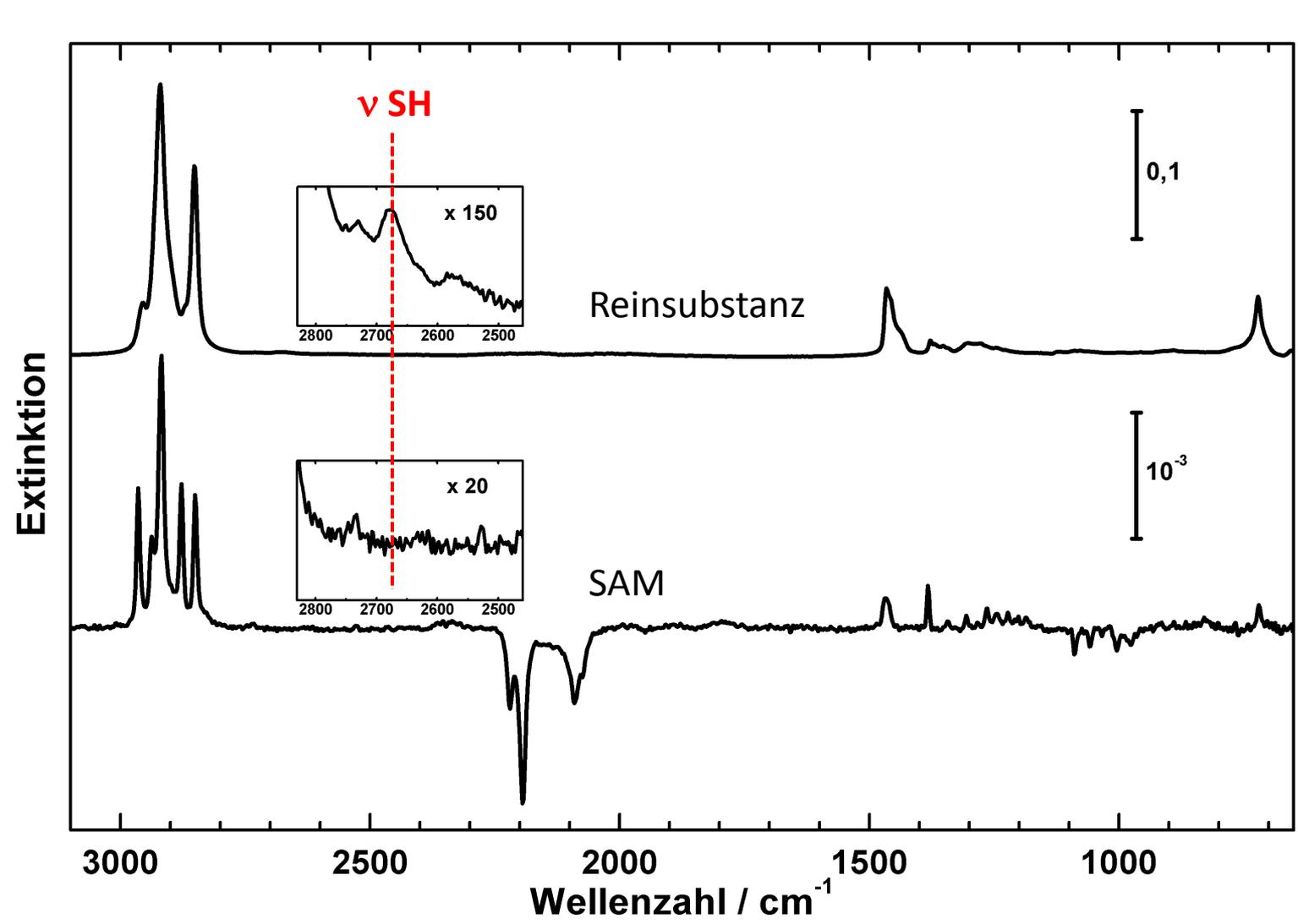


Banden, die im konventionellen IR-Spektrum eines Moleküls zu sehen sind, können im IRRA-Spektrum in der Intensität abgeschwächt oder sogar komplett ausgelöscht werden.

Daraus lassen sich Informationen zur Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche ableiten.

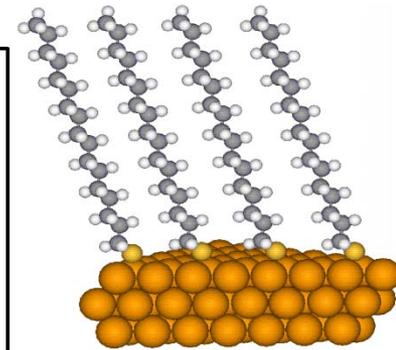
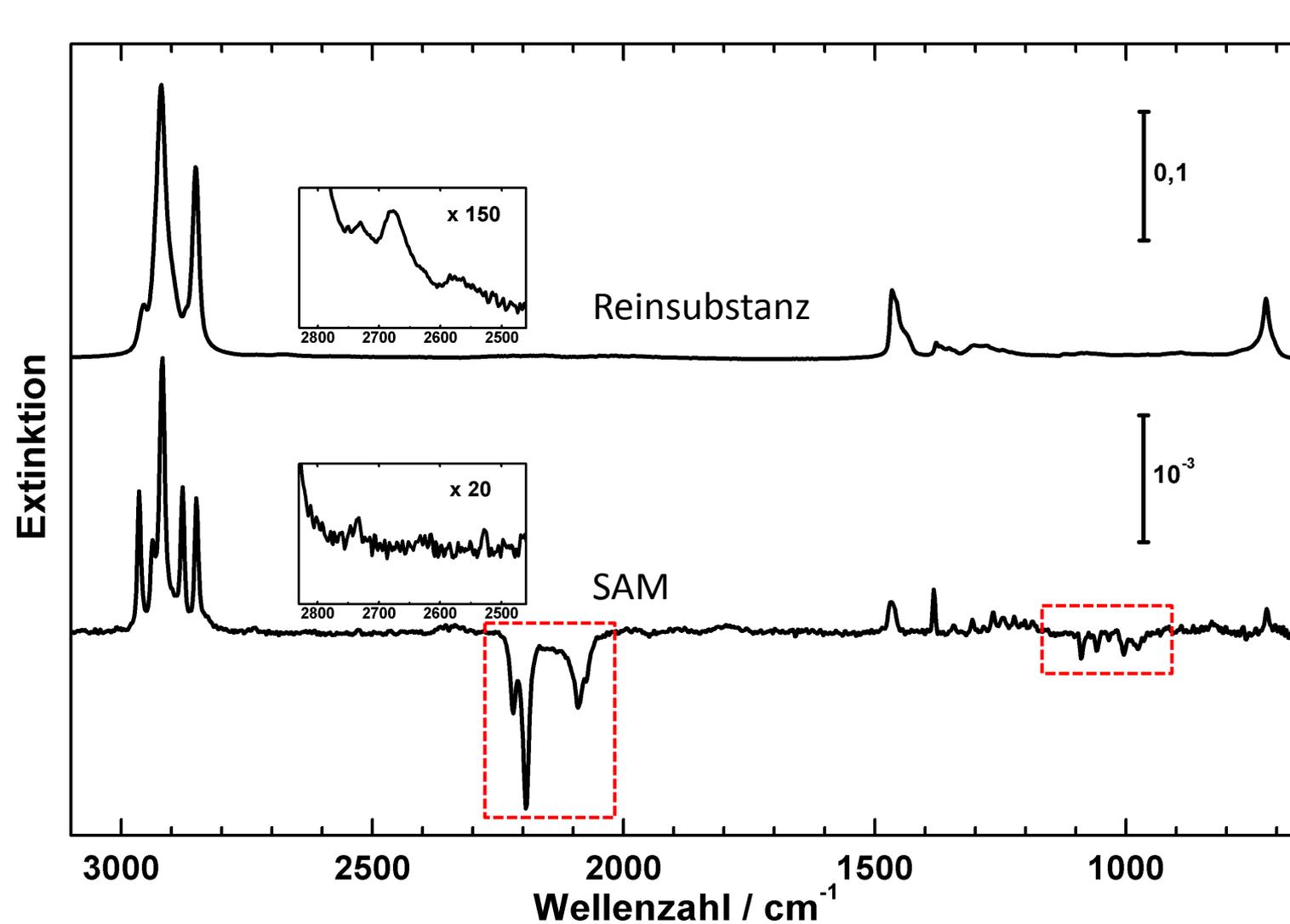


IRRAS: deutlich kleinere Signalintensität als im Reinsubstanz-Spektrum wegen sehr geringer Schichtdicke (ca. 1 nm).



Keine SH-Streckschwingung im SAM-Spektrum sichtbar => SH-Bindungsbruch (Hinweis auf Au-Thiolat-Bildung).

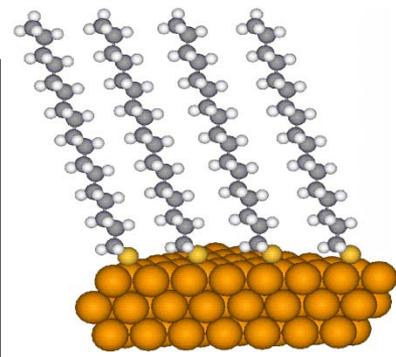
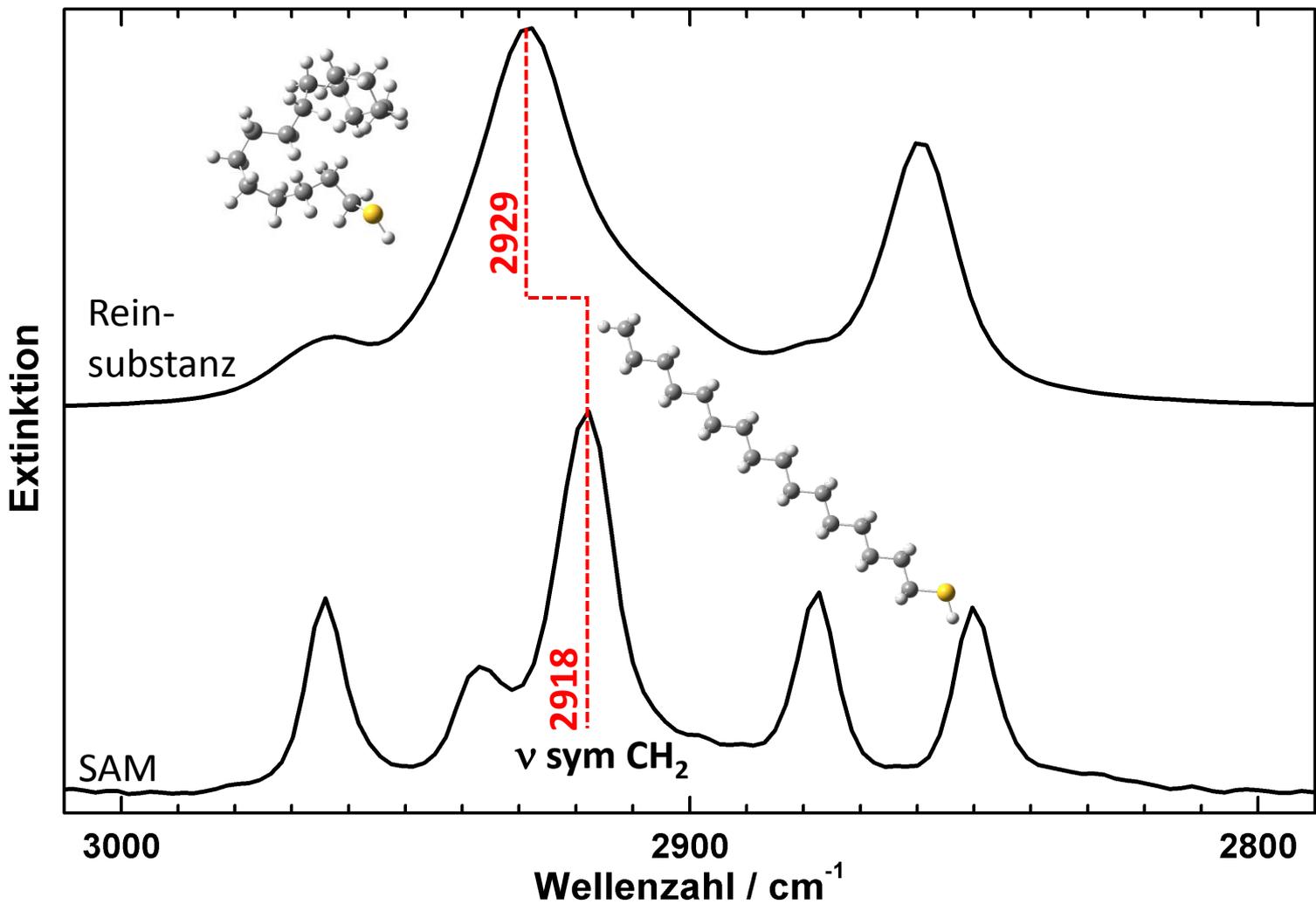
Anwendungsbeispiel: Alkanthiolat-SAMs auf Gold



$$A = \log_{10}(R_0/R)$$

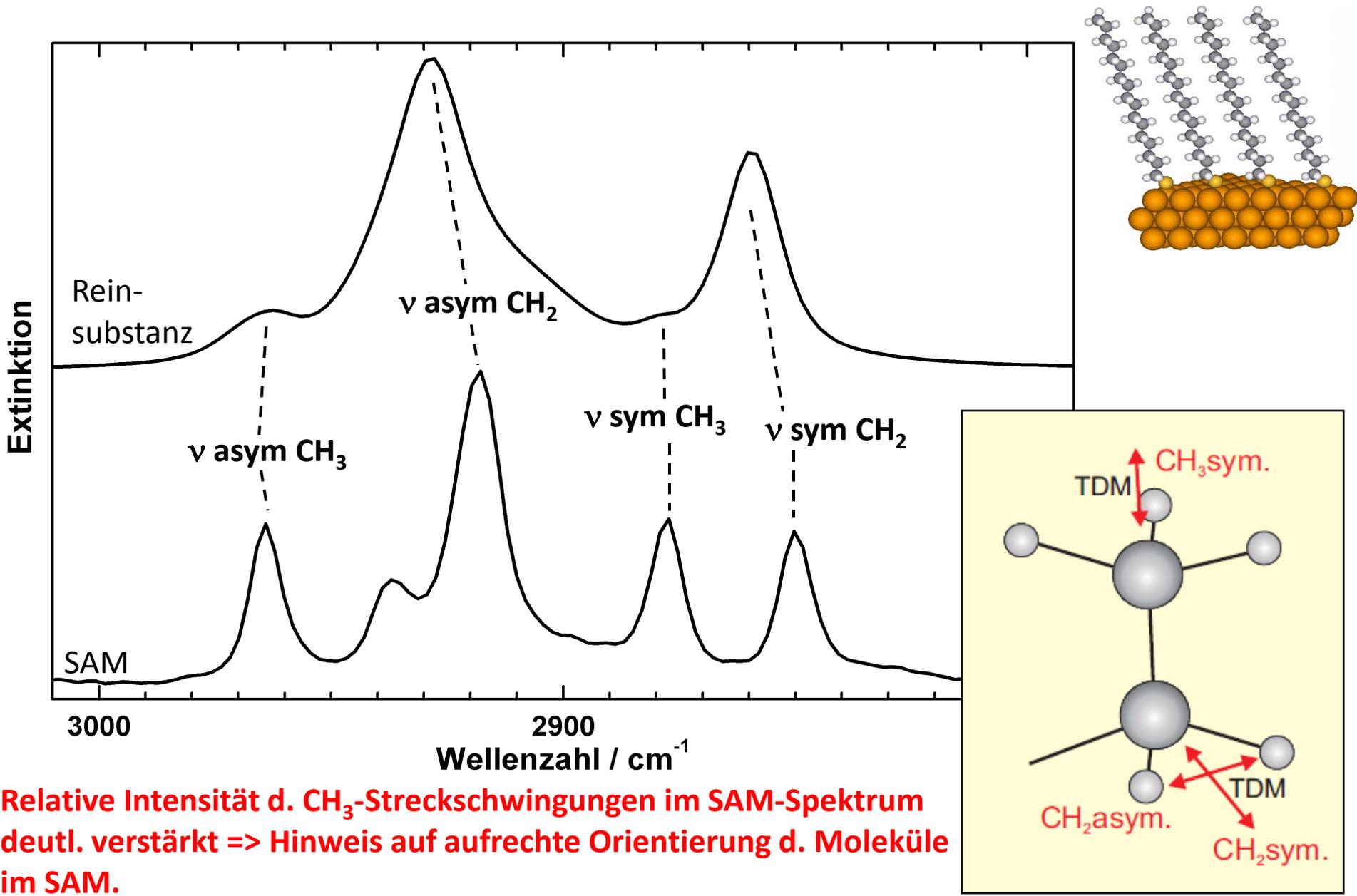
Negative Signale
bei kleineren
Wellenzahlen
(ca. Faktor $\sqrt{2}$) =>
Referenz ist ein
SAM eines
perdeuterierten
Alkanthiols.

Oberflächen
ohne Adsorbat
sind unter Nor-
malbedingungen
unmöglich.



SAM:
 ν sym CH_2 :
kleine Wellenzahl (2918 cm^{-1}),
geringe Bandbreite => wenig
Gauche-Defekte (hoher Ordnungsgrad)

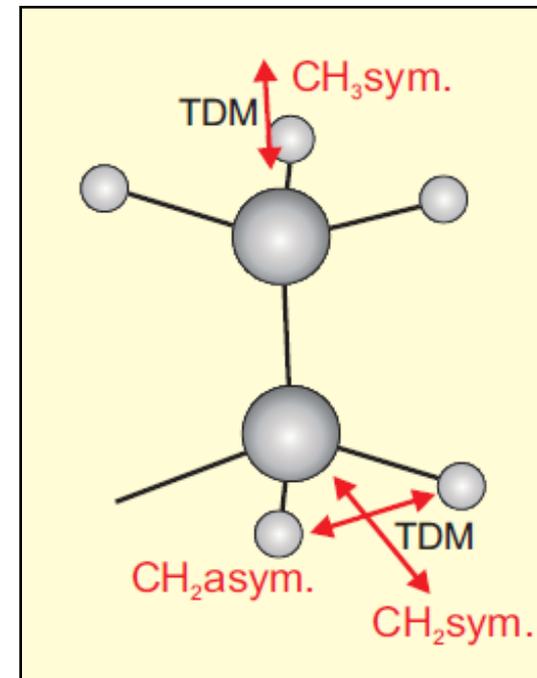
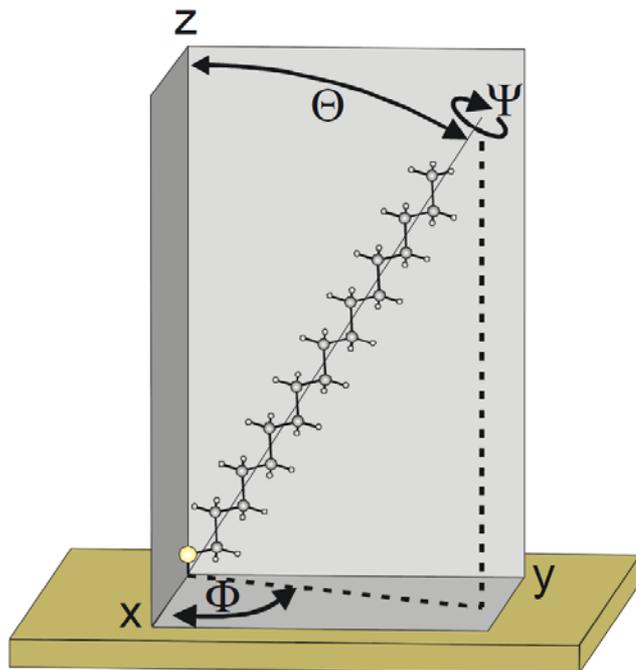
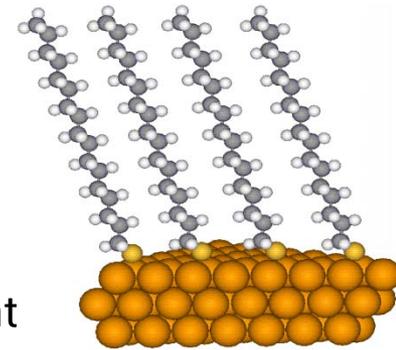
Anwendungsbeispiel: Alkanthiolat-SAMs auf Gold



Relative Intensität d. CH₃-Streckschwingungen im SAM-Spektrum deutl. verstärkt => Hinweis auf aufrechte Orientierung d. Moleküle im SAM.

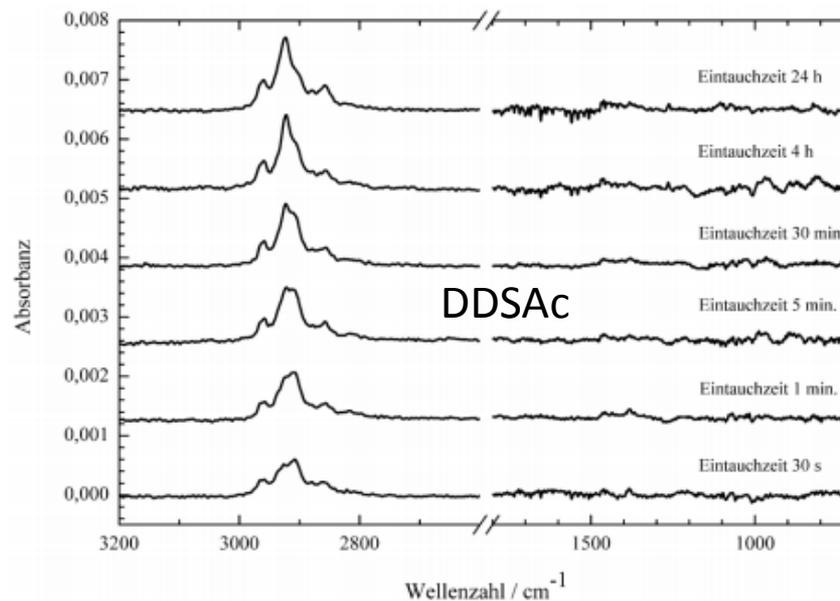
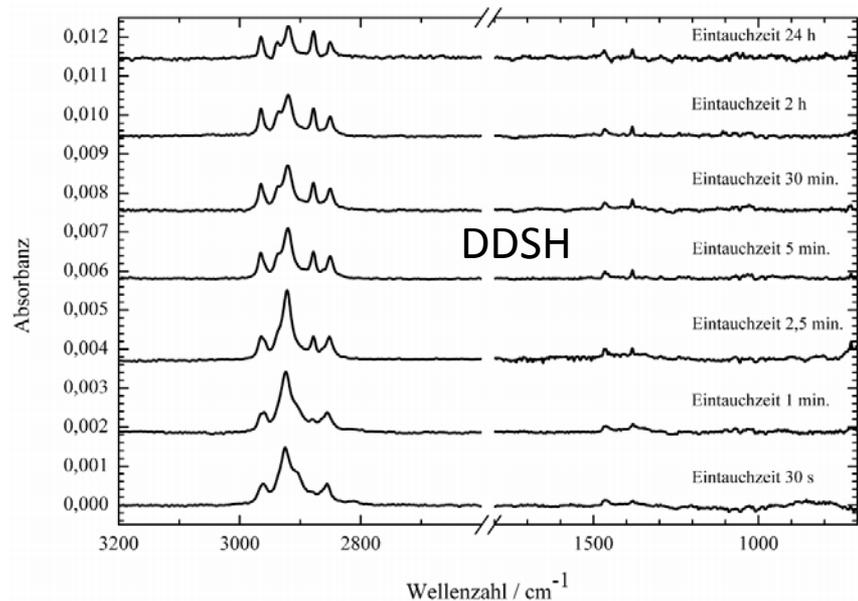
Berechnung des Kippwinkels von Oktadekanthiol:

Vergleich der Intensitäten von drei Schwingungsbanden mit TDMs in unterschiedlichen Richtungen (ν sym CH_3 , ν sym. CH_2 , ν asym CH_2) in einem SAM-Spektrum (Moleküle parallel ausgerichtet) mit den Intensität Reinsubstanzspektrum (Moleküle räumlich gleichverteilt) \Rightarrow Kippwinkel $\Theta = 25^\circ$.

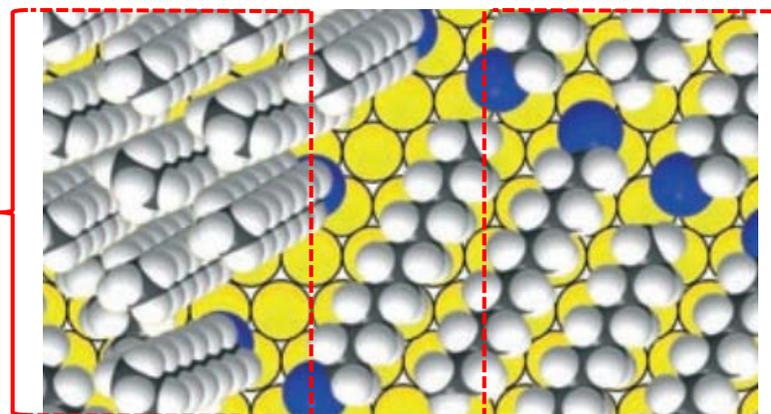


R. Arnold, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2001**, 17, 4980-4989.

Dodekylthiolat-SAMs aus $C_{12}H_{25}SH$ (DDSH) und aus $C_{12}H_{25}SAc$ (DDSAc)



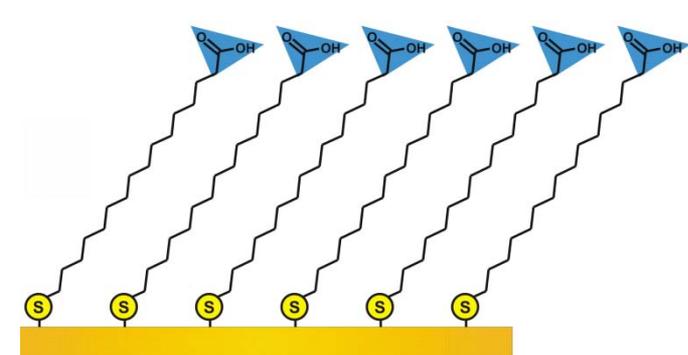
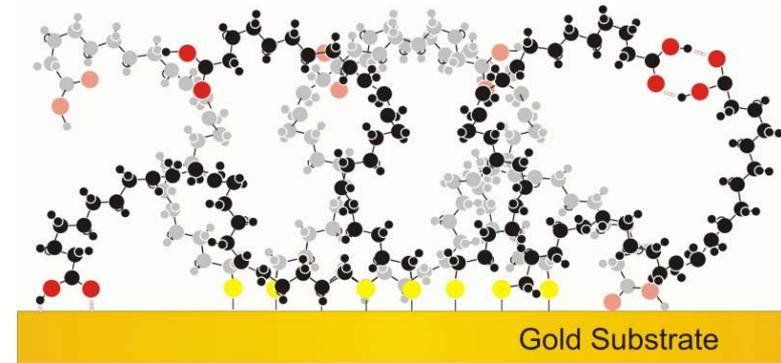
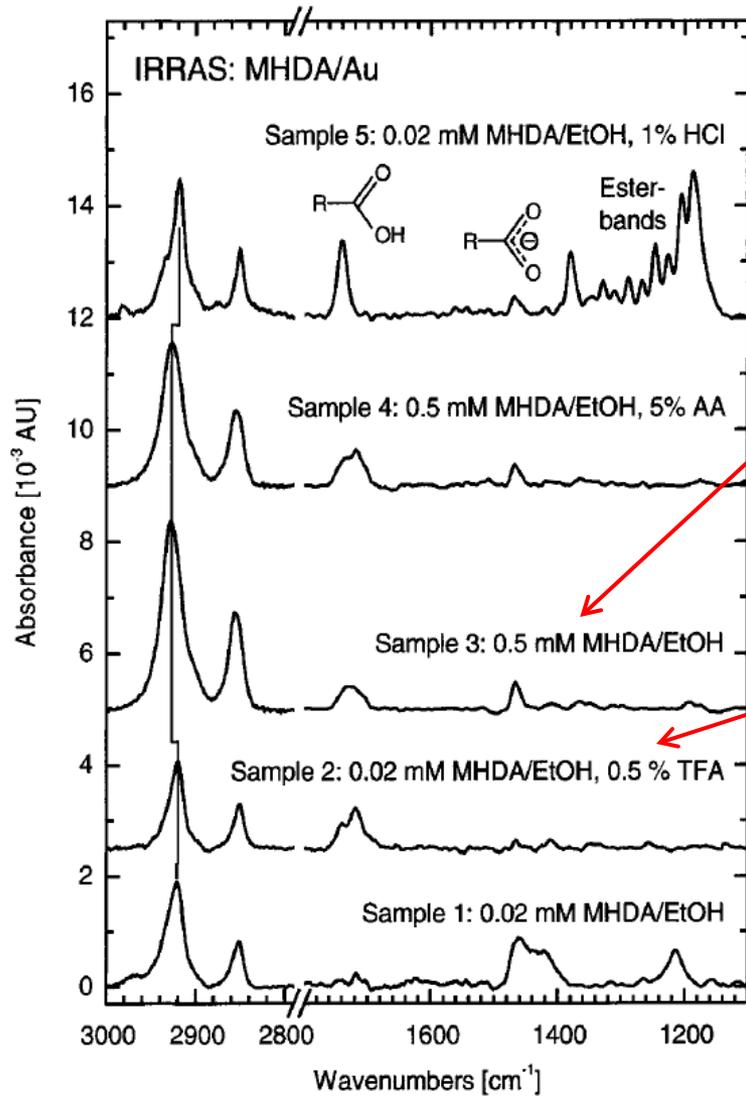
DDS@Au aus DDSH
richtet sich auf



DDS@Au aus DDSAc
richtet sich nicht auf

Orientierung
Ordnungsgrad

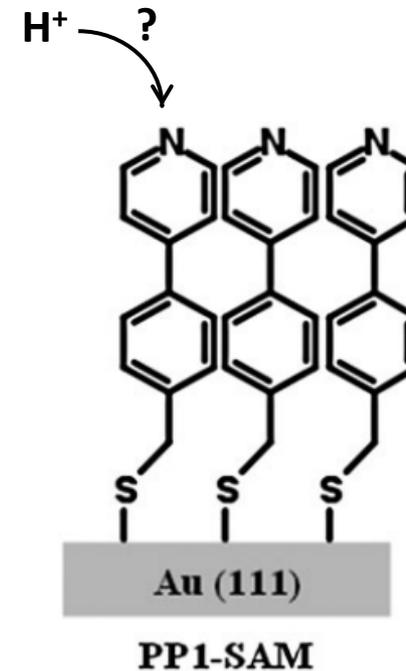
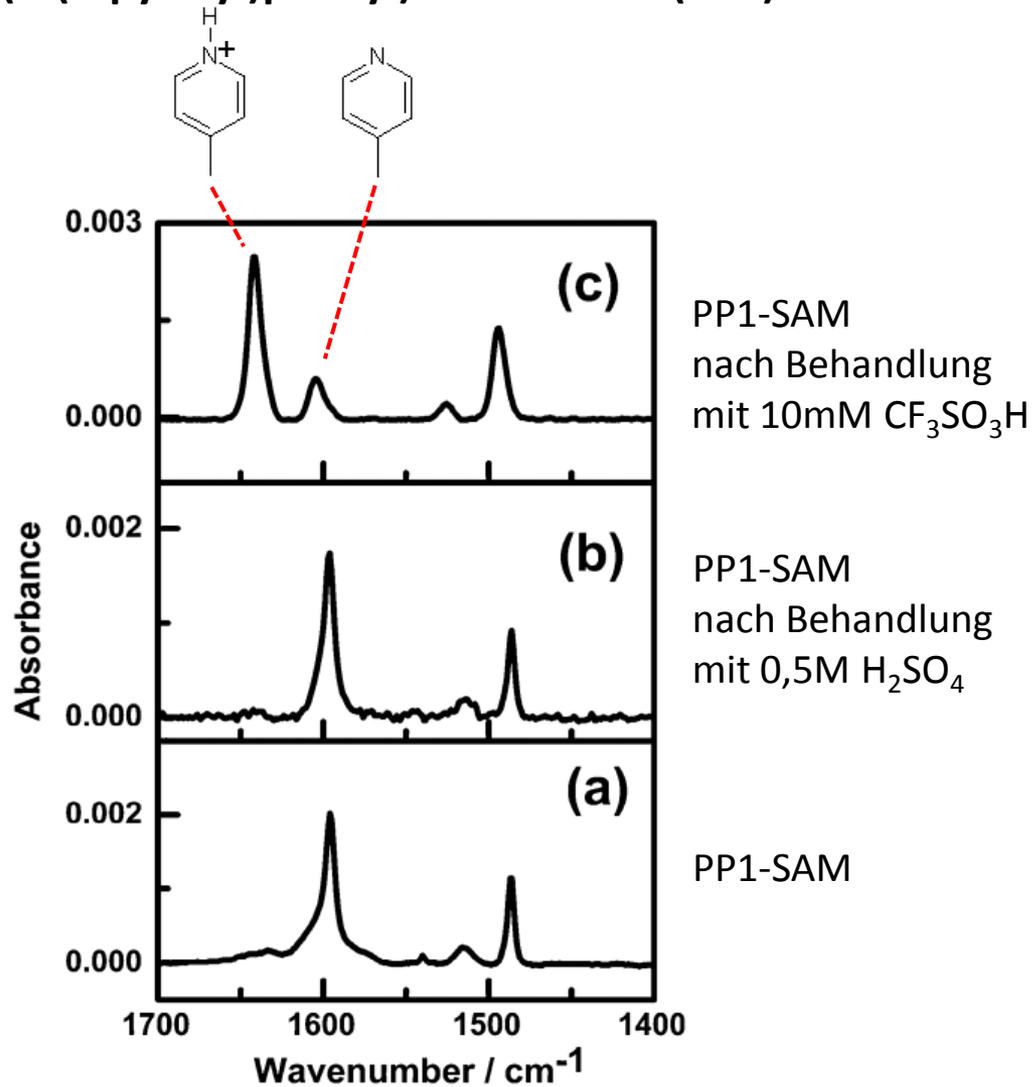
Mercapto-hexadecanoic acid HS-C₁₅H₃₀-COOH (MHDA)



Identität
Chemischer Zustand
Ordnungsgrad

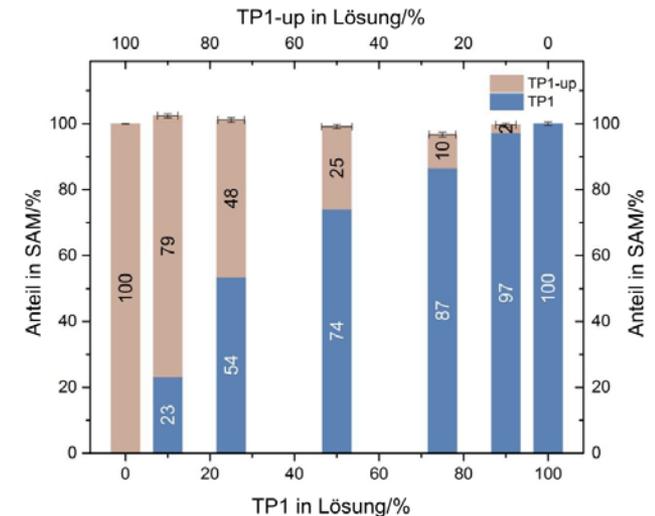
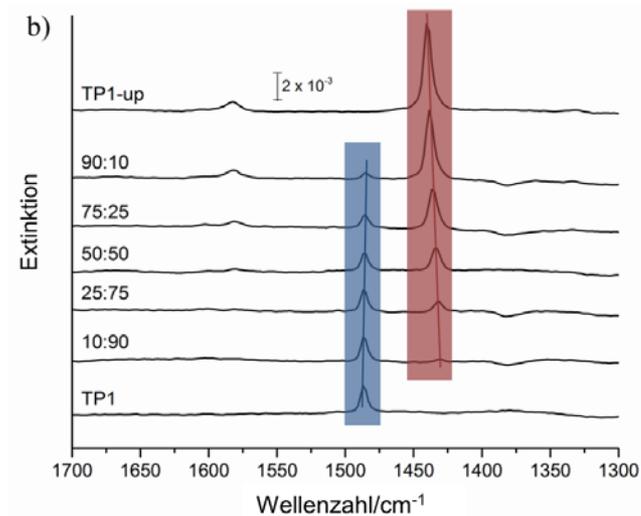
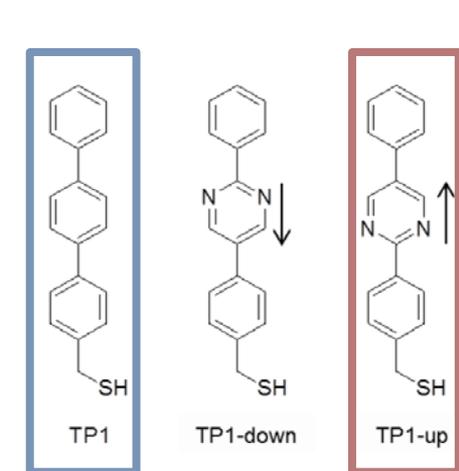
R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, 18, 3980-3992.

(4-(4-pyridyl)phenyl)methanthiol (PP1)



Chemischer Zustand

Wenn man SAMs aus einer 1:1-Lösung zweier Thiole abscheidet, erhält man nicht unbedingt ein 1:1-Verhältnis auf der Oberfläche.

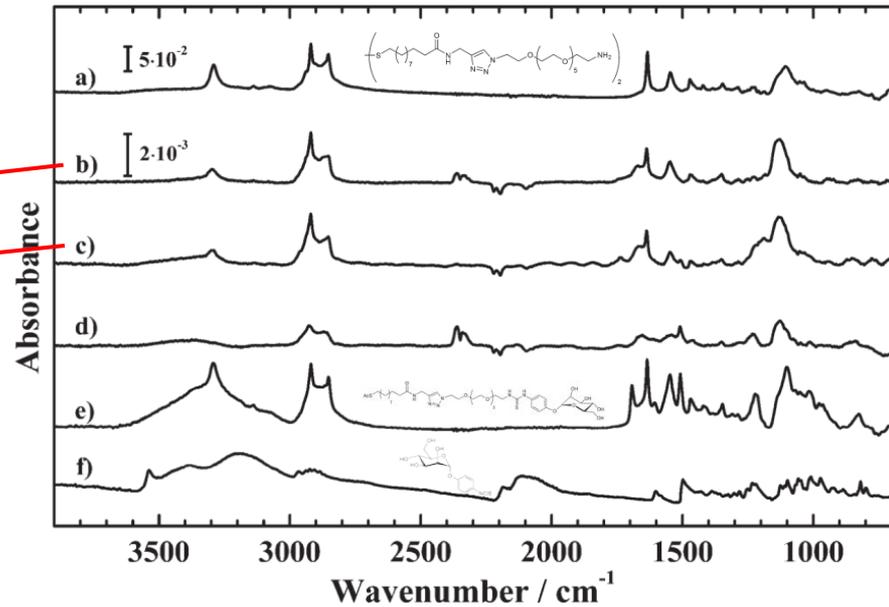
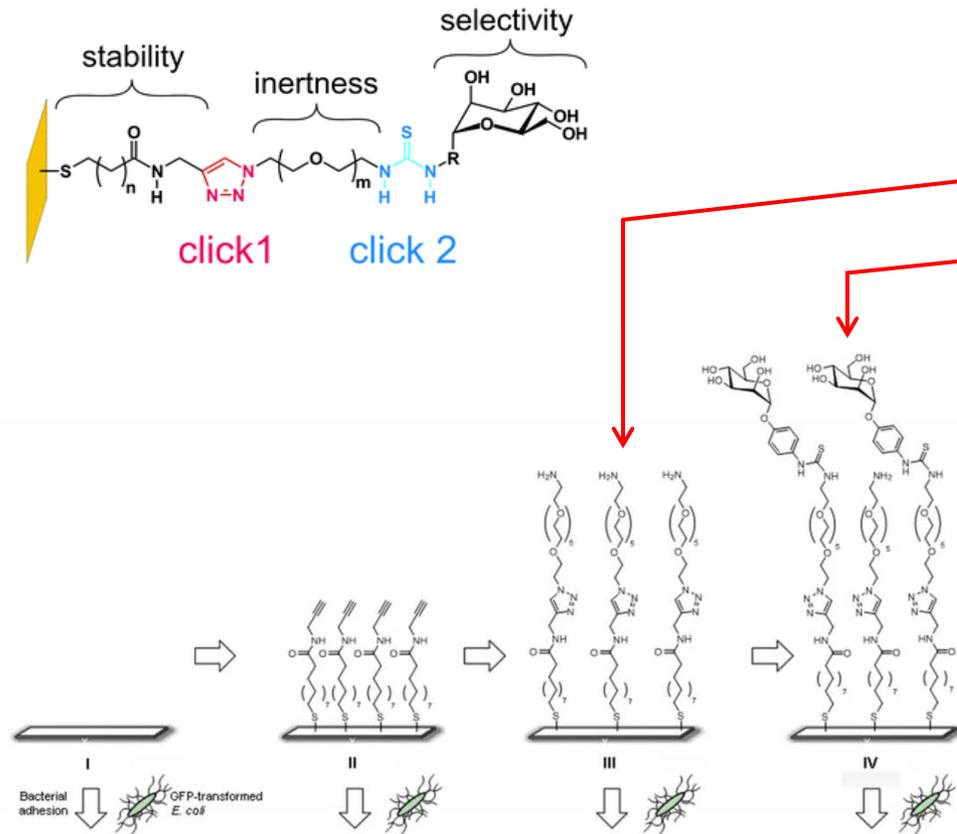


Identität
Oberflächenkonzentration

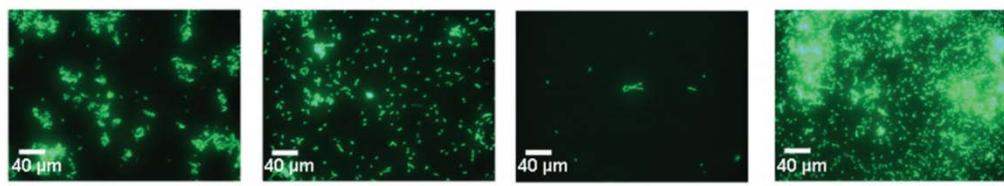
Anwendungsbeispiel: SAMs als Glykokalyx-Modelle

Mit Click-Chemie wurden an eine Oberfläche verschiedene Funktionalitäten angebunden.

Ziel: eine Oberfläche, die selektiv bestimmte Bakterien bindet.



**Identität
(zerstörungsfrei)**



C. Grabosch, M. Kind, Y. Gies, F. Schweighöfer, A. Terfort, T. K. Lindhorst, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 4006-4015.

**Erfolgreiche Prüfungen und eine
schöne vorlesungsfreie Zeit.**