

Oberflächenanalytische Charakterisierung von
auf Koordinations- und Klickchemie
basierenden organischen Schichten mittels
XPS, NEXAFS und ToF-SIMS

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
ERIK DARLATT
(geb. in Sofia)

Januar 2013

Die vorliegende Dissertation basiert auf der Forschungsarbeit, die unter Anleitung von Herrn Dr. Wolfgang E. S. Unger an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und in enger Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley (Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin) in der Zeit von November 2009 bis Januar 2013 angefertigt wurde.

1. Gutachter: Dr. W. E. S. Unger
2. Gutachter: Prof. Dr. C. A. Schalley

Disputation am: 06.03.2013

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die oberflächenanalytische Charakterisierung von organischen Mono- und Multischichten auf Goldsubstraten, welche u. a. aus Makrocyclen oder Rotaxanen aufgebaut sind bzw. dafür entwickelt wurden, solche Moleküle zu binden. Zwei Verfahren zur Fixierung dieser organischen Moleküle an den Endgruppen verschieden konstituierter Thiolat-SAMs (selbstassoziierter Monolagen) auf Goldsubstraten wurden realisiert: Durch Komplexbildung mit Pd(II)-, Fe(II)- oder Zn(II)-Ionen wurden die Terpyridyl- bzw. Pyridyl-Endgruppen an den SAMs und an den makrocyclischen Liganden miteinander verbrückt. Beim zweiten Verfahren erfolgte die Fixierung verschieden substituierter z. T. makrocyclischer Alkine kovalent an eine Azid-terminierte SAM durch eine Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition. Mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), kantennaher Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) sind diese organischen Schichtsysteme charakterisiert und die folgenden Teilergebnisse erzielt worden:

- Die erfolgreiche Bildung der SAM-Metall(II)-Komplexe bzw. der SAM-Metall(II)-Makrocyclenkomplexe wurde sowohl durch die Spektroskopie der Ligand-N-Donoratome (XPS, NEXAFS) als auch der Metall(II)-Zentralionen (XPS) verifiziert. Die ToF-SIMS-Analysen an SAM-Pd(II)-Komplexen konnten diese Ergebnisse erhärten.
- Mittels N K-NEXAFS-Spektroskopie gelang – gestützt durch ein DFT-simuliertes N K-NEXAFS-Spektrum – der Nachweis des 1,2,3-Triazolheterocyclus, dem Reaktionsprodukt der 1,3-dipolaren Cycloaddition.
- Die auf den SAMs fixierten z. T. makrocyclischen Moleküle waren anhand von Ether-, Amid-, Aromat- und Iod-Markergruppen qualitativ sehr gut durch NEXAFS und XPS identifizierbar.
- Die SAMs sowie die auf ihnen fixierten Moleküle lagen vorzugsorientiert im Schichtverband vor, was durch winkelaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.
- Die Degradationseffekte auf das AuS-Interface und das Kohlenstoffgerüst der SAMs, hervorgerufen durch die Koordinationsreaktion und die Cycloaddition, waren gering.
- Mit einem Layer-by-Layer-Verfahren gelang unter Ausnutzung der Koordinationschemie die kontrollierte Herstellung eines Multischichtsystems, welches alternierend aus Fe(II)-Ionen und makrocyclischen Liganden aufgebaut wurde. Der Schichtdickenzuwachs pro Makrocyclenabscheidungsschritt war konstant und die Makrocyclen lagen vorzugsorientiert im Multischichtverband vor.
- Das komplexe N K-NEXAFS-Spektrum eines organischen Azids konnte erstmalig mit Hilfe eines DFT-simulierten Spektrums interpretiert und die π^* -Hauptresonanzen eindeutig den drei N-Atomen innerhalb der Azidgruppe zugeordnet werden.

Abstract

This thesis is focused on the surface analytical characterization of organic mono- and multilayers on gold substrates composed of macrocycles or rotaxanes and layers developed to immobilize those molecules. Two procedures for molecule immobilizations at the terminal functionalities of differently constituted thiolate SAMs (self-assembled monolayers) were realized successfully: Terminal terpyridyl- or pyridyl-groups of SAMs and macrocyclic ligands were linked by complex formation using Pd(II)-, Fe(II)- or Zn(II)-ions. The second procedure was applied for covalent fixation of (macrocyclic) alkynes on an azide-terminated SAM via Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition. The organic layer systems were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS spectroscopy) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. The following results were obtained:

- Evidence for “SAM-metal(II)” and “SAM-metal(II)-macrocyclic” complex formation was achieved by the spectroscopy of N-donor atoms (XPS, NEXAFS) and metal(II)-ions (XPS). ToF-SIMS measurements of SAM-Pd(II) complexes corroborated these results.
- Measurements and DFT-simulations of N K-NEXAFS-spectra confirmed the presence of 1,2,3-triazol heterocycle as a product of 1,3-dipolar cycloadditions.
- The (macrocyclic) molecules fixed on the SAMs were identified by aromatic-, amide-, ether- and iodine-marker groups using NEXAFS- and XP-spectroscopy.
- The SAMs and the immobilized molecules on the SAMs within the layer assemblies were preferentially oriented as determined by angle resolved NEXAFS-spectroscopy.
- Minor degradation effects towards AuS-interface and carbon backbone of the SAMs caused by coordination reaction and cycloaddition were found.
- The controlled layer-by-layer assembly of alternating macrocycle and Fe(II)-ion multilayer system was achieved by coordination chemistry. The growth of the layer thickness per macrocycle deposition step was constant and a preferential orientation of the macrocyclic ligands within the layer stack was observed.
- DFT-simulations enabled an interpretation of the experimental N K-NEXAFS-spectra of an organic azide. The specific π^* -resonances were assigned to individual nitrogen atoms within the azide moiety.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen I: Oberflächenanalytik	3
2.1	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie.....	3
2.1.1	Photoelektrischer Effekt und Prinzip der XPS	3
2.1.2	XPS-Experiment	5
2.1.3	Spektrale Charakteristika	6
2.1.4	Bindungsenergie.....	9
2.1.5	Mittlere freie Weglänge und Schichtdickenabschätzung.....	12
2.1.6	Synchrotronstrahlung und ihre Bedeutung für die XPS	15
2.1.7	Quantifizierung von XPS-Daten	18
2.2	NEXAFS-Spektroskopie	21
2.2.1	Physikalischer Vorgang und spektrale Charakteristika	21
2.2.2	Linearer Dichroismus in der NEXAFS-Spektroskopie.....	26
2.3	ToF-SIMS.....	29
2.3.1	Prinzip der SIMS.....	29
2.3.2	Experimenteller Aufbau eines ToF-SIMS-Spektrometers.....	30
3	Theoretische Grundlagen II: Gegenstand der oberflächenanalytischen Charakterisierung..	33
3.1	Selbstassoziierte Monolagen auf Au	33
3.2	Auf Koordinationschemie basierende LbL-Multischichtsysteme	35
3.3	Mechanisch verknüpfte Moleküle.....	37
4	Messapparaturen, -parameter und Datenreduktion	39
4.1	XPS.....	39
4.1.1	Verwendete XPS-Apparaturen und Messparameter.....	39
4.1.2	XP-Spektrenauswertung und Kurvenanpassung	40
4.2	NEXAFS	43
4.2.1	NEXAFS-Experimente.....	43
4.2.2	Datenreduktionsverfahren	43
4.3	ToF-SIMS.....	44
5	Palladium(II)-Komplexe selbstassoziierter Monolagen.....	45
5.1	XPS des Palladium(II)-Zentralions.....	45
5.2	Charakterisierung der Stickstoff-Donoratome mit XPS und NEXAFS	50
5.3	ToF-SIMS-Analyse der SAMs und ihrer Pd(II)-Komplexe	56
5.4	Qualität der SAMs vor und nach der Koordinationsreaktion via XPS.....	60
5.5	Der Einfluss von Pd(II)- und H ⁺ -Ionen auf die Vorzugsorientierung der PPD- und PDT-SAM	65
5.6	Zusammenfassung.....	71
6	Koordinative Immobilisation makrocyclischer Liganden auf SAMs	73
6.1	Koordination des <i>tert</i> -Butyl-terminierten Makrocyclus und seines Rotaxan-Derivates	74
6.1.1	Qualitative Nachweise für die Koordination der makrocyclischen Liganden.....	75
6.1.2	Lineardichroismuseffekte der SAMs und der immobilisierten Tetralactame	81
6.2	Charakterisierung von multimakrocyclischen Systemen	88
6.2.1	Qualitative Nachweise für das Schichtwachstum	89

6.2.2	Schichtdickenabschätzung und Vorzugsorientierung der Multimakrocyclenschichten	90
6.3	Zusammenfassung.....	95
7	Immobilisation durch 1,3-dipolare Cycloaddition	97
7.1	Spektrale Charakteristika der Azidgruppe.....	99
7.1.1	N 1s-XPS.....	100
7.1.2	N K-NEXAFS.....	101
7.2	Spektroskopie des Stickstoffs der Cycloadditionsprodukte	104
7.2.1	Simulierte und experimentelle N K-NEXAFS-Spektren der 1-Hexin- und EPT-Probe ..	104
7.2.2	Stickstoffspektren der Cycloadditionsprodukte	105
7.2.3	Einfluss des Reaktionsmediums auf die Azid-SAM.....	109
7.3	Spektroskopie des Kohlenstoffs: C 1s-XPS und C K-NEXAFS.....	112
7.3.1	Charakteristika in den C 1s-XP-Spektren	112
7.3.2	C K-NEXAFS-Spektren und Vorzugsorientierung der Cycloadditionsprodukte	113
7.4	Qualität der „geklickten“ SAMs am Beispiel der EPT-Probe	118
7.5	Zusammenfassung.....	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	123
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	123
8.2	Ausblick.....	126
9	Anhang – Präparationen der Oberflächen und DFT-Simulationen.....	129
9.1	Präparation der Oberflächen.....	129
9.1.1	Au-Oberflächen und ihre Reinigung	129
9.1.2	SAM-Präparation	129
9.1.3	Koordinationsreaktion und Layer-by-Layer-Selbstassoziation.....	129
9.1.4	1,3-Dipolare Huisgen-Cycloaddition.....	130
9.2	DFT-Simulation der N K-NEXAFS-Spektren.....	130
10	Literatur- und Quellenverzeichnis	131
11	Abkürzungsverzeichnis	141
12	Publikationsliste.....	143
12.1	Artikel in Fachzeitschriften	143
12.2	Vortrag.....	144
12.3	Posterpräsentationen.....	144
13	Danksagung	147
14	Erklärung	148

1 Einleitung und Motivation

Die Entwicklung von molekularen Maschinen hat sich als Teildisziplin der Nanotechnologie etabliert. Die Herausforderung für dieses Forschungsgebiet besteht darin, die Merkmale, auf denen die Funktionen der Maschinen beruhen, die wir in unserer makroskopischen Welt im täglichen Leben verwenden, auf den mikroskopischen Maßstab zu übertragen. Eines dieser Merkmale liegt in der durch Energiezufuhr gezielt herbeiführbaren mechanischen Bewegung der arbeitverrichtenden Maschineneinheiten [1]. Bewegungseffekte auf der Nanometerskala, die von molekularen Maschinen bzw. von deren Prototypen ausgehen, wurden bereits in der Literatur beschrieben [2]. Viele dieser Studien waren an Systeme adressiert, bei denen Maschinenmoleküle in einer gelösten Phase vorlagen. Es ist jedoch unstrittig, dass die meisten Anwendungen, bei denen künstlich hergestellte nanometergroße Objekte einen makroskopischen Effekt erzielen sollen, Ensembles erfordern werden, welche aus einer großen Anzahl räumlich orientierter Maschinenmoleküle bestehen. Für die Schaffung dieser Ensembles haben sich in den letzten Jahren verschiedene Ansätze herauskristallisiert. In einigen Studien wurde die Polymerisation [3] von Prototypen molekularer Maschinen oder deren Fixierung in MOF-ähnlichen Gitterstrukturen [4,5] beschrieben. Ein weiterer Ansatz, der für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme Anwendung fand, liegt in der Immobilisation der Maschinenmoleküle auf einer Oberfläche [6-9].

Mechanisch verknüpfte Supramoleküle wie Rotaxane und Catenane gelten aufgrund der Bewegbarkeit ihrer Baueinheiten als vielversprechende Prototypen für molekulare Maschinen. Bei geeigneter Konstitution dieser Baueinheiten und unter passenden Bedingungen ist es möglich, die intramolekulare Bewegung durch externe Reize, wie z. B. elektromagnetische Strahlung [10,11] oder chemische Signale [12,13], kontrolliert herbeizuführen. Organische Makrocyclen stellen dabei die wichtigsten Bausteine für die Bildung von Rotaxanen und Catenanen dar und können deshalb als Vorläufermoleküle für diese supramolekularen Architekturen betrachtet werden.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung von auf Substraten immobilisierten organischen Schichten, welche Makrocyclen oder Rotaxane beherbergen bzw. dafür entwickelt wurden, diese Supramoleküle bzw. ihre Vorläufer zu fixieren. Die organischen Moleküle („M“ in Abb. 1.1) werden zu diesem Zweck an die Endgruppen von Thiolat-SAMs (selbstassozierten Monolagen) auf Gold gebunden. Die Fixierung der Moleküle erfolgt nach den beiden in Abbildung 1.1 aufgeführten Strategien: Bei der ersten Methode werden die Makrocyclen bzw. das Rotaxan zusammen mit Metall(II)-Ionen unter Bildung eines Komplexes koordinativ an die SAM, deren Moleküle durch geeignete Liganden-Endgruppen („L“) terminiert sind, gebunden. Die kovalente Verknüpfung einer durch Azidgruppen terminierten SAM mit Alkinen, welche u. a. durch Makrocyclen (M-Gruppe) substituiert sind, wird durch eine Cu(I)-katalysierte Variante einer 1,3-dipolaren Cycloaddition als zweite Immobilisationsstrategie realisiert [14].

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der oberflächenanalytischen Charakterisierung der aus den beiden beschriebenen Verfahren resultierenden organischen Mono- und Multischichten mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), kantennaher Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS). Es sollen dabei die folgenden Schwerpunkte betrachtet werden:

- (I) Charakterisierung der Thiolat-SAMs und ggf. ihrer Metall(II)-Komplexe mittels XPS, NEXAFS und ToF-SIMS
- (II) Identifikation der auf den SAMs koordinativ oder kovalent fixierten Makrocyclen oder Rotaxane („M“ in Abb. 1.1)
- (III) Vorzugsorientierung der immobilisierten Moleküle in den Mono- und Multischichten durch winkelaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie
- (IV) Untersuchung des schrittweisen Aufbaus eines multimakrocyclischen Schichtsystems

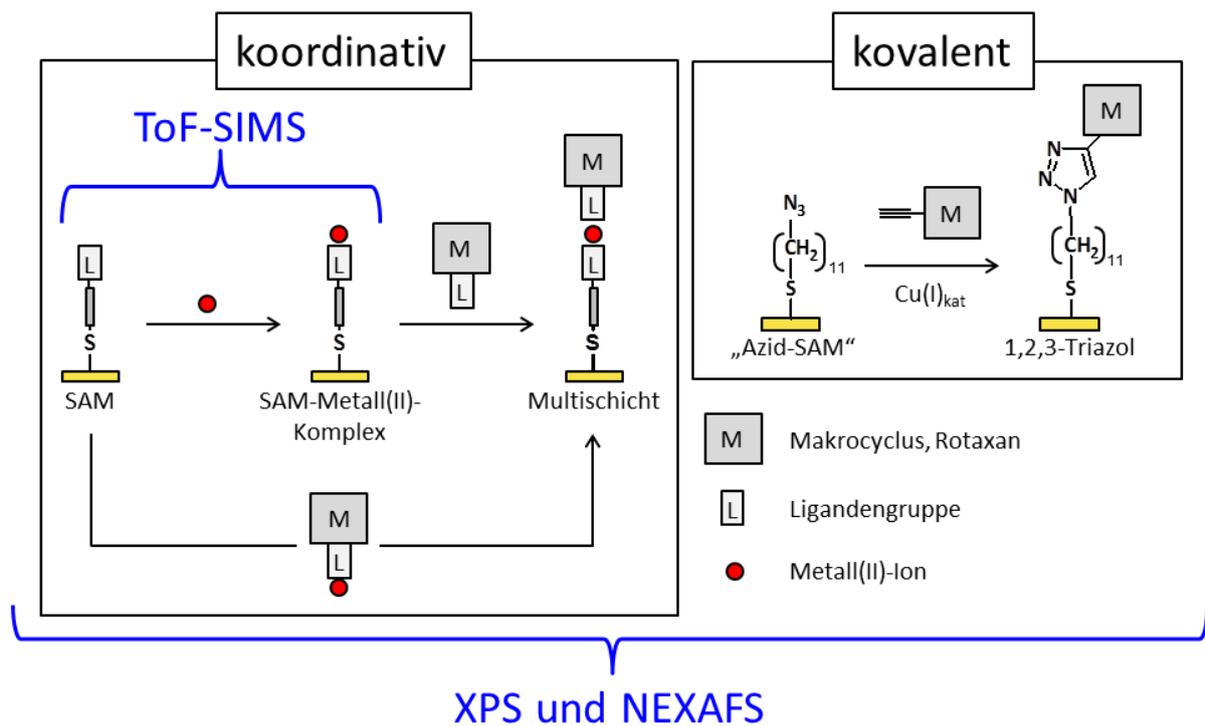


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der nach den verschiedenen Immobilisierungsstrategien hergestellten Oberflächen und die für deren Charakterisierung benutzten oberflächenanalytischen Methoden.

2 Theoretische Grundlagen I: Oberflächenanalytik

2.1 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (engl. **X-ray photoelectron spectroscopy**, kurz **XPS**) ist eine der vielseitigsten spektroskopischen Methoden auf dem Gebiet Oberflächenanalytik. Die Stärke der XPS liegt in ihrem Vermögen, die elementare Zusammensetzung einer Oberfläche sowohl qualitativ als auch quantitativ (mit Ausnahme von H und He) zu bestimmen. Sie ist aus diesem Grund auch als **Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (ESCA)** bekannt. Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen und Verfahren der XPS erläutert.

2.1.1 Photoelektrischer Effekt und Prinzip der XPS

Die Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem durch Heinrich Hertz im Jahre 1887 erstmalig erklärten [15] und später im Jahre 1905 durch Albert Einstein quantenmechanisch beschriebenen photoelektrischen Effekt [16]. Nach dieser Beschreibung sind Photonen mit hinreichend großer Energie $h\nu$ in der Lage, Elektronen aus einem Atom bzw. aus einem Atomverband herauszulösen. Die Anzahl der emittierten Photoelektronen wird durch die Menge der Photonen, d. h. durch die Lichtintensität, bestimmt. Die kinetische Energie $0,5 \cdot m_e v^2$ der Photoelektronen ist dabei linear von der Frequenz ν des eingestrahlt Lichts abhängig (Gl. 2.1):

$$\frac{m_e \cdot v^2}{2} = h\nu - \Phi \quad (2.1)$$

In der Gleichung 2.1 ist m_e die Ruhemasse eines Elektrons und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Φ ist eine für den bestrahlten Stoff charakteristische Größe, die Austrittsarbeit (engl. „work function“). Ihr Betrag entspricht der Mindestenergie, die für das Herauslösen von Elektronen aus einem Festkörper benötigt wird [17a].

Wenn ein Körper mit Photonen konstanter Energie $h\nu$ bestrahlt wird, werden Elektronen in einer Verteilung kinetischer Energien emittiert, die für den bestrahlten Körper bzw. für die Elemente, aus denen er besteht, charakteristisch ist. Dies bildet die Basis für die Anwendung des photoelektrischen Effekts als analytische Methode „Photoelektronen-Spektroskopie“. Je nach Wellenlänge des verwendeten Lichts haben sich im Laufe der Zeit diverse Analysetechniken herauskristallisiert, die sich den photoelektrischen Effekt zu Nutze machen. Die UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) verwendet Licht im Bereich der ultravioletten Strahlung (typischerweise zwischen $\lambda = 250 - 25 \text{ nm}$ bzw. $5 - 50 \text{ eV}$). Durch entsprechende UV-Lampen bzw. -Laser angeregt, reicht die eingestrahelte Energie gerade aus, um Elektronen der höchsten energetischen Niveaus eines Atoms herauszulösen. Mit dieser

Methode werden deshalb Informationen über die Natur der Valenzelektronen (chemische Bindungen, Molekülorbitale) erhalten.

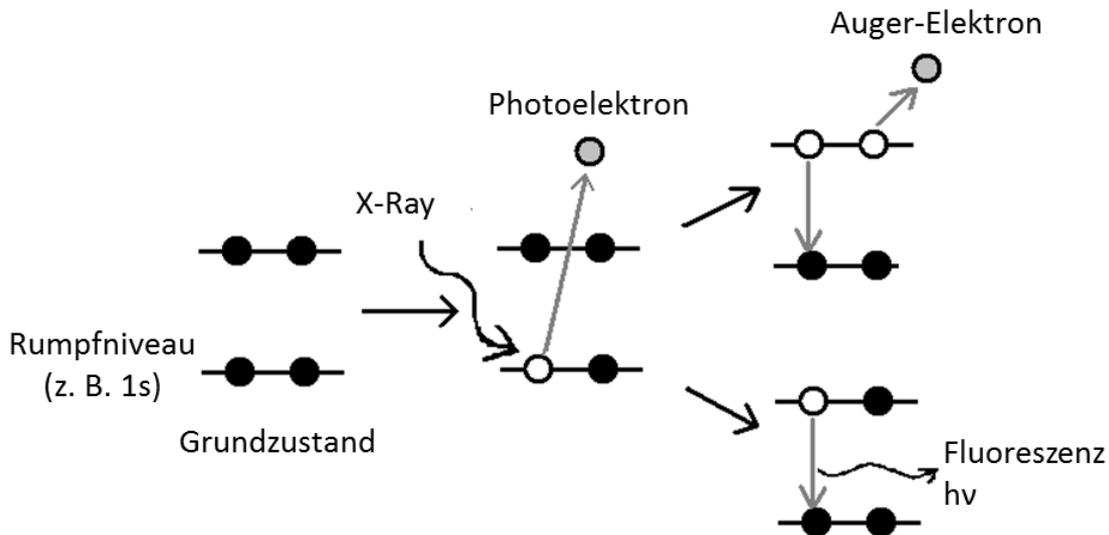


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der durch Röntgenstrahlung angeregten Photoionisation als Primärprozess (**Mitte**), gefolgt von den sekundären Emissionsprozessen (**rechts**).

Bei der XPS wird eine anregende Strahlung im Energiebereich der Röntgenstrahlung ($\lambda = \sim 10 - 0.01$ nm bzw. $\sim 100 - 10^6$ eV) verwendet, die stark genug ist, energetisch tief liegende, „kernnahe“ Elektronen aus der Hülle eines Atoms herauszulösen. Gleichung 2.1 besagt, dass sich bei der Energievariation des ionisierenden Röntgenlichts keine konstanten kinetischen Energien für die zu untersuchenden Photoelektronen ergeben. In der Praxis der Photoelektronen-Spektroskopie wird deshalb der Betrag der kinetischen Energie KE zusammen mit dem Betrag von Φ von der Energie des Röntgenlichts $h\nu$ subtrahiert. Daraus ergibt sich die Bindungsenergie BE , welche charakteristisch für jedes ionisierbare Niveau in der Elektronenhülle eines Atoms ist (Gl. 2.2).

$$BE = h\nu - KE - \Phi \quad (2.2)$$

Die Größe „ BE “ entspricht genau der Energie, mit der ein Elektron im Verband eines Atoms gebunden ist. Mit der Kenntnis dieser Größe ist demnach auch die Information über die Atomsorte, das entsprechende chemische Element, gegeben. Aus diesem Grund wird die XP-Spektroskopie auch als „Elektronenspektroskopie für chemische Analyse“ (ESCA) bezeichnet.

Wird ein Elektron aus einem Atom herausgelöst, bleibt ein energetisch sehr ungünstiger Lochzustand im entsprechenden Rumpfniveau zurück (Abb. 2.1, Mitte). Dieser Zustand wird durch das Auffüllen eines Elektrons aus einer energetisch höheren Schale kompensiert. Die dabei frei werdende Energie kann in Form eines Photons abgegeben werden, welches genau wie das Photoelektron eine definierte Energie, nämlich den Betrag aus der Differenz zwischen dem aufgefüllten und dem aufzu-

füllenden Niveau, besitzt. Die Untersuchung solcher fluoreszenten Photonen ist Gegenstand der Röntgen-Emissionsspektroskopie (X-Ray Emission Spectroscopy, XES; Abb. 2.1 rechts unten).

Bei dem alternativen Kompensationsprozess regt die Energie, die beim Auffüllen des Lochzustands frei wird, ein weiteres Elektron derselben oder einer energetisch höher liegenden Elektronenschale an, welches ebenfalls aus dem Atomverband emittiert wird. Dieser strahlungslose Kompensationsprozess wurde erstmalig in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts durch Lise Meitner [18] und Pierre Auger [19] beobachtet und beschrieben. Die analytische Erfassung der nach P. Auger benannten Auger-Elektronen ist Gegenstand der Auger-Elektronenspektroskopie (AES; Abb. 2.1 rechts oben) [20]. Da Auger-Elektronen aus einem Sekundärprozess innerhalb der Elektronenhülle eines Atoms hervorgehen, ist die kinetische Energie dieser Elektronen nicht von der Energie der anregenden Strahlung abhängig, sondern konstant und charakteristisch für jeden Auger-Übergang.

2.1.2 XPS-Experiment

Abbildung 2.2 skizziert die wesentlichen Komponenten, aus denen eine XPS-Apparatur aufgebaut ist. In der Praxis erfordert ein XPS-Experiment typischerweise eine Ultrahochvakuum-Umgebung (UHV), in der niedrige Drücke von zwischen 10^{-8} und 10^{-10} mbar herrschen. Der Hintergrund dieser Vorgehensweise ist, dass ein Großteil der freien Elektronen andernfalls mit den Luftmolekülen wechselwirken und nicht mehr detektiert werden könnte. Der Ausschluss von Atmosphäregasen verhindert auch die Kontamination der Probenoberfläche.

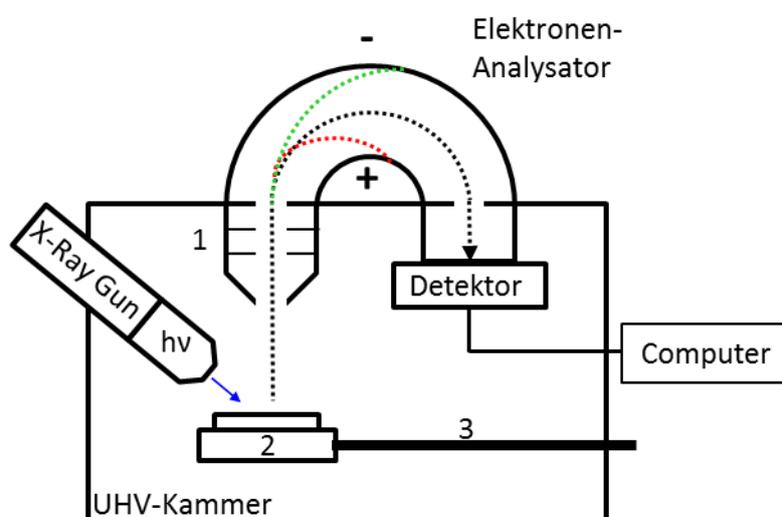


Abb. 2.2: Schematische Darstellung für den Aufbau eines XPS-Experiments. **1** = Linsensystem, **2** = Probenhalter mit Probe, **3** = Manipulator-Arm; gepunktete Linien: Flugbahnen eines Photoelektrons (schwarz: KE liegt im Bereich der Passenergie, grün: KE zu hoch, rot: KE zu niedrig).

Das XPS-Experiment [21a] beginnt mit der Bestrahlung eines Probenkörpers durch eine Röntgenquelle (z. B. Röntgenröhre „X-ray Gun“, Synchrotronstrahl) mit definierter $h\nu$. Die aus dem Probenkörper emittierenden Elektronen werden über die Eintrittsöffnung des Linsensystems aufgenommen. Das Linsensystem besteht in Abhängigkeit vom Gerät bzw. Gerätehersteller aus einer Anordnung nacheinander angebrachter magnetischer und elektrostatischer Linsen. Nach deren Passage treten die Elektronen verschiedener Energie in den Elektronenanalysator ein. Im Laufe der Jahre hat sich die Bauweise des Halbkugelanalysators im Bereich der XPS-Analytik durchgesetzt. Dieser besteht aus zwei konzentrisch angebrachten Hemisphären. An diese wird ein elektrisches Potential angelegt, wobei die äußere Hemisphäre den negativen und die innere den positiven Pol trägt. In Abhängigkeit der angelegten Potentialdifferenz können nur die Elektronen eines bestimmten Energiefensters diese Halbkugel passieren. Die energetische Mitte dieses Fensters wird als Passenergie bezeichnet und kann je nach experimenteller Fragestellung variiert werden. Im Analysator-Modus mit konstanter Passenergie (CAE...**Constant Analyzer Energy**) werden zu schnelle Elektronen, d. h. Elektronen, deren kinetische Energie oberhalb dieses Energiefensters liegt (grüne Trajektorie in Abb. 2.2), an der äußeren Hemisphäre aufschlagen. Elektronen zu niedriger kinetischer Energie werden an der positiv geladenen, inneren Halbkugel aufschlagen (rote Trajektorie in Abb. 2.2). Zu schnelle und zu langsame Elektronen werden auf diese Weise aussortiert und nicht zum Detektor durchgelassen. Im Verlauf einer XPS-Messung wird durch das sukzessive Durchstellen des an die Hemisphären angelegten Potentials die energetische Lage des Energiefensters variiert. Dadurch wird nach jedem Variationsschritt ein neuer Energiebereich der Elektronen erfasst und auf diesem Wege nacheinander jede Energie des zu messenden Spektrums abgefahren. Am Ende eines Halbkugelanalysators steht der Detektor, wo die sortierten Elektronen aufschlagen. Die Menge der registrierten Aufschlagereignisse ist dabei proportional zur Zählrate bzw. Intensität in den XP-Spektren. Die Detektion basiert bei älteren Geräten auf Channeltrons bzw. Sekundärelektronenvervielfachern. Bei modernen Geräten kommen Multichannelplate-Detektoren zum Einsatz, die u. a. die Möglichkeit geben, 2D-aufgelöste Informationen einer Probe zu erhalten (sogenanntes Imaging).

2.1.3 Spektrale Charakteristika

In Gleichung 2.2 wurde bereits der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Bindungsenergie der Photoelektronen beschrieben. Die Bindungsenergie und die kinetische Energie sind danach gegenläufig. In der Praxis der Photoelektronen-Spektroskopie hat es sich durchgesetzt, die Intensität der Spektren in Abhängigkeit der BE aufzutragen. In einem auf diese Weise aufgetragenen XP-Spektrum nimmt die kinetische Energie in Richtung zunehmender Bindungsenergie ab. In Abb. 2.3 ist dies in Form eines Übersichtsspektrums einer Goldoberfläche demonstriert, welches mit monochro-

matischer Al K_{α} -Strahlung gemessen wurde. Die Photoemissions- bzw. Photoelektronenpeaks entstammen aus dem in Abbildung 2.1 (Mitte) skizzierten Prozess. Aus der Reihenfolge der Photoemissionslinien erschließt sich der energetische Schalenbau eines Au-Atoms. Da der Aufbau der Elektronenhüllen für jedes chemische Element anders und damit charakteristisch ist, lassen sich den Signallagen in XP-Spektren chemische Elemente zuordnen. Mittels XPS sind auf diesem Wege alle Elemente des Periodensystems bis auf Wasserstoff und Helium nachweisbar.

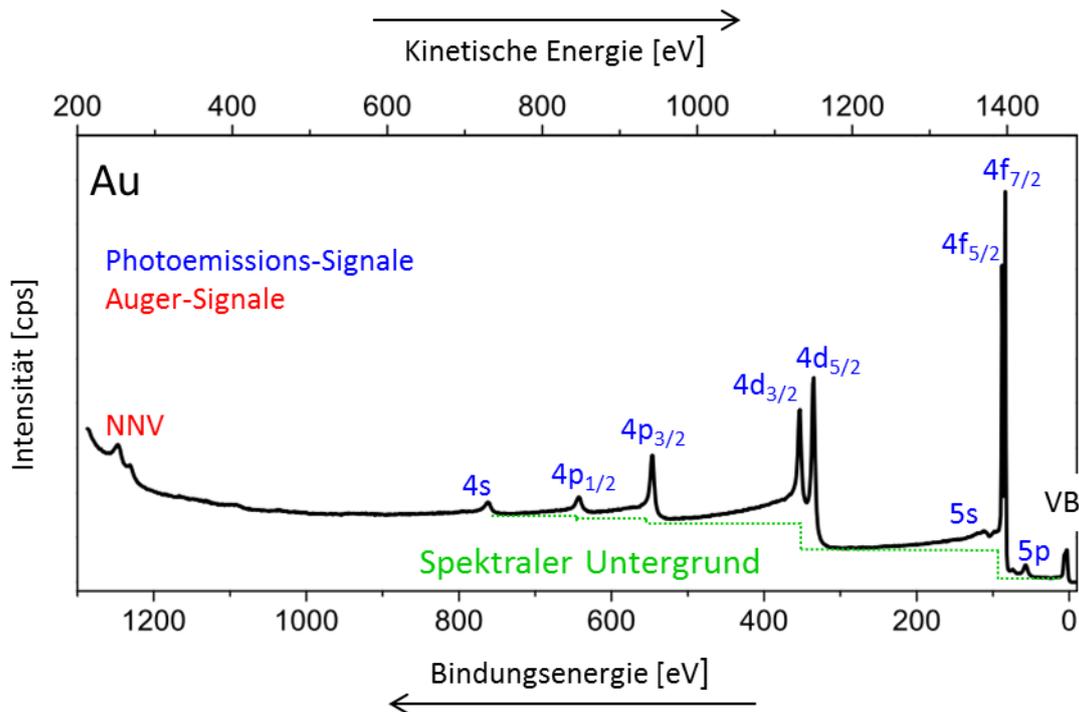


Abb. 2.3: Übersichtsspektrum einer Goldprobe ($h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, Passenergie = 80 eV, $\theta = 0^\circ$). VB = Valenzband-Struktur.

Im Au-Spektrum (Abb. 2.3) fällt auf, dass alle p-, d- und f-artigen Photoemissionen (Nebenquantenzahl $l > 0$) als Dubletts im XP-Spektrum auftreten. Diese Aufspaltung ist auf den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Bei diesem Vorgang treten die magnetischen Momente des Elektronenspins (Eigendrehimpuls des Elektrons) und des Bahndrehimpulses des Elektrons miteinander in Wechselwirkung [17b, 21b]. Der Elektronenspin kann bezüglich der Orientierung des Magnetmoments des Bahndrehimpulses parallel ($s = +1/2$) oder antiparallel ($s = -1/2$) ausgerichtet sein. Bei paralleler Ausrichtung ist eine geringere Energie erforderlich, um das Elektron aus dem Atom zu lösen, als im antiparallelen Fall. Im XP-Spektrum äußert sich dies durch eine größere Bindungsenergie für ein antiparallel wechselwirkendes Elektron und entsprechend durch eine kleinere BE für den parallelen Fall. Da s-Orbitale kugelsymmetrisch sind, besitzen sie keinen Bahndrehimpuls und erzeugen folglich auch nur Singulettts in den XP-Spektren (z. B. Au 4s). Die Indizes der beiden Einzelsignale innerhalb eines Dubletts ergeben sich aus dem Gesamtdrehimpuls j :

$$j = l + s \quad (2.3)$$

Die Bezeichnung für die parallele Wechselwirkung des Au 4d ergibt sich beispielsweise aus der Nebenquantenzahl $l = 2 = 4/2$ addiert mit der Spinquantenzahl und $s = + 1/2$ zu „Au 4d_{5/2}“. Das Ausmaß der Aufspaltung ΔE ist für jede Dublett-Photoemission charakteristisch und kann aus diesem Grund zusätzlich zur Identifikation eines Elementes herangezogen werden. Es gibt den Trend – so auch beim Au-Spektrum in Abb. 2.3 - dass die Dublettaufspaltung ΔE mit ansteigender Nebenquantenzahl l in einer Periode kleiner wird ($p > d > f$). Das theoretische Intensitätsverhältnis beider Peaks eines Dubletts ergibt sich aus der Multiplizität M :

$$M = 2 \cdot j + 1 \quad (2.4)$$

Neben den Photoemissionen treten die Auger-Peaks als weitere Signalgruppe in den XP-Spektren auf. Sie gehen aus dem in Kapitel 2.1.1 (Abb. 2.1, rechts) beschriebenen Prozess hervor, der sich durch das Auffüllen der durch die Photoemissionen entstandenen Lochzustände ergibt. Auger-Signale sind sehr einfach durch die Variation der Anregungsenergie (z. B. durch den Wechsel von Al K_α zu Mg K_α) als solche identifizierbar. Da die kinetische Energie für diese Elektronen konstant ist, ergibt sich nach einem Wechsel der Anregungsenergie Gleichung 2.2 eine definierte Verschiebung der Auger-Signale auf der BE -Achse, die der Differenz beider $h\nu$ entspricht.

Die stufenförmige Struktur des spektralen Untergrunds (grüne gepunktete Linie in Abb. 2.3) ist ein weiteres typisches Merkmal eines XP-Spektrums. Die Intensität des spektralen Untergrunds nimmt nach einem Signal, d. h. auf der Seite hoher Bindungsenergie, abrupt zu und im weiteren Verlauf allmählich wieder ab. Der Grund für dieses Phänomen ist die inelastische Streuung der Elektronen, die aus der vorhergehenden Photo- bzw. Auger-Emission stammen. Ein Teil der Elektronen aus einem diskreten Niveau wird auf dem Weg durch den Festkörper bzw. zum Analysator abgebremst, wodurch diese Elektronen mit einer geringeren kinetischen Energie am Detektor ankommen [21b].

Die Photoemissionen von metallischen Proben zeigen eine zu höheren Bindungsenergien gewandte asymmetrische Peakform. Dies ist in Abbildung 2.3 besonders gut an den Au 4d-Signalen zu erkennen. Ein Au 4d-Photoelektron kann beim Verlassen der Atomschale ein weiteres Elektron auf ein höheres Niveau innerhalb des Leitungsbandes von Au anregen. Durch die für die Anregung aufgebrauchte Energie hat ein Teil der Photoelektronen eine verringerte kinetische Energie. Da dieser Energieverlust an eine Bandstruktur und nicht an diskrete Übergänge gebunden ist, manifestiert sich dieser Effekt als asymmetrisches Linienprofil und nicht als diskrete Signale [22]. Die asymmetrische Form des Linienprofils wurde 1970 durch Doniach und Šunjić mathematisch beschrieben [23].

Ein anderer Verlusteffekt wird typischerweise für ungesättigte Kohlenwasserstoffe beobachtet. Dabei können Elektronen beim Photoemissionsprozess von besetzten π - in unbesetzte π^* -Molekülorbitale angeregt werden. In den XP-Spektren werden diese Elektronenübergänge als sogenannte „shake-up“- Satellitensignale sichtbar. Im Falle von Polymeren (z. B. Poly(2-vinylnaphthalen),

Polystyrol) werden die „shake-up“-Signale in einem C 1s XP-Spektrum bei einer etwa 5 eV höheren Bindungsenergie entfernt vom und mit einer Intensität von ca. 10% des Hauptkohlenstoffsignals beobachtet [24].

2.1.4 Bindungsenergie

Die Bindungsenergie BE und damit die Position eines Photoemissionssignals im XP-Spektrum ergeben sich formal aus der Differenz der beiden Zustandsenergien, die ein Atom nach und vor der Erzeugung des Lochzustandes (s. Kap. 2.1.1) in der Elektronenhülle innehat (Gl. 2.5) [21c]:

$$BE = E_f - E_i \quad (2.5)$$

E_i gibt dabei die Energie des Anfangszustands (engl. initial state) und E_f die Energie des Endzustands („final state“) an. Beide Werte können in Abhängigkeit von Atomsorte und -verband und Probenart zu einer Änderung der Peakposition und -form in den XP-Spektren beitragen.

Phänomenologisch gesehen, entspricht die Bindungsenergie nach Koopmans' Theorem von 1934 der negativen Energie ε des Orbitals, aus dem das Elektron herausgelöst wird [25]. Koopmans wies bereits damals darauf hin, dass diese Approximation nur gültig wäre, wenn die verbleibenden Elektronen in der Hülle nicht auf die Erzeugung des Lochzustandes „reagieren“ würden. Mit der Entwicklung der XPS wurde deutlich, dass die berechneten Beträge für die Orbitalenergien ε nur schlecht mit den Photoemissionen in den XP-Spektren korrespondieren. Typischerweise werden die Photoemissionen im Vergleich zu den nach der Hartree-Fock-Methode berechneten Orbitalenergien bei um 10 bis 30 eV niedrigeren Werten auf der BE -Skala beobachtet.

Während der Ionisation verteilt sich die verbleibende Elektronendichte im Emitteratom und in den umgebenden Atomen neu, um die Energie des ionisierten Atoms zu minimieren. Der dabei frei werdende Energiebetrag wird als Relaxationsenergie E_r bezeichnet. Durch die Relaxationsprozesse werden die Lochzustände in den Rumpforbitalen der Emitteratome abgeschirmt, was nach Gleichung 2.6 [21c] zu einer Absenkung der Bindungsenergiwerte führt. Im Gegensatz dazu werden bei einer schlechten Abschirmung der Lochzustände größere BE -Werte beobachtet, weil der Betrag der Relaxationsenergie E_r in diesen Fällen kleiner ist.

$$BE = -\varepsilon - E_r \quad (2.6)$$

Es wird zwischen intra- und extraatomaren Relaxationsprozessen unterschieden. Durch die Erzeugung des Lochzustands ist die effektive Kernladung größer, was zu einer Kontraktion der verbleiben-

den Elektronenhülle zum Atomkern führt. Der Beitrag der Elektronen in den äußeren Schalen eines Emitteratoms zur intramolekularen Relaxation ist dabei größer als der der Elektronen in den inneren Schalen [21c]. Die extraatomare Abschirmung des Lochzustands geschieht durch Ladungsverschiebung in den Nachbaratomen. Das Ausmaß dieses extraatomaren Relaxationsbeitrags ist dabei stark von der Polarisierbarkeit der chemischen Umgebung des Emitteratoms abhängig. In einer elektrisch leitfähigen Probe, wie z. B. Metallen, können Elektronen benachbarter Atome wesentlich stärker zur Abschirmung des Lochzustands beitragen als die entsprechenden Elektronen in einem ionischen Atomverband [21c]. Der Einfluss der extraatomaren Relaxation wird bei der Spektroskopie von Atomen deutlich, die koordinative Vakanzen aufweisen. In der Praxis spiegelt sich dies in der Bindungsenergie u. a. von Metall-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe wider. Für die Photoemission eines kleinen Metall-Nanopartikels werden höhere BE -Werte beobachtet als für die gleiche Photoemission einer Probe, deren Metall-Nanopartikel eine größere räumliche Ausdehnung aufweisen [26-29]. Bei kleinen Partikeln überwiegt der Anteil koordinativ ungesättigter Oberflächenatome, deren Rumpforbital-Lochzustände im Falle einer Photoionisation nur schlecht extraatomar abgeschirmt werden. Der Beitrag der extraatomaren Relaxation zum E_r -Wert in Gleichung 2.6 ist deshalb für diese Oberflächenatome vergleichsweise gering.

Da die soeben beschriebenen Effekte eine Energieänderung des emittierten Elektrons beschreiben, die sich nach der bzw. durch die Erzeugung des Lochzustandes manifestiert, werden sie auch als Endzustandseffekte bezeichnet.

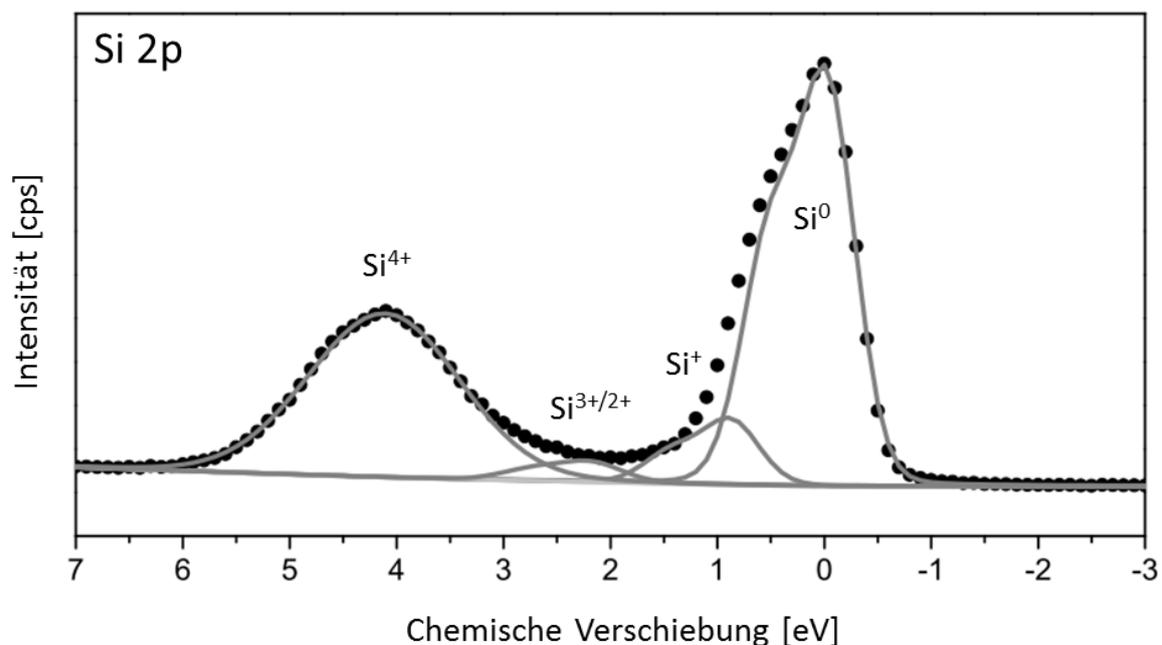


Abb. 2.4: Si 2p XP-Spektrum einer oxidierten Si-Oberfläche ($h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, PE = 40 eV, $\vartheta = 60^\circ$).

Aus der Gleichung 2.5 geht hervor, dass die Bindungsenergie der Photoemissionen im Allgemeinen nicht allein durch soeben diskutierte Endzustandseffekte, sondern auch von der Energie E_i des Grundzustandes, in dem sich das Atom vor der Photoemission befindet, bestimmt wird. Die Einflüsse, die sich auf den Energiewert E_i auswirken, werden als Anfangszustandseffekte bezeichnet. Diese beschreiben eine Energieverschiebung $\Delta\varepsilon$ der Rumpforbitale, die durch Ladungsdichteveränderungen in der Valenzelektronenschale der entsprechenden Atome verursacht wird. Das energetische Ausmaß dieser Effekte wird durch die chemische Umgebung des Emitteratoms (i. d. R. durch die erste Koordinationssphäre) bestimmt. Die dabei auftretende Differenz der gemessenen Bindungsenergiewerte eines Elements in verschiedenen chemischen Bindungszuständen wird als „chemische Verschiebung“ bezeichnet.

Dies soll am Beispiel einer Si 2p-XPS-Analyse einer oxidierten Siliziumoberfläche erläutert werden (Abb. 2.4). Im aufgeführten Si 2p-XP-Spektrum werden neben dem Hauptsignal, welches dem metallischen Si^0 entspricht, weitere zu höheren Bindungsenergien verschobene Signale beobachtet, die der oxidierten Siliziumschicht (SiO_x) auf dem Si^0 zuzuordnen sind [30]. Phänomenologisch betrachtet, erfahren diese zusätzlichen Si-Spezies mit ansteigender Oxidationszahl eine Zunahme der Bindungsenergie bzgl. des Si^0 -Signals. Je größer die positive Ladung am entsprechenden Siliziumatom ist, desto größer ist die Bindungsenergie des 2p-Elektrons bzw. desto größer ist der Betrag von ε der Si 2p-Orbitale (s. Gl. 2.6). Fehlen Valenzelektronen im betreffenden Si^{n+} -Zentrum, werden die verbleibenden Elektronen in der Elektronenhülle durch die höhere positive Nettoladung des Atoms an den Kern herangezogen. Demzufolge ist ein größerer Energiebetrag notwendig, ein Rumpfelektron aus diesem kationischen Zentrum herauszulösen. Die Tatsache, dass bei diesem Beispiel der Anstieg der Bindungsenergie mit der Zunahme der Oxidationszahl einhergeht, spricht dafür, dass hier vorzugsweise Anfangszustandseffekte für die Bindungsenergieunterschiede zwischen den beobachteten Si-Spezies verantwortlich sind. Dies suggeriert, dass das energetische Ausmaß der Endzustandseffekte für die verschiedenen oxidierten Si-Zentren ähnlich stark ausgeprägt ist.

In der Praxis ist es dennoch häufig schwierig, das genaue Ausmaß der Anfangs- und Endzustandseffekten zu bestimmen. Im Allgemeinen muss bei einer im XPS-Experiment bestimmten Bindungsenergie mit der Wirkung beider Effekte gerechnet werden.

2.1.5 Mittlere freie Weglänge und Schichtdickenabschätzung

Röntgenstrahlen mit einer Anregungsenergie von 1 keV regen Elektronen in Atomen einer Proben-tiefe von bis zu 1000 nm zur Photoemission an [21d]. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der XPS ergibt sich aus der Wechselwirkung der Photoelektronen mit der Materie, die sie auf dem Weg zum Analysator durchdringen müssen. Je länger dieser Weg durch einen Probenkörper ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron an den Probenatomen, inelastisch, d. h. unter Verlust ihrer kinetischen Energie, gestreut zu werden. Dieser Streueffekt kann dazu führen, dass die freien Elektronen den Festkörper gar nicht bzw. mit stark verringerter Energie verlassen. In Kapitel 2.1.3 wurde bereits erklärt, dass der Anteil der zuletzt genannten „Elektronengattung“, der es bis zum Detektor schafft, in den spektralen Untergrund der XP-Spektren eingeht.

Tabelle 2.1: Studien und Modellfunktionen zur Beschreibung von $\lambda(KE)$ in organischen Materialien

Funktion für λ in nm	KE-Bereich [eV]* ²	Autor (Jahr)	Ref.	Basiert auf
$\lambda = \frac{49}{KE^2} + 0.11 \cdot \sqrt{KE}$ * ¹	k. A. (KE > 0)	Seah (1979)	31	empirischen Werten (für verschiedene Organika)
$\lambda = 0.00837 \cdot KE^{0.842}$	500 – 1500	Seah (2010)	32	Guanin- und Polymerfilmen auf Au-Substrat
$\lambda = 0.013 \cdot KE^{0.745}$	500 – 2000	Tanuma (1993)	33	der Neuevaluation der TPP-2 Formel für C [36]
$\lambda = 0.1 \cdot \sqrt{KE}$	1042 – 1402	Brundle (1979)	34	C ₂₀ - LB-Filmen auf Au-, Ag-, In-Substraten
$\lambda = 0.9 + 0.0022 \cdot KE$	500 – 1500	Laibinis (1991)	35	aliphatischen SAMs auf Ag- und Cu-Substraten

*¹ gilt für $\rho = 1 \text{ kg/m}^3$ [37]

*² KE-Bereich, den die Autoren für ihre Funktion als „gültig“ angegeben haben

Zur Erfassung des Ausmaßes der inelastischen Elektronenstreuung wird die Größe der mittleren freien Weglänge λ für Elektronen (engl. inelastic mean free path, kurz: IMFP) benutzt. Diese gibt die mittlere Distanz eines Elektrons einer Energie „KE“ zwischen zwei aufeinanderfolgenden inelastischen Stößen an [21d,38]. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist abhängig von ihrer kinetischen Energie und von der Beschaffenheit des analysierten Materials (Dichte, elementare Zusammensetzung, Struktur), welches sie durchqueren. Um die mittlere freie Weglänge mit der KE der Elektronen in einen funktionellen Zusammenhang zu bringen, wurden diverse Studien auf (semi-) empirischer Basis durchgeführt. Die resultierenden Funktionsgleichungen für $\lambda(KE)$ und die darauf beruhenden Studien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Da die Objekte der Charakterisierung in dieser Arbeit zum überwiegenden Teil organischer Natur sind (s. Kap. 3), wurden gezielt Studien herangezogen, die sich mit der mittleren freien Elektronenweglänge in Kohlenwasserstoffen bzw. in

Kohlenstoff befassen. In Abbildung 2.5 wurden diese Funktionsgleichungen graphisch abgetragen und die Resultate in dem für die XPS typischen KE -Intervall von 500 – 1500 eV gemittelt. Nach Seah und Dench (1979, [2.12]) durchläuft λ zwischen etwa 10 und 100 eV ein Minimum. In diesem KE -Bereich ist die Oberflächenempfindlichkeit deshalb am größten. Mit ansteigender KE nehmen die mittlere freie Weglänge und damit die Tiefeninformation wieder zu. Die sogenannte Informationstiefe (engl. information depth, ID) wird mit der Strecke $3 \cdot \lambda$ definiert. Sie entspricht der Tiefe, aus der 95 % der emittierten Elektronen einer KE stammen [38]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten organischen Schichtsystemen werden für den Fall einer mit Al K_α -Strahlung angeregten C 1s-Photoemission Informationen aus einer Tiefe von bis zu $3 \cdot \lambda_{C1s; AlK\alpha} \cong 10.3$ nm gewonnen (Abb. 2.5, senkrechte gestrichelte Linie).

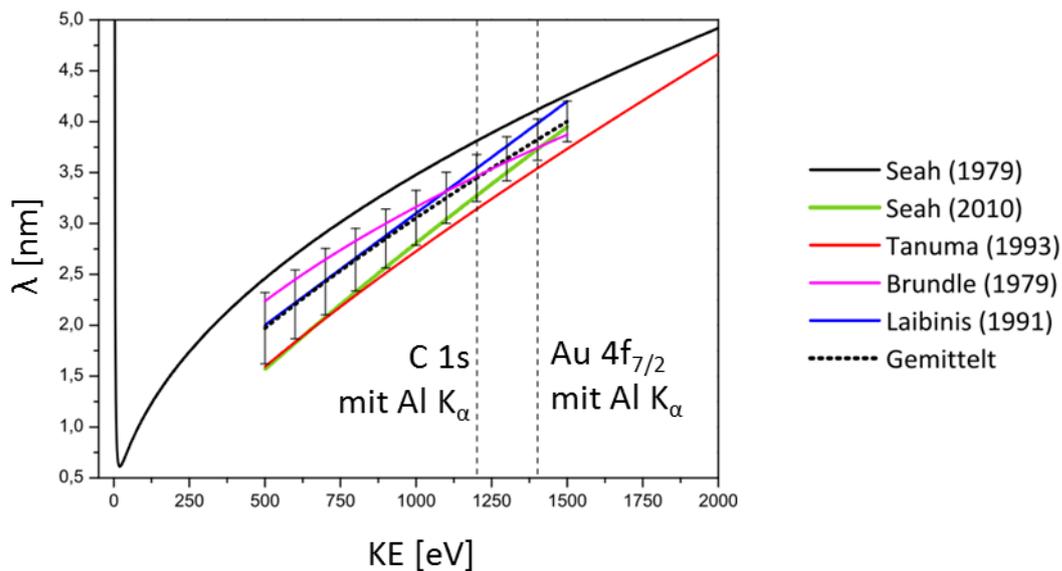


Abb. 2.5: Graphische Gegenüberstellung der in Tabelle 2.1 aufgeführten Funktionen $\lambda(KE)$, zugeordnet zu den Autoren der Studien. In der gepunkteten dicken Linie wurden alle 5 Funktionen gemittelt; die dazugehörigen Fehlerbalken geben die Standardabweichung der gemittelten λ -Werte an.

Neben der Abschätzung der Informationstiefe ist die wohl interessanteste Anwendung, die sich aus den Überlegungen zur mittleren freien Weglänge ergibt, die Abschätzung der Schichtdicke einer Adsorbatschicht auf einem Substrat. Im Falle der XPS-gestützten Adsorbatanalytik bietet es sich an, Schichtdicken über die Abschwächung eines Substratsignals zu bestimmen (Abb. 2.6). Gleichung 2.7

$$I_S = I_{S0} \cdot \exp\left(\frac{d}{\lambda(KE) \cdot \cos\vartheta}\right) \quad (2.7) \quad d = \lambda(KE) \cdot \cos\vartheta \cdot \ln\left(\frac{I_{S0}}{I_S}\right) \quad (2.8)$$

gibt den mathematischen Zusammenhang an, der die Abschwächung einer adsorbatfreien Substrat-Photoemission I_{S0} gegenüber derselben Photoemission einer beschichteten Probe beschreibt, wenn die Photoelektronen eine Adsorbatschicht der Dicke d unter einem Emissionswinkel ϑ durchqueren. Durch Umstellen nach d ergibt sich der mathematische Zusammenhang 2.8. Experimentell müssen für die Schichtdickenabschätzung nur I_{S0} und I_S bestimmt werden.

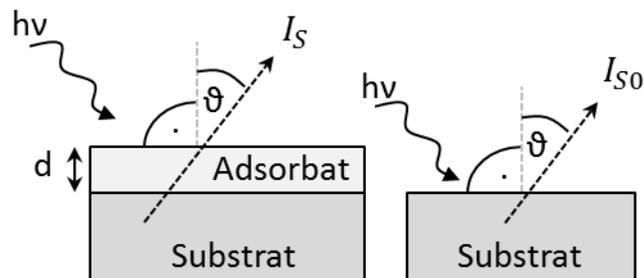


Abb. 2.6: Schema zur Schichtdickenabschätzung einer Adsorbatschicht auf einem Substrat. ϑ ...Emissionswinkel, d ...Schichtdicke, I_S ...Substrat-Intensität, I_{S0} ...Intensität des nichtbedeckten Substrats.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Resultate aus diesen Experimenten einem nicht genau kalkulierbaren Fehler unterliegen. Aus diesem Grunde wird bei der Prozedur zur Erlangung von Zahlenwerten für die Schichtdicke in der XPS sehr oft von einer Schichtdickenabschätzung und nicht von einer -berechnung gesprochen. Dies hat mehrere Gründe: Generell gelten die Gleichungen 2.7 und 2.8 sowie alle Überlegungen, die zur Bestimmung der λ -Werte führen, streng genommen nur für nichtkristalline Proben mit homogener Elementverteilung. Da in dieser Arbeit Schichtsysteme, basierend auf selbstorganisierten organischen Monolagen, untersucht werden, die modellhaft als 2D-Kristalle bezeichnet werden, kann dieser Bedingung nur begrenzt entsprochen werden. Ein weiterer Fehlereinfluss ist die Verwendung von absoluten Intensitätswerten, was im Idealfall einen konstanten Gerätezustand, gleiche Messpositionen und -fokussierung über alle gemessenen I_S - und I_{S0} -Werte erfordert. Ein weiterer großer Raum für Unbestimmtheit ist der Beitrag der mittleren freien Weglänge, die theoretisch für jede Schicht in Abhängigkeit ihrer Dichte, Struktur und elementaren Zusammensetzung separat bestimmt werden müsste. Die fünf gemittelten $\lambda(KE)$ -Funktionen für organische Systeme dürften der Wahrheit im energetischen Bereich des $Au\ 4f_{7/2}$ -Levels, angeregt durch $Al\ K_{\alpha}$ -Strahlung (Abb. 2.5), sehr nahekommen. Die Standardabweichung der fünf λ -Werte ist in diesem Bereich vergleichsweise gering, sodass die mittlere freie Weglänge für organische Stoffe auf dieser Datenbasis für eine $KE = 1402\ eV$ mit $3.8 \pm 0.2\ nm$ angegeben werden kann.

2.1.6 Synchrotronstrahlung und ihre Bedeutung für die XPS

Sehr stark beschleunigte Elektronen, die im Ultrahochvakuum durch starke Magnetfelder in einer Kreisbahn bewegt werden, geben einen beträchtlichen Teil ihrer Energie tangential nach außen als elektromagnetische Strahlung ab. Da die Elektronen praktisch in jedem Punkt dieser Kreisbahn in eine neue Richtung „gezwungen“ werden, sich ihr physikalischer Geschwindigkeitsvektor ändert, kann der Energieverlust vereinfacht als eine Form der Bremsstrahlung angesehen werden, die als Synchrotronstrahlung bezeichnet wird [39,40].

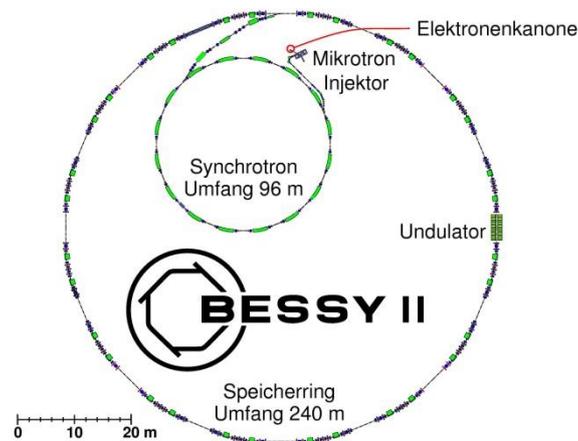


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II, entnommen aus [41].

Synchrotronstrahlenquellen sind Großforschungseinrichtungen, die mit einem erheblichen apparativen und finanziellen Aufwand verbunden sind. Die besonderen Eigenschaften des Synchrotronlichts macht sie jedoch für viele Gebiete der Naturwissenschaften überaus wertvoll. Dies ist unter anderem darin begründet, dass die Strahlung aus diesen Großforschungseinrichtungen in einem sehr breiten energetischen Fenster, das vom infraroten Licht, über den sichtbaren und den UV-Bereich bis hin zu harter Röntgenstrahlung reicht, verfügbar ist. Die Synchrotronstrahlung so, wie sie vom Speicherring abgegeben wird, ist sehr intensiv und in der Ebene des Synchrotronrings (Abb. 2.7) linear, ober- und unterhalb der Ringebene elliptisch polarisiert. Vom Elektronenspeicherring ausgehend, kann sie in Abhängigkeit der experimentellen Fragestellung durch Monochromatoren gezielt auf einen bestimmten spektralen Bereich reduziert und über Strahlrohre („Beamlines“) zum Experiment bzw. Nutzer überführt werden.

Alle für diese Arbeit notwendigen Oberflächenanalysen, welche Synchrotronstrahlung erforderten, wurden an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II (**B**erliner **E**lektronenspeicherring-Gesellschaft für **S**ynchrotronstrahlung) durchgeführt. Der grundlegende Aufbau von BESSY II ist in Abbildung 2.7

wiedergegeben. Elektronenpakete werden ausgehend von einer Glühkathode (70 kV Beschleuniger-
spannung) in einem Mikrotron vorbeschleunigt und in den Synchrotronring injiziert. Im Synchrotron
werden sie weiter auf bis zu 1.7 GeV gebracht und dem eigentlichen Speicherring zugeführt, wo die
Elektronenensembles eine Lebensdauer von ca. 8 Stunden erreichen (Abb. 2.7). Die Elektronenmen-
ge im Speicherring entspricht dabei einem Strom von ca. 300 mA. Durch die extrem hohe Beschleuni-
gungsspannung erreichen die kreisenden Elektronen nahezu Lichtgeschwindigkeit ($c_{\text{BESSY}} = 299792.44 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, zum Vergleich: $c_{\text{Licht}} = 299792.458 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$). Sie werden deswegen in diesem Zu-
sammenhang auch als relativistische Elektronen bezeichnet [41]. Durch Dipole werden die Elektronen
im Speicherring auf ihrer Kreisbahn gehalten, Quadrupole und Sextupole sorgen dafür, dass die Elekt-
ronen innerhalb der Pakete nicht auseinanderdriften bzw. dass der Elektronenstrahl über einen län-
geren Zeitraum stabil gehalten werden kann [41].

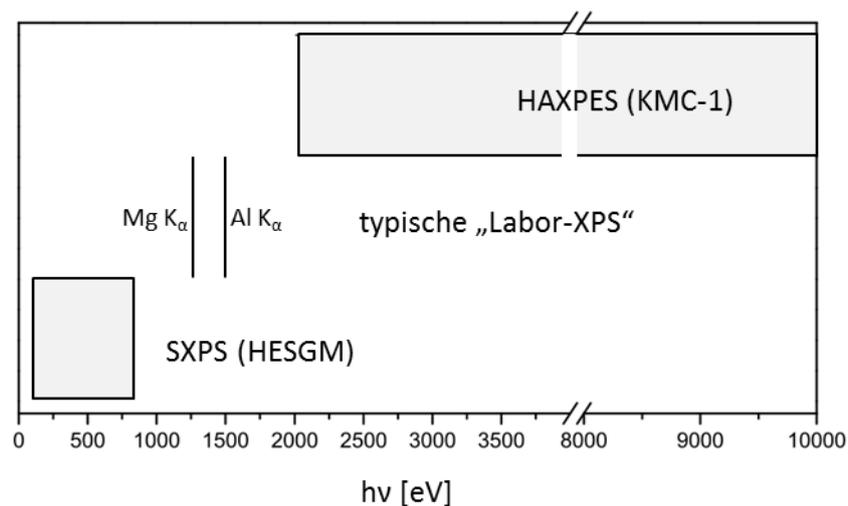


Abb. 2.8: Zugangsbereich der Anregungsenergie, aufgeführt nach den für diese Arbeit verwendeten Apparaturen für XPS. HESGM (**h**igh **E**nergy **s**pherical **G**rating **M**onochromator) und KMC-1 sind die Bezeichnung zweier Dipolmagnet-Strahlrohre bei BESSY II. SXPS...**S**oft **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy. HAXPES...**H**ard **X**-ray **P**hotoemission spectroscopy).

Die Bedeutung der Synchrotronstrahlung im Bereich der XPS-Analytik ist in erster Linie die Einstell-
barkeit der Anregungsenergie. Während an konventionellen „Labor“-Photoelektronen-Spektro-
metern nur diskrete Anregungslinien oder nichtmonochromatisierte Röntgenemissionspektren ver-
wendet werden können, steht dem Nutzer von synchrotronlichtgestützter XPS in Abhängigkeit von
der Art des Monochromators ein kontinuierliches Röntgenspektrum monochromatischen Lichts zur
Verfügung. In Abbildung 2.8 sind die Energiebereiche der beiden für diese Arbeit eingesetzten Strahl-
rohre mit den Möglichkeiten von Laborgeräten verglichen. Bei der SXPS (engl. **S**oft **X**-ray **P**hotoelect-

ron Spectroscopy) an der HESGM-Beamline ist aufgrund ihres niedrigen Energiebereichs wegen der kleineren λ -Werte eine hohe Oberflächenempfindlichkeit (s. Kap. 2.1.5) gegeben. Ein weiterer Vorteil, der sich aus diesen niedrigen Anregungsenergien ergibt, ist der vergrößerte Wechselwirkungsquerschnitt für viele Photoemissionslinien wie z. B. C 1s, N 1s, S 2p, O 1s u.v.m. [42]. Der praktische Nutzen aus diesem Effekt ist eine verkürzte Aufnahmedauer für die Photoelektronenspektren gegenüber den konventionellen Laborgeräten.

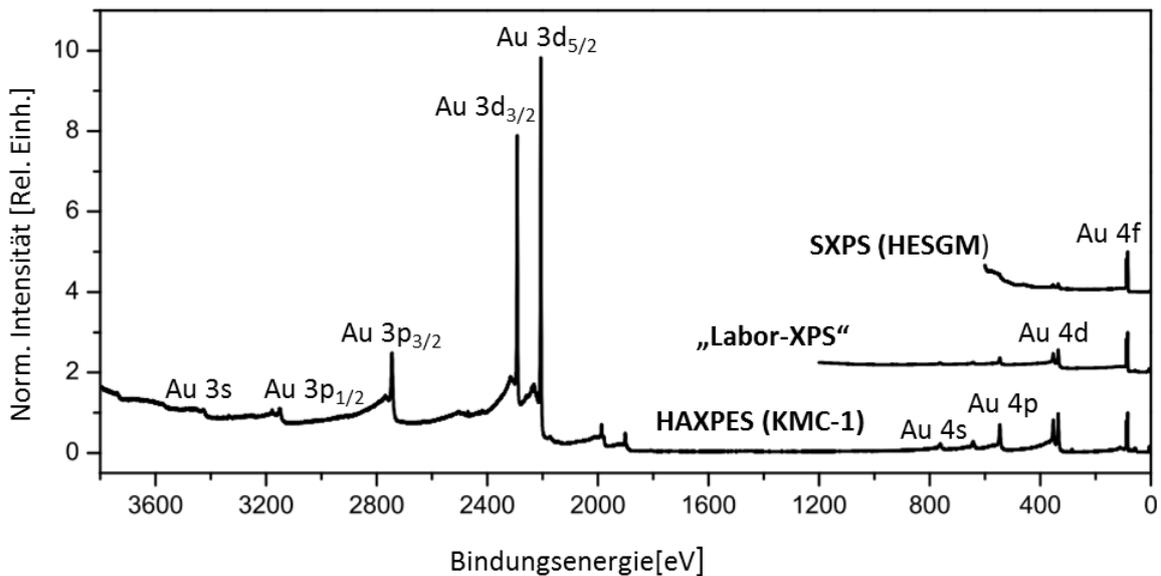


Abb. 2.9: Übersichtsspektrum einer Goldoberfläche, aufgenommen mit den unterschiedlichen XPS-Methoden: HAXPES ($h\nu = 4000$ eV), Labor-XPS ($h\nu =$ monochromatisierte Al K_{α}) und SXPS ($h\nu = 700$ eV).

An der KMC-1-Beamline wird ein kontinuierliches Spektrum großer Anregungsenergien ($h\nu > 2010$ eV) bereitgestellt. Aus den größeren kinetischen Energien der Photoelektronen und den größeren λ -Werten (s. Kap. 2.1.5) können hier Informationen aus tieferen Schichten einer Probe gewonnen werden. Die HAXPES (**H**ard **X**-ray **P**hoto**e**mission **S**pectroscopy) ist eine noch relativ neue Methode der Photoelektronen-Spektroskopie und findet aufgrund ihrer Tiefenempfindlichkeit bereits bei der Aufklärung der Eigenschaften von „vergrabenen“ Phasengrenzflächen in Festkörpern Anwendung [43,44]. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit der Möglichkeit einer höheren $h\nu$ auch der Zugang zu tiefer liegenden Rumpfniveaus (hier z. B. Au 3d, 3p...) möglich ist (Abb. 2.9).

2.1.7 Quantifizierung von XPS-Daten

Die Quantifizierbarkeit von XPS-Daten basiert darauf, dass die Intensität I einer Photoemission j auf die Konzentration c eines Elementes A in einer untersuchten Oberflächenschicht der Tiefe z zurückführbar ist. Die Gleichung 2.9 beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen der Intensität I_{jA} und der Konzentration $c_A(z)$ [21e]:

$$I_{jA} = K \cdot T(KE) \cdot L_{jA}(\alpha) \cdot \sigma_{jA} \cdot \int \rho_A(z) \cdot c_A(z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda(KE) \cdot \cos\vartheta}\right] dz \quad (2.9)$$

In der Praxis ist die Elementverteilung im Tiefenprofil einer Probe häufig nicht bekannt. Um aus einer XPS-Analyse dennoch Konzentrationswerte für die in der analysierten Oberflächenschicht vorhandenen Elemente zu erhalten, wird die Näherung gemacht, dass alle Elemente bis in eine Probentiefe von $z > 3\lambda$ homogen verteilt sind. Nach diesem Modell wird die Gleichung 2.9 von z unabhängig, woraus sich die Proportionalität der Intensität I_{jA} zur Konzentration c_A ergibt:

$$I_{jA} \propto c_A \quad (2.10a) \quad \text{bzw.} \quad I_{jA} = F \cdot c_A \quad (2.10b)$$

Nach der Gleichung 2.9 setzt sich der Proportionalitätsfaktor F aus der Gleichung 2.10b wie folgt zusammen [21e,45a]:

$$F = K \cdot T(KE) \cdot \rho_A \cdot L_{jA}(\alpha) \cdot \sigma_{jA} \cdot \lambda(KE) \cdot \cos\vartheta \quad (2.11)$$

Die Größen in Gleichung 2.9 bzw. 2.11 bedeuten dabei [21e,45a]:

$T(KE)$	Analysatortransmissionsfunktion
σ_{jA}	Wechselwirkungsquerschnitt der Photoemission für das Rumpforbital j des Elements A
$L_{jA}(\alpha)$	Dieser Parameter beschreibt die Intensitätsänderung, die sich aus der räumlichen Orientierung des Rumpforbitals j des Elements A ergibt. α ist der Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und dem emittierten und detektierten Photoelektron. In der Praxis ist dieser Winkel α in der Regel durch die geometrische Anordnung der Röntgenstrahlenquelle zum Elektronenanalysator innerhalb des Messapparats vorgegeben. Die meisten XPS-Apparaturen werden mit einem $\alpha \sim 55^\circ$ konzipiert, da $L_{jA}(\alpha)$ bei diesem Wert keinen Einfluss auf die Intensität I_{jA} hat. Bei diesem „magischen Winkel“ gilt formal $L_{jA}(\alpha) = 1$.
$\lambda(KE)$	Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (s. Kap. 2.1.5)

ϑ	Emissionswinkel = Winkel zwischen Oberflächennormale und Eintrittsspalt des Elektronenanalysators
K	Geräteparameter, der Größen und Einflüsse wie den Photonenfluss, die bestrahlte Fläche, Fokussierung und den Akzeptorwinkel des Analysators beschreibt
ρ_A	Zahl der Atome des Elements A pro Volumeneinheit [45a]

Neben dem Modell der homogenen Elementverteilung beruht die Gültigkeit der Gleichung 2.10b auf der Annahme, dass die Probenoberfläche eben, ihre Elementverteilung in einer Tiefe von $\sim 3\lambda$ isotrop ist und dass die Detektoreffizienz während der gesamten Messzeit konstant bleibt [45a]. Da Photoelektronen an einem Kristallgitter gebeugt werden können und z. T. positiv bzw. negativ miteinander interferieren, sollte eine Quantifizierung von XPS-Daten vorzugsweise auf der Messung einer amorphen Probe beruhen [46].

Um die Intensitäten verschiedener Elemente und Photoemissionen miteinander vergleichbar zu machen und daraus die elementare Zusammensetzung einer Probe zu ermitteln, muss zunächst jeder Intensitätswert auf die Parameter in Gleichung 2.11 normiert werden. Der Zugriff auf den probenabhängigen Dichteparameter ρ_A bleibt in der Praxis sehr oft verwehrt, sodass über alle Elemente die Näherung $\rho_A \cong \rho_B \cong \dots \cong \rho_n$ gemacht werden muss. Da ϑ und K im Verlauf einer XPS-Analyse konstant gehalten werden und $L_{jA}(\alpha)$ durch die Einhaltung des magischen Winkels ~ 1 wird, ergibt sich für die normierte Intensität I'_{jA} des Elements A:

$$I'_{jA} = \frac{I_{jA}}{\sigma_{jA} \cdot \lambda(KE) \cdot T(KE)} \quad (2.12)$$

Die drei Normierungsgrößen σ_{jA} , $\lambda(KE)$ und $T(KE)$ tragen zum Fehler der zu ermittelnden c_A -Werte bei. Die Werte von $\lambda(KE)$ (s. auch Kap. 2.1.5) und σ_{jA} [47] basieren auf theoretischen Berechnungen, deren Unsicherheit typischerweise unbekannt ist. Der genaue Verlauf von $T(KE)$ ist bei vielen Spektrometern im CAE-Modus (**C**onstant **A**nalyzer **E**nergy) häufig unbekannt. Einige Methoden und Modellfunktionen, die eine gute Annäherung an die Transmissionsfunktion $T(KE)$ eines Spektrometers erlauben, sind in den Referenzen [45a,48-51] beschrieben.

Die nach Gleichung 2.12 normierten Intensitäten vieler Elemente und Photoemissionen können nun miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Als Resultat wird nach folgender Gleichung 2.13 die Elementkonzentration c_A in At-% berechenbar:

$$c_A = \frac{I'_{jA}}{\sum I'} \quad (2.13)$$

Der Term $\sum I'$ beschreibt die Summe der normierten Intensitäten aller quantifizierbaren Elemente (ggf. ohne H, He).

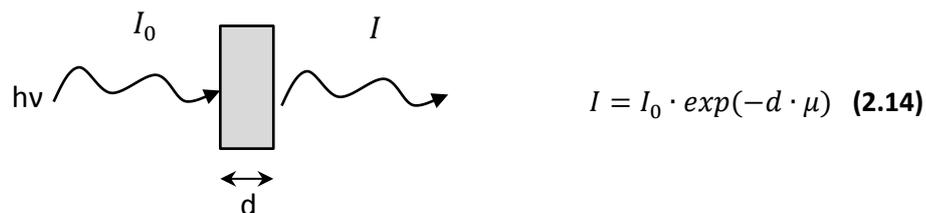
Wenn die relative Mengenänderung eines Elements in einer Messreihe verschiedener Proben verfolgt werden soll, dann können nach dem Zusammenhang 2.10a die integrierten Peakflächen einer Photoemission miteinander verglichen werden. Dies setzt einen während der gesamten Messdauer aller Proben konstanten Gerätezustand (konstantes K und $T(KE)$) voraus, was mit der Labor-XPS gut realisierbar ist. Bei der synchrotronstrahlungsgestützten XPS sind die Intensitäten I_{jA} zwischen zeitlich nicht nah aufeinander folgenden Messungen sehr oft, u. a. wegen der sukzessive abnehmenden Intensität der anregenden Strahlung, schlecht reproduzierbar und damit nicht ohne Weiteres quantifizierbar.

2.2 NEXAFS-Spektroskopie

Die NEXAFS-Spektroskopie (engl. **N**ear-**E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure), d. h. die kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie, ist eine Methode, die im Vergleich zur XPS gänzlich an eine Synchrotronstrahlenquelle gebunden ist. Sie ist in der Oberflächenanalytik organischer Verbindungen komplementär zur XPS, da es durch sie ermöglicht wird, die elektronische Struktur gesättigter und ungesättigter Molekülbestandteile zu charakterisieren. Zusätzlich ermöglicht die NEXAFS-Spektroskopie aufgrund der linear polarisierten Natur des Synchrotronlichts, Rückschlüsse auf die Vorzugsorientierung immobilisierter Moleküle bzgl. ihrer Substratebene zu ziehen.

2.2.1 Physikalischer Vorgang und spektrale Charakteristika

Bei den Methoden der Röntgen-Absorptionsspektroskopie (engl. X-ray absorption spectroscopy, XAS) wird eine Probe mit monochromatisierter Röntgenstrahlung sich schrittweise ändernder Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt. Das für diese Methode zur Anregung notwendige kontinuierliche und breite Röntgenspektrum wird optimal durch eine Synchrotronstrahlenquelle bereitgestellt. Wenn die Strahlung eine Energie erreicht, die mit der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus (z. B. C 1s bei $h\nu = \sim 285$ eV) korrespondiert, wird ein sprunghafter Anstieg des Messsignals, die Absorptionskante, registriert. Die Höhe des Kantensprungs ist dabei ein Maß der Intensitätsabschwächung (Absorption) des einfallenden Röntgenlichts. Die Abschwächung der Lichtintensität I kann dabei mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben werden (Abb. 2.10, Gl. 2.14, [21f]):



$$I = I_0 \cdot \exp(-d \cdot \mu) \quad (2.14)$$

Abb. 2.10: Skizze und Gleichung zum Lambert-Beer'schen Gesetz. d ...Weglänge, die das Licht durch ein homogenes Medium zurücklegt; μ ...Absorptionskoeffizient.

Die Absorptionskante weist eine Feinstruktur auf, die Aussagen über die elektronischen sowie die strukturellen Eigenschaften des bestrahlten Materials zulässt. In Abbildung 2.11 ist der generelle Verlauf einer Absorptionskante schematisch dargestellt. Darin ist zu sehen, wie der Absorptionskoeffizient μ an der Stelle des Ionisationspotentials I_p sprunghaft zunimmt und danach sukzessive wieder abnimmt. Das Ionisationspotential I_p entspricht der Mindestenergie, die notwendig ist, um ein Elektron, ausgehend von dem der Absorptionskante zugehörigen Rumpfniveau, aus dem Atom(verband)

zu entfernen. Das I_p entspricht deshalb der Bindungsenergie, die auch mit einer XPS-Analyse ermittelt werden kann. Die abnehmende Kurve wird von einer oszillierenden Feinstruktur überlagert, die charakteristisch für das bestrahlte Material ist. Durch die genaue Analyse dieser Feinstruktur können Informationen sowohl über die elektronischen als auch die strukturellen Eigenschaften eines Probenkörpers gewonnen werden.

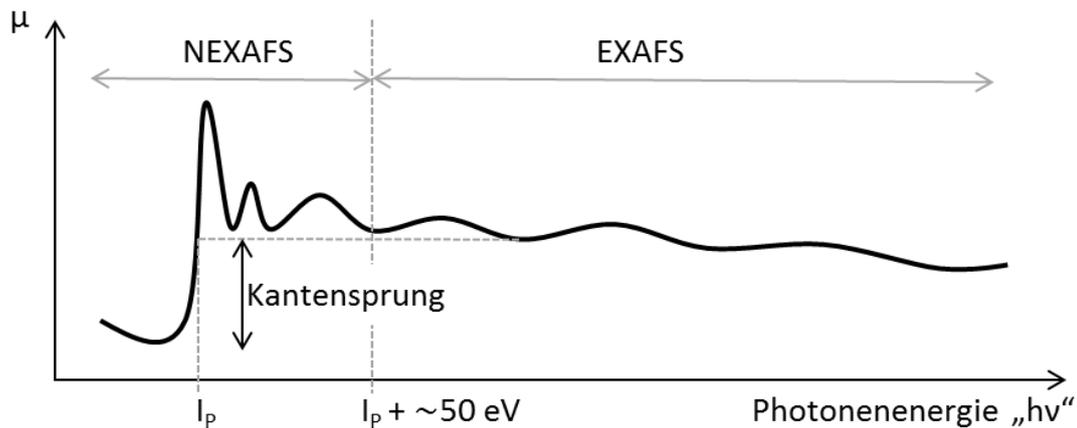


Abb. 2.11: Schematische Darstellung einer Röntgenabsorptionskante. I_p ...Ionisationspotential, μ ...Absorptionskoeffizient, EXAFS...extended X-ray absorption fine structure.

In der XAS wird zwischen einer kantennahen (NEXAFS) und der kantenfernen (EXAFS...extended X-ray absorption fine structure) Absorptionsfeinstruktur unterschieden (Abb. 2.11). Die EXAFS-Region schließt sich ausgehend vom I_p bei etwa 50 eV höherer Photonenenergie unmittelbar an die NEXAFS-Region an. Da aus der Interpretation der spektralen Merkmale beider Regionen sehr unterschiedliche Erkenntnisse über den bestrahlten Probekörper gewinnbar sind, werden die Analysen von NEXAFS- und EXAFS-Regionen in der Praxis häufig als unabhängige Methoden behandelt.

Da es ein Ziel dieser Arbeit ist, auf Oberflächen immobilisierte organische Adsorbatschichten nachzuweisen und zu charakterisieren, kamen die spektroskopische Erfassung und Interpretation der Nahkantenregion zum Einsatz. Anhand des NEXAFS-Spektrums können wertvolle qualitative Informationen über die elektronische Struktur und die chemische Umgebung einzelner Atomzentren im bestrahlten Körper gewonnen werden. Nähert sich die Photonenenergie der Absorptionskante, werden die Elektronen zunächst nicht aus dem Atom herausgelöst, sondern können in unbesetzte Atom- bzw. Molekülorbitale („MOs“) übergehen (Abb. 2.12, links). Die Lage dieser resonanten Absorptionen findet sich deshalb im Spektrum genau bei dem Energiebetrag wieder, der für diesen Elektronenübergang aufgebracht werden muss.

Für die Analyse organischer Systeme bietet sich damit im Vergleich zur XPS die Möglichkeit, ungesättigte Molekül-Baueinheiten unabhängig von gesättigten Funktionen zu charakterisieren. π -Bindungen werden in der C K-Absorptionskante durch Elektronenübergänge, anregt aus dem C 1s-Niveau in die unbesetzten und antibindenden MOs, repräsentiert. Die zugehörigen Signale, die „ π^* -Resonanzen“, können, soweit keine elektronenziehenden Substituenten vorhanden sind, bei einer Photonenenergie von etwa 285 eV beobachtet werden. Da die antibindenden σ^* -Orbitale energetisch über dem Ionisationspotential liegen, treten diese Übergänge oberhalb der Absorptionskante (ab ~ 293 eV) auf. Zwischen den π^* - und σ^* -Resonanzen kommt einige eV unterhalb des I_p eine weitere Signalgruppe vor, die die Übergänge in die Rydberg-Orbitale „ R^* “ repräsentiert. Die antibindenden Orbitale von kovalenten Bindungen, bei denen ein H-Atom involviert ist, haben häufig dieselbe Symmetrie bzw. Energie wie die Rydberg-Orbitale [52a]. Deshalb ist eine derartige Resonanz im Falle der Präsenz einer X-H-Bindung eher als eine Mischung aus R^* - und XH^* -Resonanzen (X = z. B. C-, N-, O-Atom) anzusehen. Bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff wird die CH^* -Resonanz typischerweise bei ~ 288 eV beobachtet [53,54]. Es fällt auf, dass die π^* - und R^* -Resonanzen in den Spektren im Vergleich zu den σ^* -Resonanzen wesentlich geringere Peakbreite zeigen. Die angeregten Zustände haben unterhalb des I_p eine deutlich längere Lebensdauer, als ihre σ^* -Pendants oberhalb des I_p (Abb. 2.12, rechts).

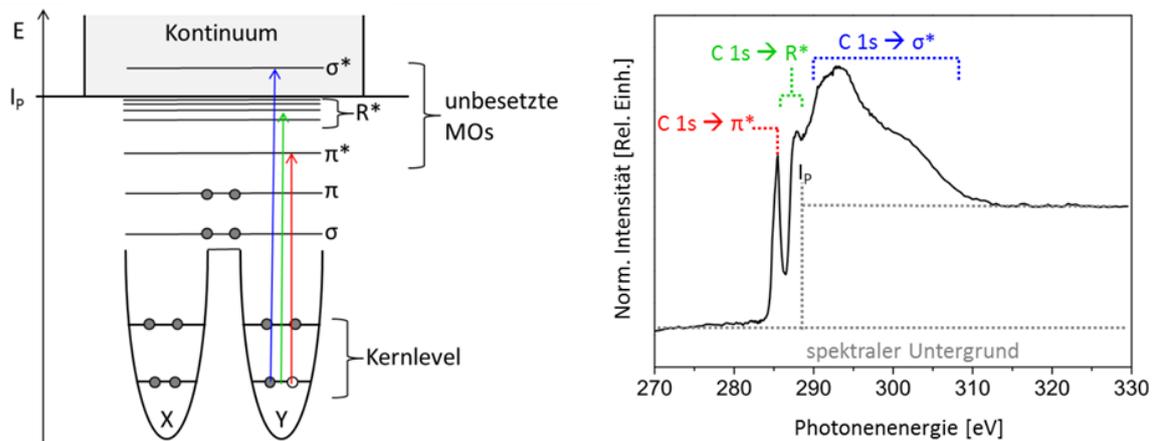


Abb. 2.12, links: Termschema für die Elektronenübergänge in der NEXAFS-Region anhand zweier gebundener Atomzentren X und Y. **Rechts:** Spektrale Merkmale einer NEXAFS-Messung (aufgenommen an der HESGM-Beamline bei BESSY II) am Beispiel einer C K-Absorptionskante einer organischen Adsorbatschicht auf einem Au-Substrat.

Bei der Bestrahlung durch das Röntgenlicht verlassen Elektronen aus kernnahen Niveaus und Auger-Elektronen (s. Kap. 2.1.1) das Atom und werden von umgebenden Atomen im Probenkörper z. T. inelastisch gestreut. Die einfache Elektronenstreuung kann ihrerseits die umgebenden Atome zur

Rückstreuung von Elektronen anregen. Die rückgestreuten Elektronen können wiederum weitere Atomzentren ionisieren. Die Tendenz dieser multiplen Streuprozesse nimmt mit ansteigender Photonenenergie allmählich ab, sodass in der EXAFS-Region (Abb. 2.11) die Einfachstreuung dominiert. Da das Ausmaß der Elektronenstreuung von der unmittelbaren atomaren Umgebung der elektronenaus-sendenden Atome abhängt, beinhaltet die EXAFS-Feinstruktur daher Informationen über Bindungs-längen bis hin zur geometrischen Anordnung der Atome innerhalb eines untersuchten Stoffs [21f,55]. Während in erster Linie die einfache Elektronenstreuung innerhalb des Probenkörpers in der EXAFS-Region zur gewünschten Information führt, können aufgrund der multiplen Streuung und der Elek-tronenanregung in unbesetzte Orbitale im NEXAFS-Bereich keine sinnvollen Strukturinformationen aus den Streuungsfeinstrukturen herausgefiltert werden. Die Streu-Effekte tragen deshalb in der kantennahen Region lediglich zum Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei.

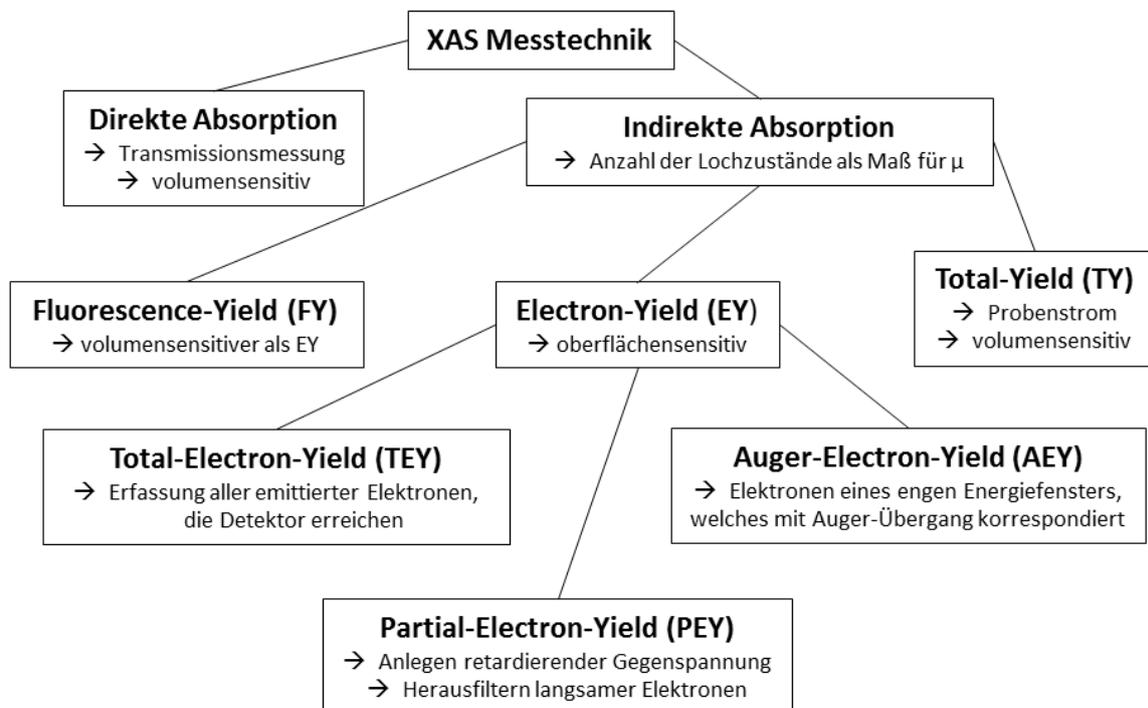


Abb. 2.13: Übersicht über die gängigen Messtechniken in der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

In der Röntgen-Absorptionsspektroskopie haben sich verschiedene Mess- und Detektionsmethoden etabliert, um ein experimentell bestimmbares Maß für den Absorptionskoeffizienten μ zu erhalten (Abb. 2.13). Welche Detektionsmethode angewandt wird, ist stark von der experimentellen Fragestellung abhängig. Dabei gibt es zwei grundlegende Methoden: Bei der ersten Variante wird die Absorption direkt ermittelt, indem der Synchrotronstrahl (analog der Skizze in Abb. 2.10) eine hinrei-

chend dünne Probe durchstrahlt und vor sowie hinter der Probe mittels Ionisationskammern die Ströme, die proportional zu I bzw. I_0 sind, gemessen werden. Da diese Methode „probendurchdringend“ ist, werden auf diesem Wege vorzugsweise Informationen über das Volumen einer Probe erhalten.

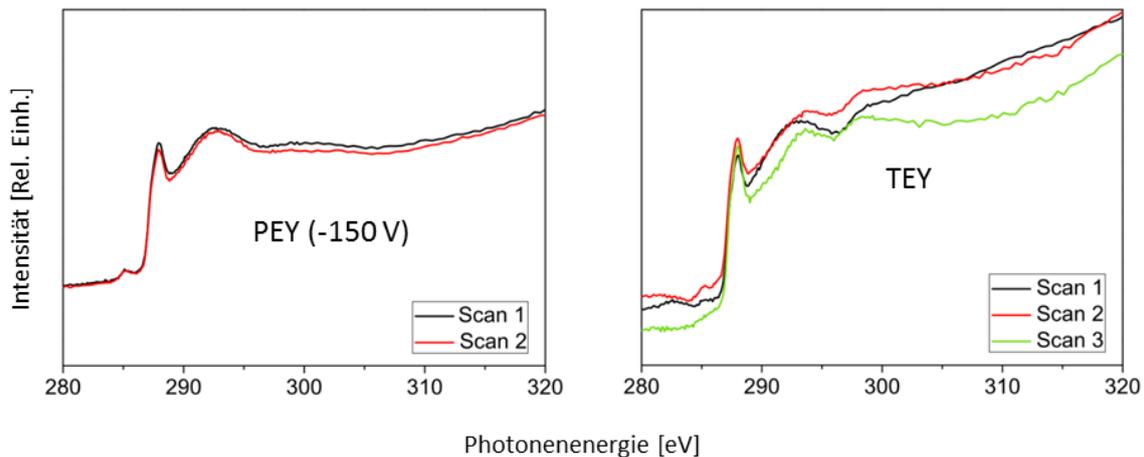


Abb. 2.14: Vergleich zweier NEXAFS-Experimente im PEY-Modus (**links**) und im TEY-Modus (**rechts**) anhand einer Dekanthiolat-SAM auf Au. Der Winkel zwischen einfallendem Synchrotronstrahl und Substratoberfläche betrug 55° . Die Beträge der gezeigten Achsenabschnitte sind in beiden Spektren vergleichbar. Gezeigt sind die nichtreduzierten Rohspektren der NEXAFS-Messung.

Der zweite große XAS-Zweig macht sich den Umstand zu Nutze, dass durch die Röntgenstrahlung Rumpfniveaus in den Atomen ionisiert werden. Die Menge der zurückbleibenden Lochzustände in den Atomrümpfen korrespondiert dabei mit dem Absorptionskoeffizienten. Bei den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Prozessen der Photo- und Auger-Emission sowie der Fluoreszenz (Abb. 2.1) werden detektierbare Teilchen (Elektronen, Photonen) freigesetzt, deren Menge ihrerseits ein Maß für die Anzahl der Lochzustände in den Rumpfniveaus und damit auch für den Absorptionskoeffizienten darstellt. Bei der Wahl zwischen Fluoreszenz- (FY) und Elektronen-Yield (EY) sollte generell beachtet werden, dass mit der FY Tiefeninformationen gewonnen werden, während die EY oberflächensensitiv ist. Neben der Erfassung aller aus dem Probenkörper emittierten Elektronen, die es bis zum Detektor schaffen, gibt es zwei Varianten, Elektronen nach ihrer Energie zu filtern: Beim Partial EY wird am Detektoreingang eine retardierende Gegenspannung angelegt, wodurch langsame (in erster Linie inelastisch gestreute) Elektronen soweit abgebremst werden, dass sie nicht zum Detektor vordringen können. Es hat sich gezeigt, dass die PEY-Messungen gegenüber dem TEY-Modus reproduzierbarere Messungen liefern (Abb. 2.14). Für die NEXAFS-Messungen in dieser Arbeit wurde der PEY-Modus mit einer retardierenden Gegenspannung von -150 V eingesetzt. Zharnikov et al. haben speziell für diesen PEY-Modus anhand der C K-NEXAFS-Analyse aliphatischer SAMs auf Gold eine effektive mittlere freie Weglänge von $\lambda_{\text{eff}} = 1.9\text{ nm}$ ermitteln können [53]. Daraus ergibt sich eine Informationstiefe

„ 3λ “ von etwa 5.7 nm für die C K-NEXAFS-Spektren. Bei der AEY werden nur Elektronen in einem definierten Energiebereich detektiert. Dieser korrespondiert mit einer bestimmten Auger-Emission.

2.2.2 Linearer Dichroismus in der NEXAFS-Spektroskopie

Der Lineare Dichroismus in der NEXAFS-Spektroskopie ist die anisotrope (richtungsabhängige) Absorption des linear polarisierten Synchrotronlichts [54]. Die Intensität I eines NEXAFS-Spektrums hängt dabei von dem Winkel γ ab, der den elektrischen Feldvektor \vec{E} und den Vektor des Übergangsdipolmoments \vec{TDM} (transition dipole moment) eines antibindenden Orbitals aufspannt [54]:

$$I \sim |\vec{E} \cdot \vec{TDM}|^2 \sim \cos^2\gamma \quad (2.15)$$

Der elektrische Feldvektor \vec{E} des Synchrotronlichts liegt in der Ebene des Speicherrings (Abb. 2.15). Der Betrag des \vec{TDM} ist ein Maß für die Ladungsumverteilung während des Elektronenübergangs [17c]. Die Intensität I ist maximal, wenn beide Vektoren parallel zueinander ausgerichtet sind, bzw. ist $I = 0$, wenn beide Vektoren orthogonal zueinander stehen. In der Praxis wird die Änderung der relativen Orientierung beider Vektoren durch die Änderung des Polarwinkels bzw. des Einstrahlwinkels γ realisiert, indem die Probe gegen den einfallenden Synchrotronstrahl rotiert wird (Abb. 2.15).

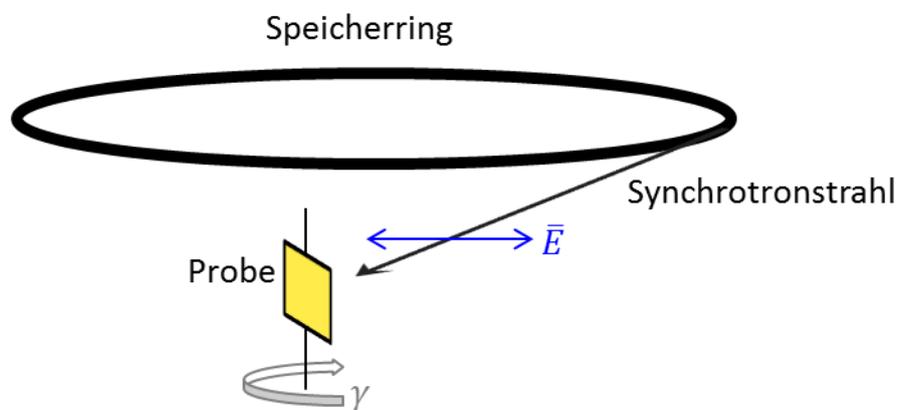


Abb. 2.15: Schematische Darstellung zur Orientierung des elektrischen Feldvektors des Synchrotronstrahls zur Probenposition.

Da bei einem Elektronenübergang von einem 1s-Niveau in ein unbesetztes Molekülorbital der \vec{TDM} -Vektor an die räumliche Ausrichtung des unbesetzten Molekülorbitals gebunden ist, lassen sich durch die Variation des Einstrahlwinkels γ Rückschlüsse auf die Orientierung des Moleküls ziehen. In einem Gedankenexperiment der Abbildung 2.16 ist dies anhand eines Benzolmoleküls, welches auf einer Substratoberfläche liegt, demonstriert. Die π^* -Resonanz nimmt mit abnehmendem γ zu, da der elektrische Feldvektor und das zugehörige Übergangsdipolmoment eine zunehmende Tendenz zur

parallelen Ausrichtung zeigen. Die π -Bindungsebene steht senkrecht zu den σ -Bindungen. Deshalb sind auch die \overline{TDM} s, die dem $C\ 1s \rightarrow \sigma^*$ Übergang entsprechen, senkrecht zu ihren Gegenstücken in der π -Bindungsebene ausgerichtet, was zu einem gegenläufigen Verhalten der σ^* -Resonanzintensität führt. Angenommen, der Aromat würde um 90° senkrecht auf die Substratfläche aufgestellt werden,

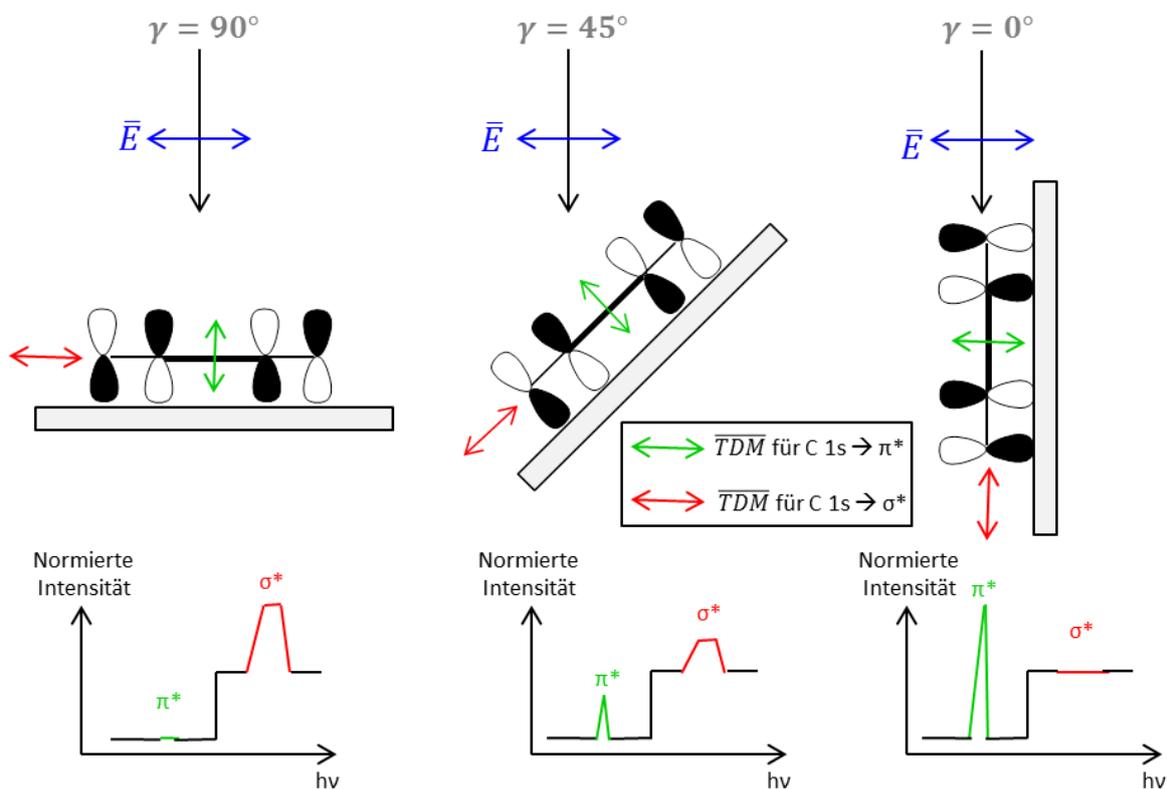


Abb. 2.16: Demonstration des Lineardichroismus anhand eines hypothetischen winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Experiments eines auf der Oberfläche liegenden Aromaten (Seitenansicht). \overline{TDM} -Orientierung bei einem Übergang vom C $1s$ in σ^* -MOs (rote Pfeile) und in π^* -MOs. Blaue Pfeile zeigen die Orientierung des \vec{E} -Vektors. γ ist der Einfallswinkel zwischen Synchrotronstrahl und Oberfläche. **Darunter:** Schematische C K-NEXAFS-Spektren, die mit den Skizzen darüber korrespondieren.

dann würde sich bei gleichem Einfallswinkel ein genau umgekehrtes Intensitätsverhalten der π^* -Resonanzen ergeben. Ein Ergebnis, das tendenziell sehr gut mit dem hier aufgeführten Gedankenexperiment übereinstimmt, wurde durch Rosenberg et al. anhand eines NEXAFS-Experiments an HOPG (**highly oriented pyrolytic graphite**) erzielt [56]. Auch hier verschwand die π^* -Resonanz bei einem Einfallswinkel von $\gamma = 90^\circ$ (\vec{E} parallel zu den Graphitebenen) nahezu vollständig und war entsprechend bei einem streifenden Lichteinfall von $\gamma = 30^\circ$ am größten. Es sei angemerkt, dass in der Praxis eine Messung unter einem Winkel $\gamma = 0^\circ$ nicht realisierbar ist. Diesem Extrem kann sich nur begrenzt

durch die Wahl eines kleinen Einstrahlwinkels angenähert werden. Der streifende Einstrahlwinkel betrug für alle Messungen dieser Arbeit $\gamma = 30^\circ$.

Die im Kapitel 2.2.1 beschriebenen CH^* - bzw. R^* -Resonanzen nahe des Kantensprungs in den C K-NEXAFS-Spektren sind spektrale Charakteristika von immobilisierten langkettigen Aliphaten. CH^* -/ R^* -Resonanzen zeigen wie die π^* -Resonanzen ein zu den $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -Resonanzen gegenläufiges Intensitätsverhalten. Nach Fu und Urquhart erstreckt sich das \overline{TDM} des $\text{C } 1s \rightarrow \sigma_{\text{C-C}}^*$ -Übergangs unabhängig vom Zickzackverlauf einer CH_2 -Kette entlang der Längsachse des Moleküls [54]. Die C-H-Bindungen und folglich auch das \overline{TDM} eines $\text{C } 1s \rightarrow \text{CH}^*$ -Übergangs sind orthogonal zu den C-C-Bindungen orientiert. In Abbildung 2.17 ist dies anhand einer C K-NEXAFS-Messung einer ODT-SAM auf Gold demonstriert: Die Intensität der CH^* -/ R^* -Resonanz nimmt mit einem Einstrahlwinkel von $\gamma = 30^\circ$ nach $\gamma = 90^\circ$ zu. Die σ^* -Resonanz der C-C-Bindungen nimmt hingegen bei ~ 293.4 eV in gleicher Richtung ab. Daraus kann aufgrund der bekannten Molekülstruktur des Oktadekanthiolats geschlossen werden, dass die adsorbierten CH_2 -Ketten vorzugsweise aufrecht auf der Au-Oberfläche stehen und nicht parallel zur Oberflächenebene orientiert sind. Zum selben Ergebnis kommt eine Studie von Bagus et al., die besagt, dass die für Aliphaten charakteristischen Resonanzen nahe des Kantensprungs eher den Charakter von $\text{C } 1s \rightarrow \text{R}^*$ -Übergängen ($\text{R}^* = \text{Rydbergorbitale}$) besitzen [57]. Danach setzt sich das Signal aus zwei dominanten Resonanzbeiträgen „ R_σ^* “ und „ R_π^* “, deren \overline{TDM} s orthogonal zur Längsachse der CH_2 -Kette ausgerichtet sind, und einem dritten Beitrag „ S_π^* “ geringer Intensität, dessen \overline{TDM} parallel zur aliphatischen Kette orientiert ist, zusammen (Abb. 2.17, rechts).

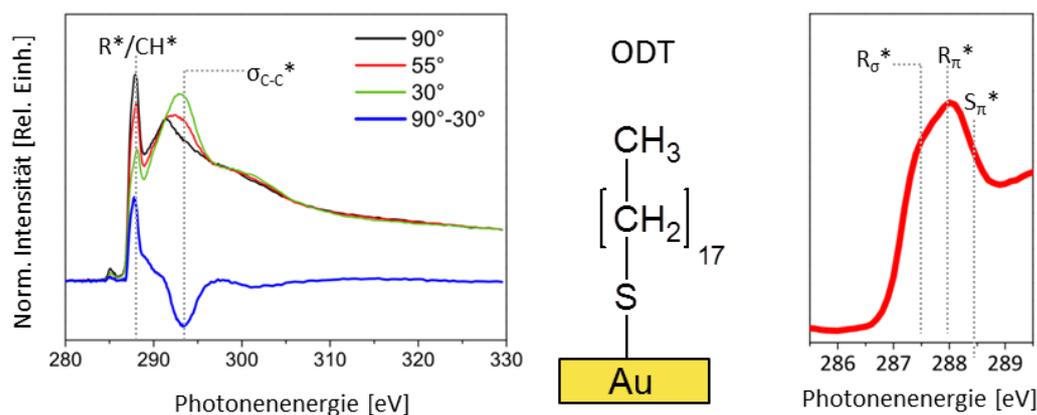


Abb. 2.17: Lineardichroismus am Beispiel einer ODT-SAM (Oktadekanthiolat) auf Gold bei Einstrahlwinkeln des Synchrotronstrahls zur Au-Oberfläche von 30° , 55° und 90° . Die C K-NEXAFS-Spektren wurden an der HESGM-Beamline bei BESSY II aufgenommen und nach dem Standard-Normierungsverfahren aus Kap. 4.2.2 ausgewertet. **Rechts:** Aufschlüsselung der R^*/CH^* -Resonanz in die von Bagus et al. [57] vorgeschlagenen Komponenten am 55° -Spektrum desselben NEXAFS-Experiments.

2.3 ToF-SIMS

Die ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie) ist eine weitere Methode der Oberflächenanalytik, mit der anhand der charakteristischen Element- und Fragmentmassen bzw. Isotopenmuster qualitativ die elementare Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche bestimmt werden kann. Die Charakterisierung von Schichten adsorbierter (organischer) Moleküle kann ähnlich wie bei der massenspektrometrischen Analyse gelöster Stoffe über den Nachweis von Molekülsignalen oder charakteristischen Fragmentensignalen erfolgen.

2.3.1 Prinzip der SIMS

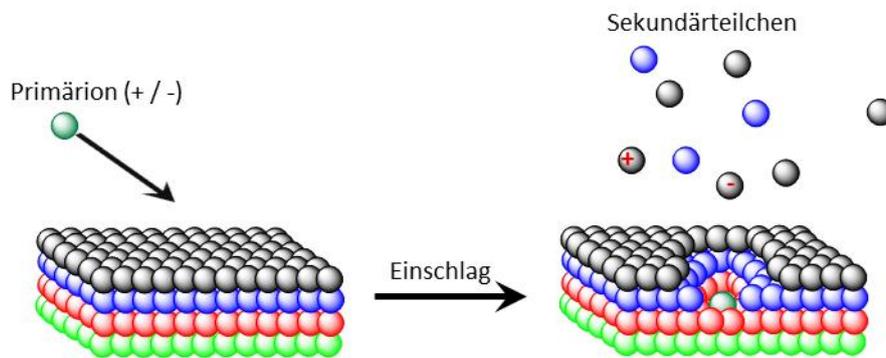


Abb. 2.18: Schematische Darstellung für den Ionisationsprozess einer SIMS-Messung.

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie erfolgt die Ionisation der Probe bzw. der Probenoberfläche durch den Beschuss mit Primär-Ionen (Abb. 2.18). Die Energie der beschleunigten Primärteilchen liegt dabei typischerweise zwischen 10 – 40 keV und wird beim Aufprall auf die Atome des Probenfestkörpers übertragen. Der Impuls, der beim Einschlag auf die Atome übertragen wird, pflanzt sich in Form von Stoßkaskaden in den Festkörper fort. Wenn die Energie hinreichend groß ist, um einzelne Atome bzw. Atomcluster aus dem Festkörperverband herauszulösen, werden diese als Sekundärteilchen in die Vakuumphase emittiert. Etwa 90 % der emittierten Sekundärteilchen sind neutrale Partikel. Die geladenen Sekundärteilchen können sowohl anionischer als auch kationischer Natur sein und sind damit massenspektrometrisch erfassbar [21g,58,59]. Die emittierten Teilchen besitzen eine relativ geringe kinetische Energieverteilung im Bereich bis ~ 20 eV. Im Fall einer Festkörperoberfläche, so wie sie modellhaft in der Abbildung 2.18 gezeigt ist, stammen 95 % der emittierten Sekundärpartikel eines Primärioneneinschlages aus den ersten beiden Atomlagen, wodurch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit gegeben ist [21g]. Im Falle der Analyse von organischen Adsorbaten werden häufig ganze Moleküle bzw. Molekülfragmente als Sekundärionen nachgewiesen. Das Ausmaß der Fragmentierung hängt dabei stark vom eingesetzten Primärion und von der Probenmatrix ab.

Die ursprüngliche Anwendung der SIMS in den 1950er – 1960er Jahren bestand darin, durch fortwährenden Ionenbeschuss die Probe ausgehend von der Oberfläche sukzessive abzutragen. Im Verlauf eines solchen Experiments werden elementspezifische Informationen aus den abgetragenen Schichten erhalten, wodurch sich ein Tiefenprofil ergibt. Diese Methode wird auch als dynamische SIMS (engl. „dynamic SIMS“) bezeichnet [21g]. Erst 1970 wurde durch eine Studie von Benninghoven [60] die SIMS auch für die Oberflächenanalytik nutzbar gemacht. Die Zielstellung dieser Arbeit war es, die Abbauzzeit für die Monolage eines Festkörpers mittels Primärteilchenbeschuss durch den Einsatz extrem niedriger Primärionen-Flussdichten stark zu verlängern. Es wurde herausgefunden, dass bei einer hinreichend niedrigen Flussdichte $< 1 \text{ nA/cm}^2$ bzw. $< 10^{13}$ Primärionen/cm² [61] statistisch gesehen kein Einschlagspunkt auf der Oberfläche durch ein Primärion doppelt getroffen wird. Da das resultierende SIMS-Spektrum auf diesem Wege immer die unbeschädigte Oberfläche repräsentiert, wird diese Methode auch als statische SIMS (engl. „static SIMS“) bezeichnet und erlaubt eine weitestgehend zerstörungsfreie Oberflächenanalytik.

2.3.2 Experimenteller Aufbau eines ToF-SIMS-Spektrometers

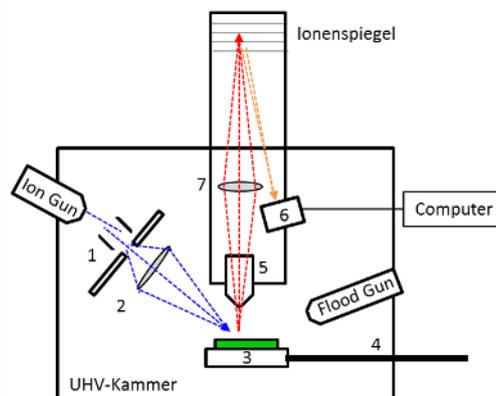


Abb. 2.19: Schematischer Aufbau eines ToF-SIMS-Gerätes. Blaue gestrichelte Linie: Flugbahn der Primärionen, rote/orangene gestrichelte Linie: Flugbahn der Sekundär-Ionen im ToF-Analysator. Gerätekomponenten: **1** = Pulsgeber, **2** = Fokus für Primärionen, **3** = Probenhalter mit Probe (grün), **4** = Manipulatorarm, **5** = Extraktor/Sekundärionen-Beschleuniger, **6** = Detektor, **7** = Fokus für Sekundärionen.

Der wesentliche Aufbau einer ToF-SIMS-Experimentierstation ist in Abbildung 2.19 aufgeführt. Da eine Streuung der freien Primär- und Sekundärionen durch Gasmoleküle der Atmosphäre verhindert werden muss, ist die SIMS an eine UHV-Umgebung gebunden.

Das Prinzip des Flugzeit-Massenanalysators beruht auf der Tatsache, dass sich unterschiedlich schwere Sekundärionen unterschiedlich schnell bewegen, wenn sie auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt wurden. Je größer die Masse eines beschleunigten Fragmentes ist, desto langsamer

bewegt es sich. Die Massentrennung erfolgt beim ToF-Prinzip nicht-kontinuierlich. Bei einer kontinuierlichen Massentrennmethode wie z. B. bei einem Sektorfeld-Massenanalysator wird die m/z -Skala sukzessive durchgescannt. In jedem Messpunkt des Massenspektrums werden auf diesem Wege nur Ionen eines m/z -Verhältnisses detektiert. Im Fall der nicht-kontinuierlichen ToF-Massentrennung sind pro Ionisationsevent die Ionen aller Massen auf einmal erfassbar.

Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Massentrennmethoden erfordert die nichtkontinuierliche ToF-Massentrennung auch einen nichtkontinuierlichen, zeitlich sehr eng begrenzten Ionisationspuls (< 1 ns) [62]. Bei jedem Primärionenpuls wird nur eine begrenzte Zahl an Sekundärionen erzeugt und dem ToF-Analysator zugeführt. Um Überlappungen zwischen den Sekundärionenausbeuten zweier aufeinander folgender Ionisationsevents zu vermeiden, darf ein Folge-Primärionen-Puls erst gestartet werden, wenn das langsamste Fragment am Detektor registriert wurde. In der Praxis wird die Dauer eines Ionisationsflugzeit-Zyklus in Abhängigkeit vom schwersten erwarteten Sekundärion als wählbarer Parameter in eine Messesequenz eingegeben.

Der Zyklus beginnt mit einem Puls der durch die Ionenkanone („Ion-Gun“) ausgestoßenen Primärpartikel, die beim Auftreffen auf die Probe Sekundärpartikel freisetzen [62]. Sekundärionen einer Polarität werden vom elektrischen Feld des Extraktors (5) eingefangen und unabhängig von ihrer Masse durch ein angelegtes Potential V (Gl. 2.16) gleich stark beschleunigt. Die Energie der beschleunigten Sekundärionen liegt dabei typischerweise zwischen 2 und 8 keV [21h]. Wenn die beschleunigten und unterschiedlich schweren Sekundärionen einer Ladungszahl z eine feldfreie Strecke definierter Länge L (den Flugweg, rote bzw. orange gestrichelte Linien in Abb. 2.19) durchfliegen, kommen die schnellen (leichten) Ionen zu einem früheren Zeitpunkt beim Detektor an als langsame und schwere. Auf diese Weise werden die Sekundärionen nach ihrer Masse m bzw. nach ihrem m/z -Verhältnis sortiert. Gleichung 2.16 gibt den mathematischen Zusammenhang für die Flugzeit t an:

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zV}} \quad (2.16)$$

Fast alle Ionen, die in den ToF-Analysator gelangen, erreichen auch den Detektor, worin die hohe Empfindlichkeit der ToF-SIMS begründet ist. Die Nachweisgrenze der ToF-SIMS liegt dabei im ppm-Bereich. Die Auflösung eines Massenspektrums hängt stark von der konstanten Flugzeit aller Sekundärionen eines m/z -Verhältnisses ab. Neben ionenfokussierenden Elementen werden im Flugweg auch sogenannte Ionenspiegel verwendet, in denen Ionen in einem elektrostatischen Feldgradient umgelenkt werden. Die schnelleren Ionen legen damit einen etwas längeren Umlenkweg zurück als die langsameren, wodurch die Flugzeitverteilung nach dem Richtungswechsel deutlich enger wird. Der Ionisations-Flugzeit-Zyklus endet mit der Detektion, die bei modernen Geräten an Multichannel-plate-Detektorflächen (6) erfolgt. Diese erlauben neben der konventionellen Messung von Massen-

spektren auch 2D-Aufnahmen (sogenanntes Imaging) von Sekundärionen in Abhängigkeit ihres lateralen Auftretens auf der Probenoberfläche.

3 Theoretische Grundlagen II: Gegenstand der oberflächenanalytischen Charakterisierung

3.1 Selbstassoziierte Monolagen auf Au

Beim Prozess der Selbstassoziation (engl. „Self-Assembly“) schließt sich ohne Einwirkung externer Kräfte eine große Anzahl von für gewöhnlich mikroskopischen Baueinheiten durch kollektive Wechselwirkungen zu einem strukturierten Verband zusammen [63,64]. Die Selbstassoziation ist ein reversibler Vorgang. Das heißt, die Bausteine innerhalb des selbstassoziierten Verbandes befinden sich in einem Gleichgewicht mit ihren nichtaggregierten Pendanten und liegen innerhalb dieses Verbandes in einer energetischen Senke vor. Ein analoger Prozess, bei dem ebenfalls durch kollektive Wechselwirkungen der Systemkomponenten ein strukturierter Verband aufgebaut wird, ist unter dem Terminus „Selbstorganisation“ (engl. „Self-Organization“) bekannt. Im Gegensatz zur Selbstassoziation ist dieser Vorgang jedoch ein Nichtgleichgewichtsprozess [64]. Whitesides und Grzybowski unterschieden ebenfalls zwischen diesen beiden Selbstagglomerationsprozessen. Sie benutzten dafür jedoch die Termini „statische Selbstassoziation“ (engl. „static Self-Assembly“) für den Gleichgewichtsprozess und „dynamische Selbstassoziation“ (engl. „dynamic Self-Assembly“) entsprechend für den irreversiblen Vorgang der Selbstorganisation [65].

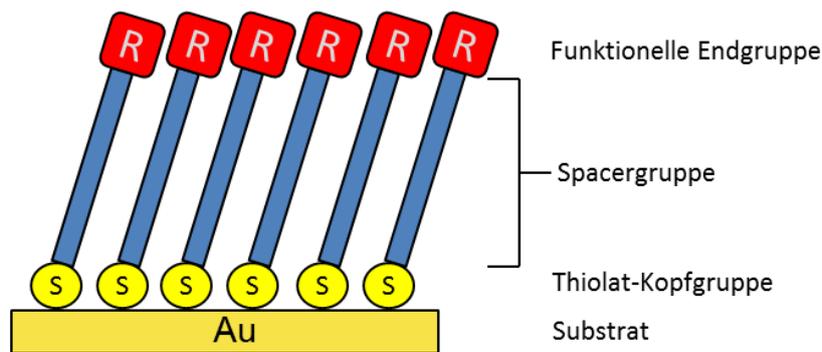


Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer selbstassoziierten Monolage (SAM) auf Gold.

Auf dem Gebiet der Oberflächenwissenschaften findet das Selbstassoziationsprinzip unter anderem bei der Herstellung organischer mono- und multimolekularer Schichten Anwendung. Bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelten K. Blodgett und I. Langmuir eine Methode, die es erlaubte, eine monomolekulare Schicht auf einem Substrat abzuscheiden. Dies geschah durch das vertikale Eintauchen und anschließendes Herausziehen („Austauchen“) des Substrates in eine wässri-

ge Lösung grenzflächenaktiver Moleküle (Tenside). Der monomolekulare Tensidfilm an der Grenzfläche zwischen Luft- und Flüssigphase wird durch die kontrollierte Bewegung des Substrates durch die Lösung mitgezogen, wo er als Monolage auf der Substratoberfläche physisorbiert [66,67]. Auf diese Weise hergestellte Filme werden heute als Langmuir-Blodgett-Filme (bzw. LB-Filme) bezeichnet.

Im Laufe der Zeit wurden Techniken zur Herstellung von Monolagen entwickelt, die nicht auf die Übertragung eines bereits vorhandenen, auf einer Flüssigphase schwimmenden Films angewiesen sind und die die Moleküle kovalent mit den Oberflächenatomen eines Substrates verbinden. Eine der am besten erforschten Methoden zur Bildung chemisorbierter selbstassoziierter **Monolagen** (SAMs, engl. **self-assembled Monolayers**) ist die Abscheidung von organischen Monolagen als Thiolate auf sauerstofffreien Metalloberflächen. Aufgrund der geringen Oxidationsanfälligkeit und der großen Affinität für Schwefel kamen bei den meisten Studien zu dieser Thematik – so auch in dieser Arbeit – Au-Oberflächen zum Einsatz (Abb. 3.1) [68-74]. Thiolat-SAMs auf weiteren Metalloberflächen wie Ag, Cu, Pd, Pt, Ni, Fe sowie auf Halbleitern wie GaAs und InP wurden in diversen Arbeiten beschrieben [69]. Die Herstellung einer Thiolat-SAM erfolgt in der Praxis meist aus einer Lösung, welche geeignete Vorläufermoleküle enthält. Dabei können Thiole (R-SH), Disulfide (R-S-S-R), Thioether (R-S-R) oder auch Thioacetate (R-S-COCH₃) als Ausgangsstoffe für eine SAM dienen [69,75]. Die Thiolat-SAM-Bildung mittels Gasphasenabscheidung ist ebenfalls in einigen Studien beschrieben worden [76,77].

Eine Thiolat-SAM ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Moleküle innerhalb der SAM sind bei hinreichend großer Molekülmenge aufrecht stehend (nicht liegend) und dicht gepackt auf der Au-Oberfläche angeordnet. Die schwefelhaltigen Kopfgruppen binden dabei mit einer AuS-Bindungsstärke von ~2 eV (Vgl.: C-C-Bindung ~3.5 eV) kovalent an die Goldatome [68]. An das Schwefelatom ist bei den meisten SAMs eine Spacergruppe substituiert, die bei hinreichend großer Molekülmenge durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität, zur Fernordnung und zur Packungsdichte der SAMs beisteuert. Aliphatische Spacergruppen stabilisieren die SAM sowohl durch intermolekulare Van-der-Waals- als auch durch hydrophobe Wechselwirkungen. Der zwischenmolekulare Abstand der CH₂-Ketten einer Alkylthiolat-SAM auf Gold beträgt dabei ~0.5 nm und liegt damit sehr nahe bei den Kettenabständen, die bei einem festen Alkan mittels Röntgendiffraktometrie beobachtet werden [68]. Bei aromatischen Spacergruppen kann die SAM durch π - π -Stapelwechselwirkungen zusätzliche Stabilität gewinnen [78]. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Moleküle in der SAM-Phase werden diese auch als 2D-Kristalle bezeichnet.

Einige Forschungsarbeiten führen die Triebkraft für den SAM-Formierungsprozess auf die Bindungsbildung zwischen der oberflächenaffinen Kopfgruppe des SAM-Moleküls mit den Substratatomen zurück [79,80]. In anderen Studien wird berichtet, dass der SAM-Bildungsprozess durch mehrere Stufen gekennzeichnet ist, der mit der AuS-Bindungsbildung einsetzt, wodurch sich jedoch noch kein SAM-2D-Kristall ausbildet [69]. Erst bei hinreichend großer Molekülmenge stellen sich die Moleküle

auf und schließen sich zum dicht gepackten Molekülverband einer SAM zusammen. Dieser Prozess wird vorrangig durch die bereits weiter oben beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den SAM-Molekülen bzw. ihren Spacergruppen angetrieben [81,82].

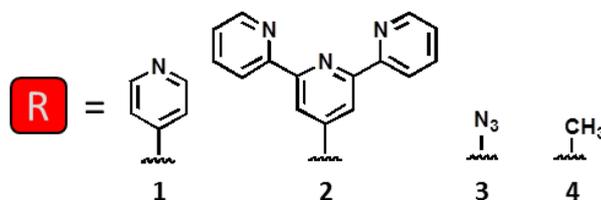


Abb. 3.2: Funktionelle Endgruppen der in dieser Arbeit benutzten SAM-Moleküle. **1** = Pyridyl-, **2** = Terpyridyl, **3** = Azid- und **4** = Methylgruppe.

Die der Oberfläche abgewandte Gruppe „R“ (Abb. 3.1) bestimmt in hohem Maße die Eigenschaften der Oberfläche und ermöglicht in Abhängigkeit von der Art der funktionellen Gruppe eine gezielte Derivatisierung der SAM-Moleküle bzw. die Abscheidung einer weiteren Schicht auf die SAM. Die in dieser Arbeit verwendeten funktionellen Gruppen sind in Abbildung 3.2 aufgeführt. Die Pyridyl- und Terpyridylgruppen erlauben durch ihre N-Donoratome die koordinative Anbindung verschiedener Metallionen. Der schrittweise Aufbau eines Multischichtsystems basierend auf diesen Koordinationsverbindungen wird im nächsten Kapitel 3.2 erläutert. Die Azidgruppe ermöglicht den Zugang zur Derivatisierung mit Alkinen durch 1,3-dipolare Cycloaddition (s. Kap. 7). Die mit einer Methylgruppe terminierten SAMs dienen für diese Arbeit als Referenzsystem und tragen eine Schlüsselrolle bei der Ausbildung von bimolekularen SAMs (s. Kap. 6).

3.2 Auf Koordinationschemie basierende LbL-Multischichtsysteme

Neben der Untersuchung von Thiolat-Monolagen und ihren Koordinationsverbindungen ist ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit die Charakterisierung von Multilagen. Die einfachste Strategie für die Ausbildung von Multischichtsystemen unter Ausnutzung des Selbstassoziationsprinzips ist es, jede Schicht einzeln übereinander zu stapeln. Der Schicht-auf-Schicht-Ansatz (engl. **Layer-by-Layer-Approach, LbL**) fand bereits bei dem Verfahren der Langmuir-Blodgett-Filmabscheidung (s. Kap. 3.1) Anwendung, indem mehrere Ein- und Austauschcyclen nacheinander wiederholt wurden [66,67]. Iler gelang später auf ähnlichem Wege die alternierende Abscheidung unterschiedlich geladener Kolloidpartikel aus der Flüssigphase [83].

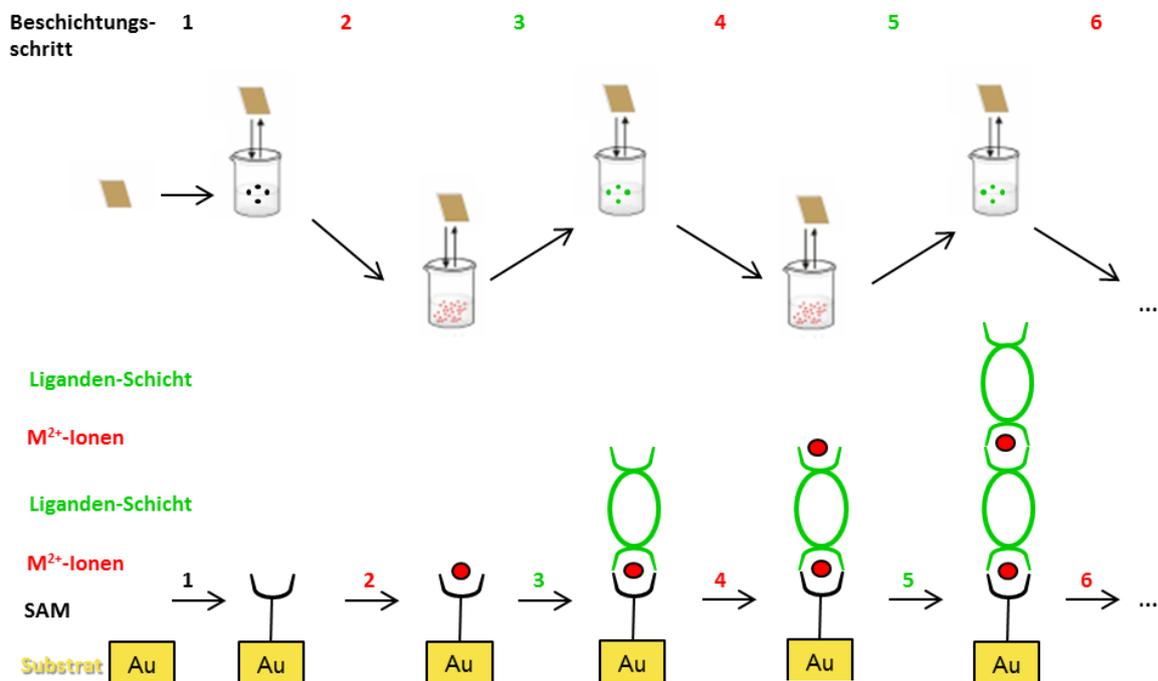


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des LbL-Verfahrens („Layer-by-Layer“) unter Ausnutzung von Koordinationschemie. Als organische Liganden kamen hier Makrocyclen zum Einsatz.

In zahlreichen Studien wurde der Aufbau von Multischichtsystemen unter der Ausnutzung von Koordinationschemie beschrieben [84-95]. Diese Multilagenn sind dabei alternierend aus organischen Liganden und Metallionen aufgebaut. Die Immobilisation von vergleichsweise einfachen organischen Molekülen [84-92] und makromolekularen Systemen wie Carbon-Nanotubes (CNTs) [93], Proteine [94] und von organischen Liganden umschlossene Goldnanopartikel [95] wurde auf diesem Wege bereits realisiert. Dieses LbL-Verfahren erlaubt dabei sowohl die Variation der Metallionen [85] als auch die der organischen Liganden. Die Anwendung daraus ist der schrittweise Aufbau eines „programmierten“ Schichtsystems, welches in Abhängigkeit der immobilisierten Liganden verschiedene Funktionalitäten aufweisen kann.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, auf Koordinationchemie basierende makrocyclische organische Multilagenn zu charakterisieren (Abb. 3.3). Ausgehend von einer Thiolat-SAM auf Gold mit geeigneter Liganden-Endgruppe wurden die Oberflächen hierbei abwechselnd mit einer Metallionenlösung, gefolgt von einer Lösung organischer makrocyclischer Liganden behandelt. Dabei wurden zwei verschiedene Bindungsmotive, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, benutzt. Da die Geometrie der Koordinationspo-

lyeder nach der Ligandenfeldtheorie zwischen den N-Donoratomen des organischen Liganden und dem Zentralion weitestgehend vorgegeben ist, waren für die immobilisierten Komplexe geordnete und orientierte Schichten zu erwarten. Die koordinative Verknüpfung zweier Terpyridylgruppen (Abb. 3.4, links) erfordert ein Metallion, welches Komplexe der Koordinationszahl 6 bilden kann, wie z. B. die in dieser Arbeit verwendeten Fe(II)- und Zn(II)-Ionen [96,97]. Die quadratisch-planare Koordination von Pd(II)-Ionen wurde durch die Komplexbildung eines Terpyridyl- und eines Pyridyl-Liganden realisiert (Abb. 3.4, rechts) [97,98].

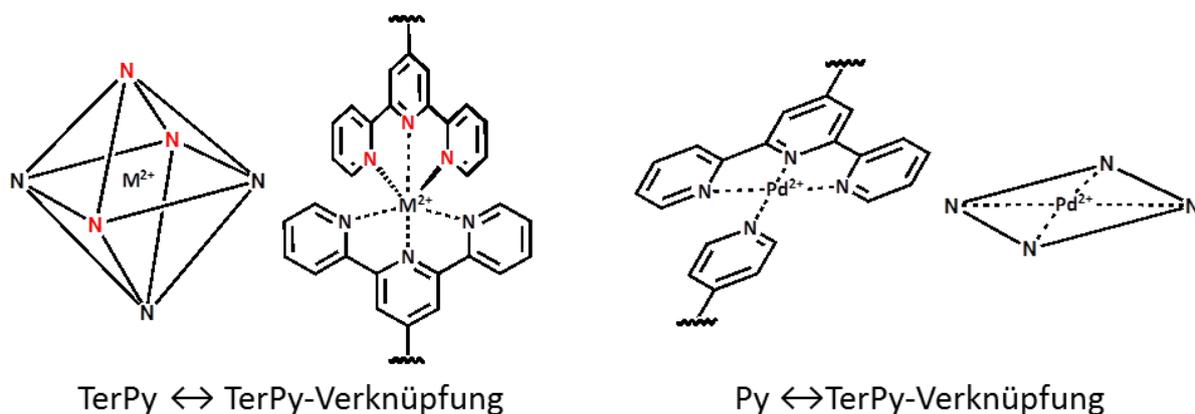


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Koordinationssphären einer oktaedrischen TerPy-TerPy- und einer quadratisch-planaren Py-TerPy-Verknüpfung. Im Rahmen dieser Arbeit kamen für das M^{2+} -Zentralion Fe^{2+} oder Zn^{2+} zum Einsatz.

3.3 Mechanisch verknüpfte Moleküle

Makrocyclen gehören zu den wichtigsten Bausteinen, die zur Ausbildung mechanisch verknüpfter supramolekularer Architekturen wie den Catenanen [99,100] und Rotaxanen [101] notwendig sind (Abb. 3.5). Catenane bestehen aus mindestens zwei mechanisch verknüpften Makrocyclen, die kettenartig miteinander verbunden sind (Abb. 3.5, unten). Bei einem [2]-Rotaxan ist ein hantelförmiges lineares Molekül durch die Kavität eines Makrocyclus gefädelt. Die raumfüllenden Stopperfunktionen, die kovalent mit dem Achsenmolekül verbunden sind, verhindern ein Herausrutschen des hantelförmigen Achsenmoleküls aus dem Makrocyclus. Bei einem Pseudorotaxan fehlen die Stoppergruppen.

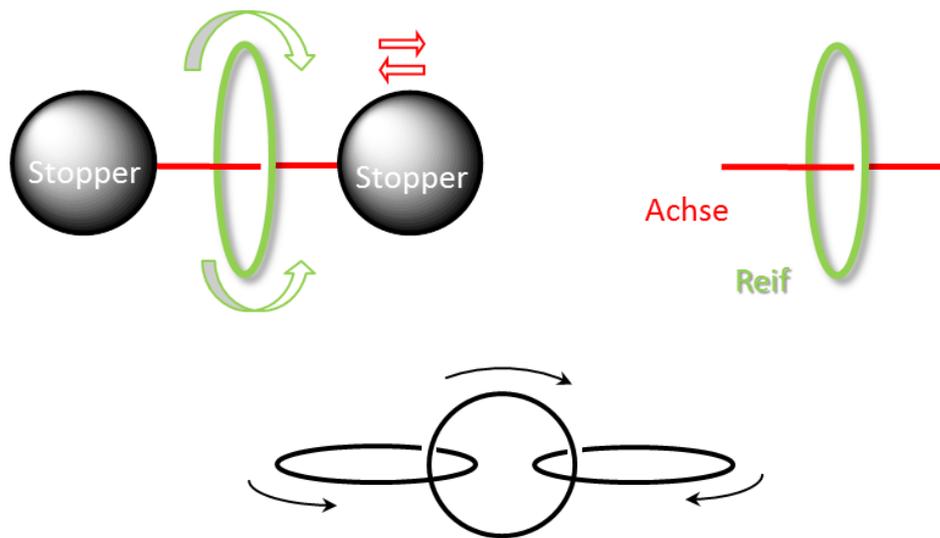


Abb. 3.5: Schematische Darstellung eines [2]-Rotaxans (**oben links**), eines Pseudo[2]-Rotaxans (**oben rechts**) und eines [3]-Catenans (**unten**). Die Pfeile deuten die intramolekulare Bewegung der mechanisch verknüpften Moleküle an. Die Zahl in den eckigen Klammern entspricht der Anzahl mechanisch verknüpfter Moleküle pro Supramolekül [102].

Ein charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen ist die intramolekulare Beweglichkeit der mechanisch verknüpften Baueinheiten. Die Beweglichkeit ist bei geeigneter Funktionalisierung dieser Baueinheiten durch externe Reize wie z. B. chemische Signale (Protonierung/Deprotonierung) [12,13], elektromagnetische Strahlung [10,11] oder Redoxprozesse [103,104] gezielt steuerbar. Im Falle der Rotaxane wurde auf diesem Wege ein kontrolliertes Hin- und Herbewegen des Makrocyclus entlang des Achsenmoleküls realisiert (sog. „Shuttling“) [105,106]. Wegen dieser Steuer- bzw. ihrer Schaltbarkeit gelten Rotaxane und Catenane als vielversprechende Prototypen bzw. Baueinheiten für molekulare Maschinen [107-109]. Die meisten Studien zur kontrollierten intramolekularen Bewegung befassen sich mit Molekülen in Lösung. Um aus den mikroskopischen Bewegungsvorgängen einen makroskopischen Effekt zu erzielen, ist eine große Anzahl regelmäßig angeordneter Moleküle notwendig. Dies ist unter anderem durch eine Immobilisation dieser Moleküle auf einer Oberfläche erreichbar [6-9].

4 Messapparaturen, -parameter und Datenreduktion

Alle Oberflächenanalysen wurden in einer Ultrahochvakuum-Umgebung (UHV) bei Drücken zwischen $3 \cdot 10^{-8}$ und $8 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Die für die oberflächenanalytischen Charakterisierungen zur Verfügung gestellten Proben wurden bis zu ihrer Messung unter Ar-Gas gelagert.

4.1 XPS

In den folgenden Ausführungen sollen die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für die XPS-Analysen sowie die Vorgehensweise bei der Datenauswertung unter Ausnutzung von Kurvenanpassung vorgestellt werden.

4.1.1 Verwendete XPS-Apparaturen und Messparameter

Es kamen drei verschiedene XPS-Apparaturen für die in dieser Arbeit durchgeführten XPS-Analysen zur Anwendung. Alle XPS-Analysen wurden im CAE-Modus (Constant Analyzer Energy) durchgeführt. Die Goldwafer mit den SAMs und den Multischichten wurden leitfähig mit der Messapparatur verbunden. Die Pulverreferenzproben wurden isoliert aufgebaut und unter Benutzung eines Ladungsneutralisators (im Falle der Kratos-Apparatur) vermessen.

Tabelle 4.1: XPS-Apparaturen und verwendete Messparameter

	Labor-XPS	SXPS	HAXPES
Apparatur / Experimentierstation	Kratos Axis Ultra DLD	HESGEM (BESSY II)	KMC-1 (BESSY II) [44]
Elektronenanalysator	Kratos-Halbkugelanalysator	Scienta 3000-Halbkugelanalysator	Scienta R4000-Halbkugelanalysator
Anregungsenergie $h\nu$	1486.6 eV (monochrom. Al K_{α})	100 – 800 eV	2010 – 10000 eV
α^{*1}	60°	45°	90°
Messparameter			
Passenergie DS (ÜS) *2	40 eV (80 eV)	50 eV (100 eV)	200 eV (200 eV)
Dwell Time	500 ms	200 ms	200 ms
Schrittweite DS (ÜS) *2	0.1 eV (1 eV)	0.1 eV (0.5 eV)	0.05 eV (0.5 eV)
typ. Scan-Anzahl *3	13 bis 20	2 bis 4	3
Emissionswinkel	60°, 0°	0°	0°

*1 α : Winkel zwischen Röntgenquelle / Synchrotronstrahl und Eintrittsspalt des Elektronenanalysators

*2 DS = Detailspektrum, ÜS = Übersichtsspektrum

*3 für Photoemission, die auf Elementen mit geringem Stoffmengenanteil beruhen (N, S, Pd)

4.1.2 XP-Spektrenauswertung und Kurvenanpassung

Die Bindungsenergieskala aller XP-Spektren wurde auf Au 4f_{7/2}-Photoemission referenziert, die gemäß der ISO-Norm 15472 einen BE-Wert von 83.96 eV aufweist [110]. Die Transmissionsfunktion $T(KE)$ für die Quantifizierung der Labor-XPS-Daten nach dem in Kapitel 2.1.7 (Gl. 2.12) vorgestellten Verfahren wurde vom Gerätehersteller Kratos zur Verfügung gestellt.

In vielen Fällen setzt sich eine Photoemissionslinie in einem XP-Spektrum aus mehreren sich z. T. überlagernden Beiträgen (Komponenten) zusammen. Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung jeder Einzelkomponente wird eine Modellfunktion benutzt, die der Messkurve (dem Spektrum) angepasst („angefittet“) wird. Die Modellfunktion ergibt sich als Summe aus den verwendeten Einzelkomponenten und wird daher auch als Summenkurve bezeichnet (s. Beispiele in Abb. 4.1).

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Modellfunktionen entwickelt, die die Peakformen von Photoemissionslinien beschreiben können. Dabei ist die Beschreibung bzw. das Zustandekommen der Linienbreiten von großer Bedeutung. Die Breite einer Emissionslinie setzt sich aus einem Gaußanteil $G(E_{kin})$ und einem Anteil, der mit einer Lorentzfunktion $L(E_{kin})$ beschrieben werden kann, zusammen (Gl. 4.1a und b, jeweils normiert auf die Peakhöhe h) [45b]:

$$G(E_{kin}) = \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{2(E_{kin} - E_0)}{FWHM_G} \right)^2 \right] \quad (4.1a) \quad L(E_{kin}) = \left[1 + \left(\frac{2(E_{kin} - E_0)}{FWHM_L} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.1b)$$

Der $FWHM$ -Wert (Full Width at Half Maximum) ist für die beiden Funktionen die entsprechende Halbwertsbreite, E_0 die energetische Lage des Maximums einer Komponente und E_{kin} die kinetische Elektronenenergie aus der XPS-Messung. Die Gaußbreite repräsentiert u. a. alle durch die Messung selbst verursachten Verbreiterungen der Photoemissionslinie im XP-Spektrum und ist demzufolge vom verwendeten Gerät bzw. von den Messparametern abhängig. Des Weiteren tragen auch chemische oder strukturelle Inhomogenitäten in der Umgebung des emittierenden Atoms sowie thermische Anregungsprozesse zur Gaußbreite bei. Die Lorentzbreite wird durch die Lebensdauer eines Lochzustandes im Rumpf der Elektronenhülle des Emitteratoms bestimmt. Je länger die Lebensdauer des Lochzustandes, desto kleiner ist dessen Lorentzbreite ($FWHM_L$) [45b].

Um den Lorentz- und den Gaußanteil mathematisch miteinander zu koppeln, haben sich verschiedene Methoden etabliert. Die Faltung der Lorentz- und Gaußfunktion wird als Voigtfunktion bezeichnet. Sie beschreibt physikalisch gesehen am besten eine Photoemissionslinie und ist wie folgt definiert:

$$f(E_{kin}) = f(G * L) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E'_{kin}) \cdot G(E_{kin} - E'_{kin}) dE'_{kin} \quad (4.2)$$

Aus der Darstellung einer Voigtfunktion geht ein symmetrisches Linienprofil hervor, was in der Realität nicht immer den Tatsachen entspricht. Bei metallischen Proben werden asymmetrische Photoemissionssignale beobachtet, die durch Elektronenübergänge innerhalb des Leitungsbandes hervorgerufen werden (s. Kap. 2.1.3). Zur Beschreibung dieser Asymmetrie wird die Doniach-Šunjić-Funktion anstatt der Lorentzfunktion verwendet. Aus der Faltung der Doniach-Šunjić-Funktion [23] mit der Gaußfunktion wird der asymmetrische Peak modelliert.

Die additive Kopplung von Lorentz- und Gaußfunktion ist ein weiteres Verfahren eine Modellfunktion zu generieren. Im Gegensatz zur Faltung ist die additive Kopplung nicht an numerische Berechnungsverfahren gebunden, was zu geringeren Rechenzeiten führt. Nach einer Studie von Hesse et al. [111] liefert diese additive Kopplung Ergebnisse, die nur eine schwache Abweichung gegenüber den aus der Voigtfunktion hervorgegangenen Resultaten zeigen. Für die Modellierung von symmetrischen Komponentenpeaks nach dem additiven Kopplungsverfahren gilt [45b]:

$$f(E_{kin}) = h \cdot M_V \cdot \left[1 + \left(\frac{2(E_{kin} - E_0)}{FWHM_L} \right)^2 \right]^{-1} + h \cdot (1 - M_V) \cdot \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{2(E_{kin} - E_0)}{FWHM_G} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

M_V ist dabei das Lorentz-Gauß-Mischungsverhältnis ($M_V = 0 \rightarrow$ reine Gaußfunktion; $M_V = 1 \rightarrow$ reine Lorentzfunktion) und h die Höhe einer Komponentenkurve. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich diese additive Kopplungsmethode zum Einsatz gekommen.

Für alle durchgeführten Kurvenanpassungen ist dabei das Programm Unifit 2013 (Unifit Scientific Software GmbH, Deutschland, Leipzig [112]) benutzt worden. Physikalisch gesehen, werden für alle Komponenten eines Photoemissionssignals in guter Näherung gleiche Linienbreiten erwartet. Bei den Kurvenanpassungen wurden deshalb die Linienbreiten (die $FWHM$ -Werte) und die M_V -Werte aller Komponenten einer Photoemission konstant gehalten. Die Kurvenanpassungen der S 2p-Spektren wurden durch eine Dublettaufspaltung (ΔBE der S 2p_{3/2} und S 2p_{1/2}-Komponente) von 1.2 eV, durch ein S 2p_{3/2} : S 2p_{1/2}-Flächenverhältnis von 2 : 1 beschränkt [113].

Für die N 1s-, S 2p-, F 1s-, B 1s- und I 3d-XP-Spektren wurde in dieser Arbeit ein linearer, für Pd 3d- und S 1s-Spektren ein polynomischer und für die C 1s-, Pd 2p- und Au 4f_{7/2}-Regionen ein Shirley-Untergrund [114] verwendet (s. auch Abb. 4.1).

Die mit der Kurvenanpassung ermittelten Werte für die Bindungsenergien, die Halbwertsbreiten und die Flächen der Komponentenkurven unterliegen einem Fehler, der aus dem mathematischen Verfahren der Kurvenanpassung hervorgeht. In Abbildung 4.1 sind die angepassten C 1s-, N 1s- und S 2p-Spektren einer Thiolat-SAM-Probe dargestellt und die resultierenden Werte dieser Kurvenanpassung mit ihrem prozentualen Fehler in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Fehler wurden dabei nach dem Matrixinversionsverfahren, beschrieben in Referenz [45c], berechnet. Es wird deutlich, dass die durch den Peakfit ermittelten Werte für die Bindungsenergie der Komponenten sowie die

ermittelten Halbwertsbreiten für alle drei Photoemissionsspektren, relativ klein sind. Der ermittelte Fehler für die Komponentenflächen ist dabei von den relativen Elementanteilen in einer Probe und von den sich ergebenden Intensitäten abhängig. So zeigen die N 1s- und S 2p-Flächen, deren Elementanteile in den hier betrachteten SAMs und folglich auch ihre Intensitäten in den resultierenden XP-Spektren relativ klein sind, den größten aus dem mathematischen Verfahren der Kurvenanpassung hervorgegangenen Fehler. Innerhalb der angepassten Energieregion sind die Komponenten der geringsten Intensität (bzw. der geringsten Peakhöhe) mit dem größten Fehler behaftet (z. T. > 40 %).

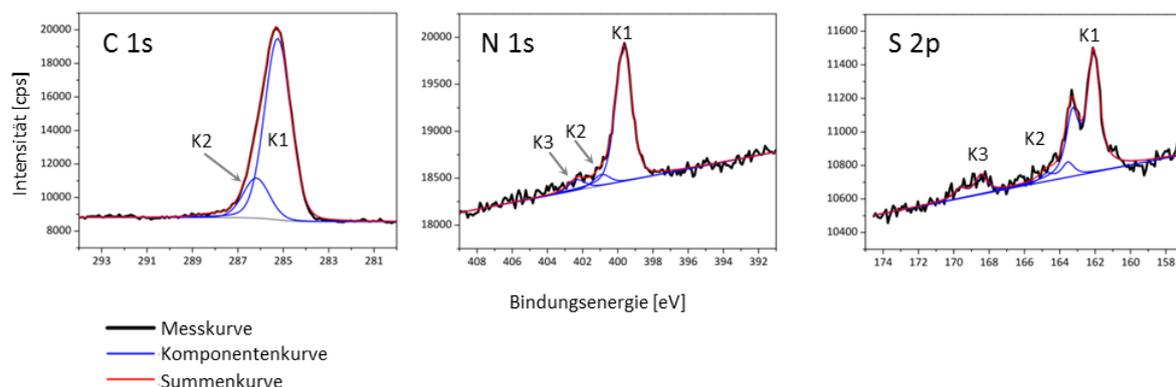


Abb. 4.1: Die zur Tabelle 4.2 zugehörigen angepassten Komponenten „K“ in den XP-Spektren einer PDT-SAM (s. Kap. 5, Abb. 5.1).

Tabelle 4.2: Aus einer Kurvenanpassung einer SAM-Probe*¹ resultierende Fitparameter mit ihren prozentualen Abweichungen*²

Photoemission	Komponente	BE [eV] (Fehler in %)	FWHM [eV] (Fehler in %)	Fläche [eV·cps] (Fehler in %)
C 1s	1	285.2 (< 0.1)	1.36 (0.9)	16579 (3.1)
	2	286.2 (< 0.1)	1.36 (0.9)	3657 (8.3)
N 1s	1	399.7 (< 0.1)	1.09 (2.5)	1927 (18)
	2	400.9 (< 0.1)	1.09 (2.5)	157 (41)
	3	402.3 (< 0.1)	1.09 (2.5)	150 (34)
S 2p _{3/2} * ³	1	162.1 (< 0.1)	0.82 (4.2)	825 (28)
	2	163.5 (< 0.1)	0.82 (4.2)	103 (50)
	3	168.5 (< 0.1)	0.82 (4.2)	133 (42)

*¹ Als repräsentatives Beispiel wurden hier die XP-Spektren einer unbehandelten PDT-SAM verwendet (s. Kap. 5, Abb. 5.1).

*² Die Fehlerberechnung basiert auf dem Matrixinversionsverfahren [45c], welches Bestandteil des Softwarepakets Unifit 2013 ist.

*³ Die prozentualen Fehler der S 2p_{1/2}-Signale waren je Komponente in guter Näherung genauso groß wie die gezeigte Abweichung des korrespondierenden S 2p_{3/2}-Beitrags.

4.2 NEXAFS

4.2.1 NEXAFS-Experimente

Alle NEXAFS-Analysen wurden an der Experimentierstation der HESGM-Beamline bei BESSY II durchgeführt. Zur Detektion der emittierten Elektronen wurde ein Channelplate-Detektor (2.1 – 2.3 kV) benutzt. Alle Röntgenabsorptionsspektren sind im PEY-Modus (Partial Electron Yield) mit einer retardierenden Spannung von -150 eV aufgenommen worden [52b]. Die Energieauflösung $E/\Delta E$ des Monochromators, bestimmt anhand der Carbonyl- π^* -Resonanz bei 287.4 eV von CO, betrug ~ 2500 . Der Einstrahlwinkel γ , der Winkel zwischen der Goldoberfläche und dem Synchrotronstrahl, betrug bei der Standardmessung 55° . Zum Nachweis von Lineardichroismuseffekten wurden Spektren weiterer Einstrahlwinkel, realisiert durch die Rotation der Probe, bei 30° (streifender Einfall des Synchrotronstrahls) und bei 90° (senkrechter Einfall des Synchrotronstrahls) aufgenommen. Die Energiebereiche der C K- und N K-NEXAFS-Spektren wurden pro Winkel mindestens zweimal durchgescannt. Die resultierenden und in guter Näherung deckungsgleichen Messkurven der resultierenden Scans wurden gemittelt. Die NEXAFS-Spektren wurden mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Schrittweiten aufgenommen:

Tabelle 4.3: Schrittweiten der C K und N K-NEXAFS-Spektren

C K-NEXAFS		N K-NEXAFS	
PE-Bereich [eV]	Schrittweite [eV]	PE-Bereich [eV]	Schrittweite [eV]
280 – 282	0.2	394 – 397	0.2
282.1 – 294	0.1	397.1 – 403	0.1
294.2 – 300	0.2	403.2 – 411	0.2
> 300	0.5	> 411	0.5

4.2.2 Datenreduktionsverfahren

Die Korrektur der Energieachse erfolgte sowohl bei den C K- als auch bei den N K-NEXAFS-Analysen anhand eines charakteristischen Signals im I_0 -Spektrum, welches sich im Energiebereich der C K-Kante befindet. Die genaue energetische Lage dieses charakteristischen Signals im I_0 -Spektrum wurde durch die π^* -Resonanz bei 285.4 eV eines HOPG-Standards (highly ordered pyrolytic graphite, Advanced Ceramic Corp., Cleveland, USA) bestimmt [115].

Die Aufarbeitung der Rohdaten aus den NEXAFS-Experimenten geschah durch das folgende Standardnormierungsverfahren [52c], s. Abb. 4.2:

1. Die Messkurven der NEXAFS-Spektren wurden durch die Transmission sowie durch den simultan aufgenommenen Verlauf des Ringstroms geteilt. Das Transmissionsspektrum wurde

für jede Strahlzeit und für die Energiebereiche der C K- und N K-Kanten durch die Messung ($\gamma = 55^\circ$) einer durch Ar^+ -Ionensputtern frisch gereinigten Au-Oberfläche ermittelt.

2. In den erhaltenen Messkurven wurde danach die Zählrate in der Vorkantenregion subtrahiert.
3. Die Zählrate nach dem Kantensprung wurde auf 1 normiert.

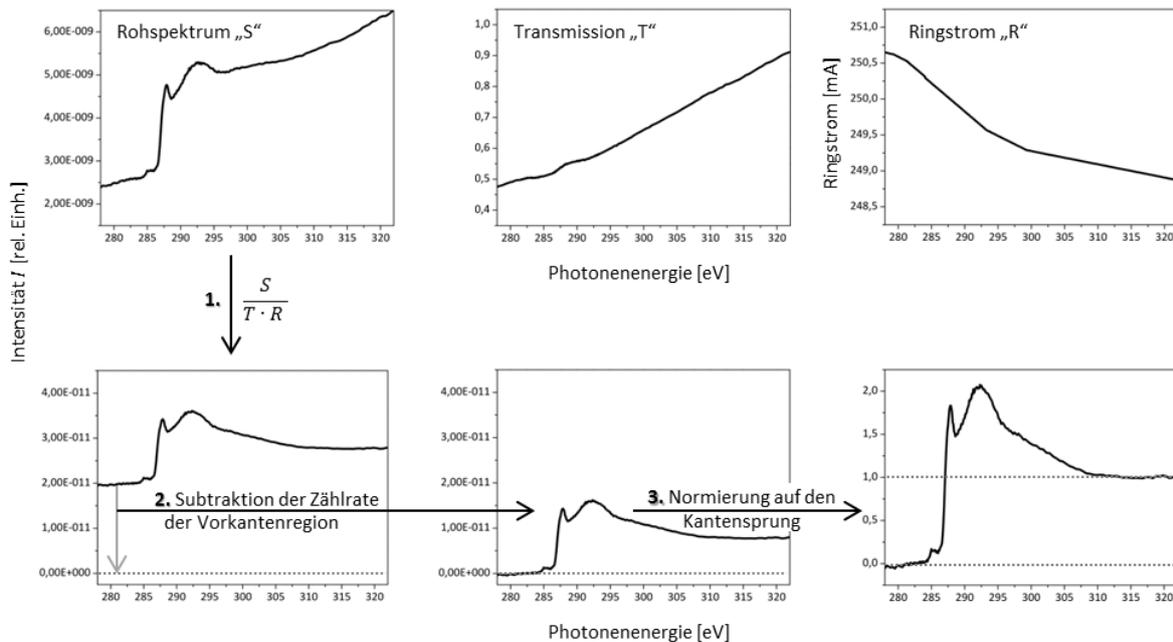


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Datenreduktion nach dem in dieser Arbeit benutzten Standardnormierungsverfahren am Beispiel eines C K-NEXAFS-Spektrums einer Dekanthiolat-SAM (55° Einstrahlwinkel). Der **Ringstrom** nimmt im Rahmen der Aufnahmezeit eines Spektrums linear ab. Der nichtlineare Verlauf kommt durch die unterschiedlichen Schrittweiten zwischen den Messpunkten zustande, die in den Energieregionen verwendet wurden (s. Tabelle 4.3).

4.3 ToF-SIMS

Alle Messungen wurden an dem Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometer „ToF-SIMS IV“ (ION-TOF GmbH, Münster Deutschland) angefertigt. Als Primärionen wurden Bi_3^{2+} -Ionencluster (25 keV) verwendet. Die Gesamtprimärionendosis lag mit $5 - 6 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² unterhalb des statischen Limits der SIMS ($1 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm²). Bei jeder Messung wurde durch den Primärionenstrahl eine Fläche von $100 \cdot 100 \mu\text{m}$, unterteilt in $128 \cdot 128$ Einzelpunkte, abgerastert. Die Kalibration der Positivionen-Massenspektren erfolgte anhand der Signale der Sekundärionen H^+ , H_2^+ , CH_3^+ , Na^+ , C_2H_3^+ , Ca^+ , Au_n^+ ($n = 0, 3, 4$ und 5). Die Negativionen-Massenspektren wurden auf die Sekundärionensignale von H^- , C^- , C_2^- , C_3^- und Au^- kalibriert.

5 Palladium(II)-Komplexe selbstassoziierter Monolagen

Pd(II)-Ionen bilden mit den N-Donoratomen von Pyridyl- und Terpyridylgruppen Komplexverbindungen mit quadratisch-planarer Koordinationssphäre aus. Die SAM-Pd(II)-Komplexe wurden hier durch eine Ligandenaustauschreaktion mit der kommerziell erhältlichen Vorläuferverbindung Tetraakis(acetonitril)-palladium(II)-tetrafluoroborat „ $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ “ hergestellt. Die CH_3CN -Liganden von $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ sind sehr schwach an das Pd(II)-Zentralion gebunden, sodass sie unter milden Reaktionsbedingungen bei der Ligandenaustauschreaktion durch die Aromatliganden der SAMs substituierbar sind (Abb. 5.1). Die Schwerpunkte dieses Kapitels liegen in dem Aufspüren und der Interpretation spektraler Charakteristika der immobilisierten SAM-Pd(II)-Komplexe, in der Beurteilung der Qualität der SAMs und ihren Pd(II)-Komplexen hinsichtlich ihrer CNSO-Elementverteilung und ihres AuS-Interfaces. Ein weiterer Fokus ist die Untersuchung des Einflusses der Pd(II)-Ionenkoordination auf die Vorzugsorientierung der SAM-Moleküle.

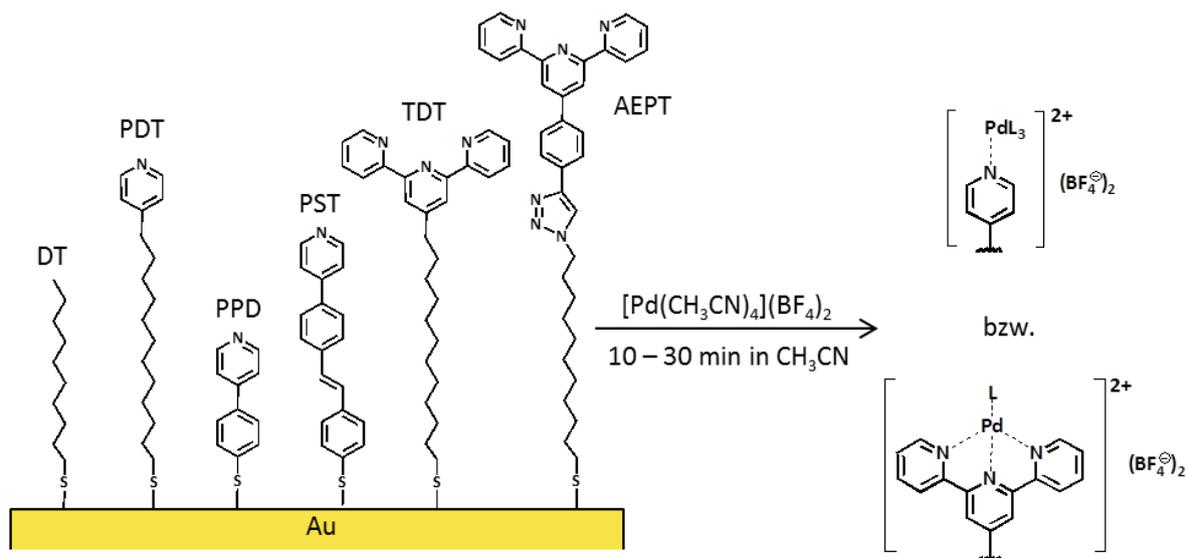


Abb. 5.1: Reaktionsweg zur Bildung der immobilisierten Pd(II)-Komplexe. Die Abkürzungen geben darüber Aufschluss, aus welchem Molekül die SAM abgeschieden wurde: **DT**...Dekanthiol (als Referenz), **PDT**...12-(Pyridin-4-yl)-dodekan-1-thiol, **PPD**...Pyridin-Phenyl-Disulfid, **PST**...(E)-4-(Pyridin-4-yl)stilbenthiole, **TDT**...12-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)dodekan-1-thiol. Die **AEPT**-SAM resultiert aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition der Azid-SAM mit **EPT** aus Kap. 7. L = Koligand.

5.1 XPS des Palladium(II)-Zentralions

Der Stoffmengenanteil des nachweisbaren Palladiums der hier diskutierten SAM-Pd(II)-Komplexe ist vergleichsweise gering. Für eine Labor-XPS-Analyse mit Al K_α -Anregung und 0° -Emission können aus

diesem Grund nur die beiden intensivsten Signale der Palladiumrumpfniveaus 3d und 3p benutzt werden. Beide Photoemissionen können wegen ihrer energetischen Nähe zu den dominierenden Signalen des Goldsubstrates (Abb. 5.2, Mitte) nur begrenzt für die Charakterisierung der Pd(II)-Zentralionen benutzt werden. Die Signale des Pd 3d-Dubletts sind in die beiden Photoemissionslinien des Au 4d-Dubletts zwischen 335 und 345 eV eingebettet (Abb. 5.2 rechts oben). Das unter Labor-XPS-Bedingungen zweitintensivste Palladiumsignal ist das Pd 3p-Dublett, dessen $3p_{3/2}$ - und $3p_{1/2}$ -Komponenten durch das breite Au $4p_{3/2}$ -Signal überlagert werden (Abb. 5.2., links oben). Der $3p_{1/2}$ -Peak des Palladiums zeigt bei den geringen Stoffmengen eine zu kleine Intensität, um zuverlässige Aussagen treffen zu können und ist ferner von der Verluststruktur (s. Kap. 2.1.3) des energetisch niedrigeren Au $4p_{3/2}$ -Signals überlagert. Die genaue Auswertung und Zuordnung der Pd $3p_{3/2}$ -Beträge können durch die Überlagerung mit O 1s-Photoemissionen, die auf Kontamination zurückführbar ist und bei den meisten SAM-Proben in geringem Ausmaß auftritt, zusätzlich erschwert werden.

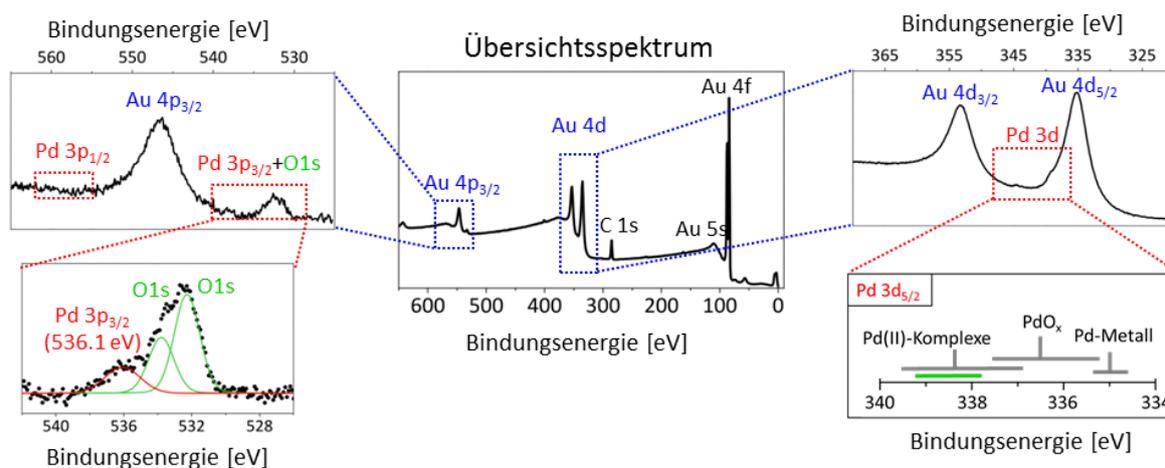


Abb. 5.2, Mitte: Übersichtsspektrum einer Labor-XPS-Analyse unter Al K_{α} -Anregung (Emissionswinkel = 0°) einer mit Pd(II)-Ionen koordinierten PDT-SAM auf Au. **Links oben:** Au $4p_{3/2}$ -Region mit den Pd 3p- und O 1s-Photoemissionen. **Links unten:** Kurvenanpassung der Pd $3p_{3/2}$ und O 1s Photoemissionen. **Rechts oben:** Pd 3d-Dublett, überlagert durch Au 4d-Substratsignale. **Rechts unten:** Übersicht über die Lage der Pd $3d_{5/2}$ -Photoemission unterschiedlicher Palladiumsubstanzen. Die grüne Markierung gibt den BE-Bereich der Pd(II)-Komplexe, die für diese Arbeit analysiert wurden, wieder. Die anderen BE-Bereiche wurden mit Hilfe der NIST-Datenbank [116] abgeschätzt.

Da alle Goldatome unterhalb der SAM und ihren Pd(II)-Komplexen lokalisiert sind, liegt es nahe, die Oberflächenempfindlichkeit für die XPS-Messungen zu erhöhen, um mehr Photoelektronen der Palladiumionen, die auf den SAMs lokalisiert sind, und weniger vom Goldsubstrat zu detektieren. Im Rahmen der Labor-XPS-Analyse ist dies durch die Wahl eines größeren Emissionswinkels möglich. In

Abbildung 5.3 (rechts) ist ein solches Experiment anhand einer mit Pd(II)-Ionen behandelten PDT-SAM aufgeführt. Es ist deutlich zu sehen, wie sich das Intensitätsverhältnis der Signale bei einem größeren Emissionswinkel von 60° zugunsten des Pd $3d_{5/2}$ -Signals verschiebt.

Bessere Ergebnisse lassen sich mit der synchrotronstrahlungsgestützten XPS erzielen. Durch die Wahl einer geringeren Anregungsenergie sinkt die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen, wodurch eine höhere Oberflächenempfindlichkeit erreichbar ist (s. Kap. 2.1.5). In Abbildung 5.3 (links) sind die Pd 3d-XP-Spektren aller mit Pd(II)-Ionen behandelten SAMs dargestellt, die durch eine Anregungsenergie von $h\nu = 500$ eV (bzw. 430 eV bei AEPT) aufgenommen wurden. In diesen mit niedrigeren Photonenenergien aufgenommenen Spektren ist deutlich zu sehen, dass die Pd 3d-Signale gegenüber dem Au $4d_{5/2}$ -Signal dominieren. Neben der bereits diskutierten Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit gibt es einen weiteren Grund für das zugunsten des Pd 3d-Dubletts verschobene Intensitätsverhältnis der beiden Photoemissionen. Während sich der Photoemissionswechselwirkungsquerschnitt für das Pd 3d-Kernniveau bei einer Absenkung der Anregungsenergie von Al K_α -Strahlung (1486.6 eV) zu $h\nu = 500$ eV fast verzwanzigfacht, wird derselbe Parameter beim Au 4d-Niveau lediglich verdoppelt [42].

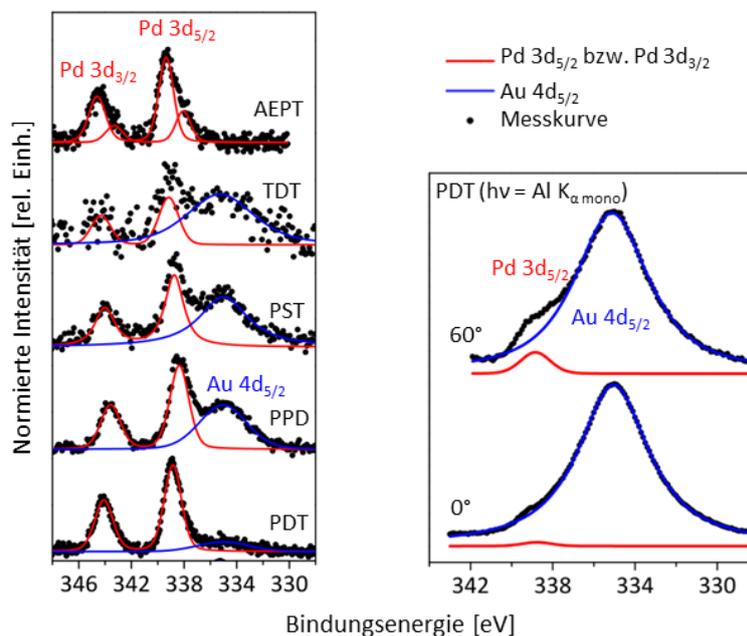


Abb. 5.3: Kurvenanpassungen der Pd 3d XPS-Messungen der Pd(II)-koordinierten SAMs aus Abb. 5.1. Alle Spektren wurden nach der Untergrundsubtraktion jeweils auf das Maximum der gezeigten BE-Region normiert. **Links:** SXPS-Messungen mit $h\nu = 500$ eV (430 eV für AEPT) und einem Emissionswinkel von 0° . **Rechts:** Labor-XPS-Analyse ($h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$) bei den Emissionswinkeln 0° und 60° einer mit Pd(II)-Ionen koordinierten PDT-SAM.

Die Kurvenanpassungen der Pd 3d-Spektren (Abb. 5.3, links) der mit Pd(II)-Ionen komplexierten SAMs zeigen mit Ausnahme der AEPT-Probe lediglich eine Palladiumspezies bei Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergien von 338.0 eV und höher (s. Tabelle 5.1). Diese vergleichsweise hohen *BE*-Werte wurden für Pd(II)-Komplexe bereits in diversen XPS-Studien beobachtet und sprechen damit für die Präsenz der in Abbildung 5.1 aufgeführten Reaktionsprodukte [84,117-122]. Die energetisch niedrigere und weniger intensive Komponente im Spektrum der AEPT-Probe bei einer Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergie von 338.0 eV kann von der zusätzlichen Koordination mit den N-Donoratomen der 1,2,3-Triazol- bzw. der Amino-gruppen herrühren. Letztere können als ein Nebenprodukt aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition resultieren, durch die das EPT mit der Terpyridylgruppe an die Azid-terminierte SAM gebunden wurde (s. Kap. 7.2.3).

Tabelle 5.1: Resultate der Kurvenanpassungen der Pd 3d-XP-Spektren aus der Abb. 5.3

SAM	hv [eV]	Pd 3d _{5/2}		Pd 3d _{3/2}		ΔBE [eV]* ¹
		BE [eV]	FWHM [eV]	BE [eV]	FWHM [eV]	
AEPT	430	339.4	1.4	344.6	1.5	5.24
		338.0	1.4	343.3	1.5	5.24
TDT	500	339.2	1.8	344.3	1.8	5.15
PST	500	338.7	1.7	344.0	1.8	5.28
PPD	500	338.4	1.7	343.6	1.8	5.22
PDT	500	338.9	1.6	344.1	1.7	5.24
PDT	Al K _{α mono}	339.0	1.7	-	-	-

*¹ ΔBE = BE(Pd 3d_{3/2}) - BE(Pd 3d_{5/2})

In Abbildung 5.2 (unten rechts) sind die Bereiche der Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergien für verschiedene Verbindungsklassen des Palladiums schematisch dargestellt. Palladium-Metall wird dabei um ~335 eV beobachtet [116]. In Kapitel 2.1.4 wurde bereits beschrieben, dass die Erhöhung der Oxidationszahl sowie eine hohe Elektronegativität der Bindungspartner zu einem Anstieg der Bindungsenergie führen. Dieser Trend ist beispielsweise auch bei den Palladium-Oxiden „PdO_x“ erkennbar: Für Pd(II)-Oxid (PdO) sind Pd 3d_{5/2}-BE-Werte zwischen 335.6 und 337.2 eV [116] und für Pd(IV)-Oxid (PdO₂) eine Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergie von 337.9 eV gemessen worden [123]. Die Tatsache, dass bei den hier betrachteten Pd(II)-Komplexen eine höhere Bindungsenergie als bei Pd(IV)-Oxid beobachtet wird, lässt den Schluss zu, dass dieser Effekt bei den Koordinationsverbindungen nicht allein mit den Konzepten der Elektronegativität der Bindungspartner (hier: die Liganden) und mit dem Anstieg der Oxidationszahl erklärbar ist.

Kumar et al. führten diese hohen *BE*-Werte für Pd(II)-Komplexe auf die Fähigkeit der Pd(II)-Zentralionen zurück, π-Akzeptorbindungen zum Liganden ausbilden zu können [118]. Bei einer Koor-

dinationsbindung wird Elektronendichte der nichtbindenden Elektronenpaare der Ligandendonatorome auf das Metallion übertragen (= σ -artige „Hinbindungen, hier „ $N \rightarrow Pd$ “) [124]. Das Metallion kompensiert diese zusätzliche Elektronendichte, indem es seinerseits Valenzelektronendichte aus seinen d-Orbitalen in unbesetzte Molekülorbitale des Liganden überträgt. Im Falle der SAM-Pd(II)-Komplexe können die Pd(II)-Ionen, welche acht Valenzelektronen in den 4d-Orbitalen beherbergen, Elektronendichte in die π^* -Molekülorbitale der aromatischen Pyridylgruppen der SAM-Moleküle übertragen. Diese Wechselwirkung wird als π -Akzeptor- oder auch als π -Rückbindung bezeichnet. Das Ausmaß dieser π -Rückbindung hängt sowohl von der Energie als auch von der Symmetrie der beteiligten Orbitale des Zentralions und des π -Akzeptorliganden ab. Je ähnlicher die Energie bzw. Symmetrie der Orbitale beider Bindungspartner sind, desto ausgeprägter ist auch die Fähigkeit zum Elektronendichtetransfer. Die durch die π -Rückbindungen hervorgerufene zusätzliche Elektronenarmut an den Pd(II)-Ionen in den Koordinationsverbindungen spiegelt sich in den hohen Bindungsenergien der Kernniveaus wider. Die Pd $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie eines $[PdBr_4]^{2-}$ -Komplexes ist mit 337.5 eV etwas niedriger als bei den in dieser Arbeit behandelten Pd(II)-Komplexen, da Bromoliganden keine unbesetzten π^* -Molekülorbitale besitzen, die mit den 4d-Valenzelektronen des Pd(II)-Ions eine π -Rückbindung eingehen könnten [118].

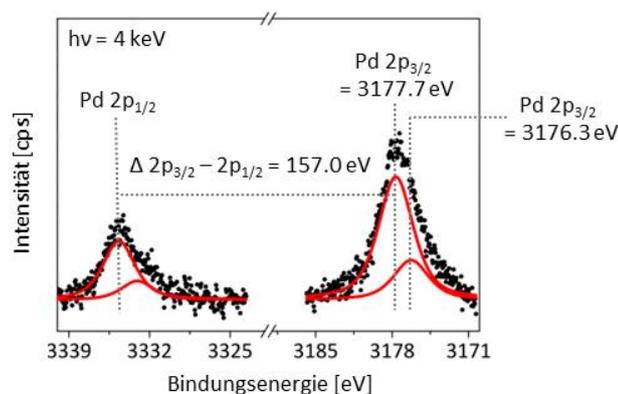


Abb. 5.4: HAXPES-Messung des Pd 2p-Dubletts mit einer $h\nu = 4$ keV einer Pd(II)-Ionen-koordinierten AEPT-SAM (Emissionswinkel = 0°).

Die Kurvenanpassung des Pd $3p_{3/2}$ -Signals zeigt für den Pd(II)-Komplex einer PDT-SAM eine ähnlich hohe BE-Verschiebung wie die Pd $3d$ -Photoemission (Abb. 5.2, links unten und Tabelle 5.2). Wegen der Überlappung mit O $1s$ -Signalen, welche sich im Vergleich zu den Goldsignalen auch durch eine Variation der Oberflächenempfindlichkeit nicht hinreichend verringern lassen, ist es wenig sinnvoll, diese Photoemission für weitere Charakterisierungen heranzuziehen.

Eine zweckmäßigere Alternative zur Charakterisierung der Pd(II)-Komplexe bietet die HAXPES (s. Kap. 2.16). Mit dieser Methode können bei hinreichend großer Anregungsenergie Photoemissionen energetisch tiefer liegender Niveaus erfasst werden. Das Pd 2p-Kernlevel bei einer Bindungsenergie zwischen 3170 eV und 3340 eV wird über den gesamten Energiebereich durch kein konkurrierendes Signal eines anderen Probenelementes überlagert. Das in Abbildung 5.4 dargestellte angepasste HAXPE-Spektrum der mit Pd(II)-Ionen komplexierten AEPT-SAM zeigt die zwei Pd(II)-Spezies, die ebenfalls in der korrespondierenden Pd 3d-XPS-Messung (s. Abb. 5.3) gefunden wurden. Die Bindungsenergie beider Komponenten ist wie bei den bereits diskutierten Kernniveaus relativ stark verschoben, was für die Präsenz von Pd(II)-Komplexen spricht (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Bindungsenergien unterschiedlicher Pd-Photoemissionen und die durch die Komplexbildung hervorgerufenen BE-Verschiebung bzgl. des Pd-Metallsignals

Photoemission	Bindungsenergie [eV]		$BE_{\text{Pd(II)-Komplex}} - BE_{\text{Pd-Metall}}$ [eV]
	Pd(II)-Komplexe	Pd-Metall	
Pd 3d _{5/2}	338.0 – 339.4* ¹	~335 [116]	3 – 4.4
Pd 3p _{3/2}	536.1* ²	~532.3 [116]	3.9
Pd 2p _{3/2}	3177.7, 3176.3* ³	~3173.4 [125]	2.9 – 4.3

*¹ für alle Pd(II)-Komplexe der SAMs aus Abb. 5.1 ermittelt

^{2/3} für die Pd(II)-Komplexe der PDT-()² und der AEPT-SAM (*³) ermittelt

5.2 Charakterisierung der Stickstoff-Donoratome mit XPS und NEXAFS

Die Stickstoffatome der aromatischen Endgruppen an den SAM-Molekülen sind für die Ausbildung der koordinativen Bindungen in den Palladium(II)-Komplexen verantwortlich. Da bei der Formung einer koordinativen Bindung Elektronendichte von den N-Donoratomen der Pyridyl- bzw. der Terpyridylliganden auf das Pd(II)-Zentralion übertragen wird („Hinbindung“, s. Kap. 5.1), liegt es nahe, dass sich diese Veränderung der elektronischen Struktur anhand der XP- und NEXAFS-Spektroskopie des N 1s-Kernniveaus nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wurden die unbehandelten SAMs und ihre Pd(II)-Ionen-koordinierten Pendants mit beiden Methoden charakterisiert.

Alle N 1s-XP-Spektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt und die Ergebnisse der Kurvenanpassungen in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die XP-Spektren der unbehandelten SAMs weisen zwei Besonderheiten auf: Die Kurvenanpassungen der N 1s-XP-Spektren der unbehandelten PDT-, PPD-, TDT- und PST-SAM zeigen mindestens zwei verschiedene Komponenten, obwohl für diese organischen Dünnschichten lediglich ein Signal, welches die aromatischen N-Atome repräsentiert, erwartet wird. Alle Spektren dieser vier unbehandelten SAMs werden durch eine Komponente bei einer Bindungsenergie

gie zwischen 398.7 und 399.8 eV dominiert und von mindestens einem weiteren Beitrag mit geringerer Intensität und bei höherer Bindungsenergie begleitet. Zubavichus et al. haben dasselbe Phänomen anhand einer PPD-SAM auf Gold bereits beobachtet [126]. Laut dieser Studie repräsentieren die kleineren Signale Stickstoffzentren, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Die daran beteiligten Wasserstoffbrücken-Donormoleküle könnten aus dem Lösungsmittel, aus dem die SAM abgeschieden wurde, bzw. durch H₂O-Kontamination der für die Präparationen verwendeten Inertgasatmosphäre an die N-Atome gebunden worden sein. Die Stärke der Wasserstoffbrücken spiegelt sich dabei in der Bindungsenergie wider. Je stärker der H-Substituent an den Stickstoff bindet, desto höher ist die N 1s-Bindungsenergie der korrespondierenden Komponente. Die freien, nicht über Wasserstoffbrücken wechselwirkenden N-Atome zeigen deshalb die niedrigste Bindungsenergie und sind im Falle aller gemessenen SAMs die dominante Spezies. Bei der höchsten Bindungsenergie von ~402 eV in dieser Reihe liegt der aromatische Stickstoff protoniert vor [126]. Bei der AEPT-Probe repräsentieren die drei Komponenten zwischen 398.8 und 400.4 eV die drei N-Atome der Triazolgruppe und der Beitrag mit der größten Intensität bei 399.6 eV die Terpyridylgruppe (Tabelle 5.3). Die kleine Komponente bei 401.5 eV kann sowohl auf die diskutierten Wasserbrückenwechselwirkungen oder auf Nebenreaktionsprodukte, die aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition stammen (s. Kap. 7.2.3), zurückgeführt werden.

Tabelle 5.3: Resultate der Kurvenanpassungen der N 1s-XP-Spektren aus Abb. 5.5

Probe/SAM	BE [eV] (relativer Flächenanteil in %)		ΔBE^{*2} [eV]	FWHM [eV]
	nichtkomplexierter N* ¹	Pd-N		
PDT	399.7 (86) ; 400.9 (7); 402.3 (7)	-	-	1.09
PDT-Pd	399.8 (13)	400.8 (87)	1.0	1.20
PPD	398.7 (55) ; 399.7 (25); 400.7 (12); 401.8 (8)	-	-	1.11
PPD-Pd	398.8 (41) ; 401.3 (13); 402.5 (8)	400.0 (38)	1.2	1.14
PST	398.8 (77) ; 399.9 (13); 401.0 (10)	-	-	1.01
PST-Pd	398.9 (40) ; 401.1 (12); 402.3 (9)	400.2 (39)	1.3	1.12
TDT	399.4 (94) ; 400.6 (6)	-	-	1.12
TDT-Pd	399.4 (66)	401.1 (34)	1.7	1.19
AEPT	398.8 (16); 399.2 (16); 399.6 (49) ; 400.4 (16); 401.5 (3)	-	-	0.95
AEPT-Pd	398.9 (12); 399.3 (12); 399.7 (35) ; 400.5 (12)	401.0 (29)	1.3	1.10
[Pd(CH ₃ CN) ₄](BF ₄) ₂	399.4 (19) (Kontamination)	400.7 (81)	-	1.20

*¹ Die **fettgedruckten** Werte repräsentieren die Pyridyl- bzw. Terpyridylgruppen, die nicht über Wasserstoffbrücken mit anderen Molekülen wechselwirken.

*² ΔBE gibt die *BE*-Differenz zwischen der PdN-Komponente und der **fettgedruckten** Komponente an.

Die zweite Besonderheit der N 1s-XP-Spektren der unbehandelten SAMs sind die unterschiedlichen Bindungsenergien der freien, nicht durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Stickstoffatome. Es fällt auf, dass die N 1s-Signale der Pyridylgruppen bei der PPD- und PST-SAM mit ~ 398.7 eV eine deutlich niedrigere Bindungsenergie zeigen als die korrespondierenden Signale der PDT-, TDT- und AEPT-SAM. Durch die aliphatischen Spacergruppen sind die aromatischen Endgruppen im Falle von PDT, TDT und AEPT stärker vom Goldsubstrat isoliert als die N-Atome bei PPD und PST. Die höheren BE-Werte sind auf die schlechtere Abschirmung des N 1s-Lochzustandes durch die kompensierenden Elektronen des Goldsubstrates zurückzuführen. Analoge Endzustandseffekte sind für SAMs mit unterschiedlichen CH₂-Kettenlängen bereits beschrieben worden [127,128].

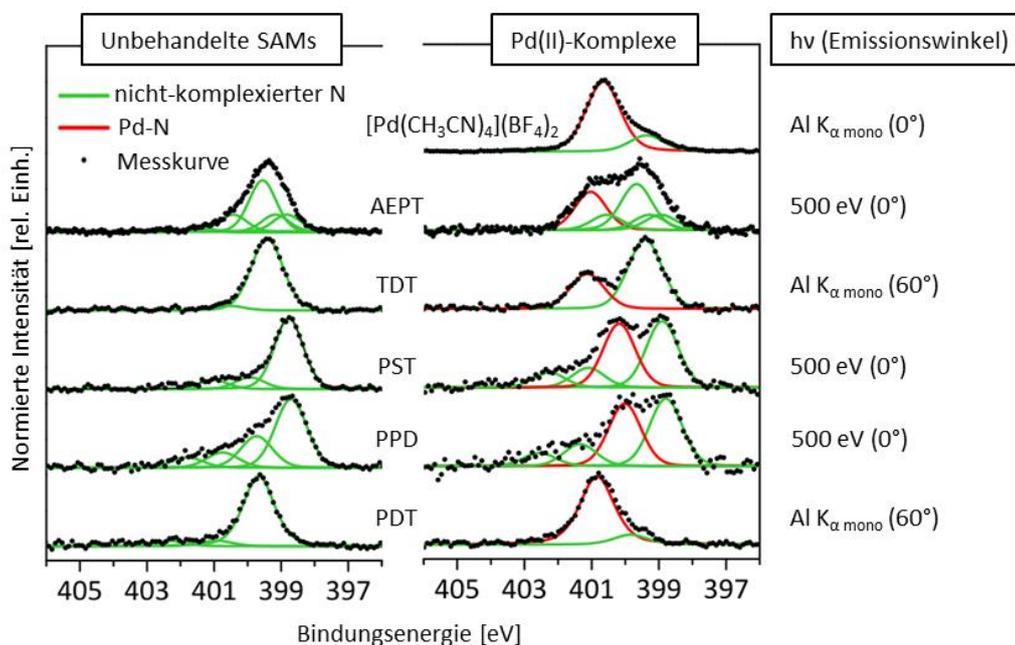


Abb. 5.5: Peakfits der N 1s-XP-Spektren von den SAMs auf Gold ohne (**links**) und mit (**rechts**) Pd(II)-Ionen koordiniert. Die BE-Skala des N 1s-XP-Spektrums vom Vorläuferkomplex „[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂“ wurde auf das C 1s-Signal (=285 eV) referenziert. [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ wurde für die XPS-Analyse aus einer CH₃CN-Lösung auf eine Si-Oberfläche abgeschieden. Alle Spektren wurden nach der Untergrundsubtraktion auf das Maximum des gezeigten BE-Bereichs normiert.

Die Koordination der Pd(II)-Ionen manifestiert sich in den N 1s-Spektren in Form einer zusätzlichen Komponente bei höherer Bindungsenergie, die zwischen 1.0 - 1.7 eV entfernt vom Signal des nicht-komplexierten Stickstoffs liegt (Abb. 5.5 rechts, Tabelle 5.3) [129,130]. Die Vergrößerung der Bindungsenergie kann auf den Elektronendichteverlust in den Stickstoffatomen zurückgeführt werden, der durch die Ausbildung der σ -artigen Hinbindung durch das freie Elektronenpaar hervorgerufen

wird. Das Signal, welches auf den durch Pd(II)-Ionen koordinierten Stickstoff zurückzuführen ist, folgt dabei tendenziell dem Trend des weiter oben diskutierten Endzustandseffekts. Die Komplexe der durchkonjugierten SAM-Moleküle (von PPD und PST) zeigen mit ~ 400.1 eV eine niedrigere Bindungsenergie als die anderen SAMs mit den aliphatischen Spacergruppen ($BE \geq 400.8$ eV).

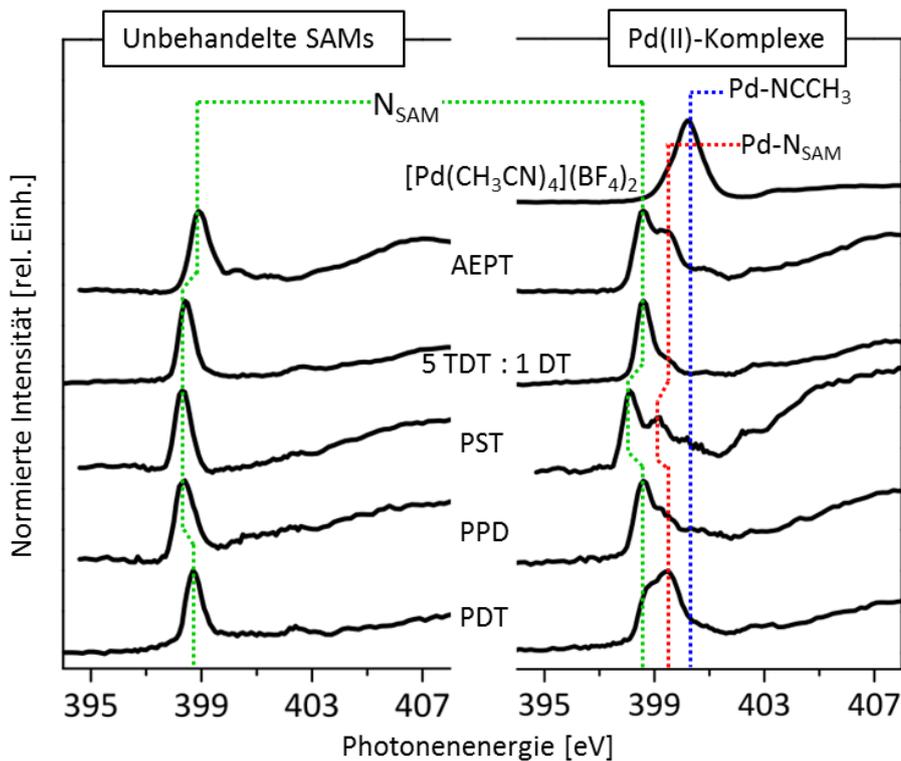


Abb. 5.6: N K-NEXAFS-Spektren (55° Einstrahlwinkel) der unbehandelten SAMs (**links**), der mit Pd(II)-Ionen koordinierten SAMs und des Vorläuferkomplexes (**rechts**). Der Vorläuferkomplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ wurde aus einer CH_3CN -Lösung auf eine $\text{Au}(\text{Si})$ -Oberfläche abgeschieden. Alle Spektren wurden auf das Maximum des gezeigten Energiebereichs normiert.

Die N K-NEXAFS-Spektren der unbehandelten SAMs und ihre durch Pd(II)-Ionen komplexierten Analoga sind in Abbildung 5.6 dargestellt und die energetischen Resonanzlagen in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die nichtkoordinierten Stickstoffatome zeigen die für aromatische Pyridyl- und Terpyridylgruppen charakteristischen π^* -Resonanzen bei Photonenergien zwischen 398.1 – 398.9 eV [131-135]. Diese Hauptsignale der unbehandelten SAMs zeigen ein zu höherer Photonenergie gerichtetes asymmetrisches Linienprofil. Dieser Effekt kann in Analogie zu den Beobachtungen in den N 1s-XP-Spektren den durch Wasserstoffbrücken beeinflussten aromatischen N-Atomen zugeordnet werden. Bei der PPD-SAM ist dieser Effekt, wie schon mit der XPS beobachtet, am stärksten ausgeprägt. Im Falle der AEPT-SAM grenzen an das Hauptsignal bei 398.9 eV weitere schwache π^* -

Resonanzen bei höherer Photonenenergie an. Diese sind auf die Beiträge des 1,2,3-Triazolrestes zurückführbar (s. Kap. 7.2.1). Die koordinative Bindung der Pd(II)-Ionen manifestiert sich in den N K-NEXAFS-Spektren durch eine zusätzliche π^* -Resonanz in einem relativ engen Energiebereich zwischen 399.2 – 399.5 eV (Abb. 5.6 rechts, Tabelle 5.4). Der energetische Abstand zwischen den π^* -Resonanzen der koordinativ und der nichtwechselwirkenden Stickstoffatome beträgt 0.7 – 1.1 eV.

Tabelle 5.4: Lage der charakteristischen π^* -Resonanzen der Spektren aus Abb. 5.6

Probe/SAM	Photonenenergie [eV]			
	N_{SAM}	Pd- N_{SAM}	Pd-NCCH ₃	ΔE^{*1}
PDT	398.7	-	-	-
PDT-Pd	~398.8	399.5	~400.5	0.7
PPD	398.4	-	-	-
PPD-Pd	398.6	~399.3	~400.6	0.7
PST	398.3	-	-	-
PST-Pd	398.1	~399.2	~400.2	1.1
5 TDT : 1 DT	398.4	-	-	-
(5 TDT : 1 DT)-Pd	398.6	~399.4	~400.8	0.8
AEPT	398.9; ~399.5* ² ; 400.3* ² ; 401.5* ²	-	-	-
AEPT-Pd	398.6; 399.5* ² – 401.5* ²	399.3	~400.3 (?)	0.7
[Pd(CH ₃ CN) ₄](BF ₄) ₂	-	-	400.2	-

*¹ $\Delta E = E(\text{Pd-}N_{\text{SAM}}) - E(N_{\text{SAM}})$

*² Diese Resonanzen sind auf den 1,2,3-Triazolrest der AEPT-SAM zurückzuführen (s. Kap. 7.2.1). Im Falle von AEPT-Pd sind die entsprechenden Beiträge teilweise durch „Pd- N_{SAM} “ bzw. „Pd-NCCH₃-Beiträge“ überlagert.

Im Gegensatz zur N 1s-XPS erlaubt die N K-NEXAFS-Spektroskopie eine Aussage über die Präsenz der CH₃CN-Koliganden, die nicht durch SAM-Moleküle eingenommene Koordinationsstellen in den Pd(II)-Komplexen besetzen können. Aus der Messung des [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂-Vorläuferkomplexes geht hervor, dass die π^* -Resonanz, die mit Pd(II)-Ionen gebundenen CH₃CN-Liganden korrespondiert („Pd-NCCH₃“, Abb. 5.6 und Tabelle 5.4), sowohl vom nichtkoordinierten (N_{SAM}) als auch vom Pd(II)-koordinierten Stickstoff (Pd- N_{SAM}) der SAM-Moleküle unterscheidbar ist. Bei allen SAMs sind bei der entsprechenden Photonenenergie ab 400.2 eV schwache Intensitätsbeiträge sichtbar, die diesen CH₃CN-Koliganden zugeordnet werden können. Bei der AEPT-SAM kann hierzu keine eindeutige Aussage getroffen werden, da diese mit den CH₃CN-Koliganden korrespondierende π^* -Resonanz zusätzlich von den Signalen der 1,2,3-Triazolgruppe überlagert wird.

In den N 1s-XP-Spektren ist keine genaue Zuordnung eines Pd-NCCH₃-Beitrages möglich. Der Vorläuferkomplex gibt ein entsprechendes Signal bei einer Bindungsenergie von 400.7 eV (s. Tabelle 5.3 und Abb. 5.5). Dieser Energiebereich ist sowohl durch die Signale der durch Pd(II)-Ionen koordinier-

ten N-Atome der SAMs als auch durch die Beiträge des durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Stickstoffs überlagert.

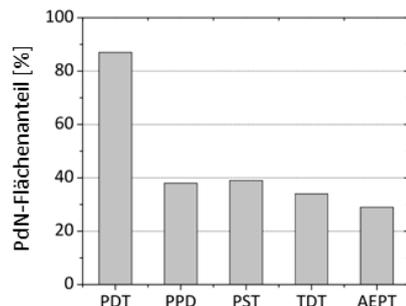


Abb. 5.7: Graph zur Abschätzung der Koordinationsausbeute anhand der relativen Flächenanteile der „Pd-N“-Komponente in der N 1s-XPS-Messung der SAM-Pd(II)-Komplexe.

Da die Stickstoffspektren beider spektroskopischer Methoden eine Unterscheidung zwischen den Pd(II)-Ionen-kordinierten und den freien Endgruppen der immobilisierten Moleküle ermöglichen, sind die Koordinationsausbeuten der analysierten SAMs abschätzbar. Die N 1s-XP- und die N K-NEXAFS-Spektren zeigen je SAM-Molekül tendenziell gleiche relative Intensitäten für die koordinierten Endgruppen an.

Aus den Kurvenanpassungen der N 1s-XP-Spektren (s. Tabelle 5.3) gehen formal quantitative Daten für die relativen Mengen der an der Pd(II)-Koordination beteiligten Stickstoffzentren hervor. Da die betreffende PdN-Komponente von Intensitätsbeiträgen der in Wasserstoffbrücken involvierten Stickstoffgruppen teilweise überlagert sein könnte und weil aus den N 1s-XP-Spektren kein genauer Anteil der koordinierten CH_3CN -Koliganden ablesbar ist, sind diese Werte zu einem gewissen Grad fehlerbehaftet. Dennoch zeigen die fünf SAMs, deren relative Flächenanteile der Pd-N-Komponente in Abbildung 5.7 zusammengefasst sind, einen deutlichen Unterschied im Koordinationsverhalten. Danach ist der Pd-N-Anteil bei der PDT-SAM mit 87 % des vorhandenen Stickstoffs am größten, während die Pd(II)-koordinierte Stickstofffraktion der anderen SAMs einen Beitrag von 29 – 39 % erreicht. Hierbei spielt die Konstitution der immobilisierten Moleküle eine entscheidende Rolle. Die Terpyridylgruppen der AEPT- und TDT-SAM haben einen größeren Raumbedarf als die Pyridylgruppen der anderen drei SAMs. Es ist vorstellbar, dass sich diese sterisch anspruchsvollen Gruppen gegenseitig behindern, sodass es einen gewissen Anteil dieser Gruppen gibt, der räumlich nicht für die Pd(II)-Koordination zur Verfügung steht. Die PPD- und PST-SAM-Moleküle sind wegen ihres durchkonjugierten π -Systems im Vergleich zum PDT-Molekül, welches eine flexible aliphatische Spacergruppe besitzt, vergleichsweise starr. Durch die bessere intramolekulare Beweglichkeit der PDT-Moleküle können die meisten Pyridylgruppen der SAM als Liganden die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der Pd(II)-Komplexe eingehen.

5.3 ToF-SIMS-Analyse der SAMs und ihrer Pd(II)-Komplexe

Die statische ToF-SIMS (s. Kap. 2.3.1) erlaubt neben der XPS und NEXAFS-Spektroskopie einen zusätzlichen Nachweis der SAM-Moleküle. Frühere Studien haben hierbei gezeigt, dass mit der SIMS die Identifikation adsorbierter organischer Moleküle anhand charakteristischer Fragmentensignale oder anhand der (Quasi-)Molekülpeaks möglich ist [136-142].

Tabelle 5.5: Auflistung der in den positiven ToF-SIMS-Massenspektren gefundenen Molekülpeaks

SAM	Summenformel des Thiolates	m/z für [R-S] ⁺		m/z für [R-S + AuH] ⁺	
		theoretisch	gemessen	theoretisch	gemessen
PDT	C ₁₇ H ₂₈ NS	278.194	278.207	476.169	476.182
PPD	C ₁₁ H ₈ NS	186.038	186.035	384.012	384.011
PST	C ₁₉ H ₁₄ NS	288.085	288.082	486.059	486.069
TDT	C ₂₇ H ₃₄ N ₃ S	432.247	432.284	630.222	630.274

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die unbehandelten PDT-, PPD-, PST- und TDT-SAMs mittels Bi₃²⁺-Primärionenbeschuss untersucht. In den positiven Massenspektren der vier SAMs waren Sekundärionen nachweisbar, die mit der Masse des entsprechenden Thiolates [R-S]⁺ korrespondieren (Tabelle 5.5). Bei einer 198 u größeren Masse war bei diesen SAMs jeweils ein weiteres Signal sichtbar, welches einem Sekundärion entspricht, das aus dem SAM-Thiolat und einer Gold-Wasserstoff-Einheit zusammengesetzt ist („[R-S + AuH]⁺“ in Tabelle 5.5).

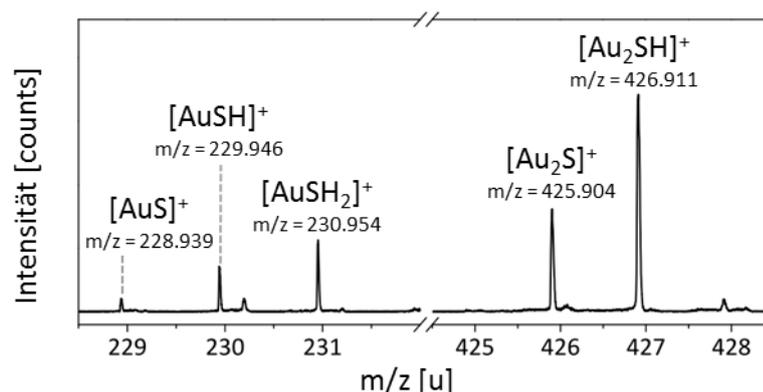


Abb. 5.8: Positives Massenspektrum einer PDT-SAM, das die [Au_nSH_m]⁺-Sekundärionencluster der Massenbereiche für n = 1 und n = 2 entsprechenden Massenbereiche zeigt (Primärion: Bi₃²⁺ @ 25 keV). Es wurden bei dieser Probe Sekundärionen für m = 0 bis 2 nachgewiesen.

Die positiven Massenspektren der vier SAMs zeigen charakteristische AuS-Clusterfragmente, die häufig bei auf Goldoberflächen abgeschiedenen Thiolat-SAMs beobachtet wurden [136-138]. In den Massenspektren der vier SAMs trat dabei eine Serie von AuS-Sekundärionenfragmenten der allgemeinen Summenformel $[\text{Au}_n\text{SH}_m]^+$ auf. Bei der PDT-Probe (Abb. 5.8) konnten Signale dieser Serie bis $n = 9$ bis zum Ende des aufgenommenen Massenbereichs von $m/z \sim 1900$ u nachgewiesen werden.

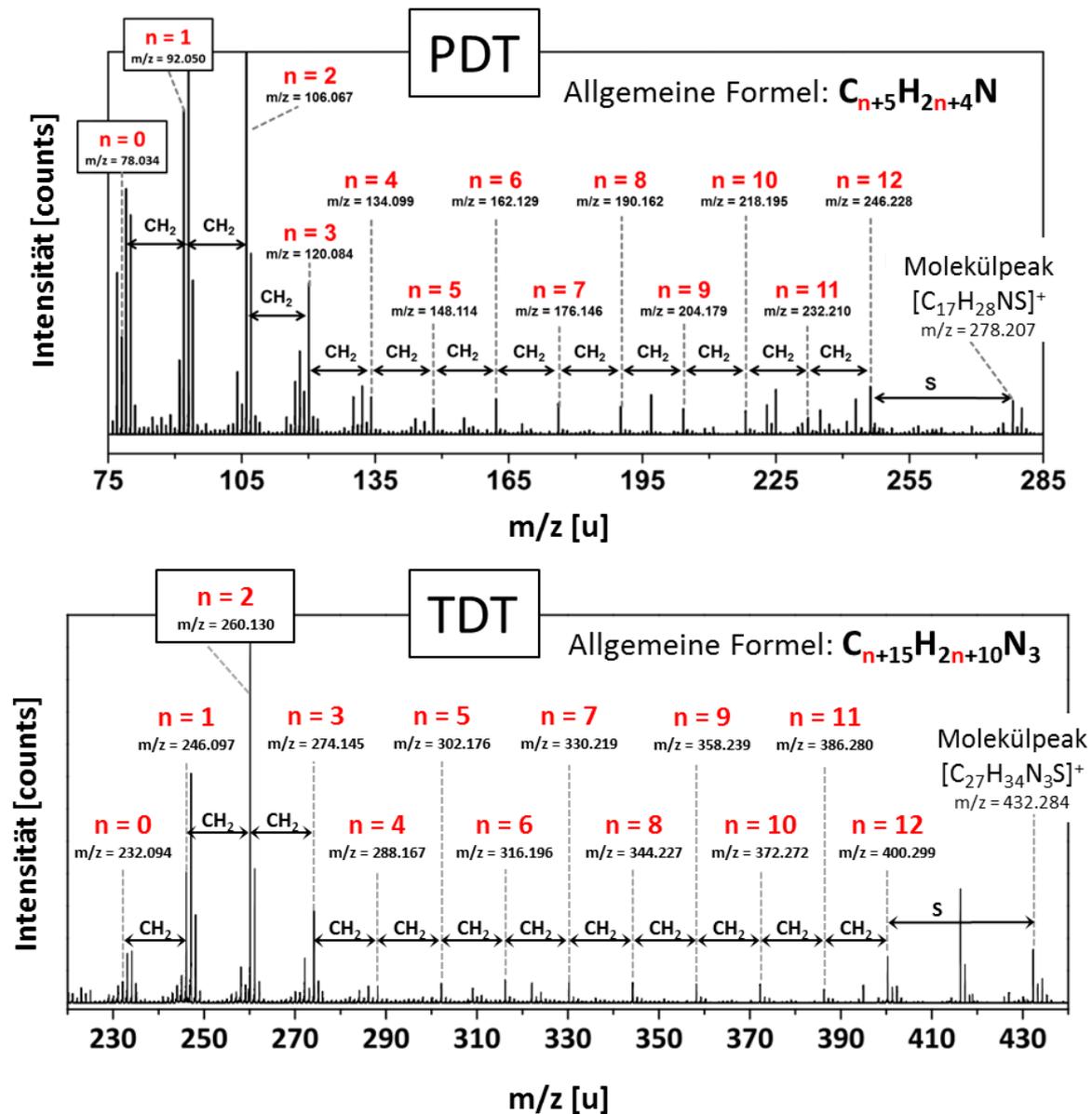


Abb. 5.9: Auszug aus den positiven ToF-SIMS-Massenspektren der unbehandelten PDT- (**oben**) und TDT-SAM (**unten**) zur Veranschaulichung der CH_2 -Fragmentserie (Primärion: Bi_3^{2+} @ 25 keV).

Die positiven Massenspektren der PDT- und der TDT-SAM weisen jeweils eine weitere systematische Serie von Sekundärionenfragmenten auf, die charakteristisch für das entsprechende SAM-Molekül ist

(Abb. 5.8). Die Einzelsignale in diesen Serien weisen einen Abstand von ~ 14 u auf, was der Masse einer CH_2 -Gruppe entspricht. PDT und TDT besitzen jeweils eine aus 12 CH_2 -Einzelgliedern bestehende aliphatische Kette. Die m/z -Verhältnisse der Einzelsignale in beiden Serien entsprechen bei der PDT-SAM formal einer Pyridyl- bzw. bei der TDT-SAM einer Terpyridyl-Endgruppe addiert mit der jeweiligen Anzahl „n“ an CH_2 -Einheiten. In den Massenspektren beider Proben wurden jeweils, entsprechend der aus 12 CH_2 -Einzelgliedern bestehenden aliphatischen Kette, alle Signale von $n = 0$ bis $n = 12$ sichtbar (Abb. 5.8). Die meisten Fragmentationen der CH_2 -Serien werden in den Massenspektren zusammen mit ihren um ein bis zwei Wasserstoffatome hinzuaddierten bzw. reduzierten Analoga beobachtet. Die intensivsten Signale innerhalb der CH_2 -Reihen repräsentieren die Sekundärionenfragmente mit der höchsten Bildungswahrscheinlichkeit im Sekundärionen-Formierungsprozess. Diese entsprechen nach den allgemeinen Fragment-Summenformeln den Massen für die PDT-Probe $n = 0$ bis 3 und für die TDT-Probe $n = 1$ bis 3. Ab einem Fragment, welches den Endgruppen mit vier CH_2 -Einheiten entspricht, sind die Intensitäten deutlich kleiner. Auffällig im Massenspektrum der TDT-Probe ist die geringe Intensität des Fragmentensignals, dessen Masse mit der Terpyridyl-Endgruppe korrespondiert. Dies deutet auf eine zusätzliche Fragmentierung dieser Endgruppe hin. Einen Hinweis auf ein Fragmentierungsprodukt der Terpyridylgruppe gibt der Basispeak der TDT-Messung. Dieser ist bei einem m/z -Verhältnis von 78.038 u, was formal der Masse einer Pyridylgruppe $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$ entspricht, detektiert worden.

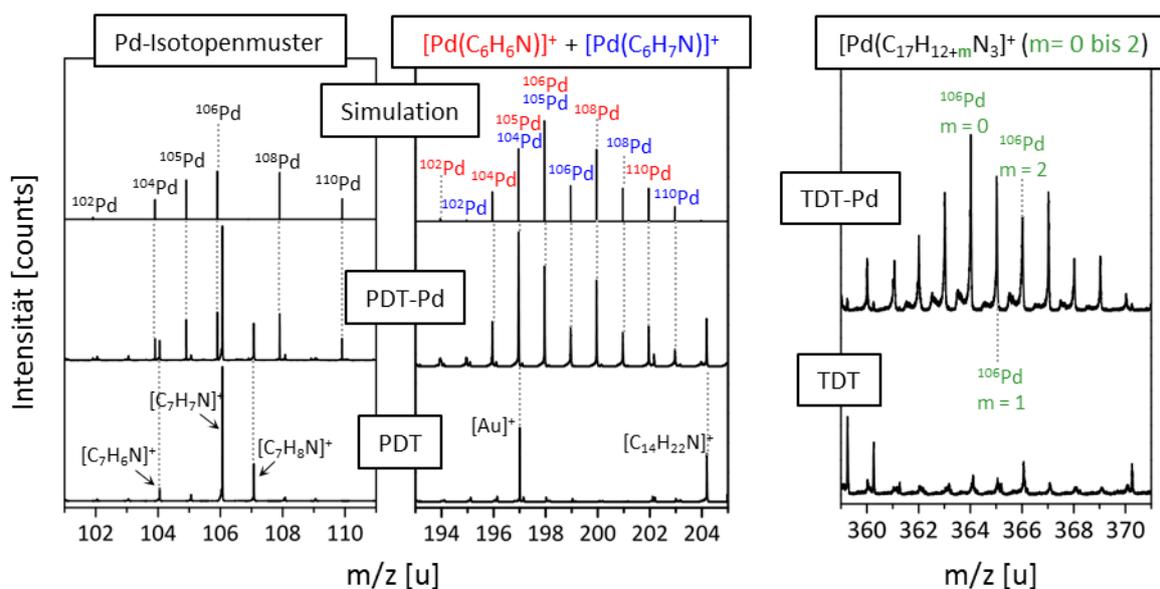


Abb. 5.10: Vergleich verschiedener Massenregionen der unbehandelten PDT- und TDT-SAM sowie der mit Pd(II)-Ionen koordinierten SAMs (PDT-Pd und TDT-Pd). Primärion: Bi_3^{2+} @ 25 keV.

Für die PDT- und TDT-SAM wurden ebenfalls ToF-SIMS-Messungen ihrer mit Pd(II)-Ionen behandelten Analoga durchgeführt. Das Palladium konnte auf beiden SAMs in den positiven Massenspektren anhand seines charakteristischen Isotopenmusters und anhand des Hauptisotops bei einem m/z -Verhältnis von 105.905 u nachgewiesen werden (Abb. 5.10, links). Bei der PDT-SAM wird dieser Massenbereich zusätzlich von den Fragmenten der CH_2 -Serie (für $n = 1$; s. Abb. 5.9, oben) überlagert. Im m/z -Bereich oberhalb der Signale der $[\text{Pd}]^+$ -Sekundärionen werden unter anderem verschiedene Fragmentensignale von geringer Intensität sichtbar, deren Isotopenmuster auf palladiumhaltige Sekundärionencluster schließen lassen. Im m/z -Bereich von 194 bis 203 u (Abb. 5.10, Mitte) der mit Pd(II)-Ionen komplexierten PDT-SAM wurde eine solche Signalreihe mit vergleichsweise hoher Intensität nachgewiesen. Die Signale bei $m/z = 197.958$ und bei 198.964 u lassen auf die beiden Sekundärionen $[\text{}^{106}\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})]^+$ sowie $[\text{}^{106}\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})]^+$ schließen. Die komplexe Struktur ergibt sich aus der Überlagerung der verschiedenen Isotopensignale beider Sekundärionenfragmente, welche durch die verschiedenen Isotope des Palladiums geprägt werden. Die genaue Zuordnung der beiden Fragmentionen und ihrer Palladiumisotope ist für dieses Beispiel in Abbildung 5.10 (Mitte) aufgeschlüsselt. Die Simulation beider Fragmente mit einem Mengenverhältnis von $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})]^+ : [\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})]^+ = 10 : 4$ stimmt gut mit dem gemessenen Linienprofil überein. Das $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+$ -Sekundärion ist ein wesentlicher Bestandteil der weiter oben beschriebenen CH_2 -Serie (für $n = 1$, s. Abb. 5.9). Das $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$ -Signal entspricht dem Basispeak des Massenspektrums der unbehandelten PDT-SAM. Formal gesehen könnten die beiden palladiumhaltigen Sekundärionen ein Bruchstück des PDT-Moleküls inklusive der Pyridylgruppe repräsentieren, an der ein Palladiumatom bzw. -ion gebunden ist. Diese Beobachtung stützt den Befund der Präsenz des erwünschten Pd(II)-Komplexes der PDT-SAM. Das Massenspektrum der mit Pd(II)-Ionen koordinierten TDT-SAM weist eine analoge Systematik auf (Abb. 5.10, rechts). Eine entsprechende Signalgruppe zwischen $m/z = 360$ und 370 u deutet ebenfalls auf palladiumhaltige Fragmente hin, deren CHN-Anteil dem größten Signal der TDT- CH_2 -Fragmentserie (s. Abb. 5.9, für $n = 2$ der allgemeinen Summenformel) entspricht. Hierbei sind die Isotopensignale der drei Fragmente $[\text{PdC}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_3]^+$, $[\text{PdC}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$ und $[\text{PdC}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ überlagert.

Eine weitere systematische Fragmentreihe ist bei der mit Pd(II)-Ionen koordinierten PDT-SAM in den positiven Massenspektren beobachtet worden. Danach bildeten sich beim Ionisationsprozess neben den bereits beschriebenen Fragmenten auch $[\text{Au}_n\text{SPd}]^+$ - sowie $[\text{Au}_n\text{Pd}]^+$ -Sekundärionencluster, die im aufgenommenen Massenbereich bis $m/z \sim 2000$ u beobachtet wurden, was einer Goldatomzahl von maximal $n = 9$ entspricht.

In den negativen Massenspektren der SAM-Pd(II)-Komplexe ist bei $m/z = 87.003$ u ein Signal gemessen worden, das mit der Masse des Tetrafluoroborat-Anions „ BF_4^- “ korrespondiert.

5.4 Qualität der SAMs vor und nach der Koordinationsreaktion via XPS

Im Folgenden soll die Qualität der SAMs und ihrer Pd(II)-Komplexe hinsichtlich ihrer Reinheit, elementaren Zusammensetzung und Stabilität mit Hilfe der Labor-XPS beurteilt werden. Die Qualität der AEPT-SAM, die mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition hergestellt wurde, wird in Kapitel 7.4 genauer betrachtet werden.

Die elementare Zusammensetzung einer sauberen und regulär geformten SAM entspricht im Idealfall der Summenformel des Thiolatmoleküls, welches bei den hier untersuchten Proben aus einer ethanolischen Thiol- bzw. Disulfidlösung auf die Goldoberfläche abgeschieden wurde. Als erstes Gütekriterium soll deshalb die elementare Zusammensetzung der SAMs hinsichtlich der chemischen Elemente C, N, S und O, welche mit der XPS nachweis- und quantifizierbar sind, dienen.

Tabelle 5.6: Quantitative XPS-Daten der Proben vor („SAM“) und nach der Pd(II)-Ionen-Komplexierung („SAM-Pd“)

SAM* ¹ /SAM-Pd	Elementanteile[At-%] * ²				Elementverhältnisse		
	S 2p	C 1s	N 1s	O 1s	S/N	C/S	C/N
PDT (erwartet)	5.25	89.5	5.25	-	1	17.05	17.05
PDT	4	85	6	5	0.67	21.25	14.17
PDT-Pd	3	82	7	8	0.43	27.33	11.71
TDT (erwartet)	3	87	10	-	0.3	29	8.7
TDT	2	85	9	4	0.22	42.5	9.44
TDT-Pd	2	84	10	5	0.2	42	8.4
PST (erwartet)	4.75	90.5	4.75	-	1	19.05	19.05
PST	3	86	6	5	0.5	28.67	14.33
PST-Pd	4	84	7	5	0.57	21	12
PPD (erwartet)	7.75	85	7.75	-	1	10.97	10.97
PPD	2	76	8	14	0.25	38	9.5
PPD-Pd	5	76	9	10	0.56	15.2	8.44
DT (erwartet)	10	90	-	-	-	9	-
DT	5	94	0	1	-	19	-
DT + Pd	5	89	0	6	-	18	-

*¹ Die „erwarteten“ Werte resultieren aus den prozentualen Elementanteilen (C,N,S) der Summenformel des Thiolatmoleküls jeder SAM.

*² Quantifizierung basiert auf den integrierten Peakflächen der Übersichtsspektren und auf dem Modell der homogenen Elementverteilung in einer Tiefe von 3λ (PE = 80 eV, $h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, Emissionswinkel = 60°). Der Empfindlichkeitsfaktor setzt sich gemäß Gl. 2.12 (s. Kap. 2.1.7) als Produkt aus den $\text{Al } K_{\alpha}$ -Scofield- [47] und λ -Werten [112] sowie der Transmission des Elektronenspektrometers (Kratos Axis Ultra) zusammen.

Die relativen Elementmengen der unbehandelten und der mit Pd(II)-Ionen koordinierten SAMs sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Bei der Quantifizierung fällt auf, dass unter den benutzten Analy-

sebedingungen (60° Emissionswinkel, Al K_α -Anregung) die relative Schwefelmenge bei allen SAMs kleiner und der Stickstoffanteil größer als die von den Summenformeln der Thiolate abgeleiteten und erwarteten Werte sind. Dies spiegelt sich auch in den S/N-Verhältnissen wider, die für alle drei Pyridyl-terminierten SAMs (PDT, PST und PPD) < 1 und für die TDT-SAM < 0.3 sind. Das Quantifizierungsverfahren gilt streng genommen für Probenkörper, die innerhalb der Informationstiefe „ 3λ “ amorph und isotrop sind sowie eine homogene Elementverteilung aufweisen (s. Kap. 2.17). Bei einer erfolgreichen Thiolat-SAM-Bildung treffen diese Bedingungen nicht zu. Da die Thiolatgruppen direkt an die Goldatome binden und sich die SAM-Moleküle bei hinreichend großer Molekülmenge aufrichten (s. Abb. 3.1, Kap. 3.1), werden die Photoelektronen, die aus den vergrabenen Schwefelatomen emittieren, auf dem Weg durch die SAM inelastisch gestreut. Dies macht sich in einer Signalabschwächung der Schwefelphotoemissionen bemerkbar. Die Stickstoffsignale erfahren diesen Abschwächungseffekt nicht, was sich in den größeren Stickstoffanteilen widerspiegelt. Letztlich spricht die Tendenz beider Signale für eine erfolgreiche SAM-Bildung, bei der die S-Atome an das Gold binden und das organische Molekül aufgerichtet auf der Oberfläche steht.

Die relative Menge des Sauerstoffs gibt ebenfalls einen Eindruck über die SAM-Qualität. Da die hier betrachteten SAM-Moleküle selbst keine O-Atome enthalten, sollte im Idealfall kein Sauerstoff auf den Oberflächen vorhanden sein. Dennoch waren bei allen SAMs kleine Sauerstoffmengen mittels O 1s-XPS nachweisbar. Einige Studien haben gezeigt, dass SAMs unter Luftaussetzung und anderen Einflüssen der Alterung unterliegen, was sich unter anderem in der Zunahme des Sauerstoffgehalts bemerkbar macht [143-145]. Die Präparation und die Lagerung der Oberflächen fanden aus diesem Grund bei den hier untersuchten Proben, soweit es möglich war, unter Argon-Inertgas statt. Trotzdem kann die Sauerstoffkontamination der SAM aus den für Abscheidung verwendeten Lösungsmitteln, aus den organischen Synthesen der Thiole bzw. Disulfide oder durch Rückstände in der Inertgasatmosphäre niemals vollständig vermieden werden.

Bei der PPD-SAM wurde mit einem formalen Wert von 14 At-% der größte Sauerstoffanteil nachgewiesen. Dieser ist auf über Wasserstoffbrücken schwach gebundene H_2O - und $EtOH$ -Moleküle zurückführbar, was sich sehr gut mit den Resultaten der N 1s-XPS-Messungen dieser Probe deckt (s. Abb. 5.5 und Tabelle 5.3 in Kap. 5.2). Durch die Pd(II)-Ionen werden diese schwach gebundenen Moleküle teilweise verdrängt, was das Absenken der relativen O-Mengen auf 10 At-% erklärt.

Die Ergebnisse der Quantifizierung zeigen, dass die relativen Mengen der vier betrachteten Elemente nach der Behandlung mit der Pd(II)-Lösung weitestgehend gleich bleiben. Die Sauerstoffkontamination, die bei der Pd(II)-Koordinationsreaktion mit eingeführt wurde, ist bei allen Proben relativ gering bzw. gar nicht nachweisbar. Dabei ist zu beachten, dass ein kleiner Anteil bei der O-Mengenerhöhung auf die Überlagerung der O 1s-Photoemission mit dem Pd $3p_{2/3}$ -Signal zurückzuführen ist und dadurch der O-Gehalt künstlich etwas angehoben wird.

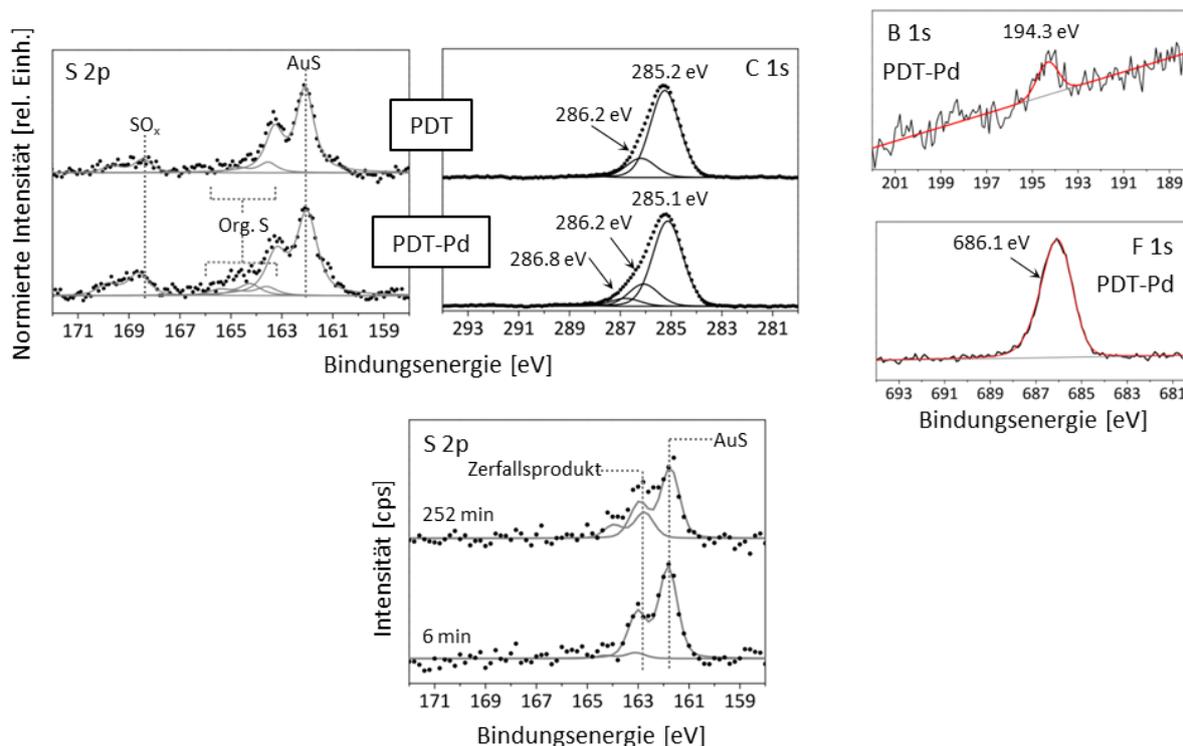


Abb. 5.11, oben: Kurvenanpassungen der XP-Spektren verschiedener Kernniveaus ($h\nu = \text{Al K}\alpha_{\text{mono}}$, Emissionswinkel = 60°) der unbehandelten sowie der mit Pd(II)-Ionen derivatisierten PDT-SAM. Die S 2p- und C 1s-Spektren wurden nach der Untergrundsubtraktion auf das Maximum der gezeigten Energieregion normiert. Die BE-Werte und die relativen Flächenanteile der S 2p-Einzelkomponenten sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. **Unten:** S 2p-Spektren einer DT-SAM nach 6 bzw. 252 min Bestrahlungsdauer (Messparameter: $h\nu = \text{Al K}\alpha_{\text{mono}}$ @ 150 W, Emissionswinkel = 60° , Dwell-Time = 300 ms, 0.2 eV Schrittweite).

Das Kohlenstoffgerüst der SAMs bleibt chemisch gesehen nahezu unverändert nach der Koordinationsreaktion. Die quantitativen Daten (Tabelle 5.6) zeigen lediglich geringfügige Veränderungen des Kohlenstoffanteils in den SAMs. In Abbildung 5.11 (Mitte) ist die qualitative Veränderung der C 1s-XP-Spektren im Zuge der Pd(II)-Komplexierung am Beispiel der PDT-SAM demonstriert. Die Komponente bei 285.1 eV repräsentiert die C-Atome der aliphatischen Kette sowie die beiden C-Atome, die sich bzgl. des N-Atoms im Pyridinarenen in *meta*-Position befinden. Die drei C-Atome in *ortho*- und *para*-Position des Aromaten sind laut mesomeren Grenzstrukturen partial positiv geladen und geben deshalb ein zu 286.2 eV verschobenes Signal [134]. Nach der Pd(II)-Koordination kommt eine neue Komponente geringer Intensität auf, deren Bindungsenergie mit 286.8 eV gut mit dem Kohlenstoff einer Nitrilgruppe („-CN“) übereinstimmt [24]. Diese Komponente kann deshalb auf die Präsenz von CH₃CN-Koliganden zurückgeführt werden.

Weitere Signale von geringer Intensität sind in beiden C 1s-XP-Spektren bei einer Bindungsenergie > 288 eV beobachtet worden und können auf die Kontamination durch oxidierten Kohlenstoff zurückgeführt werden. Der relative Anteil dieser Spezies war in beiden Spektren kleiner als 4 %.

Nach der Koordinationsreaktion mit dem $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ -Vorläuferkomplex konnten u. a. für die PDT-SAM (Abb. 5.11, rechts) die Tetrafluoroborat-Anionen nachgewiesen werden. Das F 1s-Signal bei 686.1 eV [146], das durch die Fluorsubstituenten stark verschobene B 1s-Signal bei 194.3 eV [147] und das Verhältnis der korrigierten Peakflächen von B 1s : F 1s $\sim 1 : 4$ sprechen für die Präsenz dieser Anionen auf der Oberfläche. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Resultaten der negativen ToF-SIMS-Massenspektren (s. Kap. 5.3). Anders als bei der ToF-SIMS-Analyse erlauben die XP-Spektren eine Abschätzung der relativen Fluor- und Palladiummenge. Ein Vergleich der mit entsprechenden Empfindlichkeitsfaktoren korrigierten Peakflächen der F 1s- und Pd 3d_{5/2}-Signale ergab im Falle der PDT-Probe ein Elementverhältnis für F : Pd von $\sim 1 : 8$, was gemäß den Erwartungen genau zwei BF_4^- -Anionen pro Pd(II)-Ion entspricht.

Tabelle 5.7: Resultate der Kurvenanpassung der S 2p-XP-Spektren der SAMs und ihren Pd(II)-Komplexen („SAM-Pd“)

SAM / SAM-Pd	S 2p _{3/2} -Bindungsenergie in eV (rel. Anteil in %)* ¹			FWHM [eV]
	AuS	ungebundener organ. S	-SO _x	
PDT	162.1 (78)	163.5 (10)	168.5 (12)	0.83
PDT-Pd	162.0 (66)	163.6 (7); 164.3 (9)	168.6 (17)	0.96
TDT	162.0 (59)	163.8 (19); 164.5 (22)	-	0.93
TDT-Pd	162.0 (64)	163.5 (19); 164.4 (17)	-	0.98
PST	162.0 (79)	164.0 (12)	168.5 (9)	0.96
PST-Pd	162.0 (70)	163.2 (8); 164.4 (10)	169.1 (12)	0.89
PPD	162.1 (65)	163.3 (6); 164.2 (13)	169.3 (16)	0.92
PPD-Pd	162.1 (66)	163.6 (11); 164.5 (12)	168.6 (11)	0.92
DT	162.0 (> 99)	-	-	0.77
DT + Pd	162.0 (> 99)	-	-	0.80

*¹ Alle Ergebnisse basieren auf Labor-XPS-Analysen (Al K_α mono-Anregung, 60° Emissionswinkel).

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Thiolat-SAM ist das Gold-Schwefel-Interface, welches sich sehr gut durch die XP-Spektroskopie des S 2p-Rumpfniveaus charakterisieren lässt. Mit dieser Methode sind die an die Oberflächengoldatome gebundenen Thiolat-Schwefelatome anhand ihrer Bindungsenergie von 162.0 eV (für S 2p_{3/2}) identifizierbar und von anderen Schwefelspezies unterscheidbar [69,148]. Da keine weiteren Schwefelfunktionen in den hier verwendeten SAM-Molekülen vorkommen, zeichnet sich eine dicht gepackte und nicht gealterte SAM in dieser Studie im Idealfall durch die alleinige Anwesenheit dieses AuS-Signals aus.

In Tabelle 5.7 sind die Resultate der Kurvenanpassung der S 2p-XP-Spektren für die hier untersuchten SAMs zusammengefasst und die Spektren für das Beispiel der PDT-SAM und ihres Pd(II)-Komplexes in Abbildung 5.11 (links) dargestellt. Die einzige Probe in der Messreihe, die dem Idealfall hinsichtlich der chemischen Natur des Schwefels am nächsten kam, war die Dekanthiolat-SAM („DT“). Dies spricht für eine große Packungsdichte der aliphatischen Kette (s. Kap. 3.1) [68], die das AuS-Interface besser als die anderen hier untersuchten SAMs von Alterungseinflüssen abschirmt. Anders als die Pyridyl- bzw. Terpyridylgruppen terminierten SAM-Moleküle ist die DT-SAM hydrophob und damit wenig affin für den ionischen Vorläuferkomplex, was ein Kontrollexperiment zeigte (s. Tabelle 5.7, „DT + Pd“).

Bei allen anderen SAMs, welche räumlich anspruchsvollere End- und Spacergruppen besitzen und deren polare Endgruppen ein stärkeres Potential besitzen, mit anderen Molekülen zu wechselwirken (z. B. über Wasserstoffbrücken, s. Kap. 5.2), wurden weitere Schwefelspezies nachgewiesen. Im Bindungsenergiebereich zwischen 163 – 165 eV (für S 2p_{3/2}) werden typischerweise Schwweifunctionen organischer Moleküle wie Thiol-, Disulfid- oder Thioethergruppen beobachtet [113]. Die hier auftretenden Signale können deshalb den nicht-Au-gebundenen, physisorbierten SAM-bildenden Molekülen zugeordnet werden [148]. Heister et al. haben herausgefunden, dass das AuS-Interface bei Thiolat-SAMs unter Synchrotronstrahlung im Bereich weicher Röntgenbestrahlung (hν = 204 eV) teilweise zerfällt, was sich in deren Studie in der Abnahme des AuS-Signals bei ~162 eV (S 2p_{3/2}) und in der Zunahme eines Zerfallsproduktes bei 163.4 eV (S 2p_{3/2}) bemerkbar machte [149]. Dieser Befund konnte durch ein Strahlenschadenexperiment mit der Labor-XPS (hν = Al K_{α mono}) an einer DT-SAM bestätigt werden. Nach einer für eine Labor-XPS-Messung an einer SAM-Probe typischen Bestrahlungsdauer von etwa 4 h war eine Abnahme der AuS-Spezies begleitet von der Zunahme eines Zerfallsproduktes bei ~163 eV (S 2p_{3/2}) sichtbar (Abb. 5.11, unten).

Die Schwefelspezies nahe dieser Bindungsenergie könnten zum Teil auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Die S 2p_{3/2}-Signale bei Bindungsenergiewerten oberhalb von ~168 eV (S 2p_{3/2}) repräsentieren oxidierte Schwefelspezies („SO_x“) [113]. Eine Ursache für diese Schwefelspezies könnte die Oxidation des AuS-Interfaces durch Luftkontakt sein, wie es durch einige Studien nachgewiesen wurde [143-145]. Da alle SAMs bis zu den oberflächenanalytischen Messungen, soweit es möglich war, unter Inertgas präpariert und gelagert wurden, dürfte dieser Einfluss bei den hier untersuchten Proben unbedeutend sein. Die aus den Thiol- bzw. Disulfid-Synthesen und den damit verbundenen Aufarbeitungsschritten stammenden Rückstände sind die wahrscheinlichere Ursache für die hier nachgewiesenen SO_x-Signale.

Bei allen untersuchten Proben dominiert die AuS-Komponente, was für eine erfolgreich gebildete SAM spricht. Bei der Diskussion der hier gefundenen Resultate (Tabelle 5.7) sollte beachtet werden, dass der goldgebundene Schwefel vergraben unterhalb des Kohlenstoffgerüsts der SAM-Moleküle

lokalisiert ist. Die Moleküle, die nicht an die Goldatome binden, befinden sich oberhalb des AuS-Interfaces und liegen vorzugsweise auf der SAM [69,148]. Bei der hier gewählten Messanordnung mit einem Emissionswinkel von 60° ist die Messung relativ oberflächenempfindlich, d. h. die Photoemission vergrabener Atome wird durch die darüber liegenden Schichten stärker abgeschwächt als bei 0° -Emission. Im Falle der mit anderen Schwefelspezies kontaminierten SAMs sind die realen AuS-Anteile deshalb größer als die in der Tabelle 5.7 angegebenen prozentualen Werte.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen zeigen, dass die AuS-Spezies bei allen untersuchten Proben auch nach der Koordinationsreaktion mit dem Pd(II)-Vorläuferkomplex das größte Signal gibt. Die Abnahme der relativen AuS-Menge bei der PDT- und PST-SAM deutet darauf hin, dass eine kleine Menge des goldgebundenen Schwefels im Zuge der Koordinationsreaktion durch O_2 -Kontamination reaktiv degradiert wird.

5.5 Der Einfluss von Pd(II)- und H^+ -Ionen auf die Vorzugsorientierung der PPD- und PDT-SAM

An der Ausbildung der hier untersuchten quadratisch-planaren Pd(II)-Komplexe sind vier Stickstoffdonoratome beteiligt. Diese vier Koordinationsstellen können bei der PDT- und PPD-SAM sowohl durch die Stickstoffdonoratome der Pyridylgruppen als auch durch CH_3CN -Koliganden eingenommen werden. Da CH_3CN -Koliganden nur sehr schwach an das Palladium(II)-Zentralion binden, liegt es nahe, dass die Koordinationsstellen, soweit es sterisch möglich ist, vorzugsweise durch die Pyridylgruppen der SAMs besetzt werden. Ein Teil der komplexbildenden SAM-Moleküle könnte deshalb bei der Ausbildung der quadratisch-planaren Koordinationssphäre seine räumliche Orientierung ändern. Einen ähnlichen Effekt haben Zubavichus et al. anhand der Adsorption von H_2O auf eine PPD-SAM bereits beschrieben. Es wurde dabei herausgefunden, dass die Vorzugsorientierung der SAM-Moleküle durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bzw. durch partielle Protonierung der Pyridylgruppen beeinflusst wird [126].

Beide Einflüsse auf die Vorzugsorientierung der PPD- und PDT-SAM, die durch die Pd(II)-Ionen-Koordination mit dem $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ -Vorläuferkomplex (s. Abb. 5.1) und durch die Protonierung mit einer ethanolischen H_2SO_4 -Lösung ($c = 1 \text{ mM}$) hervorgerufen werden, sollen im Folgenden untersucht werden. Für diesen Zweck wurden von den SAMs und ihren Derivaten winkelaufgelöste NEXAFS-Messungen der C K- und N K-Absorptionskanten durchgeführt.

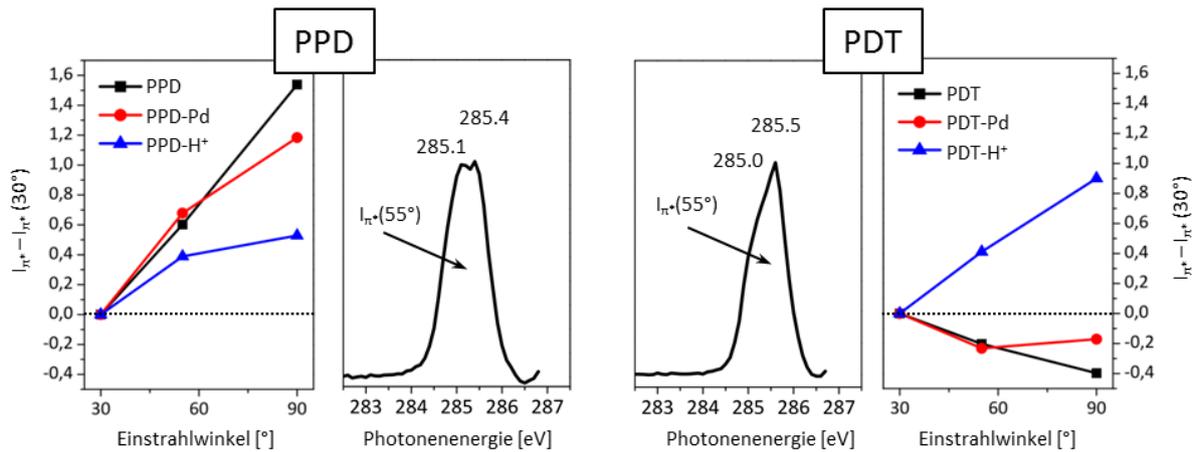


Abb. 5.12: Verlauf des Parameters „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “, bestimmt anhand der Peakflächen „ I_{π^*} “ der π^* -Hauptresonanzen zwischen 284 und 286 eV in den C K-NEXAFS-Spektren (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2) bei den Einstrahlwinkeln 30°, 55° und 90° (**links** und **rechts außen**). Alle Flächen „ I_{π^*} “ unter dem Linienprofil dieser π^* -Resonanzen wurden nach dem Abzug des spektralen Untergrund bestimmt, so wie es repräsentativ für die 55°-Messungen der beiden unbehandelten SAMs dargestellt ist (**Mitte**).

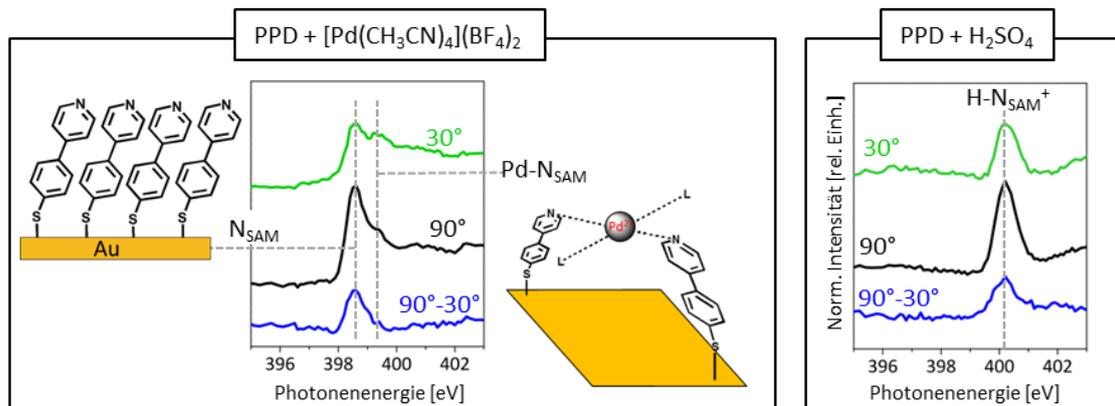


Abb. 5.13: N K-NEXAFS-Spektren (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2) der PPD-SAM nach der Koordinationsreaktion (**links**) und nach der Protonierung (**rechts**) bei einem Einstrahlwinkel von 30° und 90°.

Beide SAMs besitzen aromatische Gruppen, die im Energiebereich der C K-NEXAFS-Spektren zwischen 284 und 286 eV charakteristische π^* -Resonanzen der Intensität „ I_{π^*} “ geben [126,134,135]. Anhand ihrer Intensitätsänderungen, die sich aus den mit unterschiedlichen Einstrahlwinkeln (30°, 55°, 90°) aufgenommenen C K-NEXAFS-Spektren ergeben, können Aussagen über die Vorzugsorientierung dieser aromatischen Systeme getroffen werden (s. Kap. 2.2.2). Da weder durch die Pd(II)-Ionen-Koordination noch durch die Protonierung weitere Aromaten auf die Oberflächen gebracht werden, sind die Gesamtintensitäten „ I_{π^*} “ dieser π^* -Resonanzen zwischen der jeweiligen SAM und

ihren beiden Derivaten vergleichbar. Die π^* -Resonanzen der CH_3CN -Koliganden werden bei höherer Photonenenergie zwischen 286.7 – 286.9 eV erwartet [127,128].

In Abbildung 5.12 sind die Intensitätsverläufe der beiden unbehandelten SAMs, ihrer Palladium(II)-Komplexe und ihrer protonierten Analoga in Form des Parameters „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “ gegen den Einstrahlwinkel abgetragen. Nimmt die π^* -Resonanzintensität bzw. der Parameter $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ von 30° zu 90° zu, so sind die Ringebenen der Aromaten vorzugsweise aufrecht stehend zur Goldoberfläche orientiert. Eine Abnahme dieses Parameters im selben Verlauf deutet auf eine Tendenz zur parallelen Ausrichtung der Aromatringe zur Substratoberfläche hin (s. Kap. 2.2.2).

Da das Kohlenstoffgerüst vom PPD-Thiolat durchgehend aromatisch ist, repräsentieren die π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV in diesem Fall das gesamte SAM-Molekül. Die $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ -Trends der PPD-SAM (Abb. 5.12, links) und ihrer beiden Derivate sprechen für vorzugsweise aufrecht stehende PPD-Moleküle. Das Ausmaß der Intensitätsänderungen in den Spektren der Einstrahlwinkel 30° und 90° ist jedoch bei allen drei Proben unterschiedlich. So nimmt die Isotropie der in der organischen Schicht der PPD-SAM nach der Pd(II)-Komplexierung leicht und nach der Protonierung mit H_2SO_4 deutlich stärker zu. Beide Verläufe deuten auf eine (partielle) räumliche Neuorientierung der SAM-Moleküle hin, ausgelöst durch die Wechselwirkung mit den Pd(II)- bzw. mit den H^+ -Ionen.

In Kapitel 5.2 wurde bereits erläutert, dass die NEXAFS-Spektroskopie der N K-Absorptionskante eine separate Betrachtung der freien und der mit Pd(II)-Ionen wechselwirkenden Pyridylgruppen erlaubt. Die winkelaufgelösten N K-NEXAFS-Spektren der mit Pd(II)-Ionen komplexierten PPD-SAM (Abb. 5.13, links) zeigen zwei π^* -Resonanzen bei 398.6 und 399.4 eV, welche entsprechend die freien (N_{SAM}) und die durch Pd(II)-Ionen komplexierten Pyridylgruppen (Pd-N_{SAM}) repräsentieren. Die intensivere $\text{N}_{\text{SAM}}-\pi^*$ -Resonanz zeigt einen deutlichen Lineardichroismuseffekt, welcher demselben Trend der zugehörigen winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Spektren folgt, während die $\text{Pd-N}_{\text{SAM}}-\pi^*$ -Resonanz fast keine Intensitätsänderung aufweist. Diese Beobachtungen sprechen für eine räumliche Verzerrung bzw. für eine räumliche Neuorientierung der mit Pd(II)-Ionen wechselwirkenden SAM-Moleküle und für einen weitestgehenden Verbleib der nichtkomplexierten Thiolatfraktion in ihrer vorzugsweise aufrecht stehenden Orientierung (s. Skizzen in Abb. 5.13).

Dasselbe N K-NEXAFS-Experiment der mit H_2SO_4 protonierten PPD-SAM zeigt lediglich eine π^* -Resonanz ($\text{H-N}_{\text{SAM}}^+$) bei 400.2 eV, was für eine Wechselwirkung nahezu aller Stickstoffzentren mit den H^+ -Ionen spricht. In der bereits weiter oben erwähnten Studie von Zubavichus et al. wurde die These aufgestellt, dass H-Substituenten von H_2O -Molekülen über Wasserstoffbrücken bzw. durch Protonierung die Pyridylgruppen zweier PPD-SAM-Moleküle miteinander verbrücken könnten, was mit einer räumlichen Verzerrung der immobilisierten Moleküle einhergehe [126]. Die Dimerisierung zweier Pyridinmoleküle, deren Stickstoffzentren über ein H^+ -Ion („ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}--\text{H}--\text{NC}_5\text{H}_5]^+$ “) wechselwirken, wurde in anderen Studien beschrieben [150,151]. Für die mit H_2SO_4 behandelte PPD-SAM sind deshalb

ähnliche intermolekulare Verbrückungen denkbar, was sich im Vergleich zur unbehandelten PPD-SAM in einem verringerten Lineardichroismuseffekt der π^* -Resonanzen in den C K-Spektren widerspiegelt (s. „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “-Trends in Abb. 5.12, links).

Die Protonen sind bei ihren Wechselwirkungen mit den SAM-Molekülen nicht wie die Pd(II)-Ionen an ein quadratisch-planares Ligandenfeld gebunden. Die Möglichkeit der H^+ -Verbrückung zweier SAM-Moleküle ist deshalb eher gegeben als die Pd(II)-Komplexbildung mit bis zu vier SAM-Molekülen in quadratisch-planarer Koordinationssphäre. Die Koordinationsplätze, die bei den Pd(II)-Komplexen aus sterischen Gründen nicht durch SAM-Moleküle besetzbar sind, können durch CH_3CN -Koliganden eingenommen werden (s. Kap. 5.2).

Aus dem Vergleich dieser beiden N K-NEXAFS-Experimente kann auch gefolgert werden, dass der in den C K-NEXAFS-Analysen der PPD-Serie registrierte Isotropiegewinn der SAM stark von der relativen Menge der mit Pd(II)- bzw. H^+ -Ionen wechselwirkenden Pyridylgruppen abhängt.

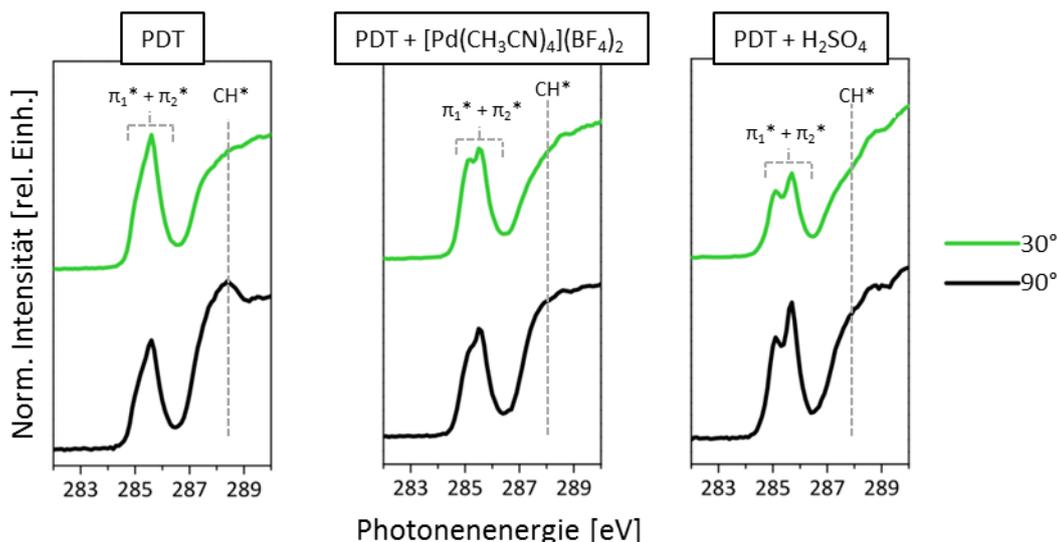


Abb. 5.14: Winkelaufgelöste C K-NEXAFS-Analyse der PDT-SAM und ihrer beiden Derivate bei einem Einstrahlwinkel von 30° und 90° .

Im Gegensatz zu den vergleichsweise starren Molekülen der PPD-SAM sind die Thiolate der PDT-SAM durch die aliphatische Spacergruppe viel flexibler. Dies prädestiniert die immobilisierten Moleküle der PDT-SAM für eine größere Vielfalt räumlicher Orientierungen als die der PPD-SAM. Der Parameter $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ (Abb. 5.12, rechts) lässt im Falle der PDT-SAM lediglich Aussagen über die Pyridyl-Endgruppen zu. Um Informationen über die Vorzugsorientierung des gesamten Thiolatmoleküls zu gewinnen, ist die zusätzliche Berücksichtigung der CH^* -Resonanz bei 288.2 eV notwendig, welche die aliphatische Kette repräsentiert [53,54].

Bei der unbehandelten PDT-SAM spricht die Intensitätszunahme der CH*-Resonanz bei 288.2 eV vom 30°- zum 90°-C K-NEXAFS-Spektrum für vorzugsweise aufrecht stehende CH₂-Ketten (Abb. 5.14, s. auch Kap. 2.2.2). Der Verlauf des Parameters $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ deutet auf eine schwache Tendenz zu vorzugsweise parallel zur Au-Oberfläche ausgerichteter Pyridylgruppen hin (Abb. 5.12, rechts). Die Änderung von $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ von der 30°- zur 90°-Messung ist bei der unbehandelten PDT-SAM relativ schwach, was durch die Flexibilität der aliphatischen Spacergruppen erklärbar ist. Hierdurch können die räumlich anspruchsvollen Pyridyl-Endgruppen energetisch günstige Positionen einnehmen, was zu einer geringen Ordnung bzw. Vorzugsorientierung dieser Gruppen führt.

In den C K-NEXAFS-Spektren nach den Behandlungen der PDT-SAM mit dem Pd(II)-Vorläuferkomplex oder der ethanolischen H₂SO₄-Lösung werden qualitative Unterschiede zur unbehandelten PDT-SAM deutlich. Das Intensitätsverhältnis der beiden π^* -Resonanzen (π_1^* und π_2^* , Abb. 5.14) zwischen 284 und 286 eV ändert sich sowohl nach der Pd(II)-Ionen-Komplexierung als auch nach der Protonierung zugunsten der energetisch niedrigeren π_1^* -Resonanz bei 285.0 eV. Dieser Effekt wird von einer Verschiebung der π_2^* -Resonanz, ausgehend von 285.5 eV bei der unbehandelten PDT-SAM, zu höheren Energiewerten (285.6 eV bei der PDT-Pd- und 285.7 eV bei der PDT-H⁺-Probe) begleitet. Beide Beobachtungen sprechen für eine Veränderung der elektronischen Struktur der Pyridylgruppen, hervorgerufen durch die Wechselwirkung der Aromat-N-Atome mit Pd(II)- bzw. H⁺-Ionen.

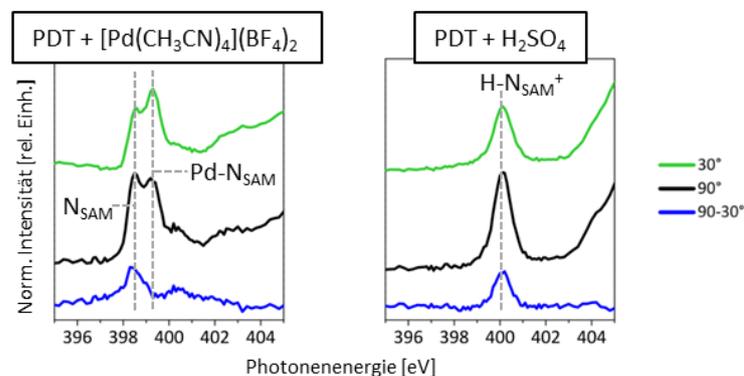


Abb. 5.15: N K-NEXAFS-Spektren (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2) der PDT-SAM nach der Koordinationsreaktion (**links**) und nach der Protonierung (**rechts**) bei einem Einstrahlwinkel von 30° und 90°.

Die CH*-Resonanzen der beiden derivatisierten PDT-SAMs sind deutlich schwächer ausgebildet als bei ihrem unbehandelten Pendant. Der Trend des Lineardichroismus dieser Resonanz bleibt unabhängig vom angebondenen Ion auch nach der Derivatisierung erhalten (Abb. 5.14). Die Intensitätsabnahmen dieser CH*-Resonanzen deuten bei der PDT-SAM auf eine räumliche Neuorientierung der

aliphatischen Spacergruppen der PDT-Moleküle im Zuge der Komplexbildung bzw. der Protonierung hin.

Der Verlauf des $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ -Parameters in der C K-NEXAFS-Messung für die mit Pd(II)-Ionen umgesetzte PDT-SAM spricht für eine schwache Vorzugsorientierung der Gesamtheit der Pyridylgruppen. Die zugehörige winkelaufgelöste N K-NEXAFS-Analyse zeigt jedoch anhand der Pd- $N_{SAM}-\pi^*$ -Resonanz bei 399.3 eV, dass dieser Befund nur auf die durch die Pd(II)-Ionen koordinierte Aromatfraktion zutrifft (Abb. 5.15, links). Die mit den freien Pyridylgruppen korrespondierende π^* -Resonanz (N_{SAM}) zeigt hingegen einen deutlichen Lineardichroismuseffekt, welcher für eine zur Substratoberfläche vorzugsweise aufrechte Orientierung dieser nichtwechselwirkenden Aromaten spricht. Ob sich diese verbleibenden freien Pyridylgruppen erst durch den Prozess der Komplexbildung aufgerichtet haben und/oder ob diese zu einer Molekülfraktion gehörten, die schon vor der Koordinationsreaktion aufrecht standen und für die Pd(II)-Ionen nicht erreichbar waren, kann auf der gewonnenen Datenbasis nicht geklärt werden.

Wie schon in den N K-NEXAFS-Spektren der protonierten PPD-SAM beobachtet, läuft die Protonierungsreaktion auch für die PDT-SAM nahezu quantitativ ab. Interessanterweise zeigen die an das flexiblere SAM-Rückgrat gebundenen Pyridylreste im protonierten Zustand eine deutliche Vorzugsorientierung (s. auch $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ in Abb. 5.12, Abb. 5.14, rechts). Im Gegensatz zu den Pd(II)-Komplexen dieser SAM sind es im protonierten Fall die mit Ionen wechselwirkenden Pyridylgruppen, die sich vorzugsweise aufrecht zur Goldoberfläche organisieren. Diese durch die Protonierung präorganisierte PDT-SAM ist aus diesem Grund ein vielversprechendes Templat für die koordinative Anbindung weiterer organischer Moleküle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Behandlung mit dem Pd(II)-Vorläuferkomplex sowohl bei der starren PPD- als auch bei der flexiblen PDT-SAM eine Fraktion koordinativ gebundener Pyridylgruppen ergibt. Die korrespondierenden π^* -Resonanzen in den N K-NEXAFS-Spektren (Pd- N_{SAM}) zeigen keinen Lineardichroismus, was für eine räumliche Umorientierung der Moleküle in dieser PdN-Fraktion zugunsten der quadratisch-planaren Bindungsgeometrie spricht. In der Fraktion der verbleibenden Pyridylgruppen (bei der PDT-SAM) bzw. Thiolat-Moleküle (bei der PPD-SAM) sind die Aromaten vorzugsweise aufrecht zur Substratoberfläche orientiert.

Die Vorzugsorientierung beider SAMs wird nach der Behandlung mit der H_2SO_4 -Lösung durch eine Fraktion mit H^+ -Ionen wechselwirkender Pyridylreste bestimmt. Das Ausmaß des Lineardichroismus nimmt sowohl für die Moleküle der PPD- als auch für die aliphatischen Spacergruppen der PDT-SAM ab, was auf eine räumliche Neuorientierung dieser Moleküle hindeutet. Im Falle der Pyridylgruppen der PDT-SAM bewirken diese Protonierung und die damit eventuell einhergehende Verbrückung von Pyridylgruppen eine Neuorganisation der Pyridylgruppen, nach der diese Aromatringe vorzugsweise aufrecht bzgl. der Substratoberfläche orientiert sind.

5.6 Zusammenfassung

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, dass die SAMs in guter Qualität aus einer Thiol- bzw. Disulfidlösung abgeschieden wurden und ihre Pyridyl- bzw. Terpyridylfunktionen in der Lage sind, Pd(II)-Komplexe durch eine Ligandenaustauschreaktion mit einer CH_3CN -Lösung des Vorläuferkomplexes $[\text{Pd}(\text{CHCN}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ zu bilden.

Die immobilisierten Koordinationsverbindungen sind anhand der spektralen Charakteristika der Pd(II)-Zentralionen (mittels Pd 3d-XPS und Pd 2p-HAXPES) und anhand der koordinativ wechselwirkenden Stickstoffdonoratome (mittels N 1s-XPS und N K-NEXAFS) identifiziert worden. Dieser Befund konnte durch die ToF-SIMS-Analyse der durch Pd(II)-Ionen koordinierten PDT- und TDT-SAM gestützt werden. Bei einigen SAMs wurden im Zuge der Koordinationsreaktion geringfügige Qualitätseinbußen hinsichtlich der CNSO-Elementverteilung und des Gold-Schwefel-Interfaces nachgewiesen. Es wurde gezeigt, dass die molekulare Konstitution der SAM-Moleküle die für die Koordination zur Verfügung stehenden Ligandengruppen bestimmt, was sich in unterschiedlichen Koordinationsausbeuten widerspiegelt. Die SAMs mit starren Thiolatmolekülen (PPD- und PST-SAM) oder sterisch anspruchsvollen Terpyridyl-Endgruppen (TDT- und AEPT-SAM) zeigten hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Ligandengruppen deutlich niedrigere Koordinationsausbeuten als das flexible PDT-Thiolat mit einer vergleichsweise kleinen Pyridylgruppe. Das BF_4^- -Gegenion zu den kationischen Pd(II)-Komplexen konnte mittels XPS und ToF-SIMS nachgewiesen werden. Hinweise auf die Koordination von CH_3CN -Koliganden konnten mit Hilfe von N K-NEXAFS- sowie C 1s-XP-Spektroskopie gewonnen werden.

Am Beispiel der PPD- und der PDT-SAM wurde mittels winkelaufgelöster NEXAFS-Spektroskopie gezeigt, dass die Pd(II)-Ionen-Koordination oder die Protonierung der Pyridylgruppen zu einer Verringerung der Vorzugsorientierung der SAM-Moleküle führen kann, was auf eine räumliche Neuorientierung und eine Verbrückung der SAM-Moleküle über die Pd(II)-Ionen hindeutet. Bei der Protonierung der PDT-SAM wurde eine Neuorganisation bzgl. der Substratoberfläche zu vorzugsweise aufrecht orientierten Pyridyl-Endgruppen erreicht, was diese modifizierte SAM zu einem vielversprechenden Templat für künftige Layer-by-Layer-Koordinationschemie (s. Kap. 3.2) macht.

Die hier erlangten Erkenntnisse über die spektralen Charakteristika der Pd(II)-Komplexe sind bedeutend für die Charakterisierung der auf der Koordinationschemie mit anderen Zentralionen basierenden organischen Multilagen im nächsten Kapitel 6.

6 Koordinative Immobilisation makrocyclischer Liganden auf SAMs

Nachdem in Kapitel 5 die Charakteristika von immobilisierten SAM-Pd(II)-Komplexen geklärt wurden, sollen diese Erkenntnisse auf die Untersuchung koordinativ angebundener makrocyclischer Schichten angewendet werden. Dafür sollen in Kapitel 6.1 zunächst der mit einer *tert*-Butylgruppe terminierte Makrocyclus „tBuMC“ und sein Rotaxan-Derivat („Rot“), welche koordinativ auf eine SAM immobilisiert wurden, untersucht werden (Abb. 6.1). Der Terpyridylrest dient hierbei als Ligandengruppe und ist bei der Koordination an die entsprechende SAM zur Substratoberfläche ausgerichtet. Der Tetralactam-Makrocyclus „MC“ ist beidseitig durch Terpyridylgruppen terminiert und erlaubt damit den Aufbau eines makrocyclischen Multischichtsystems nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Layer-by-Layer-Ansatz. Die Charakterisierung der durch den MC-Liganden aufgebauten multimakrocyclischen Schichten ist Gegenstand des Kapitels 6.2.

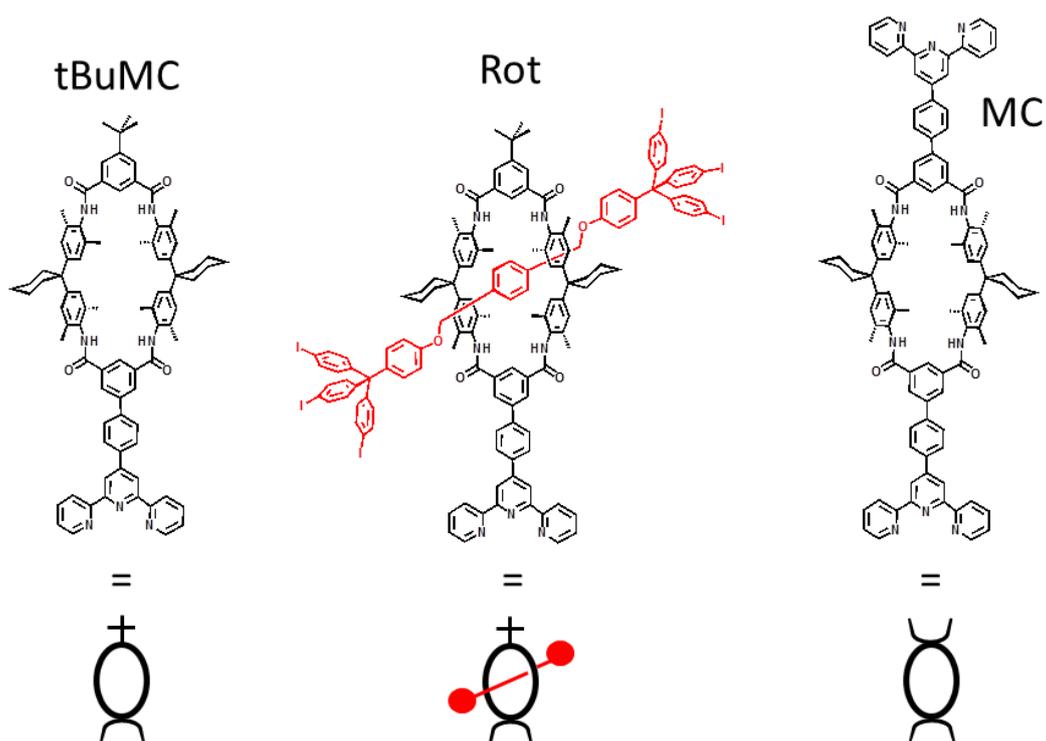


Abb. 6.1: Strukturformeln der hier verwendeten Tetralactam-Makrocyclen und des Rotaxans mit zugehörigen Abkürzungen und Symbolen.

6.1 Koordination des *tert*-Butyl-terminierten Makrocyclus und seines Rotaxan-Derivates

In den folgenden Ausführungen soll zunächst die koordinative Abscheidung des mit einer *tert*-Butylgruppe terminierten Tetralactam-Makrocyclus („tBuMC“) und seines Rotaxan-Derivates („Rot“) anhand fünf verschiedener Reaktionsansätze genauer untersucht werden (Abb. 6.2).

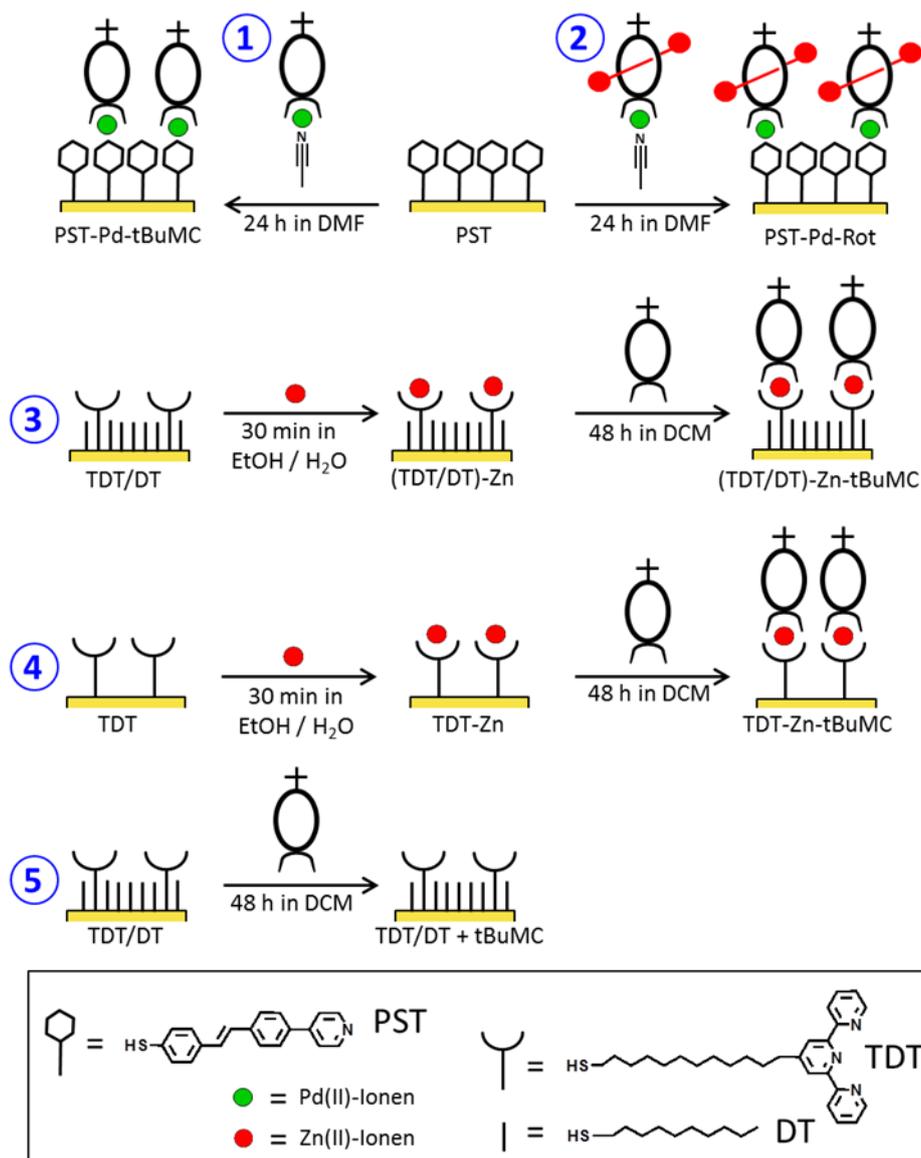


Abb. 6.2: Schema der in diesem Kapitel 6.1 diskutierten Reaktionsansätze 1 – 5 ausgehend, von den Edukt-SAMs bis hin zu den vorgesehenen Produkt-Schichtsystemen. In der Legende (unten) sind die mit den adsorbierten SAM-Molekülen korrespondierenden Thiole aufgeführt. Die Gegenionen (BF_4^- bei den Pd(II)- und OAc^- (Acetat) bei den Zn(II)-Komplexen) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei den Ansätzen 1 und 2 sind die in einer DMF-Lösung des $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ -Komplexes vorkomplexierten Derivate des Makrocyclus und des Rotaxans auf die unbehandelte PST-SAM abgeschieden worden. Bei dieser Ligandenaustauschreaktion wird in Analogie der in Kapitel 5 besprochenen Reaktionen (s. Abb. 5.1) der schwach gebundene CH_3CN -Koligand bei $[\text{Pd}(\text{tBuMC})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ bzw. bei $[\text{Pd}(\text{Rot})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ durch eine Pyridylgruppe der PST-SAM substituiert. Für die restlichen Reaktionsansätze kamen eine bimolekulare TDT/DT- (bei 3 und 5) bzw. eine monomolekulare TDT-SAM (bei 4) zum Einsatz. Die TDT/DT-SAM wurde aus einer ethanolischen Thiollösung eines Äquivalentes TDT und dreier Äquivalente DT hergestellt. Die Gesamthiolkonzentration dieser Lösung betrug, wie bei allen SAMs in dieser Arbeit, 1 mmol/l. Die Versuche 3 und 4 wurden nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Layer-by-Layer-Ansatz, bei dem die Koordinationsreaktionen der Zn(II)-Ionen und der tBuMC-Liganden jeweils einen separaten Beschichtungsschritt einnehmen, durchgeführt. Bei beiden Ansätzen wurde Zink-Acetatdihydrat („ $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “) als Zn(II)-Ionenquelle verwendet. Mit dem Kontrollexperiment 5 sollte überprüft werden, ob sich der Makrocyclus auch ohne die Metallionen nicht-koordinativ auf die SAM abscheiden lässt.

6.1.1 Qualitative Nachweise für die Koordination der makrocyclischen Liganden

Mit der koordinativen Anbindung des Tetralactam-Makrocyclus und seines Rotaxanderivats an die SAMs werden u. a. nichtstickstoffhaltige 6-gliedrige Aromaten und vier Amidgruppen pro Makrocyclenligand in das Schichtsystem eingeführt. Diese können als Markergruppen fungieren und mit geeigneter Methode die Präsenz der beiden Liganden auf den SAMs verifizieren.

Die N K-NEXAFS-Spektroskopie ist hierbei eine der nützlichsten Methoden. Sie erlaubt anhand der energetischen Lagen der π^* -Resonanzen sowohl den Nachweis der koordinativ gebundenen Pyridyl- oder Terpyridylreste als auch der Amidgruppen in den Makrocyclen. Die beiden Pd(II)-Komplexe auf der PST-SAM (Abb. 6.4) zeigen jeweils eine π^* -Resonanz bei 399.2 eV, die gemäß den Erkenntnissen über die N K-NEXAFS-Spektren der SAM-Pd(II)-Komplexe aus Kapitel 5.2 die durch Pd(II)-Ionen koordinierten Stickstoffzentren repräsentieren („ $\text{M-N}_{\text{Aromat}}$ “, s. Tabelle 6.1). Die energetisch tiefer liegende π^* -Resonanz entspricht den freien Pyridylgruppen der PST-SAM. Die Zn(II)-Komplexe (s. Abb. 6.3, links) zeigen ein zu den Pd(II)-Komplexen analoges Verhalten in den N K-NEXAFS-Spektren. Auch hier ist die Koordination der Zn(II)-Ionen an die N-Donoratome durch eine Verschiebung der π^* -Hauptresonanz zu höherer Photonenenergie gekennzeichnet, wie u. a. der Vergleich der beiden Pulverreferenzproben-Spektren von „tBuMC“ und „ $[\text{Zn}(\text{tBuMC})_2](\text{BF}_4)_2$ “ verdeutlicht. Der energetische Unterschied zwischen den π^* -Resonanzen der freien („ N_{Aromat} “) und der mit Zn(II)-Ionen wechselwirkenden N-Donorgruppen („ $\text{Zn-N}_{\text{Aromat}}$ “) ist mit nur ~ 0.4 eV, verglichen mit dem der Pd(II)-Komplexe, relativ gering. Bei der „TDT/DT-Zn“- und der „TDT/DT-Zn-tBuMC“-Probe wird jeweils eine dominante π^* -Resonanz, welche dem $\text{Zn-N}_{\text{Aromat}}$ -Stickstoff entspricht, bei 398.8 eV beobachtet. Dies spricht in

beiden Fällen für einen deutlichen Überschuss der mit Zn(II)-Ionen koordinierten Terpyridylgruppen gegenüber ihren freien Pendants. Die entsprechende π^* -Resonanz der TDT/DT-Zn-tBuMC-Multischicht zeigt ein zur niedrigeren Photonenenergie zugewandtes asymmetrisches Linienprofil, was auf die zusätzliche Präsenz einer kleinen Fraktion freier Terpyridylgruppen hindeutet. Diese könnten sowohl von physisorbiertem tBuMC als auch von Terpyridylgruppen der TDT/DT-SAM-Moleküle herrühren, die während des Makrocyclisierungsschritts das Zn(II)-Ion wieder freigegeben haben.

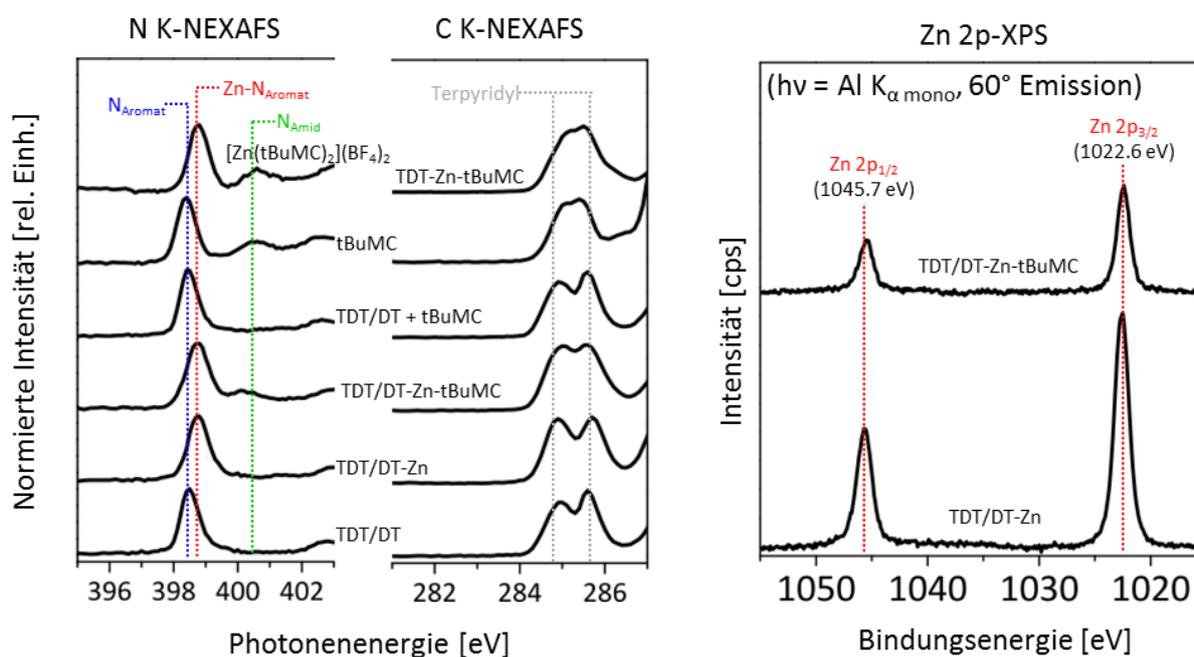


Abb. 6.3: Qualitative Nachweise des *tert*-Butyl-terminierten Makrocyclus und seiner Zn(II)-Komplexe auf der TDT/DT- bzw. TDT-SAM durch N K- (**links**), durch C K-NEXAFS-Spektroskopie (**Mitte**) und durch Labor-XPS (60° Emissionswinkel, **rechts**). Alle NEXAFS-Spektren, aufgenommen unter einem Einstrahlwinkel von 55°, wurden für die qualitativen Vergleiche auf das Maximum der gezeigten Energieregion normiert. Die beiden Pulverreferenzproben wurden aus einer DCM- („tBuMC“) und aus einer CH₃CN-Lösung („[Zn(tBuMC)₂](BF₄)₂“, oberste N K-NEXAFS) auf eine Au-Oberfläche abgeschieden.

Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung innerhalb einer Amidgruppe besitzt, wie durch die mesomeren Grenzformeln „O=C-N \leftrightarrow O⁻-C=N⁺“ formal darstellbar, partiellen π -Bindungscharakter. Für Amidgruppen werden deshalb π^* -Resonanzen beobachtet, deren energetische Lage typischerweise in einem Photonenenergiebereich zwischen $\sim 401 - 402$ eV liegen [152,153]. Bei den hier untersuchten Tetralactam-Makrocyclen in den Multilagen und in beiden Pulverreferenzproben (Abb. 6.3) wurde das mit den Amidgruppen korrespondierende Signal bei deutlich niedrigeren Photonenenergien zwischen 400.3 und 400.6 eV nachgewiesen (Abb. 6.3, Abb. 6.4 und Tabelle 6.1). Dies kann auf die Kon-

jugation der amidischen Stickstoffatome mit den benachbarten Aromaten zurückgeführt werden. Ähnliche Verschiebungseffekte wurden anhand der für Aminogruppen charakteristischen $\sigma^*(\text{N-H})$ -Resonanzen beobachtet, die an Aliphaten oder Aromaten substituiert waren [154].

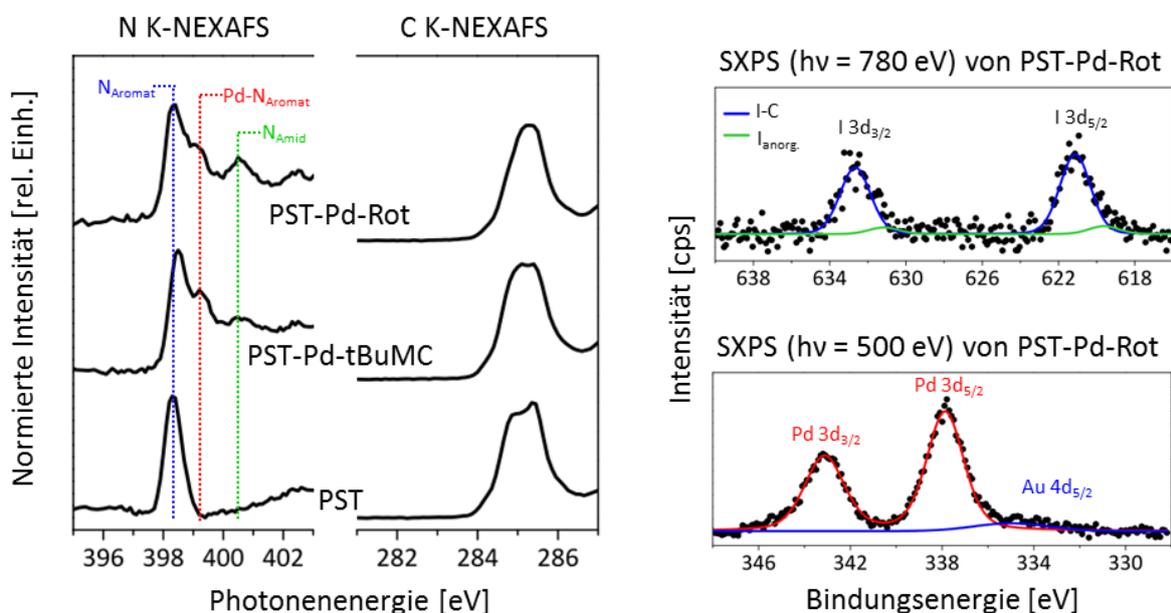


Abb. 6.4: Qualitative Nachweise des immobilisierten Pd(II)-tBuMC- und des Pd(II)-Rot-Komplexes auf der PST-SAM durch N K- (**links**), durch C K-NEXAFS-Spektroskopie (**Mitte**) und durch SXPS (**rechts**). Alle NEXAFS-Spektren, aufgenommen unter einem Einstrahlwinkel von 55° , wurden für die qualitativen Vergleiche auf das Maximum der gezeigten Energieregion normiert. Der Emissionswinkel für die Pd 3d-SXPS-Messung betrug 0° und für das I 3d-SXP-Spektrum 60° .

Tabelle 6.1: Charakteristische π^* -Resonanzen der N K-NEXAFS-Spektren aus Abb. 6.3 und 6.4

Probe	Photonenenergie [eV]		
	N_{Aromat}	$M-N_{\text{Aromat}}$	N_{Amid}
TDT/DT	398.5	-	-
TDT/DT-Zn	-	398.8	-
TDT/DT-Zn-tBuMC	-	398.8	400.3
TDT/DT + tBuMC	398.4	-	-
tBuMC	398.4	-	400.5
$[\text{Zn}(\text{tBuMC})_2](\text{BF}_4)_2$	-	398.8	400.5
PST	398.3	-	-
PST-Pd-tBuMC	398.5	399.2	400.6
PST-Pd-Rot	398.3	399.2	400.6

Die zahlreichen z. T. chemisch unterschiedlichen C-haltigen Gruppen, aus denen der hier untersuchte Makrocyclus und sein Rotaxanderivat aufgebaut sind, geben eine Vielzahl charakteristischer Resonanzen in den C K-NEXAFS-Spektren. Viele der Intensitätsbeiträge, wie z. B. die CH^{*}-/R^{*}-Resonanzen der C-H-Bindungen [54], die $\pi_{C=O}^*$ -Resonanzen der Acetationen bzw. der Amidgruppen im Makrocyclus [153,154] oder die hochenergetischen Aromat- π^* -Resonanzen [135], werden in einem relativ engen energetischen Fenster zwischen $\sim 287.5 - 290$ eV in der Nähe des Kantensprungs beobachtet. Die Strukturmerkmale der makrocyclischen Liganden sind in dieser Energieregion nicht eindeutig den Signalen in den C K-Kantenspektren zuordenbar und deshalb für einen qualitativen Nachweis ungeeignet. Die Aromat- π^* -Hauptresonanzen des Makrocyclus und ggf. des Rotaxan-Achsenmoleküls überlagern mit denen der SAMs bei Photonenenergiewerten zwischen 284 und 286 eV. Trotzdem kann die Änderung des Linienprofils dieser π^* -Hauptresonanzen, die sich durch die koordinative Fixierung der Liganden auf die SAMs ergibt, als qualitativer Nachweis für die Makrocyclen bzw. für die Rotaxane fungieren.

Am deutlichsten ist hier dieser Effekt in der C K-NEXAFS-Spektrenserie der TDT/DT-SAMs sichtbar (Abb. 6.3). Die Kopfgruppen der TDT-Thiolate in der bimolekularen TDT/DT-SAM geben zwei charakteristische, deutlich voneinander getrennte Signale bei 284.9 und 285.6 eV [132]. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale ändert sich im Zuge der Zn(II)-Ionen-Koordination („TDT/DT-Zn“) zugunsten des energetisch niedrigeren Signals, was auf eine Änderung der elektronischen Struktur innerhalb des aromatischen Systems des Terpyridylrests hindeutet. Ein ähnlicher Effekt wurde in den C K-NEXAFS-Spektren der PDT-SAM und ihrem Pd(II)-Komplex beobachtet (s. Abb. 5.14 in Kap. 5.5). Die Pulverreferenzprobe „tBuMC“, bei der dieser Makrocyclus ohne eine SAM gemessen wurde, zeigt im C K-Kantenspektrum ebenfalls zwei Hauptkomponenten, die die Gesamtheit aller Aromaten innerhalb des *tert*-Butyl-terminierten Liganden repräsentieren. Die beiden dominanten π^* -Resonanzbeiträge von tBuMC wurden bei Photonenenergien von 285.1 und 285.4 eV gemessen und liegen damit enger beieinander als die Signale der Terpyridylgruppe bei der TDT/DT-SAM. Das Spektrum von „TDT/DT-Zn-tBuMC“ zeigt ein π^* -Resonanzlinienprofil, welches formal aus den beiden Einzelspektren der TDT/DT- und der tBuMC-Referenzprobe zusammengesetzt sein könnte. Dies spricht für die Präsenz des tBuMC-Liganden in diesem Multischichtsystem, was in gutem Einklang mit den Ergebnissen der N K-NEXAFS-Spektroskopie dieser „TDT/DT-Zn-tBuMC“-Probe steht. Das analoge System, welches auf der monomolekularen TDT-SAM basiert (Abb. 6.3, oberstes C K-NEXAFS-Spektrum), zeigt ein Linienprofil, welches eher mit der tBuMC-Referenzprobe übereinstimmt. Dies deutet auf eine größere Menge dieses immobilisierten Makrocyclus hin als bei dem Multilagensystem, welches auf der bimolekularen SAM basiert.

Der qualitative Nachweis mittels C K-NEXAFS-Spektroskopie der Makrocyclen und Rotaxane bei den auf der PST-SAM beruhenden Multischichten verläuft analog zu dem eben Diskutierten. Auch hier

wird eine Änderung der Linienprofile der π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV beobachtet, wenn der entsprechende Ligand auf die PST-SAM koordiniert wurde. Im Falle des immobilisierten Rotaxans („PST-Pd-Rot“) sind im Gegensatz zur „PST-Pd-tBuMC“-Probe keine diskreten Einzelbeiträge der π^* -Resonanzen erkennbar. Dies ist auf die Präsenz der neun zusätzlichen Aromatringe im Achsenmolekül des Rotaxans zurückführbar.

Die XPS erlaubt weitere qualitative Hinweise für die immobilisierten Tetralactam-Makrocyclenkomplexe. So wurde bei den mit Makrocyclen oder Rotaxanliganden beschichteten PST-SAMs (Abb. 6.4, rechts unten) das Pd 3d-Dublett bei einer Bindungsenergie von ~ 338.1 eV (Pd $3d_{5/2}$) nachgewiesen, was ein charakteristischer Wert für eine Pd(II)-Koordinationsverbindung ist (s. Kap. 5.1). Die Iodmarkergruppen im Achsenmolekül des Rotaxans (PST-Pd-Rot) waren über die I 3d-Photoemission (Abb. 6.4, rechts oben) nachweisbar. Die Komponente bei 621.1 eV (I $3d_{5/2}$) ist ein typischer Wert für an Kohlenstoff gebundene Iod-Substituenten [155,156]. Bei der wenig intensiven I d3-Komponente bei 619.5 eV (I $3d_{5/2}$) handelt es sich um anorganisches bzw. um nicht an Kohlenstoffatome gebundenes Iod. Da halogenierte Kohlenwasserstoffe relativ instabil u. a. gegenüber Röntgenstrahlung sind [24,157,158], kann diese Iodspezies auf ein durch die Strahlung hervorgerufenenes Zerfallsprodukt zurückgeführt werden. In einigen Studien, bei denen der thermische Zerfall halogensubstituierter Kohlenwasserstoffe untersucht wurde, ist das Zerfallsprodukt ebenfalls bei niedrigerer Bindungsenergie nachgewiesen worden als die entsprechenden intakten Moleküle [155,156].

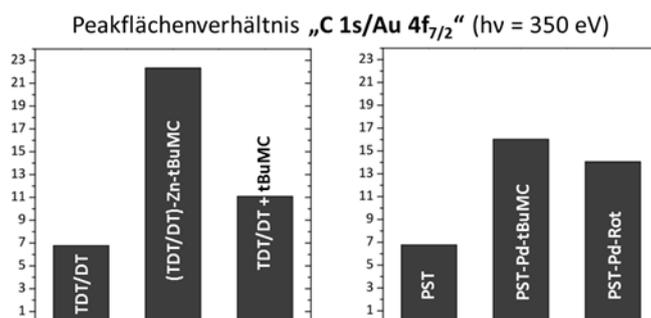


Abb. 6.5: Peakflächenverhältnisse „C 1s/Au 4f_{7/2}“ aus SXPS-Messungen von TDT/DT- (links) und der PST-Proben (rechts). Bei den zugehörigen SXPS-Messungen wurde ein Emissionswinkel von 0° benutzt.

Indirekte Hinweise für die Koordination der Makrocyclen oder Rotaxane können über die Intensitätsänderung der C 1s-Photoemission und die der Au-Substratsignale erlangt werden. Im Zuge der koordinativen Abscheidung Moleküle auf die SAMs wird eine Zunahme der C 1s-Signale bei gleichzeitiger Abschwächung der Goldsubstratphotoemissionen beobachtet. Die Änderung des Peakflächenver-

hältnisses „C 1s/Au 4f_{7/2}“ (Abb. 6.5, hier für die XPS-Messungen bei $h\nu = 350$ eV ermittelt) kann deshalb als qualitativer Indikator für den Schichtzuwachs im Zuge der Makrocyclen- bzw. Rotaxanabscheidung herangezogen werden. So zeigen die TDT/DT- und PST-SAMs jeweils kleinere C 1s/Au 4f_{7/2}-Werte als ihre Pendants, die zusätzlich mit den Makrocyclen bzw. Rotaxanen beschichtet wurden.

Von der TDT/DT-Zn- zur TDT/DT-Zn-tBuMC-Probe wurde eine Verringerung der Zn 2p-Signallintensität um 58 % nachgewiesen ($h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, 60° Emissionswinkel, Abb. 6.3, rechts). Dieser Effekt kann auf die Abschwächung der Zn 2p-Photoemission durch die über der Zn(II)-Ionenschicht liegenden tBuMC zurückgeführt werden, was für das gewünschte Multischichtsystem spricht. Hofmeier und Schubert schreiben Zn(II)-Terpyridin-Komplexen eine begrenzte Stabilität zu [159]. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass ein Teil der Zn(II)-Ionen auf der TDT/DT-Zn-Probe während des Beschichtungsschritts mit der tBuMC-Lösung wieder entfernt wurde. Dies kann ebenfalls zur Zn 2p-Intensitätsverringerng beitragen haben. Die Lage der Zn 2p_{3/2}-Photoemission deutet bei beiden Proben auf die Präsenz von Zn(II)-Ionen in einer Koordinationsverbindung hin. Ähnliche Werte wurden durch Goh et al. für Zn(II)-Komplexe in Polymergemischen nachgewiesen [160,161]. Im Gegensatz zu den Pd(II)-Komplexen wird bei den koordinativ gebundenen Zn(II)-Ionen keine sehr starke Verschiebung der Metall-Photoemissionen beobachtet. Die Zn 2p_{3/2}-Bindungsenergie-differenz zwischen den Zn(II)-Komplexen und dem metallischen Zink (~ 1021.7 eV, [116]) liegt bei nur etwa 1 eV, während bei den Pd(II)-Komplexen Bindungsenergie-differenzen zwischen 3 und 4.4 eV gemessen wurden (für Pd 3d_{5/2}, s. Tabelle 5.2 in Kap. 5.1). Anders als Pd(II)- besitzen Zn(II)-Ionen eine d¹⁰-Elektronen-konfiguration. Dies entspricht einer vollständig mit Elektronen besetzten und damit energetisch stabilen d-Schale. Die Zn(II)-Komplexe geben deshalb keine Elektronendichte aus den d-Orbitalen in Form einer π -Rückbindung an die unbesetzten π^* -Molekülorbitale der Liganden ab, was sich nach dieser phänomenologischen Betrachtungsweise in der geringen BE-Verschiebung der Zn 2p-Photoemission widerspiegelt.

Das Kontrollexperiment „TDT/DT + tBuMC“, bei dem eine TDT/DT-SAM ohne Zn(II)-Ionen mit der tBuMC-Lösung behandelt wurde, zielte darauf ab, die Einflüsse der unspezifischen Adsorption bzw. der Physisorption der Makrocyclen zu untersuchen [162-165]. Angesichts der Größe und der Konstitution des Makrocyclus sind schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. Van-der-Waals-, π - π -Stapelkräfte oder Wasserstoffbrücken (s. Kap. 5.2) mit der SAM denkbar. Die NEXAFS-Messungen dieser Kontrollprobe (Abb. 6.3) sprechen für eine untergeordnete Rolle dieser unspezifischen Adsorptionseffekte. Sowohl das N K- als auch das C K-Spektrum stimmen sehr gut mit denen der unbehandelten TDT/DT-SAM überein. Ein leichter Zuwachs des C 1s/Au 4f_{7/2}-Peakflächenverhältnisses wurde dennoch registriert (Abb. 6.5, links), was auf eine kleine Menge adsorbierter makrocyclischer Moleküle hindeutet.

6.1.2 Lineardichroismuseffekte der SAMs und der immobilisierten Tetralactame

Auf der Basis des Lineardichroismus soll mit Hilfe der winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Spektroskopie überprüft werden, ob die SAMs und die auf ihnen abgeschiedenen Tetralactam-Liganden eine Vorzugsorientierung zeigen. Im letzten Kapitel (6.1.1) wurde bereits beschrieben, dass die π^* -Hauptresonanzen zwischen 284 und 286 eV die einzigen sinnvollen Merkmalsträger sind, mit denen die Makrocyclen- bzw. die Rotaxanmoleküle in den C K-NEXAFS-Spektren qualitativ nachweisbar sind. Da die mit diesen Resonanzen korrespondierenden Aromaten z. T. den molekularen und räumlichen Aufbau der hier untersuchten Tetralactame bestimmen, liegt es nahe, dass sich auftretende Lineardichroismuseffekte in diesen π^* -Hauptresonanzen äußern.

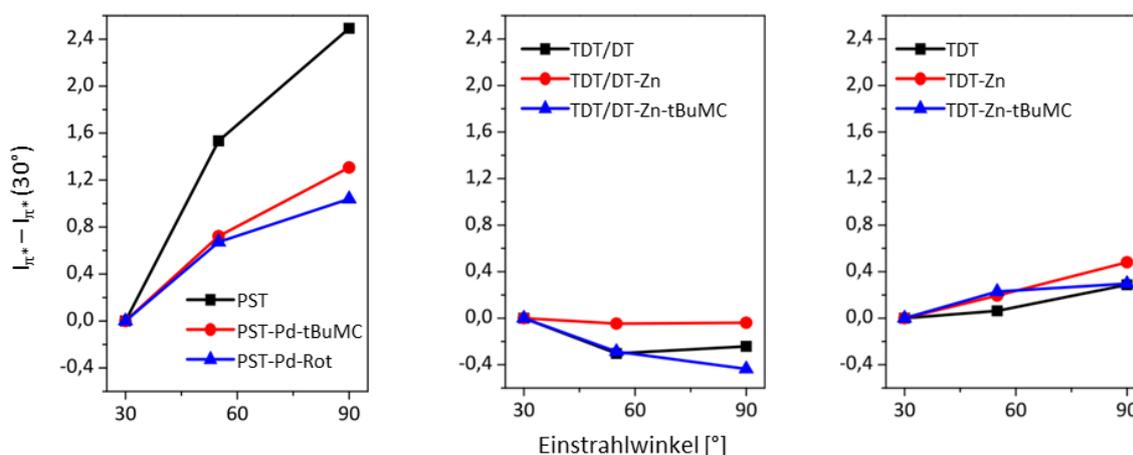


Abb. 6.6: Der Parameter „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “, ermittelt durch die Peakflächen „ I_{π^*} “ der π^* -Hauptresonanzen zwischen 284 und 286 eV in den C K-NEXAFS-Spektren (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2) bei den Einstrahlwinkeln 30°, 55° und 90°. Die I_{π^*} -Flächen wurden nach dem Abzug des spektralen Untergrunds bestimmt.

Eine qualitative Beurteilung über die Vorzugsorientierung der aromatischen Gesamtheit der Mono- bzw. Multischichten ermöglicht der Parameter „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “ (s. Kap. 5.5). Die I_{π^*} sind hierbei die integrierten Peakflächen der π^* -Hauptresonanzen, die sich aus den C K-NEXAFS-Messungen der Einstrahlwinkel 30°, 55° und 90° ergaben. Für die unbehandelte PST-SAM, bei der diese π^* -Hauptresonanzen das gesamte Kohlenwasserstoffgerüst der SAM-Moleküle repräsentieren, ist mit zunehmendem Einstrahlwinkel ein deutlicher Anstieg von $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ zu sehen (Abb. 6.6, links). Dieser Trend spricht für bzgl. zur Au-Oberfläche vorzugsweise aufrecht orientierte PST-SAM-Moleküle (s. Kap. 2.2.2). Dieselbe Tendenz des Lineardichroismus ist in geringerem Ausmaß für die beiden PST-

SAMs, auf die der Makrocyclus-Pd(II)- bzw. der Rotaxan-Pd(II)-Komplex abgeschieden wurde, nachgewiesen worden.

Bei der TDT- bzw. TDT/DT-SAM gibt der Verlauf von $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ die Vorzugsorientierung der Terpyridylgruppen wieder (Abb. 6.6). Die Aromat-Endgruppen der bimolekularen TDT/DT-SAM sind danach vorwiegend parallel, die der monomolekularen TDT-SAM vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche orientiert. Das schwache Ausmaß dieses Lineardichroismuseffekts kann bei den beiden SAMs in Analogie zur in Kapitel 5.2 beschriebenen PDT-SAM auf die Flexibilität der aliphatischen Spacergruppen zurückgeführt werden, die den Terpyridyl-Endgruppen eine Vielzahl räumlicher Orientierungen ermöglichen. Die für aliphatische Ketten charakteristische CH^* -Resonanz bei 288.1 eV zeigt in der winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Messung für die bimolekulare TDT/DT-SAM eine Intensitätszunahme von der 30° - zur 90° -Messung, was für vorrangig aufrecht orientierte CH_2 -Ketten spricht. Im Falle der monomolekularen TDT-SAM ist die CH^* -Resonanz deutlich schwächer ausgeprägt, was im Vergleich zur bimolekularen TDT/DT-SAM auf eine geringere Aliphaten-Menge und/oder auf eine schlechtere Vorzugsorientierung der Spacergruppen hindeutet. Das Ausmaß des Lineardichroismuseffekts, dessen Trend ebenfalls vorzugsweise aufrecht stehende CH_2 -Ketten repräsentiert, ist für diese SAM sehr gering. Das kann mit der Verformung bzw. der räumlichen Neuorientierung der flexiblen Spacergruppen, verursacht durch die gegenseitige Abstoßung der vergleichsweise sterisch anspruchsvollen Terpyridylgruppen, begründet werden (s. Skizze in Abb. 6.7).

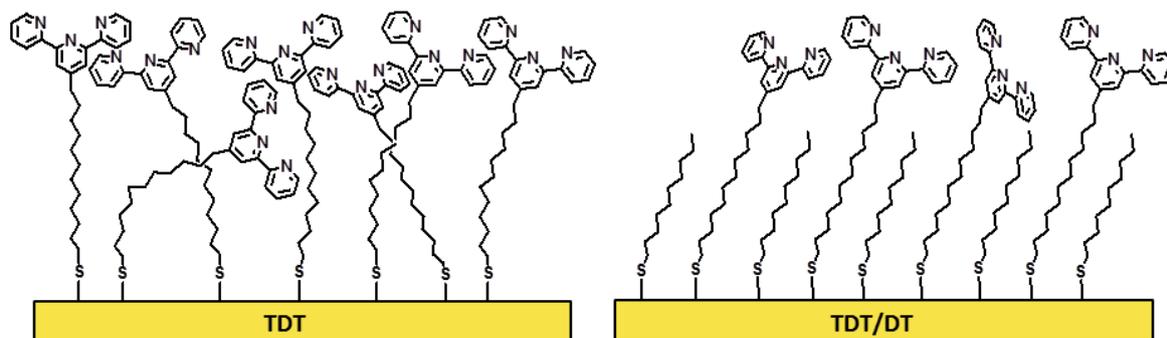


Abb. 6.7: Schematische Darstellung der monomolekularen TDT- und der bimolekularen TDT/DT-SAM.

Die Koordination der Zn(II)-Ionen beider SAMs verursacht schwache Veränderungen in der Vorzugsorientierung der Aromatgruppen. Bei TDT/DT-Zn verhält sich die Röntgenabsorption bzgl. π^* -Resonanzen nahezu isotrop, was auf eine partielle Neuorientierung der Aromatgruppen durch die Zn(II)-Ionen hindeutet. Im Zuge der Zn(II)-Ionenkoordination der TDT-SAM wird die Tendenz zu vorzugsweise aufrecht orientierten Aromatgruppen nicht verändert. Lediglich das Ausmaß von „ $I_{\pi^*} -$

$I_{\pi^*}(30^\circ)$ ist bei TDT-Zn im Vergleich zur unbehandelten TDT-SAM geringfügig größer. Einen Einfluss auf die Vorzugsorientierung der aliphatischen Spacergruppen (anhand der CH^* -Resonanz) war im Zuge der Zn(II)-Ionenkoordination nicht nachweisbar. Dies ist ein gutes Indiz dafür, dass die Terpyridylgruppen trotz flexibler CH_2 -Spacerketten in den SAM-Molekülen sterisch an der Bildung eines oktaedrischen Bisterpyridyl-Zn(II)-Komplexes gehindert werden. Bei den Pd(II)-Komplexen der mit Pyridylgruppen terminierten PDT-SAM (s. Kap. 5.5) war dies nicht der Fall: Hier war eine deutliche Verminderung der Vorzugsorientierung von den aliphatischen Spacergruppen nachgewiesen worden, was sich durch die koordinative Verbrückung der Pyridylgruppen mehrerer SAM-Moleküle durch Pd(II)-Ionen erklären ließ.

Im Folgenden soll ebenfalls anhand der π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV geklärt werden, ob die Tetralactam-Liganden auf den SAMs eine durch Lineardichroismuseffekte nachweisbare Vorzugsorientierung zeigen. Es wurde bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, dass die Manifestation des Lineardichroismus von der räumlichen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente (\overline{TDM} s) abhängig ist, mit denen der \vec{E} -Vektor des Synchrotronstrahls wechselwirken kann. Im Falle eines 6-gliedrigen Aromaten ist die π^* -Röntgenabsorption am stärksten (bzw. am schwächsten), wenn die Aromatebene parallel (bzw. senkrecht) zum einfallenden Synchrotronstrahl ausgerichtet ist. Bei einem polyaromatischen Molekül, bei dem die Aromatebenen in multiple Raumrichtungen exponiert sind, kann der \vec{E} -Vektor immer – unabhängig, aus welcher Richtung der Synchrotronstrahl kommt – mit einem \overline{TDM} einer π -Bindungen wechselwirken. Deshalb ist die Vorzugsorientierung eines Ensembles, in dem viele dieser polyaromatischen Moleküle geordnet vorliegen, mittels winkelaufgelöster NEXAFS-Spektroskopie nicht nachweisbar. Daraus folgt, dass in einem System adsorbierter Moleküle das Auftreten des Lineardichroismus u. a. sowohl an die Vorzugsorientierung vieler Moleküle in der Adsorbatschicht als auch an den räumlichen Aufbau des einzelnen Moleküls gebunden ist. Für den Nachweis einer Vorzugsorientierung in einer Schicht orientierter organischer Moleküle, von denen jedes mehrere räumlich unterschiedlich ausgerichtete Aromaten enthält, ist pro Molekül eine Fraktion tendenziell ähnlich orientierter Aromatgruppen notwendig, die als Lineardichroismusmarker dienen können.

Der hier untersuchte tBuMC-Ligand ist u. a. aus mehreren Aromaten aufgebaut, die teilweise in unterschiedliche Raumrichtungen zueinander orientiert sind. Die sechs den Ring bildenden Aromatgruppen sind aufgrund der relativ starren Konstitution des Tetralactam-Makrocyclus weitestgehend räumlich fixiert (blau und rot markierte Gruppen in Abb. 6.8). Durch eine röntgenkristallographische Strukturanalyse in einer Studie von Baytekin et al. [166] konnte anhand eines tBuMC-Derivates, welches der Konstitution des tBuMC-Liganden ohne die grün markierten Aromatgruppen (in Abb. 6.8) entspricht, der räumliche Aufbau des Tetralactamrings beschrieben werden. Danach bildet dieser Makrocyclus in der Kristallstruktur zwei energetisch bevorzugte Konformere, deren intramolekularer

Aufbau sich hinsichtlich der Position und der räumlichen Orientierung der sechs ringbildenden Aromaten kaum unterscheidet. Die intramolekulare räumliche Orientierung dieser sechs Aromaten, schematisch dargestellt in Abbildung 6.8 (rechts), zeigt, dass der \vec{E} -Vektor des Synchrotronstrahls aus jeder Raumrichtung mit einem Übergangsdipolmoment eines Aromaten wechselwirken kann. Das Ausmaß eines Lineardichroismuseffekts, der sich anhand der π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV manifestiert, ist deshalb für eine Schicht orientierter tBuMC-Liganden gering. Weitere Einflüsse, wie das Kippen oder unterschiedliche azimutale Ausrichtungen der Tetralactam-Liganden bzgl. der Substratoberfläche, die Überlagerung der Signale dieser sechs ringbildenden Aromaten mit den anderen π^* -Resonanzbeiträgen des Multischichtsystems (Signale der SAM-Aromaten, Signale weiterer Aromaten des Makrocyclus wie die grün markierten Gruppen in Abb. 6.8 und ggf. die Aromaten des Achsenmoleküls beim Rotaxan), können ebenfalls die Ausprägung eines Lineardichroismuseffekts, der auf eine Vorzugsorientierung der Tetralactam-Ligandenschicht hindeutet, behindern.

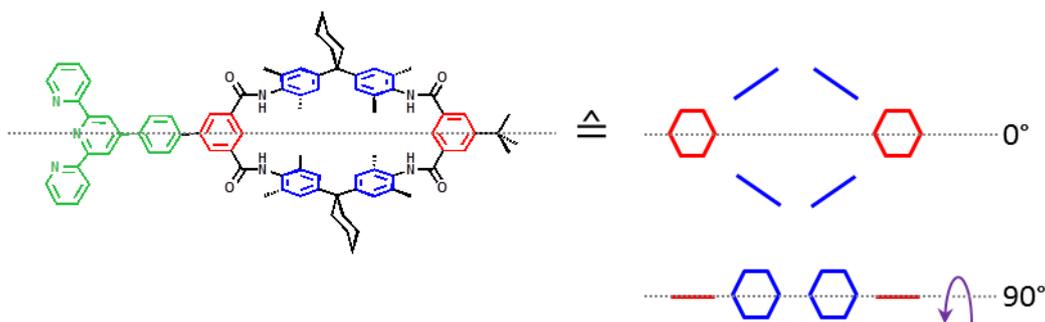


Abb. 6.8, links: Strukturformel des tBuMC-Liganden. **Rechts:** Schematische Darstellungen, erstellt auf Basis einer röntgenkristallographischen Strukturanalyse eines tBuMC-Derivates von Baytekin et al. [166], die die tendenzielle räumliche Orientierung der den Makrocyclus bildenden sechs Aromaten zeigen (**rechts**). Das in der Baytekin-Studie untersuchte Molekül entspricht formal dem tBuMC-Liganden ohne die grün markierten Aromaten.

Dessen ungeachtet waren bei den durch die Makrocyclen- und Rotaxanmoleküle koordinierten PST- und TDT/DT-SAM-Proben schwache Lineardichroismuseffekte in den π^* -Resonanzsignalen zwischen 284 – 286 eV sichtbar, die für eine Vorzugsorientierung dieser Tetralactam-Liganden sprechen. Im letzten Kapitel (6.1.1) wurde bereits beschrieben, dass das Linienprofil dieser π^* -Resonanzen aus zwei dominanten Beiträgen besteht. Die Lineardichroismuseffekte, die sich nach der Koordination der Tetralactem-Liganden manifestierten, äußerten sich in einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse dieser beiden Resonanzkomponenten (Abb. 6.9, unten rechts).

Da der „ $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ “-Parameter den Lineardichroismus für die Gesamtheit der sondierbaren Aromaten in der Multischicht erfasst, eignet er sich nicht für die Beschreibung der Dichroismuseffekte, die auf die Vorzugsorientierung der Makrocyclen- oder Rotaxanmoleküle zurückgeführt werden können. Bei den mit dem tBuMC-Liganden versetzten TDT/DT-Zn- bzw. TDT-Zn-Oberflächen ist die Änderung von $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ entsprechend schwach ausgeprägt. Die beiden auf der PST-SAM basierenden Multischichten zeigen einen deutlich schwächer ausgeprägten Lineardichroismus bzgl. des $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ -Parameters als die unbehandelte PST-SAM. Diese Beobachtung und die Tendenz dieses Effekts, die vorzugsweise aufrecht auf der Oberfläche stehende Aromaten repräsentiert, spricht dafür, dass der $I_{\pi^*} - I_{\pi^*}(30^\circ)$ -Verlauf hier durch die unter der Makrocyclen- bzw. Rotaxanschicht vergrabene PST-SAM dominiert wird.

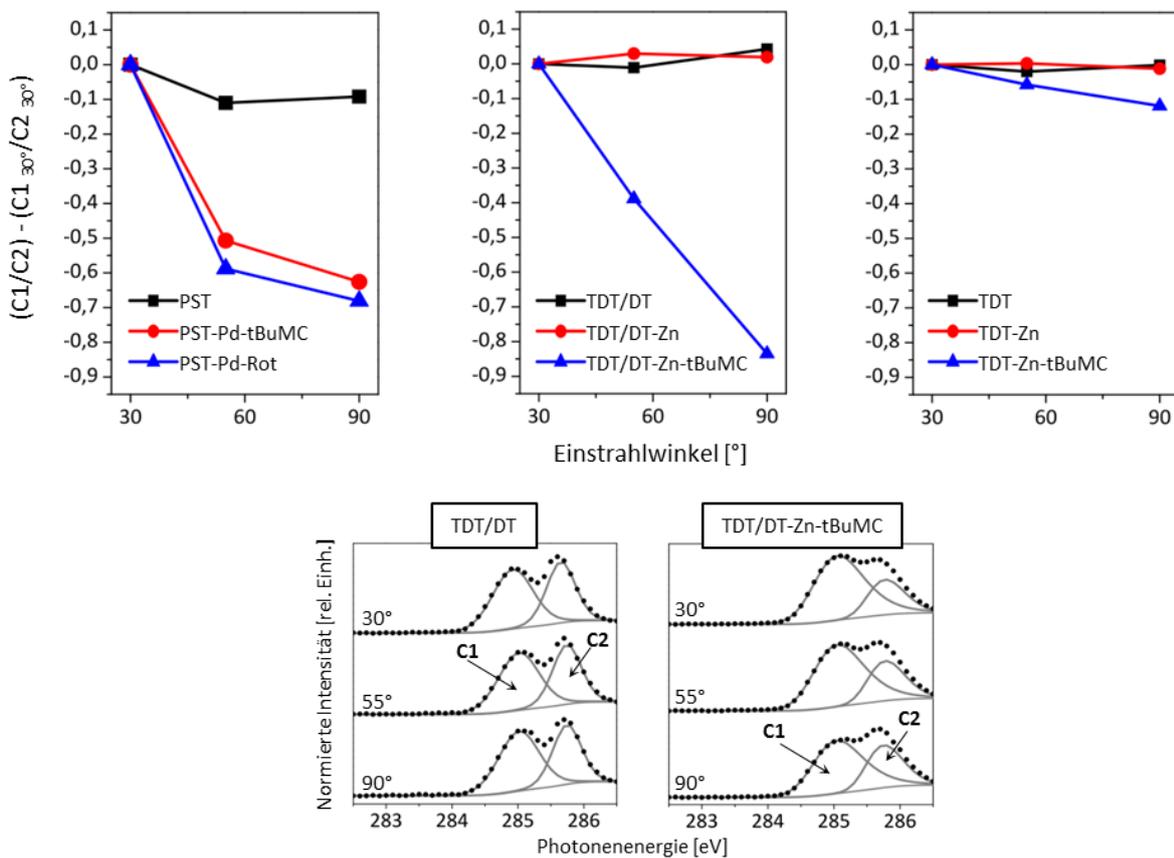


Abb. 6.9: Darlegung der durch die Tetralactam-Liganden induzierten Vorzugsorientierung in den Multischichten, ermittelt durch winkelaufgelöste C K-NEXAFS-Spektroskopie. **Oben:** Verlauf des Parameters „ $(C1/C2) - (C1_{30^\circ}/C2_{30^\circ})$ “, der auf der Kurvenanpassung zweier Komponenten „C1“ und „C2“ der π^* -Hauptresonanzen beruht. Für die Komponentenflächen gilt: $C1 > C2$. **Unten:** Zwei repräsentative Beispiele für die Kurvenanpassungen der π^* -Hauptresonanzen.

Um den Lineardichroismus der Aromatgruppen in den Tetralactam-Ligandenschichten zu beschreiben, wurde ein neuer Parameter eingeführt, der die Veränderung der Intensitätsverhältnisse zwischen den beiden π^* -Resonanzkomponenten quantitativ erfasst. Dafür wurden die Linienprofile formal durch zwei Komponentenpeaks („C1“ und „C2“) angepasst (Abb. 6.9, unten) und die daraus resultierenden Peakflächen als „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameter gegen den Einstrahlwinkel abgetragen. Die Differenzbildung jedes Komponentenflächenverhältnisses „C1/C2“ zu seinem 30°-Wert diente dem Vergleichbarmachen der verschiedenen winkelaufgelösten NEXAFS-Experimente. Bei den mit den Tetralactam-Liganden beschichteten TDT/DT-Zn-SAM- und PST-SAM-Proben ist ein deutlicher Abfall des „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameters bei Einstrahlwinkeln von 30° zu 90° sichtbar. Im Gegensatz dazu bleibt „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“ bei den unbehandelten PST- bzw. TDT/DT-SAMs und bei der „TDT/DT-Zn“-Probe bei den drei Einstrahlwinkeln näherungsweise konstant. Dies kann darauf hindeuten, dass dieser Lineardichroismuseffekt durch die Vorzugsorientierung der Makrocyclen- bzw. Rotaxanmoleküle selbst oder durch eine durch die Abscheidung dieser Moleküle induzierte Vorzugsorientierung der SAM-Aromaten verursacht wird. Letzterer Effekt wurde in ähnlicher Form bei der Koordination der PDT-SAM durch Pd(II)-Ionen beobachtet (s. Kap. 5.5).

Im Rahmen eines anderen Experiments ist ein Derivat des Tetralactam-Makrocyclus durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition auf einer Azid-terminierten SAM immobilisiert worden (TMCA-Probe, Kap. 7.3.2). Bei der winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Analyse dieser TMCA-Probe wurde der Lineardichroismuseffekt, der sich in der Änderung von „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“ äußert, in einem größeren Ausmaß als bei den hier untersuchten Proben nachgewiesen. Die einzigen Molekülbestandteile der TMCA-Probe, die zu den π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV beitragen, waren die sechs den Tetralactam-Makrocyclus bildenden Aromaten (rot und blau markierte Gruppen in Abb. 6.8). Daraus kann gefolgert werden, dass dieser Lineardichroismuseffekt tatsächlich von den vorzugsorientierten koordinativ gebundenen Makrocyclen oder Rotaxanen in den Multischichten herrührt und nicht von den vergrabenen Aromatgruppen der PST- bzw. TDT/DT-SAMs verursacht wird. Das Resultat aus dem Experiment mit der TMCA-Probe spricht dafür, dass die Lineardichroismus-Marker bei dem tBuMC-Liganden und bei seinem Rotaxan-derivat in der Fraktion dieser sechs ringbildenden Aromaten enthalten sind. Da die genaue Beziehung zwischen der räumlichen Orientierung dieser Aromatmarker und dem „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameter nicht bekannt ist, kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie genau diese Tetralactam-Liganden bzgl. der Au-Substratoberfläche räumlich (vorzugs-) orientiert vorliegen.

Der Trend von „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“ bei der monomolekularen TDT- und TDT-Zn-SAM ist derselbe, der bereits für ihre Pendants in der bimolekularen TDT/DT-SAM beobachtet wurde (Abb. 6.9). Die „TDT-Zn-tBuMC“-Multilage zeigt den charakteristischen Lineardichroismuseffekt, der auf die Vorzugsorientierung der Makrocyclenschicht hindeutet. Die Änderung des „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-

Parameters und damit auch das Ausmaß der Vorzugsorientierung der tBuMC-Moleküle auf der TDT-Zn-SAM sind hier deutlich geringer als bei dem Multischichtsystem, welches auf der bimolekularen TDT/DT-SAM basiert. Die Analyse der Linienprofile der π^* -Resonanzen in den C K-NEXAFS-Spektren (s. Abb. 6.3 in Kap. 6.1.1.) deutete an, dass auf der TDT-Zn-tBuMC-Probe eine größere tBuMC-Menge abgeschieden wurde als bei der auf der bimolekularen SAM basierenden Probe. Bei der TDT/DT-Zn-SAM wurde anhand der Zn 2p-XPS-Intensitäten eine fast achtmal höhere Zn(II)-Ionenmenge als bei der monomolekularen TDT-Zn-SAM nachgewiesen. Daraus folgt, dass die Abscheidung des tBuMC-Liganden auf die TDT-Zn-SAM vorzugsweise nicht durch die koordinative Terpyridyl-Zn(II)-Terpyridyl-Verknüpfung geprägt ist. Es liegt deshalb nahe, dass andere Wechselwirkungen, wie z. B. Van-der-Waals-, π - π -Stapel-Kräfte und/oder Wasserstoffbrücken hierbei eine größere Rolle spielen, was im Einklang mit der vergleichsweise geringen Änderung des „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameters bei „TDT-Zn-tBuMC“ ist (s. Abb. 6.9, oben rechts). Die bessere Vorzugsorientierung des tBuMC-Liganden auf der TDT/DT-Zn-SAM prädestiniert die bimolekulare TDT/DT-SAM im Gegensatz zur monomolekularen TDT-SAM eher für den Aufbau eines multimakrocyclischen Systems durch die koordinative Immobilisierung des beidseitig durch Terpyridylgruppen terminierten MC-Liganden (Kap. 6.2, Abb. 6.10).

6.2 Charakterisierung von multimakrocyclischen Systemen

In diesem Kapitel sollen die Methoden diskutiert werden, die es erlauben, aus mehreren übereinander gestapelten Makrocyclen bestehende Multischichtsysteme nachzuweisen und zu charakterisieren. Die Multischichtsysteme wurden nach dem Layer-by-Layer-Ansatz (s. Kap. 3.2) durch das alternierende Eintauchen einer TDT/DT-SAM in eine Metall(II)-Ionen- und in die Makrocyclenlösung hergestellt (Abb. 6.10, oben).

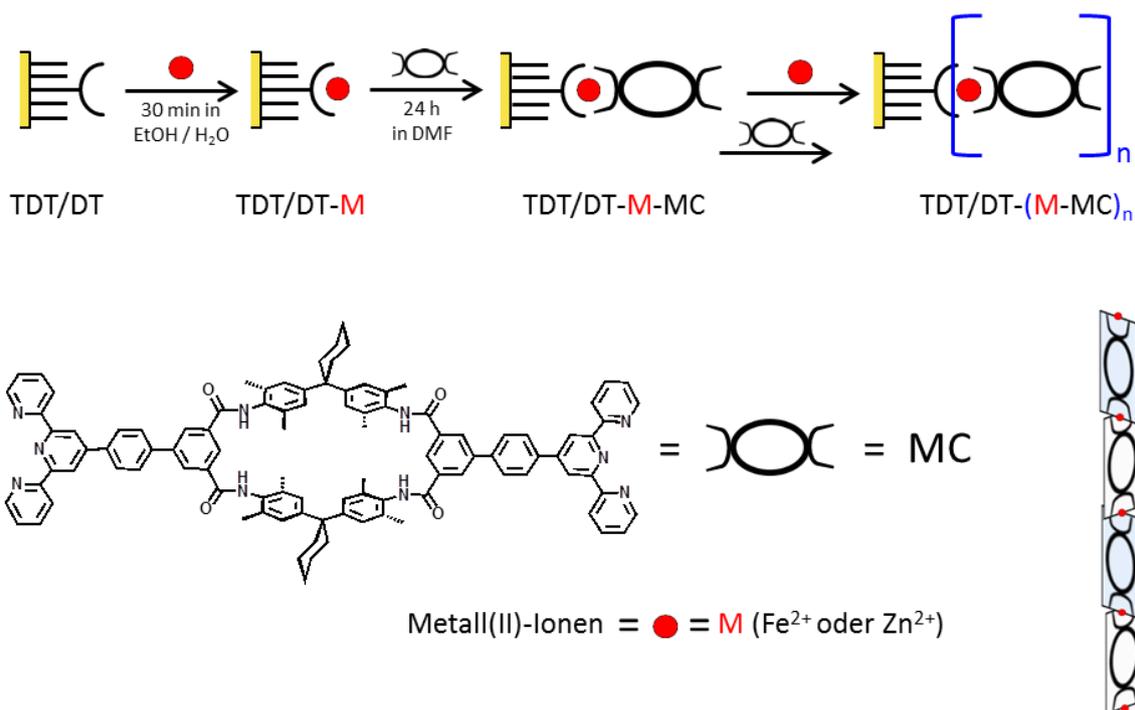


Abb. 6.10, oben: Schema für das Layer-by-Layer-Verfahren zur Herstellung der multimakrocyclischen Schichten. **Unten:** Die verwendeten Metall(II)-Ionen und das Symbol sowie die Strukturformel des Makrocyclus „MC“. **Unten, rechts:** Schematische perspektivische Darstellung eines Ausschnitts einer idealen multimakrocyclischen Schicht.

Der Index „n“ in Abbildung 6.10 gibt die Anzahl der abgeschiedenen „M-MC“-Einheiten (Metall(II)-Ionen-Makrocyclus-Einheit) an. Das $n = 0$ repräsentiert dabei die TDT/DT-SAM, auf deren Basis das Schichtsystem aufgebaut wurde. Im vorigen Kapitel (6.1.2) wurde bereits beschrieben, dass die bimolekulare TDT/DT-SAM, hergestellt aus einer ethanolischen Thiollösung eines Äquivalentes TDT und drei Äquivalenten DT, besser für die koordinative Anbindung eines Terpyridyl-terminierten Makrocyclus geeignet ist als die monomolekulare TDT-SAM. Als Ligand diente hierbei der durch zwei Terpyridylgruppen terminierte Tetralactam-Makrocyclus „MC“ (Abb. 6.10, unten). Das in EtOH/H₂O (1 : 1) gelöste Fe(BF₄)₂·6H₂O- bzw. Zn(BF₄)₂·2H₂O-Salz wurde als Metallionenquelle für die Fe(II)- bzw. Zn(II)-Zwischenschichten verwendet.

6.2.1 Qualitative Nachweise für das Schichtwachstum

Beim Layer-by-Layer-Aufbau des multimakrocyclischen Systems ergibt sich nach jedem Abscheidungsschritt eine neue oberste Lage, die entweder aus Metall(II)-Ionen- oder aus dem Tetralactam-Makrocyclus besteht. Der qualitative Nachweis für die Bildung des Multischichtsystems beruht auf dem Prinzip, einen Marker, der nach jedem Beschichtungsschritt unterschiedlich stark exponiert ist, während dieses schrittweisen Schichtwachstums spektroskopisch zu verfolgen. Bei den Fe(II)-MC-Multischichten bietet es sich deshalb an, die Fe(II)-Ionen oder die Donoratome ihrer Koordinationssphäre als Marker mittels Fe 2p-XPS oder N K-NEXAFS-Spektroskopie nach jedem Beschichtungsschritt zu analysieren.

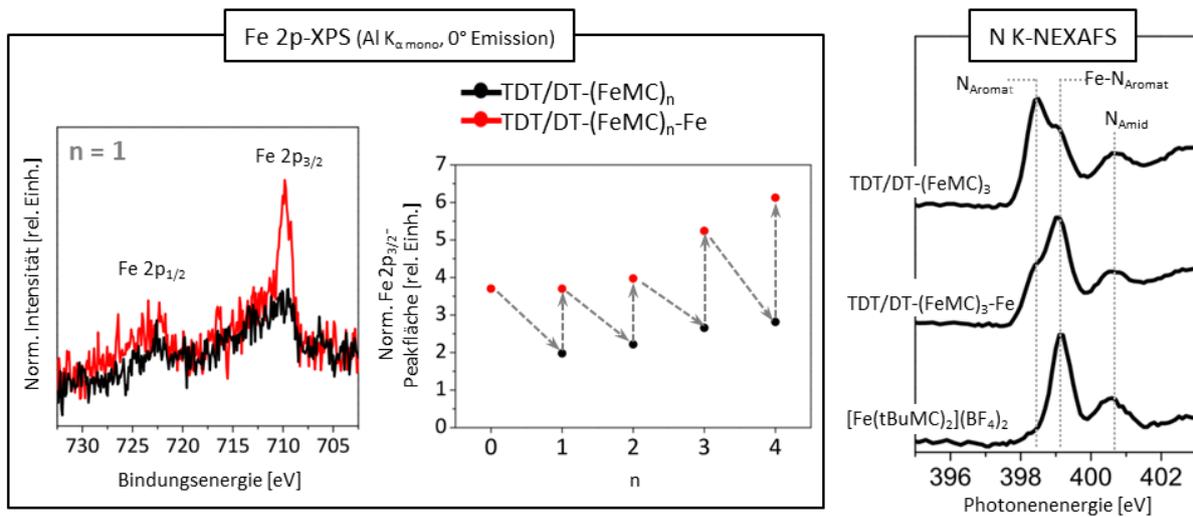


Abb. 6.11: Qualitative Nachweise für die Bildung der multimakrocyclischen Schichten. **Links:** Fe 2p-XP-Spektren für n = 1. **Mittlere Graphik:** Relative Fe-Menge, ermittelt anhand der Fe 2p_{3/2}-Peakflächen über einem Shirley-Untergrund. Die Pfeile zeigen die Reihenfolge der Präparationsschritte bzw. die Richtung des Schichtwachstums an. **Rechts:** N K-NEXAFS-Spektren, aufgenommen unter einem Einstrahlwinkel von 55°. Die Spektren wurden für den qualitativen Vergleich auf das Maximum der gezeigten Energieregion normiert. Die „[Fe(tBuMC)₂](BF₄)₂“-Pulverreferenzprobe wurde aus einer CH₃CN-Lösung auf eine Au-Oberfläche abgeschieden.

In Abbildung 6.11 (links) sind die Fe 2p-XP-Spektren repräsentativ für die beiden Proben nach einem Schichtwachstum von n = 1 dargestellt. Die Intensität der Probe (schwarze Messkurve) nach dem MC-Abscheidungsschritt ist vergleichsweise gering, da die aus den Fe(II)-Ionen emittierenden Photoelektronen durch den darüber liegenden Makrocyclus inelastisch gestreut werden. Die mit der Fe(II)-Ionenlösung behandelte Folgeprobe ergibt eine größere Intensität der Fe 2p-Photoemissionen (rote Messkurve), was für die koordinative Bindung der Fe(II)-Ionen durch die Terpyridylgruppen der MC-Liganden spricht. Mit dem Wachstum der Multischicht ergibt sich so ein alternierendes Intensitätsverhalten der Fe 2p-Signale, bei dem die Fe 2p-Intensitäten nach jedem Fe(II)-Beschichtungsschritt

zu- und nach jeder MC-Abscheidung abnehmen (Abb. 6.11, mittlere Graphik). Die Fe $2p_{3/2}$ -Intensitäten nehmen tendenziell mit dem Wachstum der Multischicht, d. h. mit wachsendem „n“, zu, was auf die damit verbundene Zunahme der Fe-Menge auf der Oberfläche hindeutet. Der Intensitätsunterschied zwischen den mit Fe(II)-Ionen und den MC-terminierten Multischichten nimmt mit zunehmendem n (ab n = 3) zu. Dies kann auf eine kleine Fraktion reversibel gebundener Fe(II)-Ionen hindeuten, die nach jedem Folgebesehichtungsschritt mit dem MC-Liganden z. T. wieder weggespült wird.

Die Fe $2p_{3/2}$ -Signale liegen bei einer Bindungsenergie von ~ 709.8 eV. Bei der XPS-Analyse der Pulverreferenzprobe des $[\text{Fe}(\text{tBuMC})_2](\text{BF}_4)_2$ -Komplexes wurde die Bindungsenergie für das Fe $2p_{3/2}$ -Signal bei 709.6 eV nachgewiesen. Dieser Befund und die Ergebnisse anderer Studien [167,168] sprechen für die Präsenz koordinativ gebundener Fe(II)-Ionen in den Multischichten.

Einen ähnlichen Nachweis für den erfolgreichen Layer-by-Layer-Ansatz bietet die N K-NEXAFS-Spektroskopie. In Abbildung 6.11 (rechts) sind die N K-NEXAFS-Spektren einer durch Fe(II)-Ionen und einer MC-terminierten Multilage (für n = 3) dargestellt. Der Vergleich mit der Pulverreferenzprobe des $[\text{Fe}(\text{tBuMC})_2](\text{BF}_4)_2$ -Komplexes bestätigt die energetischen Lagen der beiden π^* -Resonanzen, die den durch die Fe(II)-Ionen koordinierten Stickstoff ($N_{\text{Aromat-Fe}}$ bei 399.1 eV) und die Amidgruppen im Makrocyclus (N_{Amid} bei 400.6 eV) repräsentieren. Die Abscheidung der Fe(II)-Ionen auf die MC-terminierte Multilage machte sich hier in einer relativen Intensitätszunahme der $N_{\text{Aromat-Fe}}\pi^*$ -Resonanz bzw. in der Intensitätsabnahme der π^* -Resonanz bei 398.5 eV (N_{Aromat}) bemerkbar. Die relative Intensität der Amid- π^* -Resonanz ist in beiden Multischichten konstant, da die geringe Menge der koordinativ gebundenen Fe(II)-Ionen die aus der MC-Schicht emittierten Elektronen nicht abschwächen kann.

6.2.2 Schichtdickenabschätzung und Vorzugsorientierung der Multimakrocyclenschichten

Eine Möglichkeit, das Wachstum des Multilagensystems nach einem quantitativen Ansatz zu verfolgen, ist die Abschätzung der Schichtdicke, die sich nach jedem erfolgreichen MC-Abscheidungsschritt nachweisbar vergrößert. Mit der XP-Spektroskopie können Schichtdickenwerte adsorbierter Schichten nach dem Prinzip der Abschwächung der Substratsignale bestimmt werden. Die aus den Substrat-Atomen emittierten Photoelektronen werden durch die darüber abgeschiedene Adsorbatschicht teilweise inelastisch gestreut, was sich in einer Intensitätsabschwächung der Substratphotoemission im Zuge der Oberflächenbeschichtung widerspiegelt (s. dazu Kap. 2.1.5). Bei den hier untersuchten Oberflächen wurde die unter Al K_α -Anregung intensivste Photoemission „Au $4f_{7/2}$ “ verwendet. Die Intensitätswerte für das unbeschichtete Au-Substrat („ $I_0(\text{Au}4f_{7/2})$ “) und die beschichteten Goldoberflächen („ $I(\text{Au}4f_{7/2})$ “) wurden durch die Integration der Peakfläche über einem Shirley-

Untergrund im Bindungsenergieintervall zwischen 81 bis 86 eV ermittelt. Die Schichtdicken d ließen sich daraus anhand der Gleichung 6.1 berechnen:

$$d = \lambda(KE) \cdot \cos\vartheta \cdot \ln \left[\frac{I_0(Au4f_{7/2})}{I(Au4f_{7/2})} \right] \quad (6.1)$$

$\lambda(KE)$ ist die mittlere freie Weglänge der Au $4f_{7/2}$ -Photoelektronen (unter Al K_{α} -Anregung) und wurde gemäß der in Kapitel 2.1.5 diskutierten Studien [31-35] für die entsprechende kinetische Elektronenenergie von $KE = 1402$ eV zu einem $\lambda(KE)$ -Wert von 3.8 nm bestimmt. Alle Oberflächen sind unter den Emissionswinkeln $\vartheta = 0^\circ$ und 60° gemessen und die aus ihnen resultierenden d -Werte gemittelt worden. Für die XPS-Messung zur Bestimmung von $I_0(Au4f_{7/2})$ wurde eine unbehandelte und durch Ar^+ -Ionensputtern gereinigte Goldoberfläche verwendet.

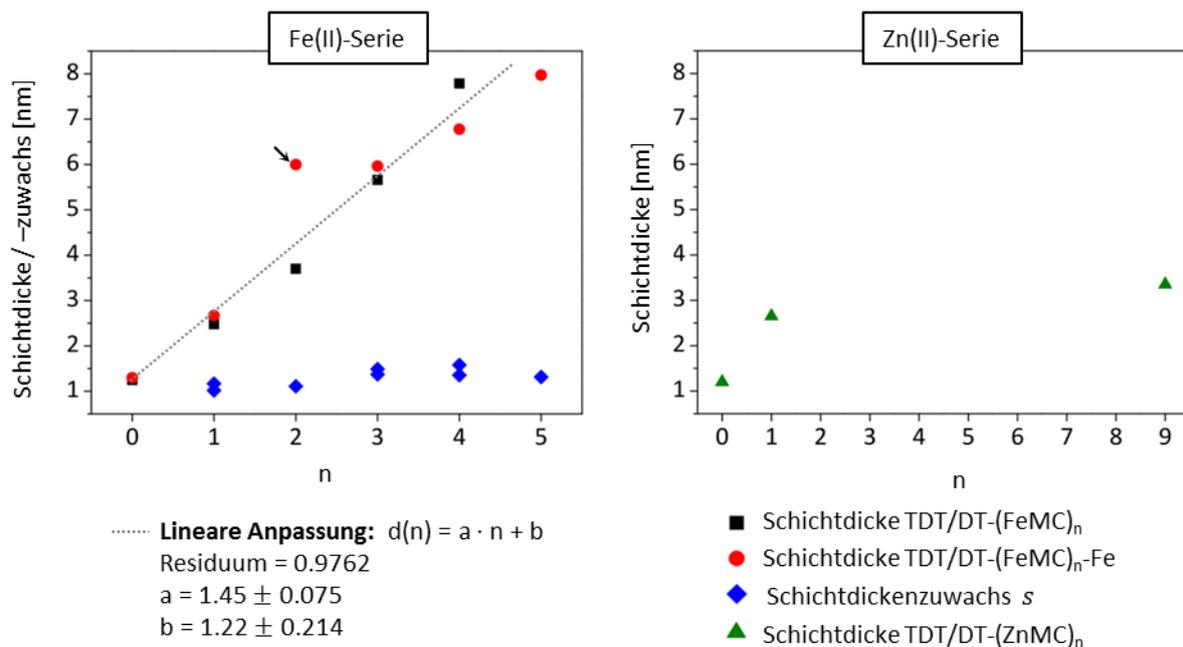


Abb. 6.12: Abschätzung der Schichtdicke d und des Schichtdickenzuwachses s , basierend auf der Abschwächung der Au $4f_{7/2}$ -Photoemission ($h\nu = Al K_{\alpha \text{ mono}}$). Die berechneten d - bzw. s -Werte einer Probe wurden jeweils für die Emissionswinkel 0° und 60° gemittelt. Für die lineare Anpassung sowie für die Berechnung der Werte des Schichtzuwachses wurde der Ausreißer der Schichtdickenabschätzung (markiert durch den Pfeil) nicht mit einbezogen. Die MC-terminierte Probe $n = 5$ der Fe(II)-Multischicht wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht separat hergestellt.

Die Ergebnisse der Schichtdickenabschätzung für die auf den Fe(II)-Ionen und MC-Liganden basierenden Multilagen sind in Abbildung 6.12 (links) aufgeführt. Die Zunahme der Schichtdicke verläuft mit ansteigendem „n“ in guter Näherung linear, was durch eine entsprechende Anpassung der Mess-

punkte durch eine lineare Funktion gestützt wird. Die d -Werte für die durch Fe(II)-Ionen und MC-terminierten Proben eines „n“ stimmen mit einer Ausnahme ($n = 2$, s. Pfeilmarkierung in Abb. 6.12, links) gut miteinander überein. Aus der linearen Natur der Schichtdickenzunahme kann geschlossen werden, dass der Schichtzuwachs, der bei jedem MC-Abscheidungsschritt erreicht wird, in guter Näherung konstant ist. Die Werte für den Schichtdickenzuwachs s , die ebenfalls im Graphen der Abbildung 6.12 (links) gegen „n“ abgetragen sind, wurden anhand der Gleichung 6.2 für die Proben $n \geq 1$ (ohne den Ausreißer bei $n = 2$) berechnet:

$$s = \frac{d - d_{n=0}}{n} \quad (6.2)$$

Die näherungsweise Konstanz des Schichtzuwachses spricht für eine konstante und ab dem System $n = 2$ für nahezu quantitative Koordinationsreaktionen. Dieser Trend deutet ebenfalls darauf hin, dass die Einflüsse unspezifischer bzw. nicht-koordinativer Adsorption (s. dazu Kap. 6.1.1) von MC-Molekülen bei diesem System eine untergeordnete Rolle spielen. Das Layer-by-Layer-Verfahren mit den Fe(II)-Ionen und den MC-Liganden als Ausgangsstoffen ist unter den hier verwendeten milden Reaktionsbedingungen gut kontrolliert und ein sukzessives Wachstum einer multimakrocyclischen Schicht nachgewiesen. Aus diesem Ergebnis geht ebenfalls hervor, dass der Präparation von Fe(II)-MC-Multischichten mit $n > 5$ grundsätzlich nichts im Wege steht.

Ein gegenteiliges Verhalten wurde bei dem nach demselben Verfahren hergestellten Schichtsystem beobachtet, bei dem die Terpyridylgruppen durch Zn(II)-Ionen koordiniert wurden (Abb. 6.12, rechts). Der Schichtdickenwert der Multilage nach der ersten MC-Abscheidung entspricht mit einem Wert von ~ 2.5 nm dem, der bereits für die korrespondierende Fe(II)-Probe ermittelt wurde. Dies spricht für eine erfolgreiche Abscheidung der ersten Makrocyclenschicht, so wie es bereits für das korrespondierende Schichtsystem mit dem tBuMC-Liganden beschrieben wurde (s. Kap. 6.1). Die Probe, bei der die Zn(II)-Ionen- und MC-Abscheidungsschritte alternierend jeweils neunmal durchgeführt wurden, erreichte einen für neun übereinander gestapelte MC-Liganden zu geringen Schichtdickenwert. Dieses Resultat zeigt, dass kein kontrolliertes Schichtwachstum auf Basis der Zn(II)-Ionen nach dem hier verwendeten Verfahren möglich ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass Zn(II)-Bisterpyridyl-Komplexe eine geringere Stabilität als die entsprechenden Fe(II)-Komplexe besitzen. In einer Studie von Hofmeier und Schubert [159], in der die Verlinkung von Polymerketten durch ähnliche Bisterpyridyl-Zn(II)- bzw. Fe(II)-Komplexe untersucht wurden, konnte ein ähnliches Verhalten nachgewiesen werden. Danach befinden sich die Bisterpyridyl-Metall(II)-Ionenkomplexe in der Lösung im Gleichgewicht mit ihren Monoterpyridyl-Komplexen. Während die Lage dieses Gleichgewichts bei den Fe(II)-Komplexen stark zu den Bisterpyridyl-Komplexen tendiert, ist dies für die Zn(II)-Komplexe nicht der Fall. Bei jedem neuen MC-Abscheidungsschritt wird aufgrund der Reversibilität

dieser Zn(II)-Bisterpyridyl-Komplexbildung nur eine sehr geringe Menge des Makrocyclus abgeschieden.

Aus den Ergebnissen der Schichtdickenabschätzung der Fe(II)-MC-Multischichtserie ging ein mittlerer Schichtzuwachs von $s = 1.3 \pm 0.2$ nm [169] hervor. Dieser Wert ist vergleichsweise gering für die Moleküllänge des MC-Liganden, für den eine Distanz zwischen den beiden Terpyridylgruppen von 3.4 nm ermittelt wurde [170]. Der kleine Wert für den Schichtdickenzuwachs kann auf folgende zwei Ursachen zurückgeführt werden: Die MC-Liganden könnten zum einen in der Multischicht entlang ihrer Moleküllängsachse zur Oberflächennormale räumlich gekippt vorliegen, wodurch die Dicke einer MC-Schicht kleiner als der berechnete Abstand zwischen den Terpyridylgruppen wird. Ein solcher Effekt ist an einem organischen Multischichtsystem, welches ebenfalls auf der Koordinationschemie beruht, durch Ishada et al. beschrieben worden [88]. Die zweite Ursache ist auf das Modell, welches hinter der Berechnung für die Schichtdicken bzw. hinter den ermittelten λ -Werten steht, zurückzuführen (s. Kap. 2.1.5). Dieses Modell basiert auf isotropen Proben mit einer homogenen Elementverteilung in der Informationstiefe von 3λ . Letzteres trifft auf die hier untersuchten Makrocyclen und ihre Multischichten nicht zu. Die Atomverteilung ist wegen der Kavität des Tetralactam-Makrocyclus nicht homogen. Es liegt deshalb nahe, dass die Dichte dieser Multischicht geringer als für die organischen Systeme (s. Kap. 2.1.5, Tabelle 2.1) ist, auf der der Wert für die mittlere freie Weglänge λ beruht. Der λ -Wert müsste danach für die Multimakrocyclen größer sein als der, welcher hier verwendet wurde. Intermolekulare Abstände bzw. Kavitäten zwischen den MC-Fe(II)-Stapeln könnten ebenfalls zu diesem Effekt beigetragen haben. Die ermittelten Schichtdickenwerte sind deshalb in guter Näherung untereinander vergleichbar, d. h. der lineare Trend entspricht der Realität. Die d -Werte sind jedoch durch einen großen systematischen Fehler gekennzeichnet.

Es ist davon auszugehen, dass das Verfahren zum Aufbau der Fe(II)-MC-Multischichten nicht kontrolliert ablaufen kann, wenn die beteiligten Makrocyclen in räumlich ungeordneter Form vorliegen würden. Um dies zu überprüfen, wurden die durch den MC-Liganden terminierten Multischichten für $n = 1$ und $n = 3$ durch winkelaufgelöste C K-NEXAFS-Spektroskopie analysiert und die π^* -Hauptresonanzen zwischen 284 und 286 eV nach dem in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Form des „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameters gegen den Einstrahlwinkel abgetragen (Abb. 6.13). Dieser Parameter beschreibt dabei den Lineardichroismuseffekt, der auf die Vorzugsorientierung der Makrocyclen rückführbar ist. Für beide Fe(II)-MC-Multischichten wurde der gleiche Lineardichroismustrend nachgewiesen, der schon für die „TDT/DT-Zn-tBuMC“-Probe ermittelt wurde. Dies spricht für eine Vorzugsorientierung der durch die Fe(II)-Ionen koordinativ gebundenen MC-Liganden. Der Lineardichroismuseffekt ist bei den MC-Schichten deutlich geringer. Pragmatisch betrachtet, könnte dies ebenfalls auf eine geringere Vorzugsorientierung der MC-Liganden gegenüber der mit dem tBuMC-Molekül terminierten Schicht hin-

deuten. Da jedoch die genaue Beziehung zwischen der räumlichen Orientierung der hier untersuchten makrocyclischen Liganden und dem „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameter unbekannt ist, könnte beispielsweise ein anderer Kippwinkel der MC-Liganden eine andere Ausprägung des Lineardichroismuseffekts bewirken. Die Resultate in Kapitel 6.1.2 sprechen dafür, dass die aromatischen Lineardichroismusmarker ein Bestandteil des Tetralactamrings sind (s. Abb. 6.8; rot und blau markierte Aromatgruppen). Die endständigen Aromatgruppen des MC-Liganden, die sich an der äußersten Schicht des Multilagensystems befinden, tragen ebenfalls zu den π^* -Hauptresonanzen bei. Diese können im Gegensatz zur TDT-Zn-tBuMC-Schicht, bei der diese endständigen Aromaten nicht vorhanden sind, die Ausprägung des Lineardichroismus in den π^* -Hauptresonanzen behindern, da die Lineardichroismusmarker unter diesen endständigen Aromaten lokalisiert sind.

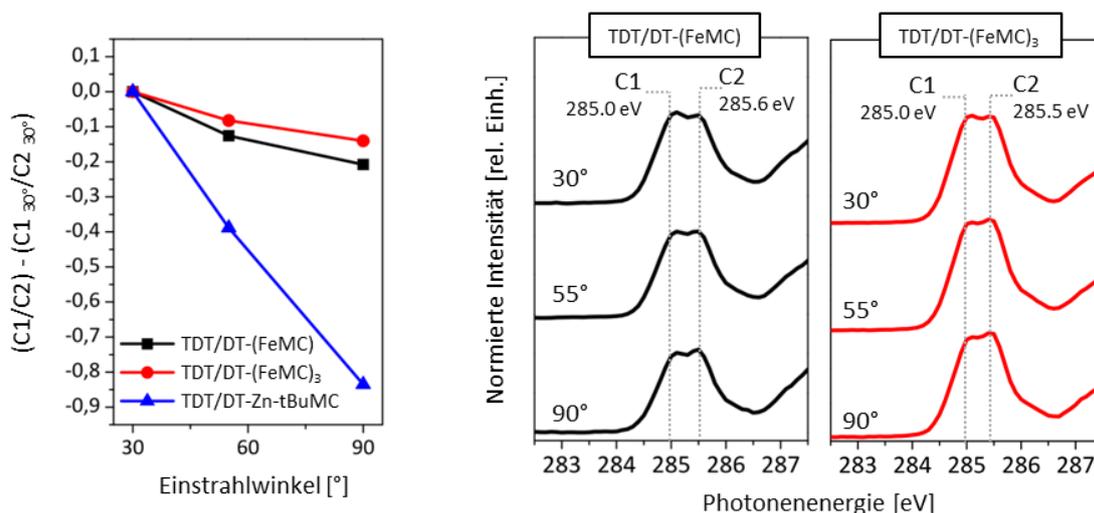


Abb. 6.13, links: Quantifizierung des auf die Makrocyclen rückführbaren Lineardichroismus auf Basis winkelaufgelöster C K-NEXAFS-Spektroskopie. Die „TDT/DT-Zn-tBuMC“-Probe aus Kapitel 6.1.2 dient dem Vergleich der beiden auf Fe(II)-Ionen und auf den MC-Liganden beruhenden Multischichten. **Mitte** und **rechts:** Energieregion der π^* -Resonanzbeiträge, auf denen der „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameter beruht (Standard-Normierung für die NEXAFS-Spektren, s. Kap. 4.2.2).

6.3 Zusammenfassung

Die Ausführungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass alle drei Tetralactam-Liganden (tBuMC, MC und Rot, s. Abb. 6.1) koordinativ auf den verwendeten SAMs (PST, TDT/DT) immobilisierbar sind. Die Makrocyclen und das Rotaxan konnten dabei anhand ihrer Iod- (bei „Rot“), Aromat-, Amid-Markergruppen qualitativ mittels NEXAFS- und XP-Spektroskopie nachgewiesen werden. Mit Hilfe der XPS wurden weitere qualitative Nachweise indirekter Natur erzielt, die darauf beruhen, dass die Photoemissionen vergrabener Emitteratome von den darüber liegenden Tetralactam-Liganden abgeschwächt werden. Dafür konnte sowohl die Abschwächung der Au-Substratsignale (Peakflächenverhältnis $C\ 1s/Au\ 4f_{7/2}$ und Schichtdickenabschätzung) als auch die der Metall(II)-Ionenzwischenschichten (Zn 2p- und Fe 2p-XPS) herangezogen werden.

Mit der winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Spektroskopie wurde die Vorzugsorientierung der SAM-Moleküle ermittelt. Der dabei gefundene Lineardichroismus spricht bei allen der hier verwendeten SAMs (PST, TDT/DT und TDT) für bzgl. zur Au-Oberfläche vorzugsweise aufrecht orientierte Moleküle. Ein weiterer Lineardichroismuseffekt, der auf eine Vorzugsorientierung der immobilisierten Tetralactam-Liganden hindeutet, konnte anhand der π^* -Resonanzbeiträge zwischen 284 und 286 eV in den winkelaufgelösten C K-NEXAFS-Spektren nachgewiesen und durch den „(C1/C2) - (C1_{30°}/C2_{30°})“-Parameter quantifiziert werden. Die koordinativ gebundenen Tetralactam-Liganden auf der PST- und der bimolekularen TDT/DT-SAM zeigten dabei eine Vorzugsorientierung, während analoge Effekte der Makrocyclen auf der monomolekularen TDT-SAM nicht nachweisbar waren. Die monomolekulare TDT-SAM tendierte zur nicht-koordinativen bzw. zur unspezifischen Wechselwirkung mit dem tBuMC-Liganden. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die bimolekulare TDT/DT- gegenüber der monomolekularen TDT-SAM das geeignetere Templat für den Aufbau eines multimakrocyclischen Systems mit dem MC-Liganden ist.

Die Bildung eines multimakrocyclischen Schichtsystems durch den beidseitig durch Terpyridylgruppen terminierten MC-Liganden war mit Fe(II)-, aber nicht mit Zn(II)-Ionen möglich. Das dabei verwendete Layer-by-Layer-Verfahren ist für den Aufbau einer Fe(II)-MC-Multischicht von mindestens fünf übereinander gestapelten Makrocyclen kontrolliert durchführbar. Die Ergebnisse bestätigen, dass der Abscheidung weiterer Fe(II)-MC-Multischichten nach diesem Verfahren nichts im Wege steht.

7 Immobilisation durch 1,3-dipolare Cycloaddition

In Kapitel 6 wurde die Immobilisation von Makrocyclen- und Rotaxanmolekülen, basierend auf Koordinationschemie, eingehend behandelt. Als zweite Strategie zur Fixierung funktioneller z. T. makrocyclischer Kopfgruppen fand die 1,3-dipolare Cycloaddition (oder auch „Klickreaktion“) eines organischen Azids mit einem Alkin zu einem 1,2,3-Triazol-Heterocyclus Anwendung [171] (Abb. 7.1). Die hohen Ausbeuten unter relativ milden und einfach handhabbaren Reaktionsbedingungen [172,173] machen diese Cycloaddition auch für räumlich begrenzte, an Oberflächen stattfindende Reaktionen attraktiv [174].

Das organische Azid war bei allen hier diskutierten Reaktionen als funktionelle Kopfgruppe an eine aliphatische SAM gebunden (Abb. 7.1, „Azid-SAM“). Die zu immobilisierenden Vorläufer für supramolekulare Applikationen wurden als Substituenten („-R“) in Form eines Alkins in die Klickreaktion eingebracht. Die 1,3-dipolare Cycloaddition lässt generell zwei verschiedene Reaktionsprodukte zu (Abb. 7.1, zweite Zeile). Die Arbeitsgruppe um K. B. Sharpless fand 2002 heraus, dass die Regioselektivität dieser Cycloaddition durch die Benutzung katalytischer Mengen von Cu(I) zugunsten des 1,4-Produktes stark erhöht werden kann [14]. Bei den hier diskutierten Proben wurde das Cu(I) in situ durch die Reduktion von Cu(II) erzeugt. Dabei wurde CuSO₄ als Cu(II)-Quelle benutzt und in situ durch Natriumascorbat (NaAsc) reduziert.

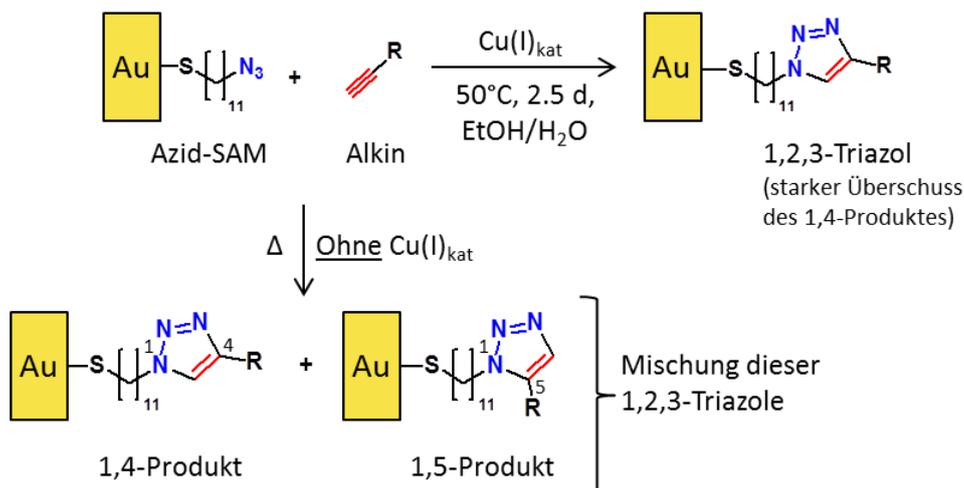


Abb. 7.1, obere Zeile: Reaktionsschema der 1,3-dipolaren Cycloaddition („Klickreaktion“) so, wie sie für diese Studie durchgeführt wurde. Die durch den C₁₁-Aliphaten gestützte „Azid-SAM“ war der Vorläufer für alle charakterisierten 1,2,3-Triazole. **Untere Zeile:** Nichtregioselektiver Reaktionsweg bei Verzicht von Cu(I).

Immobilisation durch 1,3-dipolare Cycloaddition

In Abbildung 7.2 sind die für diese Studie verwendeten Alkine, die für die Klickreaktionen zum Einsatz kamen, aufgeführt. Das 1-Hexin diente hierbei als Referenz, um die Reaktionen der anderen Alkine, welche künftig als Template für supramolekulare Applikationen eingesetzt werden, zu beurteilen. Die Kavitäten von KE und TMCA können für die Bindung von Gastmolekülen benutzt werden. In einer Studie von 2011 wurde nachgewiesen, dass das GA-Molekül eine Größe besitzt, die es diesem Molekül erlaubt, als Gast über Wasserstoffbrücken in die Kavität eines TMCA-Analogons zu binden [175]. Das immobilisierte GA kann deshalb seinerseits als potentielle Bindungsstelle für den Tetralactam-Makrocyclus agieren. Die Terpyridylgruppe von EPT kann in Analogie zur TDT-SAM (s. Kap. 6) als immobilisierter Anker für Koordinationsreaktionen dienen.

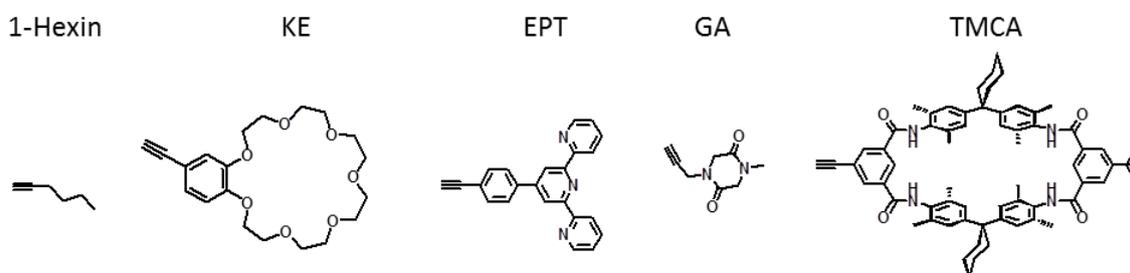


Abb. 7.2: Alle Alkine, die für die Klickreaktionen im Rahmen dieser Studie Anwendung fanden. **KE** = Kronenether, **EPT** = 4-Ethynylphenyl-2,2':6,2''-terpyridin, **GA** = Glycin-Anhydrid-Derivat, **TMCA** = Tetralactam-Makrocyclus-Alkin.

Im Folgenden werden zunächst die spektralen Charakteristika der Azidgruppe als immobilisierter Ausgangsstoff der Klickreaktion und ihr Abbau durch die Röntgenstrahlung beleuchtet. Die Charakterisierung des Reaktionsproduktes, das 1,2,3-Triazol, sowie der eingeführten Templatgruppen wird in den Kapiteln 7.2 und 7.3 behandelt. Der Einfluss der für die Cycloaddition verwendeten Reaktionsbedingungen auf die SAM-Qualität soll anhand der CNSO-Elementverteilung und der Analyse des AuS-Interfaces am Beispiel der EPT-Probe in Kapitel 7.4 diskutiert werden.

7.1 Spektrale Charakteristika der Azidgruppe

Organische Azide sind energiereiche und vielseitig einsetzbare Reagenzien, deren Anwendung weit über den Einsatz als 1,3-Dipol in den Huisgen-Cycloadditionen hinausgehen [176]. Aufgrund ihres Vermögens, durch Energiezufuhr N_2 -Moleküle abzuspalten, sind die Azidgruppen in organischen Verbindungen relativ instabil. Für an Röntgenstrahlung gebundene Methoden wie XPS und NEXAFS ergibt sich daraus das Problem, die Azidgruppen im intakten Zustand nachzuweisen. Die Zuordnung aller dem Azid bzw. dessen Zerfallsprodukt(en) zugehörigen spektralen Merkmale ist für die Spektreninterpretation der in den folgenden Kapiteln diskutierten Proben, welche durch die 1,3-dipolaren Cycloadditionen hergestellt wurden, zwingend notwendig. Der strahleninduzierte Degradationsprozess der Azid-SAM (Abb. 7.1) ist aus diesem Grund sowohl für die N 1s-XPS als auch für die N K-NEXAFS-Spektroskopie genauer untersucht worden.

Nicht nur die Tatsache, dass sie dem photoneninduzierten Zerfall unterliegen, sondern auch ihr zwitterionischer Charakter und die zahlreichen π -Orbitale machen die Azidgruppe zu einem interessanten Studienobjekt für die XP- und die NEXAFS-Spektroskopie. Die Bindungszustände innerhalb einer Azidgruppe lassen sich am besten durch die mesomeren Grenzformeln in Abbildung 7.3 wiedergeben. Die drei Stickstoffzentren sind nahezu linear angeordnet. Sie spannen laut quantenchemischen Berechnungen einen Winkel von $\sim 173^\circ$ auf [177]. Die Grenzstrukturen **1** und **2** zeigen eine Lokalisation der positiven Ladung am mittleren N-Atom und eine Delokalisierung der negativen Ladung auf die beiden angrenzenden N-Zentren. Eine dritte mesomere Grenzformel (**3**) mit einer positiven Ladung am endständigen Stickstoffatom wird in manchen Fachpublikationen mit angeführt [176,178]. Sie entspricht jedoch von allen Angeführten am wenigsten der „wahren“ Ladungsverteilung innerhalb einer Azidgruppe, da das äußere N-Atom mit der positiven Ladung hier nicht konform mit der Elektronenoktettregel geht [179].

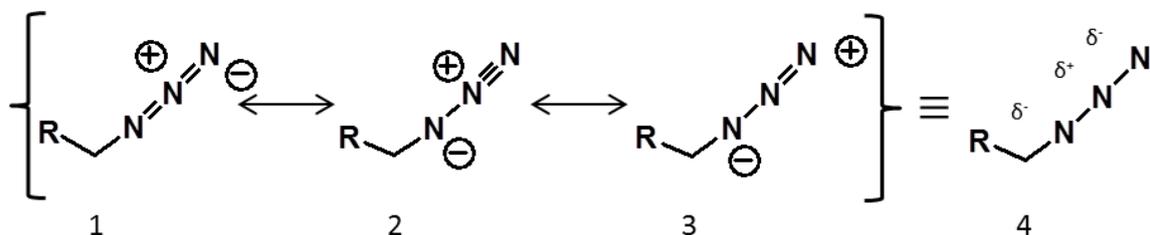


Abb. 7.3: Mesomere Grenzstrukturen eines organischen Azids (**1-3**) und die resultierende Verteilung der Partialladungen innerhalb einer Azidgruppe (**4**).

7.1.1 N 1s-XPS

Der durch die Röntgenstrahlung verursachte Zerfall der Azidgruppe wurde an einer Labor-XPS-Apparatur unter Verwendung monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung beobachtet. Zur detaillierten Verfolgung des Degradationsprozesses war eine Verkürzung der Messdauer für jedes N 1s-Spektrum bzw. jeden Messpunkt des Experiments notwendig. Die Dwell-Time wurde von den üblichen 500 ms auf 250 ms reduziert und pro N 1s-Spektrum im BE-Bereich von 395 – 410 eV (0.1 eV Schrittweite) nur sechsmal anstatt ca. 15-mal akkumuliert (Standardmessparameter s. Kap. 4.1.1). Daraus ergibt sich eine Messdauer von ~ 4 min pro N 1s-Spektrum. Die etwa zweiminütige Anlaufphase des Elektronenanalysators, in der die Probe bereits mit voller Leistung bestrahlt wird, ist bei der Ermittlung der Bestrahlungsdauer ebenfalls berücksichtigt worden.

In Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse der Messreihe zusammengefasst. Jedem Einzelspektrum der Messreihe wurde formal die Bestrahlungszeit nach vollendeter Spektrenaufnahme zugeordnet. Die Einzelspektren geben also nicht jeweils den exakten Probenzustand nach der genannten Gesamtbestrahlungsdauer wieder, sondern den über die vierminütige Spektrenmessdauer gemittelten Zustand.

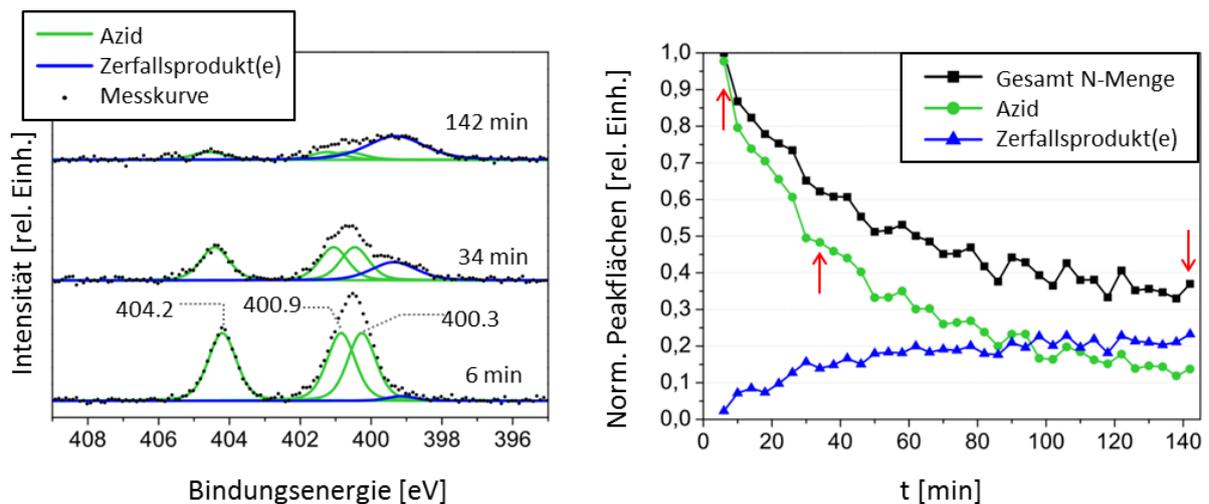


Abb. 7.4: In situ-Strahlenschadenmessreihe an der Azid-SAM unter Einwirkung monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung. **Links:** Peakfits der N 1s-XP-Spektren. **Rechts:** Quantitative Auswertung der Einzelpeakfits. Die roten Pfeile markieren die Messzeitpunkte der links gezeigten Spektren. Die Peakflächen wurden auf die Gesamtpeakfläche des ersten Spektrums nach sechsminütiger Bestrahlungsdauer normiert.

Die Kurvenanpassung des Azidbeitrages in den Spektren erfolgte gemäß der Stickstoffstöchiometrie des Azids durch drei Komponentenpeaks gleicher Flächen (Abb. 7.4, links). Die energetischen Abstände aus den Kurvenanpassungen der Azidpeaks blieben im Verlauf der Messreihe nahezu konstant. Die hochenergetische Komponente bei BE = 404.2 eV ist in Einklang mit der Azidmesomerie (Abb. 7.3) und mit anderen Studien [180,181] dem mittleren, positiv geladenen N-Atom innerhalb

der Azidgruppe zuordenbar. Die beiden anderen Komponenten beschreiben folglich die restlichen Stickstoffzentren. Im Verlauf der Messung kam sukzessive ein weiterer Intensitätsbeitrag bei 399.9 eV auf, der das Zerfallsprodukt repräsentiert. Im Verlauf der Zerfallsreihe nahm die Halbwertsbreite dieses Beitrags um etwa 0.5 eV zu, was auf das Aufkommen von mindestens einer weiteren Stickstoffspezies hindeutet.

Der Graph der quantitativen Auswertung (Abb. 7.4, rechts) zeigt einen für physikalische Zerfallsprozesse typischen exponentiellen Abfall der Gesamtstickstoffmenge (schwarze Kurve). Durch die Kurvenanpassung aufgeschlüsselt, ergeben sich für den Azidbeitrag ebenfalls ein exponentieller Abfall und im zeitlichen Verlauf eine Zunahme für die Zerfallsprodukte. Die Halbwertszeit der Azidgruppen unter den gegebenen Bedingungen beträgt etwa eine halbe Stunde (siehe „34-min-Spektrum“). Die Gesamtstickstoffmenge pendelt sich bis zum Ende der beobachteten Bestrahlungsdauer auf etwa ein Drittel der ursprünglichen Stickstoffmenge ein, was für die Abspaltung eines N_2 -Moleküls spricht. Aus anderen Studien ist bekannt, dass die photolytische N_2 -Abspaltung ein reaktives Nitren hinterlässt, welches konzertiert weiterreagiert [182,183]. Für ein wie in diesem Fall betrachtetes Nitren an einer CH_2 -Kette ergeben sich zwei wahrscheinliche Reaktionswege und -produkte. Der erste Reaktionsweg ist die 1,2-Verschiebung eines H-Substituenten am α -C-Atom, woraus ein Imin ($-HC=NH$) hervorgeht [182,183]. Aus dem zweiten Reaktionsweg, einer formalen intermolekularen Nitren-Dimerisierung, resultiert eine Azoverbindung ($-N=N-$) [182]. Es ist anzunehmen, dass die intramolekulare Iminbildung durch die räumliche Nähe des H-Substituenten gegenüber der intermolekularen Reaktion klar bevorzugt ist. Eine genaue Zuordnung der funktionellen Gruppen auf Grundlage der Bindungsenergie ist jedoch nicht möglich. Sowohl für Imin- [184] als auch für Azobrücken [185,186] werden bei etwa 400 eV N 1s-Signale beobachtet.

7.1.2 N K-NEXAFS

Die XPS-Analyse in Kapitel 7.1.1 hat bereits gezeigt, dass sich die N 1s-Rumpfniveauenergie des partiell positiv geladenen Stickstoffatoms stark von der der beiden anderen N-Zentren unterscheidet. Aufgrund der Präsenz des ausgeprägten π -Systems und der heterogenen Partialladungsverteilung innerhalb des Azidrests (s. Abb. 7.3) sind deshalb π^* -Resonanzen unterschiedlicher Lage und Intensität zu erwarten.

In der Nahkantenregion des N K-Röntgenabsorptionsspektrums sind vier unterschiedliche Intensitätsbeiträge an π^* -Resonanzen zu sehen (Abb. 7.5). Eine genaue Zuordnung der Signale zu den Stickstoffatomen der Azidgruppe ist mit einer auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) basierenden Spektrensimulation möglich [187]. In Abbildung 7.5 (links) ist der Vergleich zwischen experimenteller NEXAFS-Messung und Simulation dargestellt. Als simuliertes Modell diente das von der Oberfläche

gelöste Thiolmolekül der Azid-SAM. Für jedes N-Atom der Azidgruppe wurde formal ein N K-NEXAFS-Spektrum berechnet, wobei die mesomeren Grenzformeln **1** und **2** aus Abbildung 7.3 gleichwertig berücksichtigt wurden. Die energetische Lage der simulierten Resonanzen wurde auf die 400.9-eV-Resonanz des experimentellen Spektrums referenziert. Die Simulation gibt in diesem Fall die relative Lage sowie die relativen Intensitäten der π^* -Resonanzen zueinander wieder.

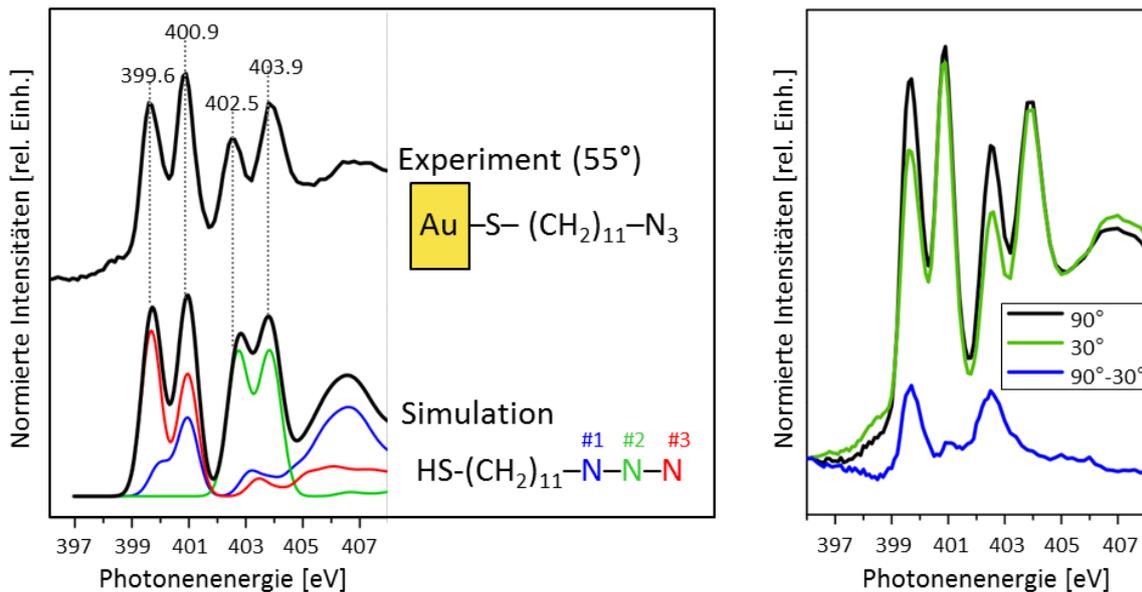


Abb. 7.5: π^* -Regionen der Azid-SAM N K-NEXAFS-Spektren nach einer Bestrahlungsdauer von ~ 4 min. Für jeden Winkel wurde ein neuer Spot auf der Probe vermessen. **Linker Kasten:** Vergleich zwischen experimentell ermittelter und simulierter N K-Kante. In der Simulation gibt die schwarze Kurve die Summe aus den drei Einzelspektren (blau, grün, rot) an, welche mit den N-Atomen der Azidgruppe korrespondieren. **Rechter Kasten:** Lineardichroismus anhand der Spektren unter 90° und 30° Einstrahlwinkel.

Die Summenkurve der für die N-Atome simulierten Spektren stimmt sehr gut mit der experimentell ermittelten Messkurve überein, was die Präsenz der immobilisierten Azidgruppen bestätigt. Des Weiteren erlaubt die Simulation der einzelnen N-Zentren eine genaue Zuordnung der gemessenen Resonanzen zu den N-Atomen, von denen der Elektronenübergang vom N 1s-Rumpfniveau in die π^* -Molekülorbitale ausgeht. So werden die Signale bei 402.5 und 403.9 eV von zwei Elektronenübergängen, ausgehend von dem N 1s-Niveau des partial positiv geladenen N-Atoms, in zwei verschiedene π^* -Molekülorbitale (formal: N(2) $1s \rightarrow \pi^{*'}$ und N(2) $1s \rightarrow \pi^{*''}$) dominiert. Die energetische Absenkung des positiv geladenen N 1s-Niveaus spiegelt sich ebenfalls in der hohen Bindungsenergie der N 1s-XP-Spektren wider (s. Kap. 7.1.1). Die beiden energetisch tiefer liegenden π^* -Resonanzbeiträge bei 399.6

und 400.9 eV werden jeweils zwei $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergängen der Atome N(1) und N(3) zugeordnet.

Das Auftreten von Lineardichroismus der Signale bei 399.6 und 402.5 eV lässt auf eine Vorzugsorientierung der endständig an den Aliphaten gebundenen Azidgruppe schließen (Abb. 7.5, rechts). Die Tatsache, dass nur diese beiden Signale die anisotrope Intensitätsänderung zeigen, kann daher rühren, dass die π^* -Orbitale, in die angeregt wird, eine ähnliche räumliche Ausrichtung bzw. die gleiche Symmetrie haben. Denkbar wäre auch, dass es sich bei den korrespondierenden Elektronenübergängen um eine Anregung, ausgehend von den N-Atomen 2 und 3, in ein und dasselbe π^* -Orbital handelt.

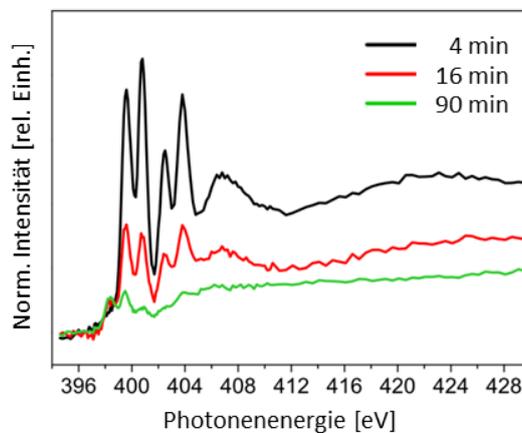


Abb. 7.6: N K-NEXAFS-Strahlenschaden der Azid-SAM nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Alle Spektren wurden unter konstantem Einfallswinkel des Synchrotronstrahls von 55° aufgenommen. Bei der Reduktion der Spektren (s. Kap. 4.2.2) wurde auf die Normierung auf die Zählrate der Nachkantenregion verzichtet.

Der strahleninduzierte Zerfall der Azidgruppen wurde über einen Zeitraum von 90 min mittels N K-NEXAFS-Spektroskopie verfolgt. Ähnlich wie im vorigen Kapitel durch die XPS charakterisiert, äußert sich der Azidzerfall in einer Abnahme der Stickstoffmenge (Abb. 7.6). Die Abnahme der Zählrate in der Nachkantenregion ab etwa 425 eV repräsentiert die Abnahme der Gesamtstickstoffmenge. Im Verlauf der Bestrahlung entwickelt sich eine kleine π^* -Resonanz bei 398.3 eV, die einem Zerfallsprodukt zugeordnet werden kann. Aufgrund der Lage dieser Resonanz kann es sich dabei um ein Imin oder auch um eine Azobrücke handeln [154,188]. Die Intensitäten der vier Azidsignale werden im Verlauf des Experiments nicht nur kleiner, sondern ändern ihre relativen Intensitäten zueinander. Dieses Verhalten deutet auf das Anwachsen weiterer Intensitätsbeiträge des Zerfallsproduktes hin, welche mit den Azid-Signalen überlagern. Die sehr gute Übereinstimmung des DFT-simulierten N K-Spektrums mit der experimentell ermittelten Messkurve spricht dafür, dass nach einer etwa vierminütigen Bestrahlungszeit am Synchrotron das Azid nahezu intakt auf der Oberfläche vorhanden ist.

7.2 Spektroskopie des Stickstoffs der Cycloadditionsprodukte

Zur Beurteilung des Erfolgs einer Klickreaktion empfiehlt es sich im Hinblick auf die stickstoffhaltigen Gruppen, die an der Klickreaktion beteiligt sind bzw. die aus ihr resultieren, die N 1s XP- und N K-NEXAFS-Spektren genau zu untersuchen und zu bewerten.

7.2.1 Simulierte und experimentelle N K-NEXAFS-Spektren der 1-Hexin- und EPT-Probe

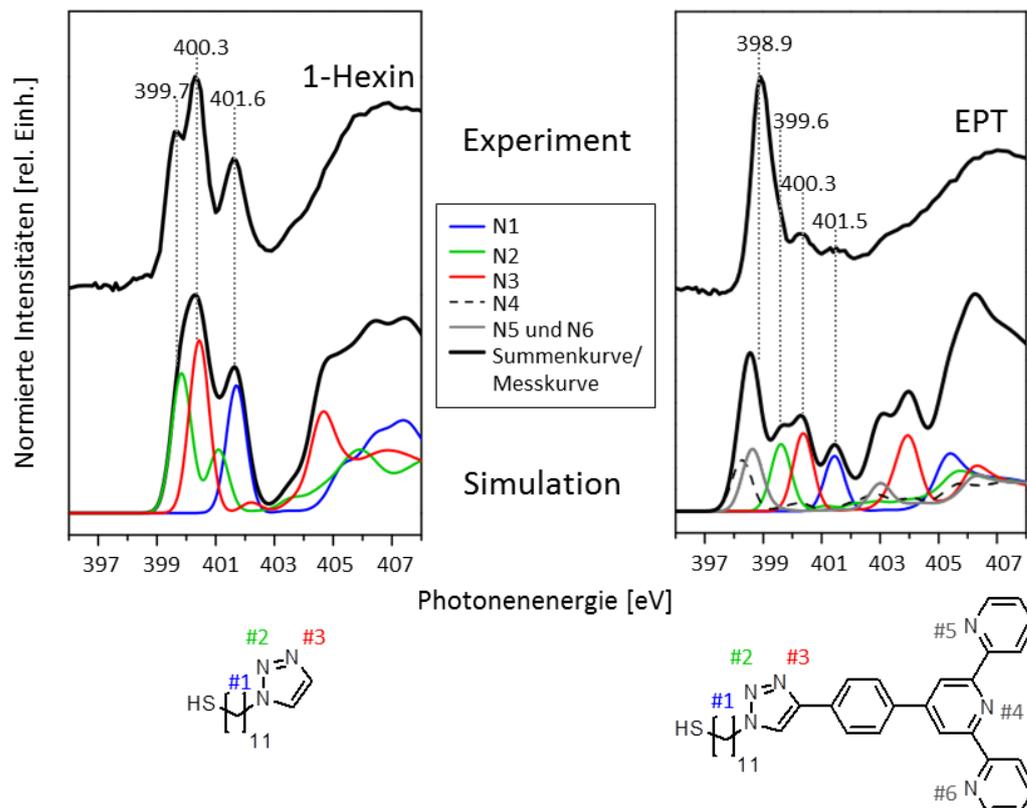


Abb. 7.7: Vergleich zwischen experimentellen (**links oben:** 1-Hexin-Probe, **rechts oben:** EPT-Probe) und simulierten π^* -Regionen der N K-NEXAFS-Spektren. Die Moleküle, auf denen die DFT-Simulationen beruhen, sind darunter abgebildet. Die Komponentenkurven für N5 und N6 in der EPT-Simulation sind deckungsgleich. Die Energieachse beider simulierten Spektren wurde auf die 400.3 eV-Resonanz des experimentellen Spektrums referenziert.

Der Beweis für den erfolgreichen Ablauf der Cycloaddition liegt in einem präzisen Nachweis des 1,2,3-Triazols. Um die N K-Spektren bzgl. der Intensitätsbeiträge dieses Heterocyclus besser einschätzen zu können, wurden NEXAFS-Spektren für die 1,2,3-Triazole, die aus den Klickreaktionen mit 1-Hexin und EPT resultieren, simuliert. Genau wie bei der Azidgruppe (s. Abb. 7.5, Kap. 7.1.2) ist für jedes N-Atom der Modellmoleküle (Abb. 7.7, unten) auf Basis der DFT ein separates N K-Kantenspektrum berechnet und die Einzelergebnisse zu einem Gesamtspektrum aufaddiert worden.

Als Referenz für den experimentellen Nachweis des 1,2,3-Triazols wurde das 1-Hexin, ein einfach handhabbares und kommerziell erhältliches Alkin, benutzt. Die Butylgruppe, die damit an die SAM gebunden wird, ist im Gegensatz zu anderen in dieser Studie verwendeten Substituenten frei von N-Atomen und π -Bindungen, die die Triazol-Signale überlagern könnten. Bei der DFT-Simulation war aus diesem Grund der Verzicht der Butylgruppe im Modellmolekül möglich (Abb. 7.7, links unten).

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Messung ist im Falle des 1-Hexin sehr gut. Die π^* -Resonanz bei 401.6 eV wird eindeutig von einem Elektronenübergang, ausgehend vom N 1s-Rumpfniveau des endständig an die CH₂-Kette gebundenen N(1)-Atoms, dominiert. Die beiden anderen in der Messung deutlich voneinander unterscheidbaren Signale korrespondieren mit den Übergängen aus den N 1s-Niveaus der N(2)- und N(3)-Zentren.

Im Fall der mit EPT umgesetzten Azid-SAM wird das N K-NEXAFS-Spektrum deutlich von dem Signal bei 398.9 eV dominiert. Dieses ist in Einklang mit der DFT-Simulation und mit früheren Studien [134] den aromatischen N-Atomen der Terpyridylgruppe zuordenbar. Die wenig intensiven Resonanzen bei höherer Photonenenergie können eindeutig auf die Elektronenübergänge des 1,2,3-Triazols zurückgeführt werden. Der N(2) \rightarrow π^* -Übergang bei \sim 399.6 eV ist in der Messung nur noch als Schulter an der breiten Signalgruppe des Terpyridyl-Restes sichtbar.

7.2.2 Stickstoffspektren der Cycloadditionsprodukte

Die N K-Spektren der Azid-SAM, der 1-Hexin- und EPT-Probe wurden bereits umfassend diskutiert. In der Abbildung 7.8 (rechts) sind die π^* -Regionen dieser drei Dünnschichten zusammen mit denen der mit KE und GA umgesetzten Azid-SAM vergleichend dargestellt. Alle energetischen Lagen der π^* -Resonanzen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Der qualitative Vergleich zeigt für den geklickten Kronenether (KE) erwartungsgemäß ein zur 1-Hexin-Probe analoges Spektrum mit den drei π^* -Resonanzen des 1,2,3-Triazols. Mit der Cycloaddition des GA-Derivats werden zusätzlich stickstoffhaltige Amidfunktionen (O=C-N) immobilisiert. Dieser Amidbeitrag ist im N K-NEXAFS-Spektrum mit der energetisch am höchsten gelegenen π^* -Resonanz des Triazols überlagert und macht sich deswegen im Spektrum durch eine Vergrößerung der π^* -Resonanz bei 401.6 eV bemerkbar. Die energetische Lage dieser π^* -Resonanz deckt sich sehr gut mit einer N K-NEXAFS-Messung eines Glycin-Anhydrids einer Studie von Zubavichus et al. [152].

Die N 1s-XPS ermöglicht die weitere Charakterisierung der Reaktionsprodukte (Abb. 7.8, links). Für die Kurvenanpassungen der Spektren wurden entsprechend der Anzahl chemisch unterschiedlicher N-Atome gleich breite Komponentenkurven benutzt. Alle aus den Peakfits resultierenden BE-Werte und relativen Komponentenflächen sind in der Tabelle 7.2 zusammengefasst.

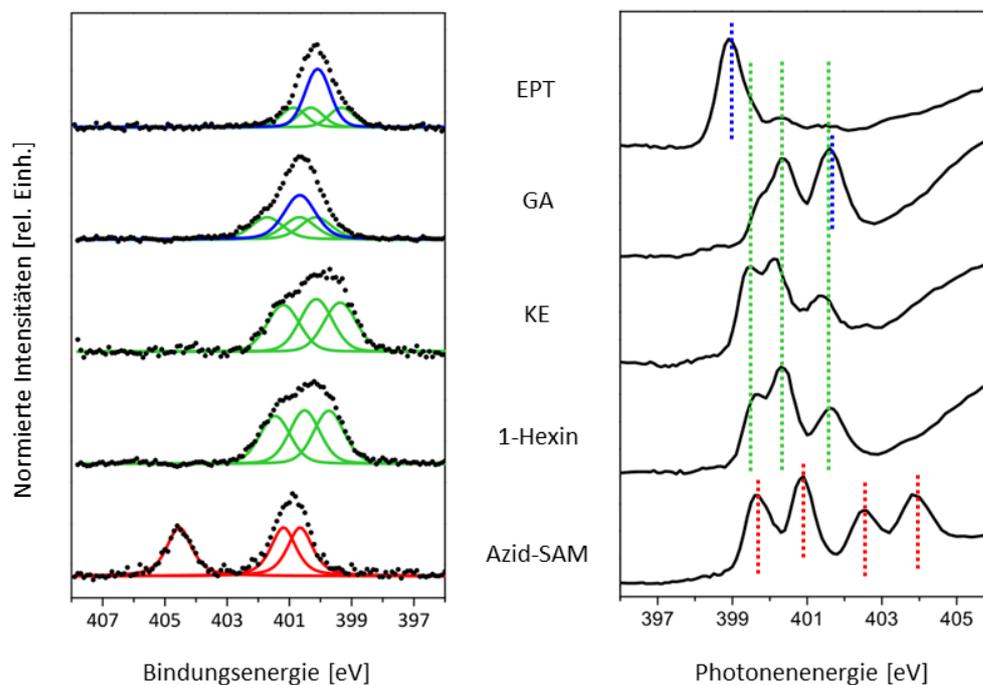


Abb. 7.8, links: Kurvenanpassungen der N 1s-SXPS Analyse mit $h\nu = 500$ eV ($\text{Al K}\alpha_{\text{mono}}$ bei GA). Die Bestrahlungsdauer für Spektrenaufnahme betrug < 3 min. **Rechts:** N K-NEXAFS Spektren unter 55° Einstrahlwinkel mit einer Bestrahlungsdauer < 7 min. Farbcode für beide Methoden: rot = Azid-Komponenten, grün = 1,2,3-Triazol-Komponenten, blau = Amidstickstoff (bei GA) bzw. Terpyridylgruppe (bei EPT). Für den qualitativen Vergleich wurden alle XP- und NEXAFS-Spektren auf die Maximalintensität der gezeigten Region normiert.

Tabelle 7.1: Energetische Lage und Zuordnung der π^* -Resonanzen aus den N K-NEXAFS-Spektren

Probe	Zuordnung	Photonenenergie [eV]			
		399.7	400.9	402.5	403.9
Azid-SAM	-N ₃	399.7	400.9	402.5	403.9
	Zerfallsprodukt -N ₃	398.3			
1-Hexin	1,2,3-Triazol	399.6	400.3	401.6	
KE	1,2,3-Triazol	399.4	400.1	401.4	
GA	1,2,3-Triazol	399.8	400.4	401.6	
	O=C-N	401.6			
EPT	1,2,3-Triazol	~399.5	400.3	401.5	
	Terpyridyl	398.9			
TMCA	1,2,3-Triazol	~399.6	400.4	~401.4	
	O=C-N	erwartet bei ~400.4 (s. Kap. 6.1.1, Tab. 6.1)			
	-N ₃	~399.6	400.7	402.5	403.8
	Zerfallsprodukt -N ₃	398.3			
NR	verbleibendes -N ₃ / NR-Produkt(e)	~398.3	399.4	400.7	

Tabelle 7.2: Peakfit-Resultate der N 1s-SXP-Spektren ($h\nu = 500$ eV, bei GA: $h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$)

Probe	Zuordnung	BE in eV (rel. Intensitätsanteil in %)			FWHM [eV]
Azid-SAM	-N ₃	400.7 (33.3)	401.3 (33.3)	404.6 (33.3)	1.0
1-Hexin	1,2,3-Triazol	399.8 (34)	400.6 (35)	401.5 (31)	1.2
KE	1,2,3-Triazol	399.4 (33)	400.2 (35)	401.2 (32)	1.2
GA	1,2,3-Triazol	400.2 (20)	400.7 (20)	401.8 (20)	1.2
	O=C-N	400.7 (40)			
EPT	1,2,3-Triazol	399.3 (17)	400.3 (17)	400.9 (16)	1.0
	Terpyridyl	400.1 (50)			
TMCA	-N ₃	400.2 (10)	400.7 (10)	404.1 (10)	0.9
	1,2,3-Triazol			401.2 (6)	0.9
	O=C-N + Triazol + NR	399.7 (36% = Klickreaktions-, 28% = NR-Produkt)			1.4
NR	NR-Produkt(e)	400.2 (63)	402.0 (10)		1.5
	-N ₃	400.9 (9)	401.6 (9)	404.8 (9)	1.1

Die N 1s XP-Spektren der 1-Hexin- und der KE-Probe konnten mit drei gleich großen Komponentenkurven entsprechend der drei Stickstoffzentren des Triazolheterocyclus' gefittet werden. Bei der Kurvenanpassung der EPT- und GA-Proben war es aus diesem Grund möglich, den Triazolanteil auf dieselbe Weise zu beschreiben. Für die Terpyridylgruppe der EPT-Probe und für die Amidgruppen des GA-Rests wurde je Spektrum eine zusätzliche Komponentenkurve einbezogen. Die Lage der aromatischen Stickstoffkomponente der Terpyridylgruppe bei 400.1 eV stimmt in guter Näherung mit den Werten der Pyridyl-terminierten PDT-SAM überein (BE ~ 399.7 eV; vgl. Kap. 5.2). Die Amidgruppen der mit GA geklickten SAM werden durch eine Komponente bei 400.7 eV repräsentiert. Dies ist ein vergleichsweise hoher Wert für einen amidischen Stickstoff, der normalerweise bei ~400.0 eV erwartet wird [24]. Beide Amidgruppen sind im Glycin-Anhydrid-Cyclus jeweils nur durch eine Methylengruppe (-CH₂-) voneinander getrennt. Lui et al. haben dieselbe Verschiebung für einen Amidstickstoff in ähnlicher Konstellation beobachtet [189].

Bei den Kurvenanpassungen in der Abbildung 7.8 fällt auf, dass die N 1s-Signale ausschließlich den Cycloadditionsprodukten gemäß ihrer Stickstoffstöchiometrie zugeordnet werden konnten und auch kein Signal des Azid-Ausgangsstoffes nachweisbar war. Dieser Befund spricht auf den ersten Blick für eine Klickreaktion mit einer sehr hohen Ausbeute. Da dies angesichts der Größe der eingeführten Substituenten bei einer Oberflächenreaktion ausgeschlossen werden kann, muss es einen anderen Grund für diese Beobachtung geben. Die Ursache hierfür ist Gegenstand des folgenden Kapitels 7.2.3.

Aus der Klickreaktion mit dem Tetralactam-Makrocyclus (TMCA) geht ebenfalls das korrespondierende 1,2,3-Triazol hervor. Im Unterschied zu den anderen betrachteten Cycloadditionen blieb hier auch nach der Klickreaktion eine deutlich nachweisbare Menge des Azid-Ausgangsstoffes zurück.

Wegen Signalüberlagerung im N 1s-XP- und N K-NEXAFS-Spektrum erschwert dies die eindeutige Zuordnung der Intensitätsbeiträge (Abb. 7.9).

Für die Kurvenanpassung des N 1s-XP-Spektrums (Abb. 7.9, links) wurde der Azidanteil gemäß dem Spektrum der underivatisierten Azid-SAM (Abb. 7.8) mit Hilfe dreier Komponenten angepasst. Der Rest der Fläche wurde durch zwei weitere Komponentenpeaks beschrieben, welche das Triazol sowie die mit dem Makrocyclus eingeführten amidischen Stickstoffe repräsentieren (s. Tabelle 7.2). Mit der größten Komponentenkurve bei 399.7 eV wurden formal $\frac{2}{3}$ der Triazol- und die Amid-Beiträge zusammengefasst. Das restliche Drittel kann auf die Nebenprodukte „NR“, deren Entstehung im nächsten Kapitel 7.2.3 diskutiert wird, zurückgeführt werden.

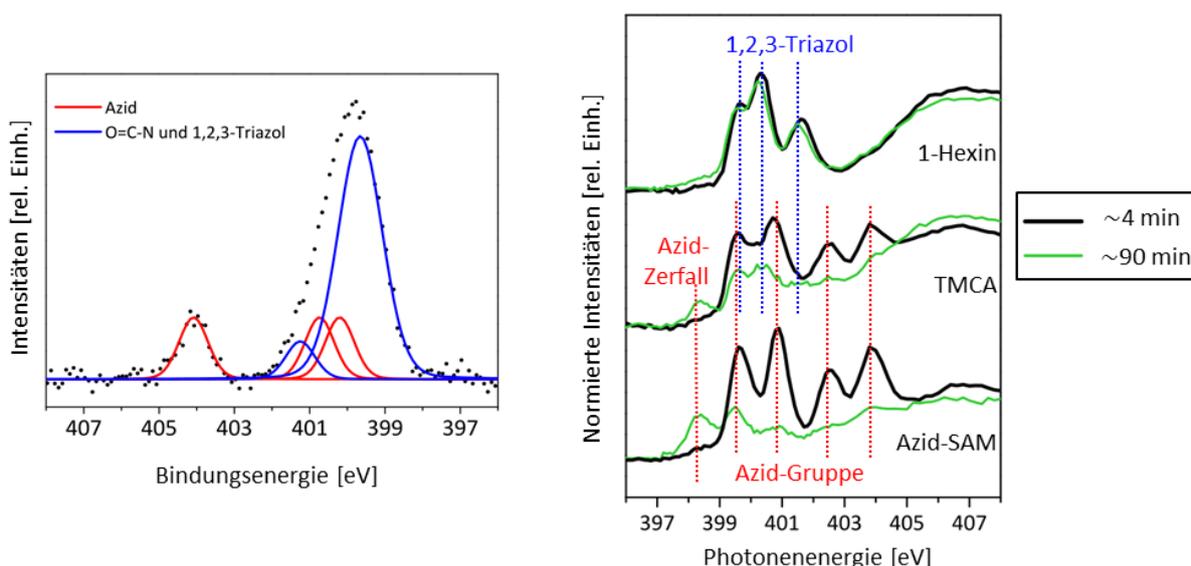


Abb. 7.9: Charakterisierung der TMCA-Probe. **Links:** Kurvenanpassung des N 1s-SXP-Spektrums ($h\nu = 500$ eV; Bestrahlungsdauer 1:30 min). **Rechts:** Vergleich von N K-NEXAFS-Spektren (55° Einstrahlwinkel) verschiedener Proben nach kurzer (~ 4 min) und langer (~ 90 min) Bestrahlungszeit.

Im Falle des N K-NEXAFS-Spektrums konnte das Problem der Signalüberlagerung umgangen werden, indem die Instabilität der Azidgruppen gegenüber der für die Spektrenaufnahme notwendigen Röntgenstrahlung ausgenutzt wurde. Nach etwa 90 min Bestrahlung war eine deutliche Intensitätsabnahme der Azid-Resonanzen sichtbar (Abb. 7.9, rechts), während das Signal des Zerfallsproduktes bei 398.3 eV zugenommen hatte (vgl. Kap. 7.1.2). Im Gegensatz zum Verlauf des strahleninduzierten Zerfalls der underivatisierten Azid-SAM verringerten sich die π^* -Resonanzen bei der TMCA-Probe nicht in derselben Weise. Der Vergleich mit der 1-Hexin-Probe zeigt, dass die Resonanzen, welche nach dem Azidzerfall zurückbleiben, zu denen des 1,2,3-Triazols passen. Mit dem Makrocyclus wer-

den zusätzliche Amidgruppen eingeführt, die in Einklang mit früheren Messungen von Derivaten dieses Makrocyclus (vgl. Kap. 6.1.1) genau wie das 1,2,3-Triazol bei ca. 400.4 eV eine π^* -Resonanz geben.

Dasselbe Strahlenschadenexperiment mit der 1-Hexin-Probe demonstriert eine große Stabilität der 1,2,3-Triazolgruppe gegenüber der bei der Messung verwendeten Röntgenstrahlung.

7.2.3 Einfluss des Reaktionsmediums auf die Azid-SAM

Die Stickstoffspektren der Cycloadditionsprodukte für 1-Hexin, KE, GA und EPT (Abb. 7.8) weisen zwei Besonderheiten auf, deren Ursache es näher zu untersuchen gilt: Die erste ist die Tatsache, dass in den Stickstoffspektren dieser vier Proben – trotz kurzer Mess- bzw. Bestrahlungszeiten – keine Charakteristika einer Azidgruppe beobachtbar sind (Abb. 7.8). Die zweite Besonderheit lässt sich aus den Ergebnissen der Kurvenanpassungen für die N 1s-XP-Spektren dieser vier Proben ablesen (Tabelle 7.2). Die Flächenanteile der Einzelkomponenten stimmen sehr genau mit der erwarteten Stöchiometrie der resultierenden 1,2,3-Triazole überein. Beide Befunde sprechen für eine Cycloaddition mit sehr hoher Reaktionsausbeute, was angesichts der Größe der eingeführten Substituenten auszuschließen ist. Es muss deshalb einen anderen Grund für den hohen Azidumsatz geben.

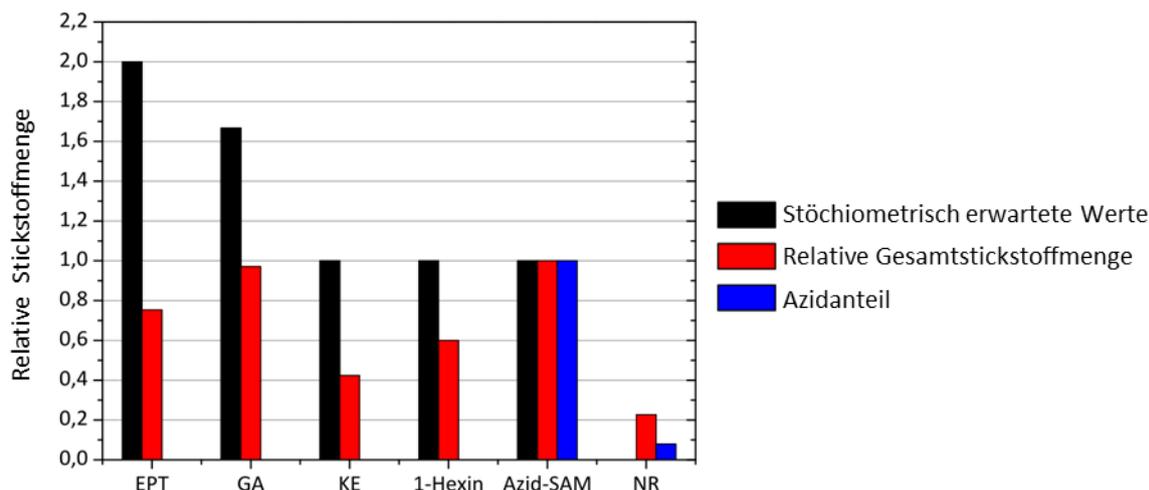


Abb. 7.10: Relative Stickstoffmengen, auf Basis von N 1s XPS-Peakflächen ($h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, Emissionswinkel = 0° , Mess- bzw. Bestrahlungsdauer < 3 min) für die Azid-SAM vor und nach den Derivatisierungen mit den Alkinen. Bei der Kontrolle auf Nebenreaktionen (**NR**) wurde die Azid-SAM ohne ein Alkin im Klickreaktionsmedium umgesetzt. Alle Mengenangaben wurden für den Vergleich auf die Werte der underivatisierten Azid-SAM normiert.

Zur weiteren Interpretation der qualitativen Befunde aus den N 1s-XP- und N K-NEXAFS-Spektren wurden die relativen Stickstoffmengen, bezogen auf den Stickstoffgehalt der underivatisierten Azid-SAM, durch die Integration der N 1s-XPS Peakflächen ermittelt (Abb. 7.10). Dies ist aus zweierlei Gründen nicht mit der Synchrotron- sondern mit der Al K_{α mono}-Strahlung angeregten XPS durchgeführt worden: Der erste Grund ist, dass die Messparameter (wie die Lichtintensität) mittels Al K_{α mono}-angeregter bzw. mittels Labor-XPS konstant gehalten werden können und sich damit reproduzierbare Intensitäten ergeben. Der zweite Grund ist mit der hohen Oberflächenempfindlichkeit der SR XPS bei kleinen Anregungsenergien wie $h\nu = 500$ eV an der HESGM-Beamline gegeben. Durch die eingeführten Substituenten können die N 1s-Signale – insbesondere die der Triazolgruppen – abgeschwächt werden. Diesem Einfluss wird durch die Nutzung der energetisch höheren Al K_α-Anregung entgegengewirkt, weil damit die Informationstiefe wächst (vgl. Kap. 2.1.5 bzw. 2.1.6).

Im Balkendiagramm der Abbildung 7.10 sind die auf den Wert der Azid-SAM normierten N 1s-Peakflächen der erfassten Proben aufgeführt (rote Balken). Aus dem quantitativen Vergleich geht hervor, dass die Stickstoffmengen bei den 1,2,3-Triazolen der EPT-, GA-, KE- und 1-Hexin-Probe nicht nur allesamt unterhalb der stöchiometrisch erwarteten Werte (schwarze Balken) liegen, sondern auch unterhalb des Wertes der Azid-SAM selbst. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass das Azid, welches nicht über die 1,3-dipolare Cycloaddition umgesetzt wird, über einen alternativen Reaktionskanal abgebaut wird. Anhand der verwendeten Additive und Reaktionsbedingungen (CuSO₄, NaAsc in EtOH/H₂O bei 50°C, s. Abb. 7.1) liegt es nahe, dass das Reaktionsmedium selbst für den Abbau des verbleibenden Azids sorgt. Das Kontrollexperiment „NR“ (Nebenreaktion, Abb. 7.10), bei dem die underivatisierte Azid-SAM unter denselben Bedingungen der Klickreaktion ohne die Zugabe eines Alkins umgesetzt wurde, konnte dies bestätigen. Der mit diesem Experiment ermittelte Stickstoffverlust betrug fast 77 %. Der Stickstoffanteil, der diesen Reaktions- bzw. den Zerfallsprodukte(n) zugeordnet werden kann, beläuft sich abzüglich des noch vorhandenen Azids auf 15 %. Der wahrscheinlichste Abbauprozess für die Azidgruppen beginnt, analog zum strahlungsinduzierten Zerfall, mit der Abspaltung von N₂, was den Großteil des N-Verlusts erklärt. Dennoch spricht die verlorene N-Menge dafür, dass die Azid-SAM im Reaktionsmedium einem zusätzlichen Stickstoffverlust unterliegt, der über die bloße N₂-Abspaltung hinausgeht.

Die resultierenden N 1s-XP- und N K-NEXAFS-Spektren, welche die Produkte des Nebenreaktionspfades (NR) beschreiben, sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Nach der kleinen π*-Resonanz bei ~398.3 eV könnte ein kleiner Teil des umgesetzten Azids als Imin- bzw. als Azobrücke vorliegen. Aus der Reduktion des Azids durch das Ascorbat können u. a. Aminogruppen hervorgehen, welche im N 1s-XP-Spektrum bei einer Bindungsenergie von ~400 eV (-NH₂) bzw. in protonierter (-NH₃⁺) Form bei ~402 eV beobachtbar sind [154]. Im N K-NEXAFS-Spektrum geben diese (partiell protonierten) Amine Intensitätsbeiträge ab ~400.6 eV für σ*(NH) bzw. σ*(NC) [154]. Die beiden π*-Resonanzen

bei 399.4 und 400.7 eV sind dem verbleibenden Azid, überlagert durch weitere NR-Produkte, zuordenbar.

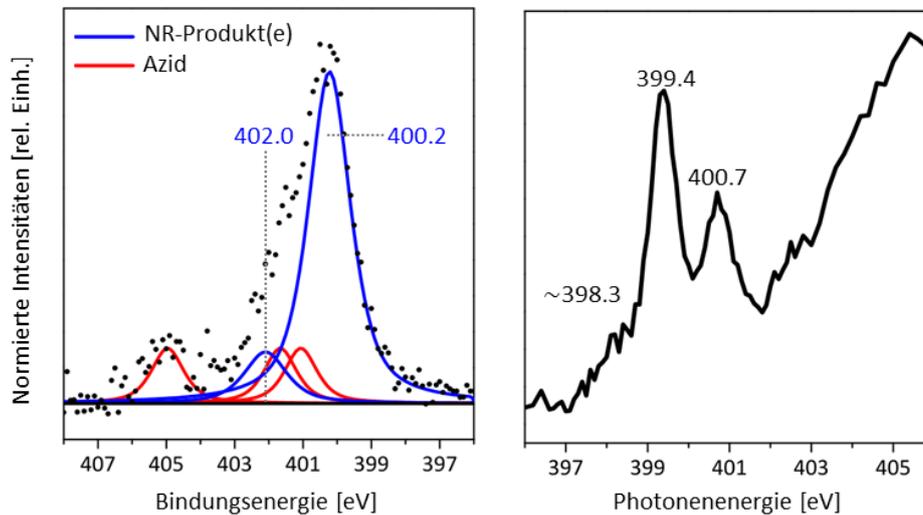


Abb. 7.11: N 1s-SXPS- ($h\nu = 500$ eV, **links**) und N K-NEXAFS-Analyse (55° Einstrahlwinkel, **rechts**) des Kontrollexperiments auf Nebenreaktionen („NR“), die durch das Klickreaktionsmedium verursacht werden. Die Mess- bzw. Bestrahlungszeit der Probe korrespondieren mit der in Abb. 7.8.

Die XPS und NEXAFS-Spektren in Abbildung 7.8 (Kap. 7.2.2) sprechen im Fall der Anwesenheit eines Alkins während der Klickreaktion (1-Hexin, KE, GA, EPT) eindeutig für eine Dominanz dieser Cycloaddition gegenüber den diskutierten NR-Pfaden. Die NR-Produkte sind dabei klar in der Minderheit. Ein Indiz für die Anwesenheit dieser Nebenprodukte ist die in den N 1s-Spektren vergleichsweise breite energetische Verteilung der Triazolkomponenten, denen ein nicht durch die Kurvenanpassung einbeziehbarer, unbekannter Anteil an NR-Produkten überlagert sein kann. Im N K-NEXAFS-Spektrum der KE-geklickten Azid-SAM weicht das Intensitätsverhältnis der beiden π^* -Triazol-Resonanzen bei 399.4 und 400.1 eV von dem via DFT simulierten Profil für das 1,2,3-Triazol deutlich ab, was ebenfalls durch eine Überlagerung mit NR-Produkt-Resonanzen erklärbar ist. Der NR-Anteil auf der KE-Probe ist wegen der Größe des Kronenether-Rests erwartungsgemäß größer als auf der 1-Hexin-Probe, deren Spektrum fast konform mit der DFT-Simulation geht. Die TMCA-Probe nimmt hinsichtlich des Azidabbaus eine Sonderstellung ein: Aus der Kurvenanpassung des N 1s-XP-Spektrums geht hervor, dass 30 % des Stickstoffanteils (s. Tabelle 7.2) vom Azidausgangsstoff stammt. Da bei den anderen Proben gar kein Azid mehr nachweisbar ist, spricht dies für eine partielle Abschirmung der verbleibenden Azidgruppen durch die immobilisierten Tetralactam-Makrocyclen.

7.3 Spektroskopie des Kohlenstoffs: C 1s-XPS und C K-NEXAFS

Aus den Kohlenstoffspektren der Cycloadditionsprodukte lassen sich in erster Linie Informationen über die eingeführten organischen Substituenten gewinnen. Die winkelaufgelösten NEXAFS-Spektren geben die zusätzliche Information über eine Vorzugsorientierung dieser Funktionen.

7.3.1 Charakteristika in den C 1s-XP-Spektren

Die C 1s-Spektren wurden mittels gleich breiter Komponentenkurven angepasst (Abb. 7.12, Tabelle 7.3). Der Beitrag der CH₂-Kette der SAM ist zwischen 284.9 – 285.2 eV sichtbar [24]. Bei allen Spektren wurde eine weitere Gemeinsamkeit gefunden, die sich in der Komponentenkurve bei Bindungsenergien zwischen 285.9 – 286.4 eV widerspiegelt. Dieser Energiebereich kann u. a. C-Atomen zugeordnet werden, welche ein N-Atom als Bindungspartner haben [24]. Die Komponente kann deshalb bei allen Proben das an das Triazol bzw. an die Azidgruppe anbindende C-Atom der CH₂-Kette der SAM repräsentieren. Bei den Cycloadditionsprodukten ist diese Komponente zusätzlich den beiden C_{sp2}-Atomen des 1,2,3-Triazol-Heterocyclus zuordenbar.

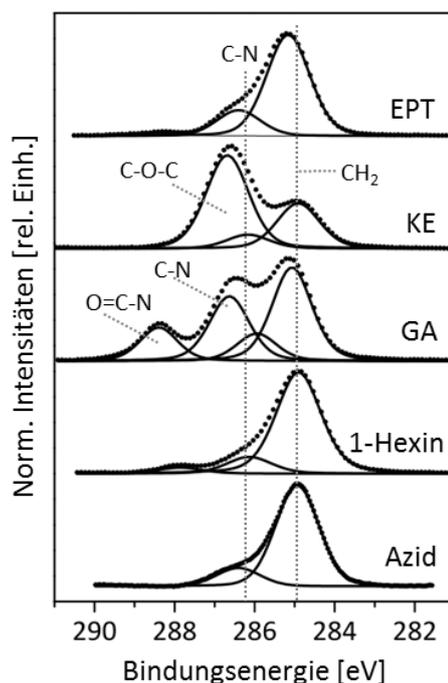


Abb. 7.12: Kurvenanpassungen der C 1s-SXP-Spektren ($h\nu = 350$ eV, Emissionswinkel = 0°, s. auch Tabelle 7.3).

Andere Photoelektronensignale in den C 1s-Spektren sind charakteristisch für die mit der Klickreaktion eingeführten Substituenten. Da diese Substituenten elektronenziehende N- und O-Funktionen besitzen, sind deren Beiträge im Vergleich zum aliphatischen Kohlenstoff zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die C-Atome innerhalb des Kronenether-Cyclus der KE-Probe, die jeweils ein elektronenziehendes O-Zentrum als unmittelbares Nachbaratom haben, zeigen ein charakteristisches Signal bei 286.7 eV (C-O-C) [24]. Im Falle der GA-Probe geben die beiden amidischen C-Atome innerhalb des Glycin-Anhydrid-Rests ein Signal bei einem typischen BE-Wert von 288.4 eV [24] sowie weitere Intensitätsbeiträge zwischen 285.9 und 286.6 eV, die zusammen mit den C-Atomen innerhalb des 1,2,3-Triazolheterocyclus alle anderen N-gebundenen C-Atome repräsentieren.

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der C 1s-XPS-Kurvenanpassungen aus Abb. 7.12

Probe	BE [eV] (rel. Intensitätsanteil %)	Fkt. Gruppe	FWHM [eV]
Azid	284.9 (85) 286.4 (15)	-CH ₂ - -CH ₂ -N ₃	1.3
1-Hexin	284.9 (82) 286.1 (14) 287.9 (4)	-CH ₂ - C _{sp2} -N, N-CH ₂ - C=O (Kontamination)	1.3
GA	285.1 (43) 285.9 + 286.6 (42) 288.4 (15)	-CH ₂ - C _{sp2} -N, N-CH ₂ -, N-CH ₃ , OCN-CH ₂ - O=C-N-	1.2
KE	284.9 (30) 286.2 (9) 286.7 (61)	-CH ₂ - C _{sp2} -N, N-CH ₂ - -O-CH ₂ -, -O-C _{sp2} -	1.3
EPT	285.2 (78) 286.4 (20) 288.4 (2)	-CH ₂ -, C _{sp2} (Aromat EPT-Rest) C _{sp2} -N bzw. C _{sp2} (δ+), N-CH ₂ - C=O (Kontamination)	1.3

7.3.2 C K-NEXAFS-Spektren und Vorzugsorientierung der Cycloadditionsprodukte

Die C K-NEXAFS-Spektren zeigen ebenfalls qualitative Charakteristika, die die Präsenz der immobilisierten Substituenten bestätigen (Abb. 7.13, Tabelle 7.4). Mit Ausnahme der EPT-Probe zeigen alle Oberflächen die CH*-Resonanz zwischen 287.5 und 287.8 eV, welche die aliphatische Kette der Azid-SAM repräsentiert (s. Kap. 2.2.2) [53,54]. Bei der underivatisierten Azid-SAM ist dieser Intensitätsbeitrag erwartungsgemäß am größten, da hier im Gegensatz zu den anderen Schichten keine anderen Resonanzen in der energetischen Umgebung der CH*-Resonanz vorkommen. Die Intensität der CH*-Resonanz nimmt von 90° zu 30° Einstrahlwinkel ab, was einem vorzugsweise aufrecht auf der Oberfläche stehenden Aliphaten entspricht. Bei den Cycloadditionsprodukten ist genau derselbe Trend zu sehen, was auf ein intaktes aliphatisches Rückgrat der SAM auch nach der Klickreaktion hindeutet.

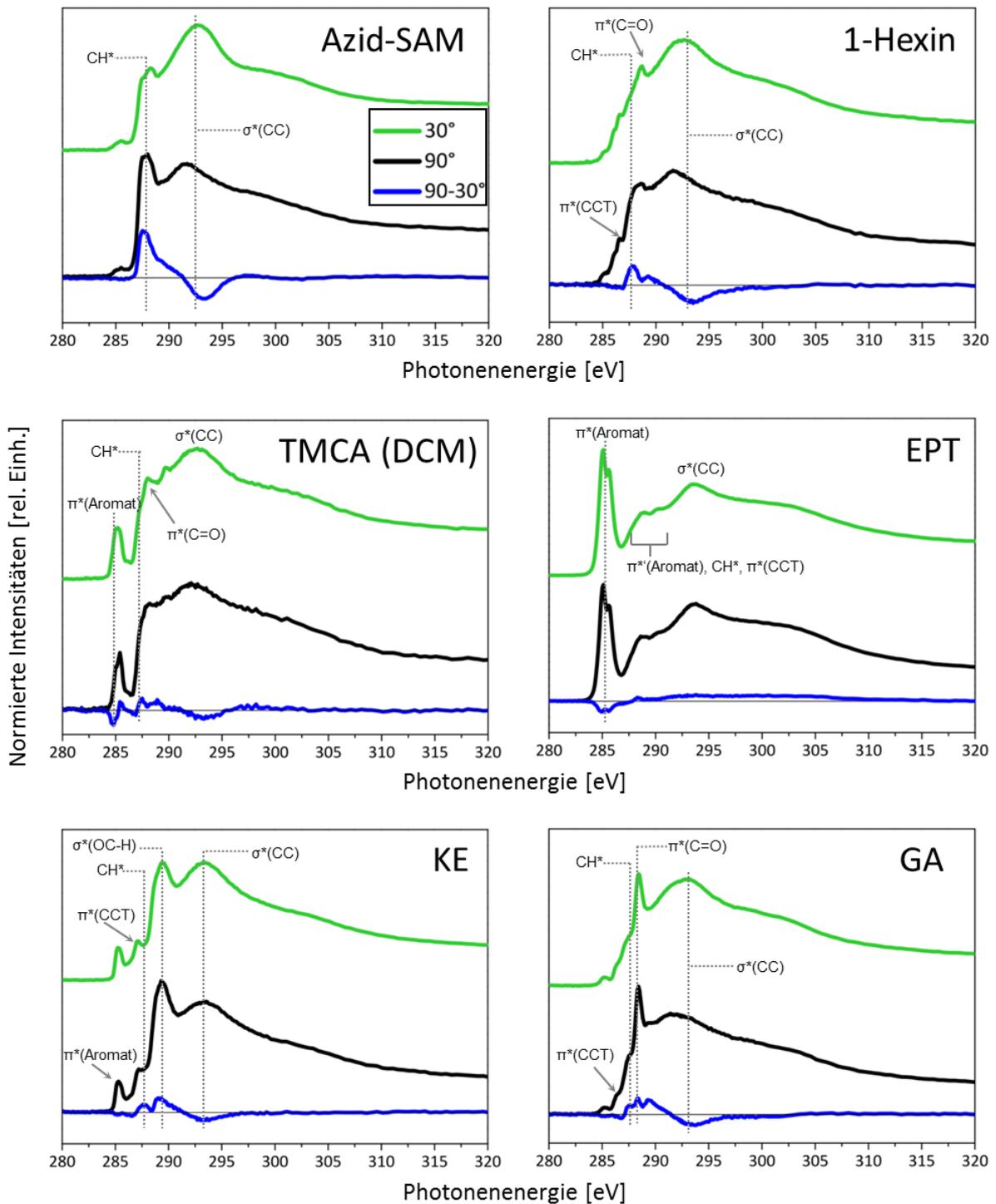


Abb. 7.13: C K-NEXAFS-Spektren (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2) der Azid-SAM und der mit den unterschiedlichen Alkinen geklickten Proben bei Einstrahlwinkeln von 90° (schwarz) und 30° (grün). Die blauen Kurven repräsentieren jeweils das Differenzspektrum aus den beiden Winkeln „90°–30°“. Alle charakteristischen Resonanzen, die Lineardichroismus zeigen, sind durch gepunktete vertikale Linien kenntlich gemacht.

Der erfolgreiche Verlauf der Klickreaktion lässt sich sowohl an einer π^* -Resonanz des 1,2,3-Triazolheterocyclus festmachen als auch an typischen Resonanzen, welche die eingeführten Substituenten charakterisieren. Die $\pi^*(\text{CCT})$ -Resonanz, welche in den Spektren der 1-Hexin-, GA- und KE-Proben beobachtbar ist, kann auf die **CC**-Doppelbindung des 1,2,3-Triazols zurückgeführt werden. Apen et al. haben im selben energetischen Bereich π^* -Resonanzen für ein Imidazol nachweisen können [190]. Da sich dieser fünfgliedrige Heterocyclus vom 1,2,3-Triazol lediglich durch das C-Atom an der 2-Position unterscheidet, ist die CC-Doppelbindung innerhalb eines Imidazolheterocyclus gut mit der eines 1,2,3-Triazols vergleichbar. Bei der EPT- und TMCA-Probe sind diese Intensitätsbeiträge wegen der energetischen Nähe zu den π^* -Resonanzen der Aromaten nicht als separate Signale aufgelöst.

Die C K-Kantenspektren zeigen in Abhängigkeit der mit den Alkinen eingeführten funktionellen Gruppen charakteristische Resonanzen: Die C-Atome von Etherfunktionen bei der KE-Probe geben eine charakteristische $\sigma^*(\text{OC-H})$ -Resonanz bei 289.4 eV [191,192] und die Amidfunktionen der GA-Probe eine für Carbonylgruppen typische $\pi^*(\text{C=O})$ -Resonanz bei 288.4 eV [152,193-195]. Die Intensitäten beider Resonanzen ändern sich leicht mit dem Einstrahlwinkel, was auf eine gewisse Vorzugsorientierung des Kronenether- (KE-Probe) bzw. des Glycinanhydrid-Rests (GA-Probe) schließen lässt.

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition von TMCA kam aufgrund der schlechten Löslichkeit dieses Makrocyclus in EtOH/H₂O (s. Kap. 7, Abb. 7.1) ein zweiter Reaktionsansatz zur Anwendung. Wegen der hydrophoben Eigenschaften von TMCA wurde die zweite Reaktion in **Dichlormethan (DCM)** durchgeführt. Da der in dem EtOH/H₂O-Reaktionsansatz verwendete Katalysator CuSO₄+NaAsc nicht in DCM löslich ist, wurde für den neuen Reaktionsansatz in DCM Cu(PPh₃)₃Br + EtN₃ verwendet [196,197]. Die beiden Reaktionsansätze liefern unterschiedliche Mengen des Tetralactam-Makrocyclus auf dem SAM-Templat. Aus den relativen Intensitäten der $\pi^*(\text{Aromat})$ -Resonanzen (Abb. 7.14, 2. v. r.) ist ersichtlich, dass durch die Reaktion in DCM deutlich weniger TMCA gebunden wird als bei der Cycloaddition in EtOH/H₂O. Dieses Ergebnis geht auch konform mit den N K-Stickstoffspektren: Während es beim EtOH/H₂O-Ansatz deutliche Hinweise auf die Präsenz des 1,2,3-Triazols gibt (s. Kap. 7.2.2, Abb. 7.9), war das Triazol beim DCM-Ansatz auf diesem Wege nicht mehr nachweisbar (Spektren nicht gezeigt). Bemerkenswert ist, dass die Menge der immobilisierten Makrocyclen einen signifikanten Einfluss auf deren Vorzugsorientierung hat: Zur Quantifizierung des Lineardichroismus-Effekts wurden die π^* -Resonanzen bei 285.0 und 285.4 eV der 30°-, 55°- und 90°-Spektren mittels zweier Komponentenpeaks „C1“ und „C2“ (C1 > C2) gefittet (Abb. 7.14, links und 2.v.l.), die resultierenden Peakflächen beider Komponenten ins Verhältnis gesetzt und als Parameter „(C1/C2)-(C1_{30°}/C2_{30°})“ in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel abgetragen (Abb. 7.14, rechts). Die Änderung dieses Parameters ist bei der in DCM produzierten Probe mit ansteigendem Einstrahlwinkel vergleichsweise groß, was für eine deutliche Vorzugsorientierung der an die Azid-SAM gebundenen Makrocyclen spricht. Die nach

der Standardmethode in EtOH/H₂O hergestellte Probe zeigt einen nahezu konstanten Verlauf und damit eine Schicht statistisch orientierter Makrocyclen.

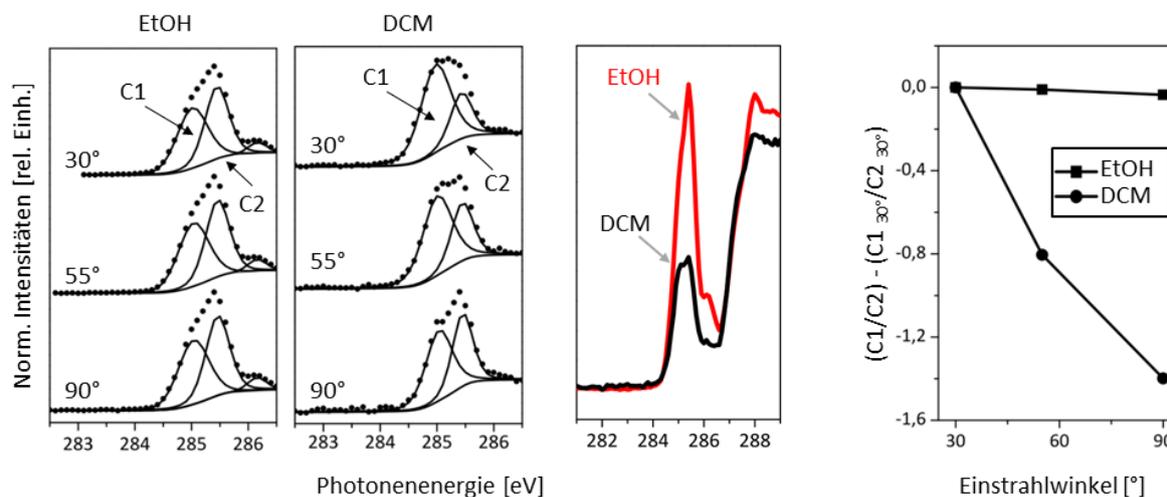


Abb. 7.14: Vergleich des linearen Dichroismus anhand der C K-NEXAFS-Spektren der mit TMCA in unterschiedlichen Lösungsmitteln umgesetzten Azid-SAM. **Von links:** Kurvenanpassung der für den Tetralactam-Makrocyclen charakteristischen π^* -Resonanzen bei ~ 285 eV der in EtOH (**links**) und der in DCM (**2. v. links**) umgesetzten TMCA-Probe. Alle angepassten Spektren wurden auf das Maximum der gezeigten Region normiert. **2. v. rechts:** Intensitätsvergleich der π^* -Resonanzen (Standard-Normierung, s. Kap. 4.2.2). **Rechts:** Verlauf des Parameters „ $(C1/C2) - (C1_{30^\circ}/C2_{30^\circ})$ “ als Resultat der Kurvenanpassungen.

Bei der mit EPT derivatisierten Azid-SAM sind die Signale der CH*- und $\pi^*(CCT)$ -Resonanzen durch die höher energetischen π^* -Resonanzen des eingeführten aromatischen Substituenten überlagert [135] (Abb. 7.13). Es liegt nahe, dass auch genau wie bei den restlichen Cycloadditionsprodukten der Aliphate dieser SAM ebenfalls aufrecht orientiert vorliegt. Die charakteristischen und intensiven π^* -Resonanzen bei ~ 285.5 eV zeigen einen leichten Lineardichroismus-Effekt. Danach sind die Aromatenebenen eher parallel zur Substratebene vorzugsorientiert. Trotz dieser eher ungünstigen Orientierung gibt es eine Fraktion an Terpyridylgruppen, die durch Pd(II)-Ionen koordinierbar sind (s. Kap. 5.2), was diese Schicht zu einem geeigneten Kandidaten für die weitere koordinative Anbindung von Nutzmolekülen macht.

Tabelle 7.4: Übersicht aller charakteristischen Resonanzen der C K-NEXAFS-Spektren dieses Kapitels

Resonanz	Photonenenergie[eV]	sichtbar bei den Proben	Zuordnung / Fkt. Gruppe
π^* (Aromat)	285.0 + 285.4	TMCA (DCM, EtOH)	C ₆ -Aromaten
	285.1 + 285.6	EPT	C ₆ /Pyridyl-Aromaten
	285.3	KE	C ₆ -Aromat
π^* (CCT)	287.2 – 286.5	1-Hexin, KE, GA	C=C im 1,2,3-Triazol
π^* (C=O)	288.4	GA	O=C-N (Amid)
	288.1	TMCA (DCM, EtOH)	
	288.6	1-Hexin	Kontamination
CH*	287.5 – 287.8	Azid-SAM, 1-Hexin, KE, GA, TMCA (DCM)	CH ₂ -Kette
σ^* (OC-H)	289.4	KE	-(CH ₂ -O-CH ₂) _n -

7.4 Qualität der „geklickten“ SAMs am Beispiel der EPT-Probe

In den folgenden Ausführungen soll am Beispiel der EPT-Probe geprüft werden, welchen Einfluss die 1,3-dipolare Cycloaddition auf die Qualität der SAM hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung und des Gold-Schwefel-Interfaces hat. Die Resultate in Kapitel 7.3.2 zeigten, dass bei den meisten Proben auch nach der Cycloaddition die vorzugsweise aufrecht stehenden aliphatischen Ketten der Azid-SAM vorhanden waren, was für Stabilität dieser SAM bezüglich der hier gewählten Reaktionsbedingungen spricht.

Tabelle 7.5: Quantifizierung der XPS-Daten*¹ der Elemente S, C, N und O

Probe	Elementanteile [At-%]			
	S 2p	C 1s	N 1s	O 1s
Azid-SAM (erwartet* ²)	7	73	20	-
Azid-SAM	4	74	21	1
AEPT (erwartet* ²)	2.5	83	14.5	-
AEPT	3	86	6	5
AEPT-Pd* ³	3	85	6	6

*¹ Quantifizierung basiert auf den integrierten Peakflächen der Übersichtsspektren und auf dem Modell der homogenen Elementverteilung in einer Tiefe von 3λ (PE = 80 eV, $h\nu = \text{Al } K_{\alpha \text{ mono}}$, Emissionswinkel = 60°). Der Empfindlichkeitsfaktor setzt sich gemäß Gl. 2.12 (s. Kap. 2.1.7) als Produkt aus den $\text{Al } K_{\alpha}$ -Scofield- [47] und λ -Werten [112] sowie der Transmission des Elektronenspektrometers (Kratos Axis Ultra) zusammen.

*² Die „erwarteten“ Werte resultieren aus den prozentualen Elementanteilen (C, N, S) der Summenformel des Thiolat-Moleküls jeder SAM.

*³ Mit Pd(II)-Ionen koordinierte AEPT-SAM (s. Kap. 5, Abb. 5.1)

Die Azid-SAM zeigt eine mit der Summenformel des korrespondierenden Thiolates gut übereinstimmende CNS-Elementverteilung (Tabelle 7.5). Der Schwefelanteil ist etwas niedriger, da die vom AuS-Interface emittierten Photoelektronen von der darüber liegenden organischen Schicht z. T. inelastisch gestreut werden, was sich in der Abschwächung des S 2p-Signals widerspiegelt (s. Kap. 5.4).

Nach der Cycloaddition mit EPT (= „AEPT“-Probe) wurde eine leichte Zunahme des Sauerstoffs beobachtet. Dies könnte auf die Kontamination durch das bei der Reaktion benutzte Natriumascorbat (NaAsc , s. Abb. 7.1) zurückgeführt werden. Das Signal im C 1s-Spektrum bei 288.4 eV (s. Tabelle 7.3, Kap. 7.3.1) bekräftigt diese Vermutung. H_2O -Moleküle aus dem Lösungsmittel, die über Wasserstoffbrücken mit den N-Zentren der organischen Schicht wechselwirken, könnten ebenfalls die Ursache für den O-Zuwachs sein (s. Kap. 5.2). Es fällt auf, dass der Stickstoffanteil nach der Cycloaddition viel niedriger ist, als es der Erwartungswert vorgibt. Dieses Resultat ist durch den partiellen Abbau der Azidgruppen durch das Reaktionsmedium erklärbar (s. Diskussion in Kap. 7.2.3).

Im Zuge der Koordinationsreaktion mit dem $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ -Vorläuferkomplex konnte keine signifikante Änderung in der Verteilung der quantifizierten Elemente festgestellt werden, was auf eine Stabilität der AEPT-SAM gegenüber den benutzten Reaktionsbedingungen spricht. Dieses Ergebnis korrespondiert mit den in Kapitel 5.4 erzielten Resultaten.

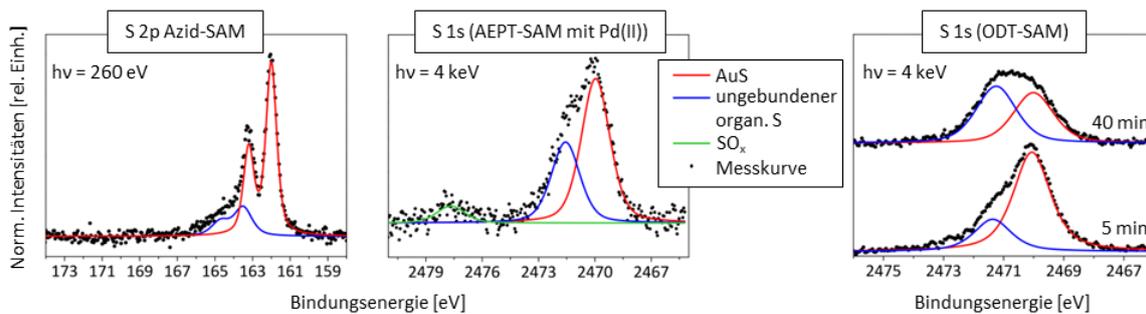


Abb. 7.15: SXPS- ($h\nu = 260 \text{ eV}$) und HAXPES-Analyse ($h\nu = 4 \text{ keV}$) des AuS-Interfaces mit verschiedenen Kernniveaus. ODT = **O**ktadekanthiolat-SAM, die aus einer ethanolischen Oktadekanthiol-Lösung auf Gold abgeschieden wurde.

Das AuS-Interface ist ein weiterer Indikator für eine intakte SAM. Im oberflächenempfindlichen S 2p-SXP-Spektrum der unbehandelten Azid-SAM ist bei einer Bindungsenergie 162.0 eV ($\text{S } 2p_{3/2}$) [148, 149] die dominante Schwefelspezies sichtbar, die das AuS-Interface repräsentiert. Eine weitere Schwefelkomponente bei 163.5 eV kann dem Schwefel physisorbierter Disulfidmoleküle aus dem Bildungsprozess der Azid-SAM [148] und/oder dem durch die Strahlung abgespaltenen Schwefel des AuS-Interfaces zugeordnet werden [149].

Die HAXPE-Spektroskopie des S 1s-Kernniveaus ist eine alternative Methode zur Charakterisierung der AuS-Interfaces von Thiolat-SAMs auf Gold. Die Informationstiefe ist hierbei deutlich größer als bei der Spektroskopie des S 2p-Niveaus mit einer Anregungsenergie von 260 eV. Das dominante S 1s-Signal bei 2470.0 eV ist charakteristisch für die an die Goldatome gebundene Schwefelgruppe [43]. Eine kleine Menge oxidierten Schwefel, der auf die Kontamination durch Sauerstoff zurückgeführt werden kann, wurde ebenfalls nachgewiesen [143-145]. Der Anteil des ungebundenen Schwefels ist mit 34 % vergleichsweise groß. In einem Strahlenschadenexperiment mit einer Oktadekanthiolat-SAM (ODT-SAM) konnte binnen $\sim 40 \text{ min}$ Bestrahlungsdauer ein starker Zuwachs der 2471.4-eV-Komponente, begleitet von einer Intensitätsminderung der AuS-Komponente, beobachtet werden. Da das S 1s-Spektrum der AEPT-Pd-Probe die Situation nach etwa 30-minütiger Bestrahlungszeit zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass das Signal bei 2471.6 eV von dem durch die Strahlung induzierten Zerfallsprodukt dominiert wird. Die Schlussfolgerung aus der Interpretation dieses S 1s-

Immobilisation durch 1,3-dipolare Cycloaddition

Spektrums ist, dass das AuS-Interface zu einem Großteil auch nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition, gefolgt von der Pd(II)-Koordinationsreaktion, weitestgehend intakt bleibt.

Tabelle 7.6: Analyse der Schwefels mittels S 2p-SXPS und S 1s-HAXPES

Probe	Photo-emission	hv [eV]	Bindungsenergie in eV (rel. Anteil in %)			FWHM [eV]
			AuS	ungebundener organ. S	-SO _x	
Azdi-SAM	S 2p _{3/2}	260	162.0 (79)	163.5 (21)	-	0.68
AEPT-Pd* ¹	S 1s	4000	2470.0 (60)	2471.6 (34)	2477.7 (7)	1.79
ODT (5 min)	S 1s	4000	2470.0 (75)	2471.4 (25)	-	1.47
ODT (45 min)	S 1s	4000	2470.0 (47)	2471.3 (53)	-	1.57

*¹ Diese Messung zeigt den Zustand nach ca. 30-minütiger Röntgenbestrahlung (hv = 4 keV).

7.5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass sich alle Alkine, unabhängig von der molekularen Größe, die die Templatgruppen mit sich bringen, durch die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition an die Kopfgruppen der Azid-SAM fixieren lassen. Bei den auf diesem Wege derivatisierten SAMs konnten mittels XP- und NEXAFS-Spektroskopie Nachweise für den durch die Cycloaddition entstandenen 1,2,3-Triazol-Heterocyclus, für die mit den Alkinen eingeführten Templatgruppen und für das aliphatische SAM-Fundament der Schichtsysteme erbracht werden. Die meisten der immobilisierten und für supramolekulare Anwendungen nutzbaren Gruppen zeigten eine Vorzugsorientierung anhand des Lineardichroismus von entsprechenden Resonanzen in den C K-NEXAFS-Spektren. Beim Tetralactam-Makrocyclus kann dies erst durch eine Klickreaktion mit alternativer Reaktionsmatrix (DCM) erreicht werden. Die Menge dieses immobilisierten Makrocyclus ist beim Standard-Reaktionsansatz in EtOH/H₂O deutlich größer, jedoch findet die Klickreaktion bei der alternativen Methode in DCM kontrollierter statt, was sich in der Vorzugsorientierung des angebondenen Makrocyclus äußert.

Die mit der SAM verfügbaren Azidgruppen setzten sich mit Ausnahme der TMCA-Probe bei den durchgeführten Klickreaktionen nahezu vollständig um. Es ist nachgewiesen worden, dass der Azidabbau nicht ausschließlich über die Klickreaktion geschieht, sondern von Nebenreaktionen mit der Reaktionsmatrix überlagert wird. Die Tatsache, dass bei fast allen Proben das entsprechende Triazol nachweisbar ist, spricht für die 1,3-dipolare Cycloaddition als bevorzugten Reaktionsweg.

Am Beispiel einer EPT-Probe wurden demonstriert, dass das AuS-Interface nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition und nach einer Pd(II)-Koordinationsreaktion weitestgehend intakt bleibt. Bei den meisten Proben konnten bzgl. der Au-Oberfläche vorzugsweise aufrecht orientierte Aliphaten nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sprechen für die Stabilität des SAM-Fundaments gegenüber den bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition benutzten Reaktionsbedingungen.

Die Interpretation der N K-NEXAFS-Spektren der Azid-, der 1,2,3-Triazol- und der Terpyridylgruppen wurde durch den Vergleich mit auf Basis der DFT-simulierten Spektren möglich. Hierdurch war erstmalig die eindeutige Zuordnung der π^* -Resonanzen zu den N-Atomen innerhalb der entsprechenden Stickstofffunktion möglich.

Es hat sich gezeigt, dass die Azidgruppen gegenüber der für die Analysen notwendigen Röntgenstrahlung nur begrenzt stabil sind. Durch Verringerung der Mess- bzw. Bestrahlungsdauer ist es dennoch möglich, das Azid in seinem nahezu nichtdegradierten Zustand spektroskopisch zu erfassen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Fokus dieser Arbeit lag in der oberflächenanalytischen Charakterisierung immobilisierter molekularer Baueinheiten, die für den Aufbau supramolekularer Architekturen nutzbar gemacht werden können. Diese z. T. makrocyclischen Baueinheiten wurden dabei auf einer geeigneten Thiolat-SAM auf Gold koordinativ oder kovalent fixiert. Bei den immobilisierten Komplexen dienten die endständigen Terpyridyl- oder Pyridylreste an den Thiolat-SAMs und an den Tetralactamen als Ligandengruppen, die durch Metall(II)-Ionen (wie Pd(II), Zn(II) oder Fe(II)) koordinativ miteinander verknüpft wurden. Durch eine Cu(I)-katalysierte Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition (eine „Klickreaktion“) sind die endständigen Azidgruppen einer Thiolat-SAM mit den funktionalisierten z. T. makrocyclischen Alkinen unter Ausbildung eines 1,2,3-Triazolheterocyclus kovalent miteinander verbunden worden.

Mit Hilfe der oberflächenanalytischen Methoden XPS, NEXAFS-Spektroskopie sowie der ToF-SIMS konnte die erfolgreiche Bildung der Thiolat-SAMs und ggf. ihrer Metall(II)-Komplexe auf den Au-Oberflächen nachgewiesen werden. Die oberflächenanalytisch erlangten Resultate zeigten auch, dass sowohl die kovalente (durch 1,3-dipolare Cycloaddition) als auch die koordinative Immobilisierungsstrategie für die Fixierung der für supramolekulare Architekturen nutzbaren Moleküle erfolgreich umgesetzt wurden. Das Prinzip des schrittweisen Aufbaus, welches für die hier untersuchten (Multi-) Schichten Anwendung fand, hat sich auch bei dem Gebrauch der oberflächenanalytischen Charakterisierungsmethoden bezahlt gemacht. So gelang es, die auf den SAMs fixierten Moleküle im Schichtverband besser und genauer zu charakterisieren, weil ihren Analysen das sorgfältige Studium der SAMs und ggf. ihrer Metall(II)-Komplexe vorausgegangen war.

Die Komplexbildung auf der Oberfläche wurde sowohl durch die Spektroskopie der Metall(II)-Ionen als auch der Stickstoffdonoratome bestätigt. Die Metall(II)-Ionen zeigten für ihre Koordinationsverbindungen charakteristisch verschobene Photoemissionen in den XP-Spektren. Sowohl in den N K-NEXAFS als auch in den N 1s-XP-Spektren manifestierte sich die Komplexbildung durch ein Signal, welches im Vergleich zu den Signalen, die die nicht mit den Metall-Ionen wechselwirkenden N-Donoratome repräsentieren, zu höherer Energie verschoben war. Die ToF-SIMS hat hierbei die Ergebnisse aus der XP- und NEXAFS-Spektroskopie gestützt. Dabei konnten bei den Pd(II)-Komplexen der PDT- und TDT-SAMs Sekundärionenfragmente nachgewiesen werden, die quasi dieselbe Masse hatten, wie die durch Pd(II)-Ionen koordinierten Kopfgruppen dieser SAMs. Die Präsenz der BF_4^- -Anionen der SAM-Pd(II)-Komplexe war durch die XPS und die ToF-SIMS verifizierbar. Mittels winkelaufgelöster N K- und C K-NEXAFS-Spektroskopie wurde im Zuge der Koordinationsreaktion mit Pd(II)-Ionen eine Verminderung der Vorzugsorientierung der Moleküle in der PDT- sowie der PPD-SAM

beobachtet, hervorgerufen durch die intermolekulare Verbrückung ihrer Pyridyl-Endgruppen. Die Molekülfraktionen beider SAMs, die nicht mit den Pd(II)-Ionen wechselwirkten, waren nach der Koordinationsreaktion vorzugsweise aufrecht zur Au-Oberfläche orientiert.

Der erfolgreiche Verlauf der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde durch die Identifikation des Additionsproduktes, des 1,2,3-Triazol-Heterocyclus, verifiziert. Der beste Nachweis gelang dabei mit der N K-NEXAFS-Spektroskopie. Das für eine 1,2,3-Triazolgruppe charakteristische π^* -Resonanzmuster eines N K-NEXAFS-Spektrums wurde auf Basis der DFT simuliert, was eine eindeutige Zuordnung der π^* -Resonanzen in den experimentell ermittelten Spektren zu den drei Stickstoffzentren innerhalb der 1,2,3-Triazolgruppe ermöglichte. Dieses π^* -Resonanzmuster konnte bei den meisten der durch die 1,3-dipolare Cycloaddition derivatisierten SAMs in den N K-NEXAFS-Experimenten nachgewiesen werden. Die C K-NEXAFS- sowie die angepassten N 1s-XP-Spektren vermochten die Präsenz der 1,2,3-Triazolgruppen in einigen Fällen zu stützen.

Die auf den SAMs koordinierten Tetralactam-Liganden bzw. die durch die Cycloaddition eingeführten z. T. makrocyclischen organischen Reste konnten anhand von Markergruppen (Amid-, Ether-, Iodid-, Aromatgruppen) XP- und NEXAFS-spektroskopisch identifiziert werden. Mittels winkelaufgelöster C K-NEXAFS-Spektroskopie wurden bei den unbehandelten Thiolat-SAMs vorzugsweise aufrecht zur Goldoberfläche orientierte SAM-Moleküle nachgewiesen, wodurch ihre Azid-, Pyridyl- oder Terpyridyl-Endgruppen räumlich besser für die koordinative oder kovalente Fixierung der Moleküle erreichbar waren. Mit der gleichen Methode wurden bei fast allen Proben Lineardichroismuseffekte beobachtet, die auf eine Vorzugsorientierung der auf den SAMs fixierten Moleküle zurückführbar waren. Bei den immobilisierten Derivaten des Tetralactam-Makrocyclus (die koordinierten tBuMC-, Rot-, MC-Liganden und die „geklickte“ TMCA-Probe) ließ dieser Lineardichroismuseffekt auf Aromaten innerhalb des Tetralactamrings schließen und konnte durch Kurvenanpassung der entsprechenden π^* -Resonanzen zwischen 284 und 286 eV quantifiziert werden. Die Vorzugsorientierung der auf den SAMs immobilisierten Moleküle spricht für eine kontrollierbare Anwendung der beiden hier benutzten Immobilisierungsverfahren und ist eine Voraussetzung dafür, diese Baueinheiten beispielsweise auf der Oberfläche zu supramolekularen Architekturen zu ergänzen. Ein kontrolliertes Schichtwachstum der auf Koordinationschemie basierenden multimakrocyclischen Lagen konnte auf Basis der Schichtdickenabschätzung und gestützt durch winkelaufgelöste C K-NEXAFS-Spektroskopie für das „TDT/DT-(FeMC)_n“-System (aber nicht für „TDT/DT-(ZnMC)_n“) nachgewiesen werden.

Es zeigte sich, dass der degradierende Einfluss der Koordinationsreaktion (mit „[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂“) und der 1,3-dipolaren Cycloaddition auf das Thiolat-SAM-Fundament gering ist. In den S 2p- bzw. S 1s-XP-Spektren war die Komponente, die den goldgebundenen Schwefel repräsentiert, bei allen Proben dominant, was für ein weitestgehend intaktes AuS-Interface spricht. Unabhängig davon, welche der beiden Immobilisierungsstrategien Anwendung fand, ist bei einigen Proben eine schwache

Tendenz zur oxidativen Degradation des AuS-Interfaces - begleitet von einer Zunahme des relativen O-Anteils auf den Proben - nachgewiesen worden. Bei fast allen durch die 1,3-dipolare Cycloaddition derivatisierten SAMs traten vorzugsweise zur Au-Oberfläche aufrecht orientierte Aliphaten auf, vergraben unter den eingeführten Funktionen, was ebenfalls für die Stabilität der SAM gegenüber den verwendeten Reaktionsbedingungen spricht. Bei den durch die 1,3-dipolare Cycloaddition derivatisierten SAMs konnte nachgewiesen werden, dass die nicht durch die Klickreaktion umgesetzten Azidgruppen durch das Reaktionsmedium in fast allen Fällen nahezu quantitativ abgebaut wurden.

Das Prinzip, dass die Konstitution der an einer räumlich begrenzten Oberflächenreaktion beteiligten Moleküle einen starken Einfluss auf das resultierende Schichtsystem hat, wurde bei dieser Arbeit an mehreren Stellen beobachtet. So spiegelten sich die Größe der beiden an den Koordinationsreaktionen beteiligten SAM-Endgruppen sowie die räumliche Ausdehnung der mit den Alkinen über die 1,3-dipolare Cycloaddition eingeführten Funktionen in den Reaktionsausbeuten wider. Die sterisch anspruchsvollen Funktionen (wie z. B. der Kronenether) zeigten bei der Cycloaddition tendenziell niedrigere Reaktionsausbeuten als die kleineren Moleküle (wie z. B. die 1-Hexin-Probe). Bei den Koordinationsexperimenten mit Pd(II)-Ionen und verschiedenen konstituierten SAM-Molekülen hatte neben dem Größenunterschied zwischen den Terpyridyl- und Pyridyl-Endgruppen zusätzlich die intramolekulare Flexibilität der SAM-Moleküle einen deutlichen Einfluss auf die Menge der mit Pd(II)-Ionen wechselwirkenden Endgruppen. Die PDT-SAM mit vergleichsweise kleiner terminaler Pyridylgruppe und flexibler CH₂-Spacerkette verfügte gegenüber allen anderen untersuchten SAMs, die entweder starrere aromatische Spacergruppen oder die sterisch anspruchsvollere Terpyridyl-Endgruppe besaßen, über die besten Voraussetzungen, die quadratisch-planaren Pd(II)-Komplexe zu bilden.

Neben der Labor-XPS wurden zwei weitere auf Synchrotronstrahlung basierende XPS-Methoden für die Charakterisierung der Schichten angewandt: Die SXPS mit niedrigen Anregungsenergien ($h\nu = 100 - 800$ eV) an der HESGM-Beamline ermöglichte durch ihre hohe Oberflächenempfindlichkeit und den größeren Wechselwirkungsquerschnitt der Pd 3d-Photoemission einen genaueren Nachweis der Pd(II)-Zentralionen in den SAM-Pd(II)-Komplexen als die Labor-XPS. Bei letzterer XPS-Methode unter Al K_α-Anregung war dies wegen der Dominanz der Au 4d-Substratsignale im gleichen Bindungsenergiebereich nicht eindeutig möglich. Die HAXPES an der KMC-1-Beamline ermöglichte aufgrund ihrer hohen Anregungsenergie den Zugang zu energetisch tiefer liegenden Rumpfniveaus. Für die Charakterisierung des Pd(II)-AEPT-SAM-Komplexes bzw. dessen AuS-Interface erwiesen sich die beiden durch die HAXPES messbaren Pd 2p- und S 1s-Photoemissionen als wertvolle Alternativen gegenüber der XP-Spektroskopie des Pd 3d- und des S 2p-Rumpfniveaus mit niedrigerer Anregungsenergie.

Der degradierende Einfluss der bei der XP- und NEXAFS-Spektroskopie verwendeten Röntgenstrahlung wurde bei den AuS-Interfaces der Thiolat-SAMs als auch bei der endständigen Azidgruppe

der Azid-SAM beobachtet. Die Azidgruppen konnten durch die Verminderung der Messzeit in ihrem nahezu nicht degradierten Zustand mittels N 1s-XPS und N K-NEXAFS-Spektroskopie charakterisiert werden. Dabei gelang es erstmalig, gestützt durch ein DFT simuliertes N K-Spektrum, das komplexe π^* -Resonanzmuster einer organischen Azidgruppe zu interpretieren und diese π^* -Resonanzen eindeutig den drei N-Zentren innerhalb der Azidgruppe zuzuordnen.

Fazit: Es wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellten Mono- und Multischichtsysteme mit den oberflächenanalytischen Methoden der XP- und NEXAFS-Spektroskopie und gestützt durch die ToF-SIMS sehr gut charakterisiert werden konnten. Die hier gewonnenen Erkenntnisse könnten als Ausgangspunkt für die Herstellung und die Charakterisierung komplexer gebauter supramolekularer Architekturen in (Multi-)Schichtsystemen eingesetzt werden.

8.2 Ausblick

Welche Möglichkeiten die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse für eine weiterführende Forschung eröffnen, soll im Folgenden kurz geschildert werden.

Für die meisten der auf den SAMs fixierten organischen Moleküle war eine Vorzugsorientierung nachweisbar. Diese Ordnung ist eine Voraussetzung dafür, die auf den Oberflächen immobilisierten Baueinheiten künftig in supramolekulare Architekturen umzuwandeln. So könnte beispielsweise eine Mono- oder Multilage vorzugsorientierter Tetralactam-Makrocyclen besser durch geeignete Achsenmoleküle zu Rotaxanen ergänzt werden als die Makrocyclen, die im (Multi-)Schichtverband statistisch orientiert vorliegen. Im Falle von „schaltbaren“ Rotaxanen wäre eine Ordnung dieser Supramoleküle im Schichtverband eine grundlegende Voraussetzung für die gezielte Herbeiführung sowie für den Nachweis von intramolekularen Bewegungen des Achsenmoleküls („Shutteln“).

Durch die Protonierung der PDT-SAM wurde eine Schicht vorzugsweise aufrecht orientierter Pyridylgruppen geschaffen. Es bietet sich deshalb an, experimentell zu überprüfen, ob diese Präorganisation einen Einfluss auf die Koordinierbarkeit dieser Pyridylgruppen sowie auf die Vorzugsorientierung hat, die für eine auf dieser SAM koordinativ gebundene Makrocyclenschicht durch winkelaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie beobachtet werden könnte.

Einen Ansatzpunkt weiterführender Forschung bietet der für TDT/DT-(FeMC)_n-Multischichten verwendete Layer-by-Layer-Ansatz unter Ausnutzung von Koordinationschemie: Ein Beispiel in dieser Arbeit hat bereits gezeigt, dass auch die Rotaxane in der Lage sind, eine Schicht vorzugsorientierter koordinativ gebundener Supramoleküle auf einer SAM zu bilden. Deshalb liegt es nahe, das Layer-by-Layer-Verfahren zunächst mit den Rotaxanderivaten des MC-Liganden durchzuführen. Eine weitere

mögliche Anwendung wäre die Herstellung programmierter Schichtsysteme, was durch die Variation der Metallionen und/oder der Liganden erreichbar ist.

Die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition ist mit einer Azid-terminierten SAM und den Alkinen, die u. a. makrocyclische Substituenten enthielten, durchgeführt worden. Bei diesem Verfahren gingen die Azidgruppen, die nicht zum 1,2,3-Triazol reagierten, eine Nebenreaktion mit dem Reaktionsmedium ein. Die resultierenden N-haltigen Nebenreaktionsprodukte überlagerten die Beiträge des 1,2,3-Triazols in den N 1s-XP-Spektren, was deren genaue Interpretation behinderte. Die N 1s-XP-Spektren eines neuen Ansatzes der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition, bei dem eine durch Ethinylgruppen terminierte SAM mit einem Azid in Lösung reagiert, welches die für supramolekulare Architekturen nutzbare Gruppe mitbringt, würden keine auf die Nebenreaktionsprodukte zurückführbaren Beiträge mehr enthalten. Die Peakflächen dieser N 1s-Spektren repräsentieren in diesem Fall ausschließlich das 1,2,3-Triazol und ggf. die N-Atome der eingeführten (makrocyclischen) Gruppen. Eine Bestimmung relativer N-Mengen, die aus den Cycloadditionen mit verschiedenen substituierten Aziden resultieren, wäre nach diesem modifizierten Reaktionsansatz anhand der Peakflächen in den N 1s-XP-Spektren genauer möglich.

9 Anhang – Präparationen der Oberflächen und DFT-Simulationen

Die Herstellung aller Mono- und Multischichten und die vorausgegangenen organischen Synthesen der SAM-Vorläufermoleküle, Makrocyclen, Rotaxane und der Alkine wurden durch den Arbeitskreis von Prof. Dr. C. A. Schalley (Freie Universität Berlin) durchgeführt und für die oberflächenanalytischen Charakterisierungen dieser Arbeit bereitgestellt. Die DFT-Simulationen der N K-NEXAFS-Spektren wurden von Dr. A. Nefedov im Arbeitskreis von Prof. Dr. C. Wöll im Karlsruher Institut für Technologie angefertigt.

9.1 Präparation der Oberflächen

Alle Beschichtungsschritte wurden, soweit möglich, unter Ar-Inertgas durchgeführt und bis zur oberflächenanalytischen Charakterisierung unter Ar-Atmosphäre gelagert.

9.1.1 Au-Oberflächen und ihre Reinigung

Für alle Experimente wurden mit Au (ca. 100 nm) beschichtete und mit Ti vorbeschichtete (ca. 9 nm) Si(100)-Wafer verwendet (Georg Albert PVD, Heidelberg, Deutschland). Alle Au-Oberflächen wurden vor der SAM-Beschichtung ca. 6 min mit konzentrierter HCl gereinigt und anschließend mit deionisiertem Wasser sowie mit EtOH gespült.

9.1.2 SAM-Präparation

Die gereinigten Wafer wurden für die SAM-Präparation für 24 h bei Raumtemperatur in einer ethanolischen Thiol- (bei PDT, TDT, DT, ODT) bzw. Disulfidlösung (bei PPD und 1,2-Bis(11-azidoundekyl)-disulfid für die „Azid-SAM“) einer Konzentration von 1 mM belassen, im Anschluss mit reinem EtOH gespült und im Ar/N₂-Gasstrom getrocknet. Im Fall von PST wurde eine 1 mM DMF-Lösung verwendet (24 h, RT).

Die Protonierung der SAMs wurde ggf. durch die 10-minütige Behandlung der beschichteten Au-Oberfläche mit einer 1 mM ethanolischen H₂SO₄-Lösung (bei Raumtemperatur) erreicht. Die auf diesem Wege behandelte SAM wurde danach ohne weiteres Spülen mit EtOH o. Ä. oberflächenanalytisch charakterisiert.

9.1.3 Koordinationsreaktion und Layer-by-Layer-Selbstassoziation

Die **SAM-Palladium(II)-Komplexe** (Kap. 5.1) wurden durch das Eintauchen des entsprechenden SAM-Goldsubstrates in eine 1 mM Tetrakis(acetonitril)-palladium(II)-tetrafluoroborat-Lösung in CH₃CN

hergestellt. Die Beschichtungsdauer betrug für den AEPT-SAM-Pd(II)-Komplex 30 min und für die Bildung der restlichen SAM-Pd(II)-Komplexe 10 min. Danach wurde der Wafer mit CH₃CN gespült und im Ar-Strom getrocknet.

Die **PST-Pd(II)-Tetralactam-Ligandschichten** (Kap. 6.1) wurden durch das 24-stündige Eintauchen der PST-SAM in eine 1 mM DMF-Lösung des entsprechenden Tetralactam-Palladium(II)-Komplex-Salzes ($[\text{Pd}(\text{tBuMC})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ oder $[\text{Pd}(\text{Rot})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$) hergestellt. Für die Herstellung der **SAM-Zn(II)-tBuMC-Komplexe** (Kap. 6.1) wurde die entsprechende SAM zuerst für 30 min mit einer 1 mM Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (EtOH : H₂O = 1 : 1) und danach für 48 h mit einer 1 mM Lösung des durch eine *tert*-Butyl-Gruppe terminierten Tetralactam-Makrocyclus („tBuMC“) in DCM behandelt. Nach jedem Beschichtungsschritt wurde die Oberfläche mit dem bei der Abscheidung benutzten Lösungsmittel nachgespült und im Ar-Strom getrocknet.

Die **multimakrocyclischen Schichten** (Kap. 6.2) wurden durch alternierendes Eintauchen der Oberflächen in eine Metallsalz- oder Makrocyclen-Lösung hergestellt. Für die 30-minütige Abscheidung der Metallionen wurde eine 1 mM Fe(BF₄)₂·6H₂O- oder Zn(BF₄)₂·2H₂O-Lösung in EtOH : H₂O = 1 : 1 verwendet. Der Makrocyclen-Beschichtungsschritt geschah durch die 24-stündiges Eintauchen der Oberfläche in eine 1 mM DMF-Lösung des MC-Liganden. Nach jedem Beschichtungsschritt wurde die Oberfläche mit dem bei der Abscheidung benutzten Lösungsmittel nachgespült und im Ar-Strom getrocknet.

Alle beschriebenen Koordinationsreaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

9.1.4 1,3-Dipolare Huisgen-Cycloaddition

Es wurden 30 ml einer ethanolischen Alkinlösung (~0.0375 mmol, EPT, KE, GA, TMCA, 1-Hexin) und 10 ml einer wässrigen CuSO₄-Natriumascorbat-Lösung (CuSO₄: 0.004 mmol, NaAsc: 0.008 mmol) hergestellt. Die wässrige und ethanolische Lösung wurden vereint und der Wafer mit der „Azid-SAM“ für 2.5 Tage bei 50°C erhitzt. Die Oberflächen wurden danach mit EtOH gespült und im Ar-Gasstrom getrocknet.

9.2 DFT-Simulation der N K-NEXAFS-Spektren

Die DFT-Simulationen wurden mit Hilfe des Programmpakets „StoBe“ entsprechend der Prozedur der Referenz Nr. 5 (s. Kapitel 11.1) durchgeführt.

10 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484 – 3530.
- [2] A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 19 – 30.
- [3] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, 296, 1103 – 1106.
- [4] H. Deng, M. A. Olson, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 439 – 443.
- [5] I. Yoon, O. S. Miljanic, D. Benítez, S. I. Khan, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2008**, 4561 – 4563.
- [6] J. J. Davis, G. A. Orłowski, H. Rahman, P. D. Beer, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 54 – 63.
- [7] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, 9, 202 – 220.
- [8] M. M. Boyle, R. A. Smaldone, A. C. Whalley, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 204 – 210.
- [9] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *JACS* **2005**, 127, 9745 – 9759.
- [10] S. Saha, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 77 – 92.
- [11] N. Armarolli, V. Balzani, J.P. Collin, P. Gavina, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *JACS* **1999**, 121, 4397 – 4408.
- [12] V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405 – 414.
- [13] T. R. Kelly, X. Cai, F. Damkaci, S. B. Panicker, B. Tu, S. M. Bushell, I. Cornelly, M. J. Piggott, R. Salives, M. Cavero, Y. Zhao, S. Jasmin, *JACS* **2007**, 129, 376 – 386.
- [14] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596 – 2599.
- [15] H. Hertz, *Annalen der Physik* **1887**, 267, 983 – 1000.
- [16] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132 – 148.
- [17] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH **2001**, 3. Auflage,
 [17a] S. 343 – 344.
 [17b] S. 417 – 419.
 [17c] S. 518 – 519.
- [18] L. Meitner, *Zeitschrift für Physik A - Hadrons and Nuclei* **1922**, 11, 35 – 54.
 (Online-Zusammenfassung: <http://www.springerlink.com/content/j6666q5643747434/>
 Stand: Dezember **2012**)
- [19] P. Auger, *Comptes Rendus* **1925**, 180, 65.
 P. Auger, *Journal de Physique et Le Radium* **1925**, 6, 205 – 208.

- [20] W. Eberhardt (Ed.) et al., *Applications of Synchrotron Radiation – High-Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces*, Springer Verlag **1995**, 65 – 66.
- [21] J. C. Vickerman (Ed.), I. S. Gilmore (Ed.), *Surface Analysis – The Principal Techniques* (2nd Edition), Wiley **2009**.
- [21a] Kap. 3.7, S. 80 – 88.
- [21b] Kap. 3.6, S. 73 – 80.
- [21c] Kap. 3.3, S. 52 – 58.
- [21d] Kap. 3.4, S. 63 – 67.
- [21e] Kap. 3.5, S. 67 – 73.
- [21f] Kap. 8.3.2, S. 427 – 447.
- [21g] Kap. 4.1, S. 113 – 116.
- [21h] Kap. 4.3.2, S. 131 – 140.
- [22] A. M. Salvi, J. E. Castle, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **1998**, 94, 73 – 87.
- [23] S. Doniach, M. Šunjić, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1970**, 3, 285 – 291.
- [24] G. Beamson, D. Briggs, *The XPS of Polymers Database*, SurfaceSpectra Ltd (**1998**).
- [25] T. S. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104 – 113.
- [26] S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, *Appl. Catal.* **1988**, 36, 307 – 322.
- [27] Y. A. Ryndin, L. V. Nosova, A. I. Boronin, A. L. Chuvilin, *Appl. Catal.* **1988**, 42, 131 – 141.
- [28] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 748 – 762.
- [29] A. M. Venezia, A. Rossi, D. Duca, A. Martorana, G. Deganello, *Appl. Catal. A: General* **1995**, 125, 113 – 128.
- [30] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 6084 – 6096.
- [31] M. P. Seah, W. A. Dench, *SIA* **1979**, 1, 1 – 11.
- [32] M. P. Seah, S. J. Spencer, *SIA* **2010**, 43, 744 – 751.
- [33] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *SIA* **1993**, 20, 77 – 89.
- [34] C. R. Brundle, H. Hopster, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5190 – 5196.
- [35] P. E. Laibinis, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7017 – 7021.
- [36] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *SIA* **1991**, 17, 911 – 926.
- [37] R. F. Roberts, D. L. Allara, C. A. Pryde, D. N. E. Buchanan, N. D. Hobbins, *SIA* **1980**, 2, 5 – 10.
- [38] C. J. Powell, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **1988**, 47, 197 – 214.
- [39] H. Baumgärtel, *ChiuZ* **1994**, 28, 6 – 18.
- [40] <http://sni-portal.uni-kiel.de/kfs/Infos/Quellen/Synchrotronstrahlung.php?menu=s> (Stand: Dezember **2012**).

- [41] http://www.helmholtz-berlin.de/angebote/arbeiten-lernen/info/beschleunigerphysik-fuer-anfaenger/der-speicherring_de.html (Stand: Dezember **2012**).
- [42] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, 32, 1 – 155;
oder: <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html> (Stand: Dezember **2012**).
- [43] W. Dube, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A* **2005**, 547, 87 – 97.
- [44] S. Granroth, W. Olvovsson, E. Holmström, R. Knut, M. Gorgoi, S. Svensson, O. Karis, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2011**, 183, 80 – 93.
- [45] R. Hesse, Dissertation, Universität Leipzig **2006**.
- [45a] Kap. 5, S. 56 – 81.
- [45b] Kap. 3.1.3, S. 9 – 12.
- [45c] Kap. 4, S. 39 – 55.
- [46] W. F. Egelhoff, *CRC Critical Reviews in Solid State Materials Science* **1990**, 16, 213 – 235.
- [47] J. H. Scofield, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **1976**, 8, 129 – 137.
- [48] M. P. Seah, G. C. Smith, *SIA* **1990**, 15, 751 – 766.
- [49] G. C. Smith, M. P. Seah, *SIA* **1990**, 16, 144 – 148.
- [50] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *SIA* **2005**, 37, 589 – 607.
- [51] J. Walton, N. Fairley, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **2006**, 150, 15 – 20.
- [52] J. Stöhr, NEXAFS spectroscopy, Springer Series in Surface Science 25, Reprint 1992.
- [52a] Kap. 4.2, S. 83 – 106.
- [52b] Kap. 5.2.4, S. 130 – 133.
- [52c] Kap. 5.5, S. 154 – 161.
- [53] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2002**, 124, 15 – 24.
- [54] J. Fu, S. G. Urquhart, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11724 – 11732.
- [55] J. Haase, *ChiuZ* **1992**, 26, 219 – 231.
- [56] R. A. Rosenberg, K. Barberschke, R. Jaeger, T. Teichler, S. Brennan, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 381 – 384.
- [57] R. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, C. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 129 – 135.
- [58] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press **2004**, Kap. 8: S. 329 – 384.
- [59] <http://www.ion-tof.com/technique-sims-IONTOF-TOF-SIMS-TIME-OF-FLIGHT-SURFACE-ANALYSIS.htm> (Stand: Dezember **2012**).
- [60] A. Benninghoven, *Z. Physik* **1970**, 230, 403 – 417.

- [61] J.C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS - Surface analysis by mass spectrometry* **2001**, IM Publications and SurfaceSpectra Limited.
- [62] <http://www.ion-tof.com/technique-timeofflight-IONTOF-TOF-SIMS-TIME-OF-FLIGHT-SURFACE-ANALYSIS.htm> (Stand: Dezember **2012**).
- [63] M. F. Geer, L. S. Shimizu, *Self-Assembly and Self-Organization in "Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials"* **2012**, John Wiley & Sons, Ltd.
- [64] J. D. Halley, D. A. Winkler, *Complexity* **2008**, 14, 10 – 15.
- [65] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418 – 2421.
- [66] K. B. Blodgett, *JACS* **1935**, 57, 1007 – 1022.
- [67] K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964.
- [68] O. Azzoaroni, R. C. Salvarezza, *Chemisorbed Self-Assembled Monolayers in "Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials"* **2012**, John Wiley & Sons, Ltd.
- [69] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805 – 1834.
- [70] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *JACS* **1983**, 105, 4481 – 4483.
- [71] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 11333 – 11365.
- [72] M. Kind, C. Wöll, *Progr. in Surf. Sci.* **2009**, 84, 230 – 278.
- [73] F. Schreiber, *Progr. in Surf. Sci.* **2000**, 65, 151 – 256.
- [74] W. Senaratne, L. Andruzzi, C. K. Ober, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2427 – 2448.
- [75] S. Zhang, G. Leem, T. R. Lee, *Langmuir* **2009**, 25, 13855 – 13860.
- [76] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 107–137.
- [77] F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 12476 – 12481.
- [78] R.-F. Dou, X.-C. Ma, L. Xi, H. L. Yip, K. Y. Wong, W. M. Lau, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, W.-S. Yang, H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Langmuir* **2006**, 22, 3049 – 3056.
- [79] V. Chechik, R. M. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1161 – 1171.
- [80] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533 – 1554.
- [81] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2704 – 2718.
- [82] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr., *Progr. Surf. Sci* **2010**, 85, 206 – 240.
- [83] R. K. Iler, *J. Colloid and Int. Sci.* **1966**, 21, 569 – 594.
- [84] S. Gao, Y. Huang, M. Cao, T. Liu, R. Cao, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16467 – 16472.
- [85] I. Doron-Mor, A. Hatzor, A. Vaskevich, T. van der Boom-Moav, A. Shanzer, I. Rubinstein, H. Cohen, *Nature* **2000**, 406, 382 – 385.

- [86] S. Liatard, J. Chauvin, F. Balestro, D. Jouvenot, F. Loiseau, A. Deronzier, *Langmuir* **2012**, 28, 10961 – 10924.
- [87] X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 1395 – 1405.
- [88] T. Ishida, K. Terada, K. Hasegawa, H. Kuwahata, K. Kusama, R. Sato, M. Nakano, Y. Naitoh, M. Haga, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 8824 – 8830.
- [89] M. Altman, A. D. Shukla, T. Zubkov, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *JACS* **2006**, 128, 7374 – 7382.
- [90] A. Hatzor, T. Moav, H. Cohen, S. Matlis, J. Libman, A. Vaskevich, A. Shanzer, I. Rubinstein, *JACS* **1998**, 120, 13469 – 13477.
- [91] I. Doron-Mor, H. Cohen, S. R. Cohen, R. Popovitz-Biro, A. Shanzer, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Langmuir* **2004**, 20, 10727 – 10733.
- [92] R. Cao, A. Diaz, R. Cao, A. Otero, R. Cea, M. C. Rodriguez-Argüelles, C. Serra, *JACS* **2007**, 129, 6927 – 6930.
- [93] Y. Pan, B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi, Y. Dong. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8040 – 8047.
- [94] N. Tuccitto, N. Giambianco, A. Licciardello, G. Marletta, *Chem. Commun.* **2007**, 2621 – 2633.
- [95] M. Wanunu, R. Popovitz-Biro, H. Cohen, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *JACS* **2005**, 127, 9207 – 9215.
- [96] A. Winter, S. Hoepfener, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *Adv. Mat.* **2011**, 23, 3484 – 3498.
- [97] J. E. Beves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, 10, 1185 – 1188.
- [98] S. Kern, P. Illner, S. Begel, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4658 – 4666.
- [99] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1286 – 1290.
- [100] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.* **2005**, 5310 – 5312.
- [101] X. Ma, H. Tian, Rotaxanes, *Self-Assembled Links in "Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials"* **2012**, John Wiley & Sons, Ltd.
- [102] O. Safarowsky, B. Windisch, A. Mohry, F. Vögtle, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 437 – 444.
- [103] I. Aprahamian, W. R. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1287-1290.
- [104] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *JACS* **1997**, 119, 12114 – 12124.
- [105] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *JACS* **1991**, 113, 5131 – 5133.
- [106] P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. M. Gschwind, *Organ. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2691 – 2700.

- [107] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 445 – 455.
- [108] C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465 – 476.
- [109] T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 413 – 422.
- [110] ISO15472, Surface chemical analysis – X-ray photoelectron spectrometers, Calibration of energy scales, **2010**.
- [111] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *SIA* **2007**, 39, 381 – 391.
- [112] R. Hesse, Unifit for Windows - Universelles Spektrenbearbeitungs-, Analyse- und Präsentationsprogramm für XPS und XAS (Unifit **2013** Benutzerhandbuch), S. 89 – 96.
- [113] B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, *Physica Scripta* **1970**, 1, 286 – 298.
- [114] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, 55, 4709
- [115] P. E. Batson, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 936 – 940.
- [116] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1: <http://srdata.nist.gov/xps/> (Stand: Dezember **2012**).
- [117] P. Brant, L. S. Benner, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3422 – 3427.
- [118] G. Kumar, J. R. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Moddeman, M. M. Jones, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 296 – 300.
- [119] J. Brems, D. Brovelli, W. Caseri, G. Hähner, P. Smith, T. Tervoort, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 977 – 994.
- [120] G. Buscemi, M. Basato, A. Biffis, A. Gennaro, A. A. Isse, M. M. Natile, C. Tubaro, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2359 – 2365.
- [121] I. Fratoddi, C. Battocchio, G. Polzonetti, F. Sciubba, M. Delfini, M. V. Russo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4906 – 4913.
- [122] M. Shimoda, T. Konishi, K. Tateishi, T. Toujyou, S. Tsukamoto, N. Nishiwaki, M. Arisawa, N. Hoshiya, S. Shuto, N. Isomura, H. Yokota, Y. Furukawa, K. Iizuka, T. Ogiwara, Y. Isozaki, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 024309.
- [123] K. S. Kim, A. F. Gossmann, N. Winograd, *Anal. Chem.* **1974**, 46, 197 – 200.
- [124] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Auflage **1990**, B. G. Teubner-Verlag, S. 225.
- [125] N. Hoshiya, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Shuto, M. Arisawa, *JACS* **2010**, 132, 7270 – 7272.
- [126] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, *Langmuir* **2004**, 20, 11022 – 11029.

- [127] P. Kao, S. Neppl, P. Feulner, D. L. Allara, Michael Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 13766 – 13773.
- [128] N. Ballav, B. Schüpbach, S. Neppl, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12719 – 12727.
- [129] D. Atzei, D. De Fillipo, A. Rossi, *Spectrochimica Acta* **1995**, 51A, 11 – 20.
- [130] D. Atzei, D. De Fillipo, A. Rossi, M. Porcelli, *Spectrochimica Acta Part A* **2001**, 57, 1073 – 1083.
- [131] J. Liu, B. Schüpbach, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, C. Wöll, *PCCP* **2010**, 12, 4459 – 4472.
- [132] C. Battocchio, G. Polzonetti, L. Gambino, N. Tuccitto, A. Licciardello, G. Marletta, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **2006**, 246, 145 – 150.
- [133] C. Shen, M. Haryono, A. Grohmann, M. Buck, T. Weidner, N. Ballav, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, 24, 12883 – 12891.
- [134] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. E. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, *Langmuir* **2009**, 25, 959 – 967.
- [135] J. A. Horsley, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, A. L. Johnson, F. Sette, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 6099–6107.
- [136] L. Houssiau, P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 175 – 176, 399 – 406.
- [137] S.-J. Xiao, M. Wieland, S. Brunner, *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, 290, 172 – 183.
- [138] H. Min, J.-W. Park, H. K. Shon, D. W. Moon, T. G. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 1025 – 1028.
- [139] F. Pineider, M. Mannini, C. Danieli, L. Armelao, F. M. Piras, A. Magnani, A. Cornia, R. Sessoli, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 187 – 194.
- [140] D. H. Graham, B. D. Ratner, *Langmuir* **2002**, 18, 5861 – 5868.
- [141] J. Thome, M. Himmelhaus, M. Zharnikov, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, 14, 7435 – 7449.
- [142] A. Auditore, N. Tuccitto, G. Marzanni, S. Quici, F. Puntoriero, S. Campagna, A. Licciardello, *Chem. Comm.* **2003**, 2494 – 2495.
- [143] C. Vericat, G. A. Benitez, D. E. Grumelli, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 184004.
- [144] T. M. Willey, A. L. Vance, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Surf. Sci.* **2005**, 576, 188 – 196.
- [145] M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund, G. S. Ferguson, *Langmuir* **1998**, 14, 6419 – 6423.
- [146] R. Srinivasan, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 25, L85 – L86.
- [147] B. R. Strohmeier, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 40, 249 – 263.
- [148] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir* **1996**, 12, 5083 – 5086.
- [149] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, A. Ulman, *Langmuir* **2008**, 17, 8 – 11.
- [150] M. Ilczyszyn, H. Ratajczak, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91(11), 1611 – 1618.

- [151] L. Brammer, D. Zhao, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, 51, 45 – 48.
- [152] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, A. Schaporenko, M. Grunze, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2009**, 134, 25 – 33.
- [153] M. L. Gordon, G. Cooper, C. Morin, T. Araki, C. C. Turci, K. Kaznatcheev, A. P. Hitchcock, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6144 – 6159.
- [154] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 2849 – 2860.
- [155] X.-L. Zhou, J. M. White, *Catal. Lett.* **1989**, 2, 375 – 384.
- [156] X.-L. Zhou, F. Solymosi, P. M. Blass, K. C. Cannon, J. M. White, *Surf. Sci.* **1989**, 219, 294 – 316.
- [157] S. Massey, P. Cloutier, P. Hale, M. Bazin, L. Sanche, D. Mantovani, D. Roy, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 383 – 391.
- [158] K. Artyushkova, J. E. Fulghum, *SIA* **2001**, 31, 352 – 361.
- [159] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1391 – 1397.
- [160] S. H. Goh, S. Y. Lee, X. Zhou, K. L. Tan, *Macromolecules* **1998**, 31, 4260 – 4264.
- [161] S.H. Goh, S. Y. Lee, X. Luo, C. H. A. Huan, *Polymer* **2000**, 41, 211 – 217.
- [162] N. Tuccitto, N. Giambianco, S. Ghosh, V. Spampinato, P. Labb, P. Dumy, S. Quici, G. Marletta, E. Defrancq, A. Licciardello, *Langmuir* **2011**, 27 (14), 8695 – 8599.
- [163] S. Bellon, W. Buchmann, F. Gonnet, N. Jarroux, M. Anger-Leroy, F. Guillonneau, R. Daniel, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 7695 – 7702.
- [164] C.-W. Kwok, U. Strähle, Y. Zhao, T. Scharnweber, S. Weigel, A. Welle, *Biomaterials* **2011**, 32, 6719 – 6728.
- [165] S. Zorn, N. Martin, A. Gerlach, F. Schreiber, *PCCP* **2010**, 12, 8985 – 8990.
- [166] B. Baytekin, S. S. Zhu, B. Brusilowskij, J. Illigen, J. Ranta, J. Huuskonen, L. Russo, K. Rissanen, L. Kaufmann, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10012 – 10028.
- [167] P. Brant, R. D. Feltham, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **1983**, 32, 205 – 221.
- [168] S. Maroie, M. Savy, J. J. Verbist, *Inorg. Chem.* **1979**, 18 (9), 2560 – 2567.
- [169] Der Wert für die angegebene Standardabweichung beruht auf allen in Abbildung 6.12 ([links](#)) angegebenen *s*-Werten.
- [170] Berechnet mit der Software CaChe 5.0 (Fujitsu, Krakow, Polen); MM2 Force Field.
- [171] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 633 – 696.
- [172] J. P. Collmann, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2006**, 22, 2457 – 2464.
- [173] C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1280 – 1290.
- [174] J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, 20, 1051 – 1053.

- [175] E. V. Dzyuba, L. Kaufmann, N. L. Löw, A. K. Meyer, H. D. F. Winkler, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4838 – 4841.
- [176] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320 – 5374.
- [177] F.-F. Chen, F. Wang, *Molecules* **2009**, 14, 2656 – 2668.
- [178] R. Chelmowski, D. Käfer, S. D. Köster, T. Klasen, T. Winkler, A. Terfort, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, *Langmuir* **2009**, 25, 11480 – 11485.
- [179] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie*, 3. Auflage **2000**, Wiley-VCH Verlag, S. 28 – 31.
- [180] E. W. Wollmann, D. Kang, C. D. Frisbie, I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton, *JACS* **1994**, 116, 4395 – 4404.
- [181] I. F. Gallardo, L. J. Webb, *Langmuir* **2010**, 26, 18959 – 18966.
- [182] L. Hoesch, *ChiuZ* **1976**, 10, 54 – 61.
- [183] B. Nay, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, D. R. Thomas, S. E. Carroll, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 21, 1811 – 1812.
- [184] M. Doring, M. Rudolph, E. Uhlig, V. I. Nefedov, J. V. Salin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 217.
- [185] P. Brant, R. D. Feltham, *J. Organometal. Chem.* **1976**, 120, C53.
- [186] B. J. Lindberg, J. Hedman, *Chem. Scr.* **1975**, 7, 155.
- [187] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* **2006**, 36, 1318 – 1343.
- [188] X. Song, Y. Ma, C. Wang, P. M. Dietrich, W. E. S. Unger, Y. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 12649 – 12654.
- [189] Y. Liu, S. Yamazaki, S. Izuhara, *J. Organometallic Chem.* **2006**, 691, 5809 – 5824.
- [190] E. Apen, A. P. Hitchcock, J. L. Gland, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6859 – 6866.
- [191] K. C. Prince, R. Richter, M. de Simone, M. Alagia, M. Coreno, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1955 – 1963.
- [192] D. J. Menzies, B. Cowie, C. Fong, J. S. Forsythe, T. R. Gengenbach, K. M. McLean, L. Puskar, M. Textor, L. Thomsen, M. Tobin, B. W. Muir, *Langmuir* **2010**, 26, 13987 – 13994.
- [193] H. Hamoudi, K. Döring, F. Chesneau, H. Lang, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 861 – 870.
- [194] G. Cooper, M. Gordon, D. Tulumello, C. Turci, K. Kaznatcheev, A. P. Hitchcock, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2004**, 137-140, 795 – 799.
- [195] P. S. Johnson, P. L. Cook, X. Liu, W. Yang, Y. Bai, N. L. Abbott, F. J. Himpsel, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 044702.
- [196] S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* **2010**, 48, 2470 – 2476.

- [197] J.Geng, J. Lindqvist, G. Mantovani, G. Chen, C. T. Sayers, G. J. Clarkson, D. M. Haddleton, *QSAR Comb. Sci.*, **2007**, 26, 1220 – 1228.

11 Abkürzungsverzeichnis

AES	A uger- E lektronenspektroskopie
AEY	A uger E lectron Y ield
AO	A tomorbital
BESSY	B erliner E lektronenspeicherring-Gesellschaft für S ynchrotronstrahlung m. b. H
BE	B indungsenergie
CAE	C onstant A nalyzer E nergy
CRR	C onstant R etard R atio
DCM	D ichlormethan
DFT	D ichte- F unktional- T heorie
DMF	D imethylformamid
DS	D etailspektrum
ESCA	E lektronenspektroskopie für c hemische A nalyse
EtOH	Ethanol
EY	E lectron Y ield
FWHM	F ull W idth at H alf M aximum
FY	F lourescence Y ield
HAXPES	H ard X -ray P hotoemission S pectroscopy
HESGM	H igh E nergy S pherical G rating M onochromator
HOPG	H ighly O rdered P yrolytic G raphite
KE	K inetische E nergie
LbL	L ayer- b y- L ayer
MO	M olekülorbital
MOF	M etal O rganic F ramework
NEXAFS	N ear E dge X -ray A bsorption F ine S tructure
PE	P assenergie
PEY	P artial E lectron Y ield
SAM	S elf-assembled M onolayer, S elbstassozierte M onolage
SR	S ynchrotron R adiation
SXPS	S oft X -ray P hotoelectron S pectroscopy
TDM	T ransition D ipole M oment
TEY	T otal E lectron Y ield
TY	T otal Y ield
ToF-SIMS	T ime- o f- F light S econdary I on M ass S pectrometry
UHV	U ltrahochvakuum
ÜS	Ü bersichtsspektrum
XAS	X -ray A bsorption S pectroscopy
XES	X -ray E mission S pectroscopy
XPS	X -ray P hotoelectron S pectroscopy

12 Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden die folgenden Publikationen in Fachzeitschriften sowie Präsentationen. Die gelistete Reihenfolge ist nach dem Datum der Veröffentlichung, jeweils beginnend mit der aktuellsten Publikation, sortiert.

12.1 Artikel in Fachzeitschriften

6.
 Programmable, Ordered Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles in Solid Support and Stimuli-Controlled On-Surface Pseudorotaxane Formation
 Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, [Erik Darlatt](#), Bilge Baytekin, Thomas Heinrich, Peter M. Deutinger, Katharina Huth, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley
eingereichtes Manuskript

5.
 Interpretation of experimental N K NEXAFS of azide, 1,2,3-triazole and terpyridyl groups by DFT spectrum simulations
[Erik Darlatt](#), Alexei Nefedov, Christoph H.-H. Traulsen, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Paul M. Dietrich, Andreas Lippitz, René Illgen, Julius Kühn, Christoph A. Schalley, Christof Wöll, Wolfgang E. S. Unger
Journal for Electron Spectroscopy and related Phenomena **2012**, *accepted*
 doi: 10.1016/j.elspec.2012.09.008

4.
 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated SAMs on Gold
 Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen, [Erik Darlatt](#), Anja Sokolwski, Dominik Sattler, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley
J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134 (39), 16289 – 16297
 doi: 10.1021/ja306212m

3.
 Intermixed Terpyridine-functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear Relationship between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties
 Christoph H.-H. Traulsen, [Erik Darlatt](#), Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Santina Hoof, Wolfgang E.S. Unger, Christoph A. Schalley
Langmuir **2012**, 28, 10755 - 10763
 doi: 10.1021/la301644r

2.
 Evidence of click and coordination reactions on a self-assembled monolayer by synchrotron radiation based XPS and NEXAFS
[Erik Darlatt](#), Christoph H.-H. Traulsen, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Julius Kühn, Christoph A. Schalley, Wolfgang E.S. Unger
Journal for Electron Spectroscopy and related Phenomena **2012**, 185, 85 – 89
 doi: 10.1016/j.elspec.2012.02.004

1.

Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine-ligands to a pyridyl-terminated self-assembled monolayer on gold

Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Erik Darlatt, Christoph H.-H. Traulsen, Hyegeun Min, Wolfgang E.S. Unger, Christoph A. Schalley

Surface Science **2012**, *606*, 367 – 377

doi:10.1016/j.susc.2011.10.020

12.2 Vortrag

Surface Chemical Analysis of immobilized Coordination Compounds based on self-assembled Monolayers on Gold

ECASIA '11 – 14th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis

04.-09.09.2011, Cardiff, Wales, United Kingdom

12.3 Posterpräsentationen

10.

Evidence of click, coordination and side reactions on a self-assembled monolayer by synchrotron radiation based XPS and NEXAFS

Erik Darlatt, Christoph H.-H. Traulsen, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

2. BCS - Berliner Chemie Symposium

03.04.2011, Berlin, Deutschland

9.

The Coordination of Palladium ions changes the preferential orientation of Pyridyl terminated Self-assembled monolayer molecules – A NEXAFS study

Erik Darlatt, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

3rd Joint BER II and BESSY II Users' Meeting

01.-02.12.2011, Berlin, Deutschland

8.

ToF-SIMS study of the palladium(II) coordination on a pyridyl terminated self-assembled monolayer

Erik Darlatt, Hyegeun Min, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

SIMS XVIII – 18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry

18.-23.09.2011, Riva del Garda (Triento), Italien

7.

Buried interface characterization for a click chemistry-derivatized self-assembled monolayer on gold

Erik Darlatt, Julius Kühn, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Mihaela Gorgoi, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

HAXPES 2011 – 4th International Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

14.-16.09.2011, Hamburg, Deutschland

6.

Introduction of bulky donor head groups on a self-assembled monolayer on gold exploiting click chemistry

Erik Darlatt, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Julius Kühn, Mihaela Gorgoi, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

ECASIA '11 – 14th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis

04.-09.09.2011, Cardiff, Wales, Vereinigtes Königreich

5.

Controlled Preparation of a Pyridyl-Terminated SAM on Gold - a Promising Platform for Layer-by-Layer Self-Assembly through Metal Coordination

Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Erik Darlatt, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Gordon Conference: Supramolecules & Assemblies, Chemistry Properties and Organization at Multiple Scales

19.-24.06.2011, Lucca (Barga), Italien

4.

Metal Coordinated Layer-by-Layer Self-Assembly of Macrocycles and Rotaxanes on Gold Surfaces

Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Erik Darlatt, Christoph H.-H. Traulsen, Maria Tatzke, Egor V. Dzyuba, Dominik Sattler, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Gordon Conference: Supramolecules & Assemblies, Chemistry Properties and Organization at Multiple Scales

19.-24.06.2011, Lucca (Barga), Italien

3.

Characterization of a rotaxane toplayer stack formed by self-assembly and layer-by-layer deposition exploiting coordination chemistry

Erik Darlatt, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Egor Dzyuba, Dominik Sattler, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

1. BCS - Berliner Chemie Symposium

07.04.2011, Berlin, Deutschland

2.

SR-XPS and NEXAFS characterization of layer stacks formed by self-assembly and layer-by-layer deposition exploiting coordination chemistry

Erik Darlatt, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Christoph A. Schalley, Wolfgang E. S. Unger

2nd Joint BER II and BESSY II Users' Meeting

09.-10.12.2010, Berlin, Deutschland

1.

Layer by Layer Self Assembly of Macrocycles and Rotaxanes on Gold-Surfaces

Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Egor V. Dzyuba, Erik Darlatt, Wolfgang Unger, Christoph A. Schalley

24th Conference of the European Colloid and Interface Society

05.-10.09.2010, Prag, Tschechien

13 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich mit ihrem Wissen und Beistand in den letzten drei Jahren darin unterstützt haben, meine Promotion zu verwirklichen:

Herrn Dr. Wolfgang E. S. Unger danke ich für die stete Bereitstellung seines Fachwissens (besonders der Physik) und dafür, dass er mir in seinem Arbeitskreis die Gelegenheit gab, dieses interessante Thema mit der Vielfalt an Messmöglichkeiten bei der BAM und bei BESSY II bearbeiten zu können.

Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley gebührt Dank für die sehr gute 3-jährige Zusammenarbeit, für die Bereitstellung seines Fachwissens auf dem Gebiet der Chemie und für seine Unterstützung besonders in der Endphase meiner Promotion.

Meinen größten Dank möchte ich dem „Team Schalley“, bestehend aus Johannes Poppenberg, Sebastian Richter und Christoph Traulsen, aussprechen für die Herstellung der Tetralactam-Liganden, der SAM-Moleküle, der SAMs und der Multischichten, vor allem aber für eine sehr gute Zusammenarbeit in unserem LbL-Projekt. Igor Lindner und Nora Löw sage ich Dank für die Synthese des Kronenethers und des Glycinanhydrits.

Ein Dankeschön geht an Thomas Wirth, Dr. Hyegeun Min und Franka Straub für die Durchführung der ToF-SIMS-Messungen. Für die Einarbeitung in das Kratos-Spektrometer und die vielen XPS-Gespräche möchte ich mich bei Herrn Dr. Thomas Gross bedanken. Dieter Treu danke ich für die XPS-Messungen eines Teils meiner Proben. Für die stete Unterstützung bei den BESSY-Messzeiten, ganz besonders für die in den Nachtschichten, bin ich Andreas Lippitz, Paul Dietrich, René Illgen, Julius Kühn und Pierre-Luc Girard-Lauriault zu großem Dank verpflichtet. An Andreas Lippitz ergeht außerdem ein Dank für die Einarbeitung in das VG200X und für die Klärung vieler technischer Fragen bzgl. der UHV-Apparaturen. Meinen Dank möchte ich Julius Kühn ausdrücken, ohne den ich niemals die Gelegenheit bekommen hätte, einige HAXPES-Messungen an der KMC-1-Beamline bei BESSY II durchzuführen. Ein weiteres Dankeschön gilt Santina Hoof, die meine Forschung für einige Monate begleitete, und Thomas Heinrich, der die Oberflächenanalytik des LbL-Projekts während des Schreibens meiner Dissertation weiterführte.

Herrn Dr. Alexei Nefedov aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. C. Wöll des Karlsruher Instituts für Technologie sei gedankt für die DFT-Simulationen der N K-Spektren. Herrn Dr. Ronald Hesse von der Universität Leipzig möchte ich, selbsterklärend, für jedwede Unifit-Unterstützung sowie für die Entwicklung einer Programmimplementierung, die es mir ermöglichte NEXAFS-Spektren anzupassen, danksagen. Meinen Eltern sowie Heike danke ich für jedweden Beistand nicht-naturwissenschaftlicher Art. Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter für das Bereitstellen ihres Wissens über die recht komplexe Natur der deutschen Orthographie.

Abschließend möchte meine Dankbarkeit bzgl. der Finanzierung meiner Promotion gegenüber der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Doktorandenprogramm der BAM bekunden.

14 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und kenntlich gemachter Quellen angefertigt habe.