
**Untersuchung der Adsorptionskinetik
photoschaltbarer azobenzolfunktionalisierter
selbstorganisierter Monolagen mit optischer
Frequenzverdopplung**

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

vorgelegt beim Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Universität Kassel von
Dipl.-Phys. Florian Vogel

November 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Träger

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Januar 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Selbstorganisierte Monolagen	5
2.1.1	Aufbau und Eigenschaften	5
2.1.2	Azobenzolfunktionalisierte Monolagen	9
2.1.3	Adsorption auf Oberflächen	11
2.1.4	Adsorptionskinetik	13
2.2	Optische Frequenzverdoppelung	16
2.2.1	Einfluss von Adsorbaten	19
2.2.2	Die Phase des Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$	21
3	Experimentelles	25
3.1	Probenpräparation	25
3.2	Verwendete Moleküle	25
3.3	Verwendete Chemikalien und Reinigung der Gerätschaften	27
3.4	SHG-Messungen	27
3.4.1	In situ Kinetikmessungen	28
3.4.2	Phasenmessung	30
4	Ergebnisse	33
4.1	Kenntnisstand	33
4.2	SHG-Untersuchungen der Adsorption	35
4.2.1	Ester-Derivat (3)	35
4.2.2	Amid-Derivat (4)	41
4.3	Vergleich der Ergebnisse von 3 und 4	47
5	Zusammenfassung und Ausblick	51
	Literatur	66
	Danksagung	67
	Erklärung	69

1 Einleitung

Selbstorganisierte Monolagen (engl. self-assembled monolayers, SAMs) sind in den letzten Jahren stark in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt [1–7]. Unter einer SAM versteht man eine molekulare Monolage, die sich aus speziell für diesen Zweck entworfenen Molekülen, die häufig als „Liganden“ bezeichnet werden, auf einer Oberfläche bildet. Für die Ausbildung einer Monolage ist der molekulare Aufbau der Liganden entscheidend. In der Regel bestehen solche Moleküle aus einer Ankergruppe für die stabile chemische Bindung an das Substrat, einer funktionellen Gruppe, die die makroskopischen Eigenschaften der SAM definiert und einer Spacer-Einheit, die beide zuerst genannten Gruppen miteinander verbindet. Als Substratmaterial für SAMs wird in den meisten Fällen Gold oder Silizium verwendet. Durch intermolekulare Wechselwirkungen der Liganden in der Monolage entstehen auf der Oberfläche hochgeordnete 2-dimensionale Kristalle. Durch die Modifikation der Substratoberfläche durch eine SAM erhält diese völlig neue chemische und physikalische Eigenschaften. Dies eröffnet SAMs ein breites Spektrum möglicher Anwendungen, z. B. als Biosensoren [5, 8, 9], modifizierte Elektroden [10] oder nanoskopische Datenspeicher [11, 12]. Auch „molekulare Maschinen“ auf Basis von SAMs sind vorstellbar [13, 14].

Da die Eigenschaften einer SAM durch die funktionellen Gruppen definiert werden, ist es möglich, die Oberflächeneigenschaften gezielt durch die Auswahl der funktionellen Gruppe einzustellen. Somit können die Liganden je nach gewünschter Anwendung der SAM mit einer geeigneten funktionellen Gruppe ausgestattet werden. In letzter Zeit wird vermehrt dazu übergegangen, „intelligente Oberflächen“ zu schaffen, bei denen man zwischen definierten Zuständen hin- und herschalten kann. Häufig werden solche Oberflächen durch SAMs gebildet, die aus azobenzolfunktionalisierten Molekülen aufgebaut sind. Azobenzole haben die Eigenschaft, dass sie unter UV-Bestrahlung „geschaltet“ werden können. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen die Moleküle zum Großteil als *E*-Isomer vor, unter UV-Bestrahlung verschiebt sich das Gleichgewicht zum *Z*-Isomer. Mit anderen Worten, durch einen externen Stimulus kann der Zustand der SAM gezielt beeinflusst werden. Ebenfalls ändern sich mit dem Isomerisierungszustand der Liganden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der SAM. Mögliche Anwendun-

gen dieser SAMs sind Oberflächen mit photoschaltbaren physikalischen Eigenschaften [15–18] oder nanoskopische Datenspeicher [19]. An solchen schaltbaren Monolagen wurden viele Untersuchungen zu Gestalt und Eigenschaft der funktionalisierten Oberfläche sowie zu deren Photoschaltbarkeit durchgeführt [19–23]. Jedoch wurde der eigentliche zeitliche Ablauf der Monolagenbildung von azobenzolfunktionalisierten Molekülen kaum untersucht, obwohl die Verwendung solch komplexer Liganden einige Fragen aufwirft: Kann der Adsorptionsprozess der azobenzolfunktionalisierten Moleküle durch die üblichen kinetischen Modelle beschrieben werden? Hat der Isomerisierungszustand der Liganden einen Einfluss auf den Verlauf der Adsorption? Welchen Effekt auf das Adsorptionsverhalten haben Spacer-Einheiten, die durch intermolekulare Wechselwirkungen der Moleküle innerhalb der Monolage eine hohe Ordnung bewirken sollen? Diesen bisher gänzlich unbeantworteten Fragen soll im Rahmen dieser Arbeit nachgegangen werden. Die kinetischen Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten wurden mithilfe optischer Frequenzverdopplung (engl. optical second harmonic generation, SHG) durchgeführt. Da diese Analysemethoden höchst oberflächensensitiv ist, kann der Adsorptionsprozess der Moleküle auf der Goldoberfläche *in situ* verfolgt werden [24–26]. Ein weiterer Vorteil von SHG-Untersuchungen ist, dass durch vergleichenden Messungen Aussagen über die Packungsdichte der resultierenden SAM getroffen werden können. Insbesondere die Packungsdichte und die Ordnung einer SAM auf der Oberfläche ist von entscheidender Bedeutung für deren spätere Photoschaltbarkeit.

Als Modellsysteme werden in dieser Arbeit zwei verschiedene azobenzolfunktionalisierte Moleküle untersucht, die sich durch einen intramolekularen Bestandteil der Spacer-Einheit voneinander unterscheiden. Die chemische Bindung dieser Moleküle zur Oberfläche wird durch eine Dithiolan-Ankergruppe realisiert. Solche schwefelhaltigen Ankergruppen sind die meist untersuchten Adsorbat-Substrat-Systeme und eignen sich daher ideal für fundamentale Untersuchungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt werden. Die im Vergleich zur „Standard“-Thiol-Ankergruppe größere Dithiolan-Ankergruppe soll auf der Oberfläche genügend Raum einnehmen, um später eine Photoschaltbarkeit der resultierenden SAM zu gewährleisten. Die Gestalt und Eigenschaften der aus den untersuchten Molekülen gebildeten SAMs wurde bereits im Rahmen einer anderen Arbeit untersucht [27]. Diese Ergebnisse werden mit den hier gewonnenen Daten verglichen und diskutiert.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im nachfolgenden zweiten Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten chemischen und physikalischen Grundlagen besprochen. Der Aufbau und die Eigenschaften von SAMs werden mit einem Schwerpunkt auf azobenzolfunktionalisierten Monolagen erläutert. Anschließend wird auf die chemischen und physikalischen Prozesse bei der Adsorption von

schwefelhaltigen Liganden auf Goldoberflächen eingegangen und die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten kinetischen Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge besprochen. Nachfolgend werden die Grundlagen der optischen Frequenzverdopplung und deren Anwendung als Analysewerkzeug bei der Untersuchung der Monolagenbildung erläutert. Im dritten Kapitel wird auf den verwendeten Versuchsaufbau, die Durchführung der SHG-Experimente sowie die Herstellung der Proben eingegangen. Weiterhin werden die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle vorgestellt, die in der Arbeitsgruppe „Metallorganische Chemie“ unter der Leitung von Prof. Siemeling an der Universität Kassel synthetisiert wurden. Die Ergebnisse der Messungen und der zuvor in anderen Untersuchungen erlangte Kenntnisstand werden im vierten Kapitel präsentiert. Das Kapitel wird durch eine eingehende Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu den bekannten Resultaten aus den vorangegangenen Untersuchungen abgeschlossen. Schließlich wird in Kapitel 5 die vorliegende Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Experimente gegeben.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet die für diese Arbeit relevanten chemischen und physikalischen Grundlagen. Im ersten Abschnitt wird auf SAMs, deren Aufbau und Eigenschaften – insbesondere auf die von azobenzolfunktionalisierte Monolagen – eingegangen. Der zweite Abschnitt befasst sich mit optischer Frequenzverdopplung und deren Anwendung zur Untersuchung von SAMs.

2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Unter einer selbstorganisierten Monolage (engl. self-assembled monolayer; SAM) versteht man ein hochgeordnetes Molekülensemble, welches durch die Adsorption geeigneter Moleküle auf einer festen Oberfläche entstanden ist [1–4]. Die wichtigsten Systeme, aus denen SAMs gebildet werden, sind schwefelhaltige Adsorbatmoleküle [6, 28] und Trichloro- bzw. Trioxysilane [29], da sie eine hohe Affinität zu einigen gängigen Oberflächenmaterialien aufweisen. Schwefelhaltige Monolagen werden in den meisten Fällen auf Metallsubstraten wie Gold [28, 30, 31], Silber [32, 33], Platin [34] oder Kupfer [33, 35, 36] erzeugt. Im Falle der Trichlorosilane verwendet man im Regelfall Silizium als Substratmaterial [7]. In einer Monolage können die Moleküle untereinander laterale Wechselwirkungen ausbilden. So entstehen hochgeordnete Schichten auf Oberflächen, die im Idealfall zweidimensionale Kristalle bilden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst ein detaillierter Blick auf den Aufbau und die Eigenschaften von SAMs geworfen.

2.1.1 Aufbau und Eigenschaften

SAMs werden aus speziellen Molekülen gebildet. Diese bestehen in der Regel aus drei Bestandteilen [1]:

- Eine *Ankergruppe* bewerkstelligt die Anbindung an das Substrat. Diese Gruppe muss so gewählt werden, dass eine stabile Bindung mit der Substratoberfläche ausgebildet werden kann.

- Eine *funktionelle Gruppe* am anderen Ende des Moleküls definiert die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entstehenden Monolage.
- Eine *Spacer-Einheit* verbindet die Ankergruppe mit der funktionellen Gruppe. Weiterhin können diese Einheiten durch laterale Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen die Monolage stabilisieren und ihre Ordnung erhöhen.

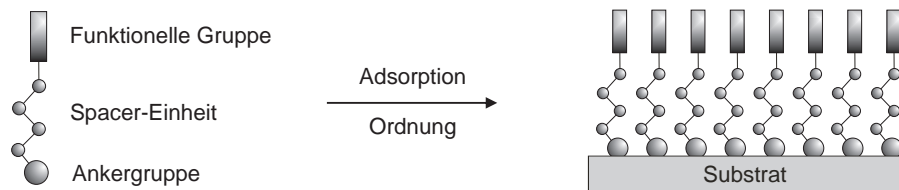


Abbildung 2.1: Bestandteile eines Liganden und schematischer Aufbau einer daraus gebildeten SAM.

Diese Bestandteile, sowie der schematische Aufbau einer SAM, die durch Adsorption und Ordnung der Liganden auf der Oberfläche gebildet wird, sind in Abbildung 2.1 dargestellt. SAMs werden meist durch die Adsorption der Moleküle aus einer Lösung heraus gebildet [4, 6]. Weiterhin ist es möglich, SAMs durch Gasphasenabscheidung auf Oberflächen im Vakuum zu erzeugen [4]. Da dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung kommt, soll hierauf nicht weiter eingegangen werden. In Abschnitt 2.1.3 werden die einzelnen Schritte der Monolagenbildung detailliert erläutert.

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche abhängig vom zeitlichen Verlauf der Adsorption. Zu einem frühen Zeitpunkt, an dem eine geringe Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen vorherrscht, liegen die Moleküle zumeist flach auf der Oberfläche. Bei zunehmender Bedeckung kommen Bereiche hinzu, in denen die Moleküle dichter gepackt sind und sich langsam aufrichten. Ist eine vollständige Oberflächenbedeckung erreicht, haben sich alle Moleküle auf dem Substrat aufgerichtet (vgl. Abbildung 2.1, rechts). Die maximale Dichte der Moleküle auf der Oberfläche wird von der möglichen Anzahl von Ankerplätzen bestimmt. Im Falle von Thiolen (R-SH) mit einem Alkylrest beträgt die benötigte Grundfläche pro Molekül $0,22 \text{ nm}^2$ [3, 33]. Die einzelnen Moleküle ordnen sich in einer hexagonalen Struktur auf Goldoberflächen an [2] und bilden eine hochgeordnete Struktur. Anders als in der schematischen Abbildung 2.1 gezeigt, sind die Moleküle zumeist nicht vollständig senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Bei den zuvor angesprochenen Thiolen beobachtet man Neigungen der Alkylketten

von $26 - 40^\circ$ zur Oberflächennormalen, wobei der exakte Neigungswinkel abhängig von der jeweiligen funktionellen Einheit ist [2, 37]. Ebenso sind die Moleküle bezüglich der Längsachse zueinander verdreht. So wird die dichtestmögliche Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche realisiert. Man beobachtet typischerweise Verdrehwinkel zwischen $52 - 55^\circ$ [2, 37].

In einer Monolage treten Wechselwirkungen der Moleküle untereinander auf. Hierfür sind hauptsächlich die eingesetzten Spacer-Einheiten verantwortlich [1]. In vielen Fällen wechselwirken die Spacer-Einheiten über van-der-Waals-Kräfte miteinander. Durch eine Verzahnung der Alkylketten untereinander wird die van-der-Waals-Wechselwirkung maximal. Dies ist der Grund, warum die für sich betrachteten flexiblen Alkylketten als Spacer-Einheiten im Ensemble hochgeordnete Monolagen ausbilden. Diese Wechselwirkungen sind z. B. auch für die zuvor beschriebene Neigung der Alkanthiole verantwortlich. Seltener beobachtet man Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen. Ein Beispiel hierfür sind Moleküle mit Amidgruppen in den Spacer-Einheiten. Auch sind kovalente Bindungen zwischen Spacer-Einheiten verschiedener Moleküle möglich. Alle Wechselwirkungen der Spacer-Einheiten haben gemeinsam, dass sie eine gezielte Beeinflussung der zweidimensionalen Struktur der Monolagen ermöglichen.

Die Oberflächeneigenschaften einer Monolage lassen sich über eine spezifische Auswahl der funktionellen Gruppe einstellen [5, 6]. Dies ermöglicht eine Anpassung der physikalischen und chemischen Eigenschaften einer SAM an praktische Anwendungen der Oberfläche. In dieser Eigenschaft begründet sich auch das große wissenschaftliche Interesse an SAMs in den letzten Jahren. Prinzipiell können alle in der organischen und anorganischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Diese Tatsache machen SAMs zu einem universellen Werkzeug bei der gezielten Herstellung von Oberflächen mit vorbestimmten Eigenschaften (*intelligente* oder *smarte Oberflächen*). Beispiele für Untersuchungen an solchen Systemen sind zum einen ferrocenfunktionalisierte Monolagen [38–41], die als molekulare Datenspeicher vorstellbar sind [11, 42, 43]. Zum anderen sind photoschaltbare Systeme Gegenstand vieler aktueller Untersuchungen. Diese Systeme werden in Abschnitt 2.1.2 detailliert besprochen, da sie Gegenstand dieser Arbeit sind. Beide zuvor angesprochenen Systeme haben gemeinsam, dass sie aufgrund ihrer Größe besondere Anforderungen an den Aufbau und die Zusammensetzung von Ankergruppe und Spacer-Einheit stellen. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

Für alkanthiolbasierte Monolagen mit kleinen funktionellen Gruppen werden hochgeordnete Filme durch die lateralen Wechselwirkungen der Spacer-Einheiten untereinander gebildet. Dies ist in Abbildung 2.2 a) schematisch dargestellt. Wechselt man nun die funktionellen Gruppen gegen „große“ Einheiten, wie z. B. Ferrocene

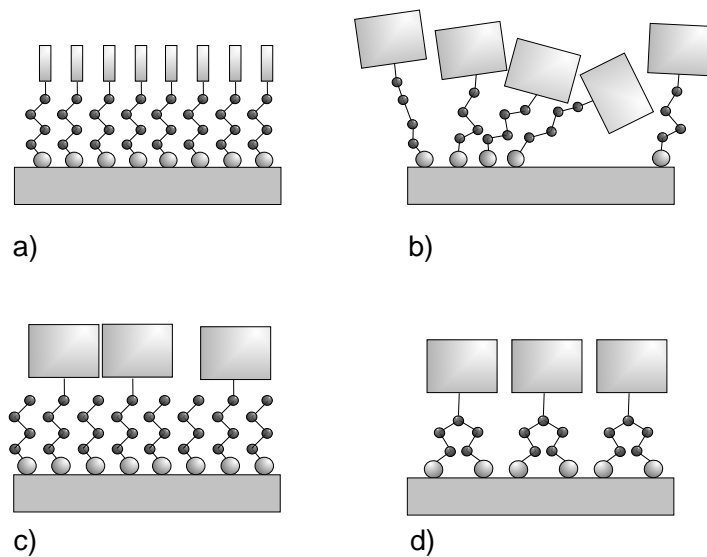


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von Monolagen mit mono- oder bidentaten Ankergruppen. a) Alkanthiolartige Monolage. Die laterale Wechselwirkung der Spacer-Einheiten stabilisiert die Monolage und führt zu hochgeordneten funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. b) Durch sterisch anspruchsvolle funktionelle Gruppen wird die laterale Wechselwirkung der Spacer-Einheiten gestört. Es resultiert eine geringe Ordnung der Liganden in der Monolage. c) Gemischte Monolage aus Liganden mit und ohne funktionellen Gruppen. Das Einbringen von nicht-funktionalisierten Liganden erhöht die Ordnung in der Monolage. d) Bidentate Ankergruppen schaffen den benötigten Raum, um hochgeordnete Monolagen bei sterisch anspruchsvollen funktionellen Gruppen zu realisieren.

oder Azobenzole, aus, wird die laterale Wechselwirkung der Spacer-Einheiten untereinander gestört. Die Ursache hierfür ist, dass diese funktionellen Gruppen sterisch anspruchsvoll sind, d. h. mehr Volumen benötigen. Somit können aufgrund der größeren Abstände der Spacer-Einheiten zueinander keine stabilisierenden van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgebildet werden. Dies hat zur Folge, dass die Ordnung der Monolage nicht aufgebaut werden kann (vgl. Abbildung 2.2 b)). Möchte man dies ausschließen, existieren zwei mögliche Strategien. Einerseits kann eine Mischung aus Molekülen mit und ohne funktioneller Gruppe verwendet werden, um Monolagen zu bilden. Eine solche Monolage ist schematisch in Abbildung 2.2 c) dargestellt. Auf diese Weise können die funktionellen Gruppen räumlich voneinander getrennt werden. Andererseits kann eine räumliche Trennung der funktionellen

Gruppen über Ankergruppen mit größerem Platzbedarf auf der Oberfläche bewerkstelligt werden (vgl. Abbildung 2.2 d)). Die Vor- und Nachteile beider Strategien sollen im Folgenden detaillierter diskutiert werden:

Systeme, bei denen zwei verschiedene Moleküle eingesetzt werden, bezeichnet man als gemischte Monolagen [21, 44–47]. Wählt man das richtige Mischungsverhältnis der Moleküle zueinander, erreicht man eine Separierung der funktionellen Gruppen voneinander, so dass sich wiederum geordnete Monolagen ausbilden können. Auf diese Weise ist es möglich, mit geringem Aufwand geordnete Monolagen zu erzeugen, wie in Abbildung 2.2 c) schematisch dargestellt. Dieses Verfahren ist allerdings mit einigen Problemen behaftet. Zum einen erfolgt die Verteilung der Moleküle mit und ohne funktioneller Einheit statistisch in der Monolage, so dass diese nicht hochgeordnet ist. Weiterhin wurde beobachtet, dass es zu Phasenseparationen kommen kann [44, 48]. Dies ist bedingt durch anziehende Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen untereinander. Ein weiterer Problempunkt ist die thermische Stabilität gemischter Monolagen. Diese zeigen kein einheitliches Desorptionsverhalten [49], d. h. eine Komponente desorbiert bevorzugt. Auch kann es zu einem Eintauchen der funktionellen Gruppen in das Gerüst der Spacer-Einheiten kommen [50]. Dies wiederum wirkt sich negativ auf die Funktionalisierung der Monolage aus.

All die zuvor genannten Probleme können umgangen werden, wenn Moleküle mit großen Ankergruppen eingesetzt werden [27, 51–56]. Diese Ankergruppen besetzen auf der Oberfläche mehrere Ankerplätze und verringern somit die Anzahl der Moleküle auf dem Substrat. Für sterisch anspruchsvolle funktionelle Gruppen steht somit ausreichend Platz zur Verfügung. Dies ist in Abbildung 2.2 d) schematisch für bidentate Ankergruppen dargestellt. Somit ist es, analog zu alkanthiolbasierten Monolagen, möglich, Monolagen hoher Ordnung auch aus Molekülen mit sterisch anspruchsvollen funktionellen Gruppen zu bilden. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass bedingt durch den größeren Abstand der Spacer-Einheiten ihre Wechselwirkungen geschwächt sind. Dies kann dazu führen, dass die Moleküle in der resultierende SAM einen starken Neigungswinkel aufweisen, wenn keine starren Spacer-Einheiten verwendet werden.

Im folgenden Abschnitt wird nun detailliert auf Azobenzole als sterisch anspruchsvolle funktionelle Einheit eingegangen.

2.1.2 Azobenzolfunktionalisierte Monolagen

Azobenzol ist ein organisches Molekül, aufgebaut aus zwei Phenylgruppen, die über eine Azogruppe ($-N=N-$) miteinander verknüpft sind. Seine Besonderheit ist, dass durch Einstrahlen von Licht bestimmter Wellenlänge zwischen zwei Isomeri-

sierungszuständen hin und her geschaltet werden kann. Dies ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

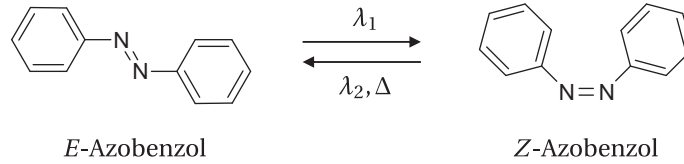


Abbildung 2.3: *E/Z*-Isomerisierung des Azobenzols. Durch Einstrahlen von Licht mit der Wellenlänge λ_1 kann das *E*-Isomer in die *Z*-Konfiguration überführt werden. Die Rückisomerisierung erfolgt durch Einstrahlen von Licht mit der Wellenlänge λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$) oder durch Zuführung von thermischer Energie Δ .

Die Isomerisierbarkeit des Azobenzols ist seit über 70 Jahren bekannt [57] und seitdem Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Jedoch ist dieser Prozess bis zum heutigen Tage nicht vollständig verstanden [58–62]. Die Änderung des Isomerisierungszustandes aus dem *E*-Zustand in den *Z*-Zustand kann durch Einstrahlen von UV-Licht ($\lambda_1 < 370$ nm) stimuliert werden. In die entgegengesetzte Richtung (*Z* \rightarrow *E*) kann eine Umisomerisierung wiederum durch Einstrahlen von Licht ($\lambda_2 \approx 430$ nm) oder thermisch angeregt werden (vgl. Abbildung 2.3). Bei Laborbedingungen liegt das Molekül als *E*-Azobenzol vor, da es sich hierbei um die energetisch stabilere Konfiguration handelt. Mit der Änderung des Isomerisierungszustandes geht auch eine Änderung der optischen und chemischen Eigenschaften einher. Dies macht Azobenzol zu einem idealen Kandidaten als funktionelle Gruppe in einer SAM. Erste Arbeiten zu azobenzolfunktionalisierten Monolagen wurden Anfang der 1990er Jahre [63] getätigt, seitdem sind diese Systeme Gegenstand vieler aktueller Forschungsarbeiten [9, 18–23, 46, 47, 49, 64–89]. Nachfolgend wird ein Überblick über einige wichtige Arbeiten gegeben.

Das Schalten von azobenzolfunktionalisierten Monolagen, die über eine alkanthiolartige Spacer- und Ankergruppe verfügten, konnte von Micheletto et al. [19] für einzelne Domänen in der Monolage gezeigt werden. Der Schaltvorgang ging mit einer Veränderung der Oberflächenmorphologie im Bereich dieser Domänen einher. Kollektives Schalten der gesamten SAM konnte nicht beobachtet werden. Freyer et al. konnten das Schalten von Azobenzolalkanthiol-SAMs auf rauen Oberflächen zeigen [67]. In Fall rauer Oberflächen bildet sich keine hohe Ordnung in der Monolage aus, so dass sich die Moleküle beim Schaltvorgang nicht gegenseitig behindern. Möchte man hochgeordnete azobenzolfunktionalisierte SAMs kollektiv schalten, so

ist zu beachten, dass die Moleküle, die die SAM bilden, das benötigte freie Volumen zum Schalten der Azobenzolfunktionseinheit aufweisen [90].

Eine Möglichkeit, um dieses Volumen in der Monolage zu generieren, ist der Einsatz von asymmetrischen Disulfiden, bei denen nur ein Alkylrest mit einer Azobenzolgruppe funktionalisiert worden ist. Mit dieser Methode lassen sich gemischte Monolagen erzeugen, bei denen man die oben angesprochene Phasenseparation weitgehend verhindern kann. Das Photoschalten an solchen Monolagen wurde von Tamada et al. gezeigt [21, 47, 64, 65].

Einen anderen Ansatz, das benötigte freie Schaltvolumen herzustellen, wählten Pace et al. [22, 73, 74]. Sie erzeugten photoschaltbare SAMs auf Basis von Biphenylthiol. Durch die Wechselwirkung der starren Biphenyl-Spacer-Einheiten untereinander wird der benötigte Freiraum zum Schalten hergestellt. Erstmals wurde an diesen Monolagen ein reversibles „dominoartiges“ Schalten der SAM beobachtet, bei dem es zu einem kollektiven Umklappen der Azobenzoleinheiten in der Monolage kam.

Ito et al. [75] konnten das benötigte Volumen zur Photoschaltung über sehr großvolumige Spacer-Einheiten in Form von *p*-Carboranen¹ bereitstellen. Im Experiment wurde gezeigt, dass SAMs mit Carboran-Spacer-Einheiten über eine bessere Photoschaltbarkeit verfügen als vergleichbare SAMs mit weniger platzinnehmenden Spacer-Einheiten.

Neben diesen Arbeiten zur Schaltbarkeit von azobenzolfunktionalisierten SAMs gibt es jedoch nur zwei Arbeiten [91, 92], die sich mit dem Adsorptionsprozess und den entsprechenden Adsorptionskinetiken der Liganden auseinandersetzen. In beiden Arbeiten wurde nur die Adsorption der ungeschalteten Liganden untersucht, was wiederum zu nicht schaltbaren SAMs geführt hat. Dem Einfluss des Isomerisierungszustandes auf die Adsorption der Liganden wurde bisher noch nicht nachgegangen.

2.1.3 Adsorption auf Oberflächen

Seit langer Zeit ist die Affinität von Schwefel zu Goldoberflächen bekannt. Aus diesem Grund sind Thiol- und Disulfidankergruppen die meist untersuchten Ankergruppen auf Goldoberflächen. In beiden Fällen kann die Bindung mit der Oberfläche als oxidative Addition des Schwefels an das Gold angesehen werden [2, 93], wobei der genaue Mechanismus nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten ist [94]. Weitgehend geklärt ist hingegen die Abfolge bei

¹Carborane sind Cluster aus Bor- und Kohlenstoffatomen und weisen Polyedergestalt auf.

der Bildung einer Monolage. Zunächst adsorbieren die Moleküle auf der Oberfläche, anschließend ordnen sie sich an. Der Adsorptionsprozess lässt sich wiederum in folgende Schritte unterteilen:

1. *Diffusion* der Moleküle aus der Lösung an die Oberfläche.
2. *Physisorption* der Moleküle an der Oberfläche. Es bilden sich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche aus.
3. *Chemisorption* der Moleküle auf der Oberfläche. Es bilden sich Bindungen durch chemische Reaktionen mit den Oberflächenatomen aus.

Möglicherweise schließt sich der Adsorption eine *Diffusion* der Moleküle auf der Oberfläche an oder es kommt zur *Desorption* von Molekülen oder Fragmenten.

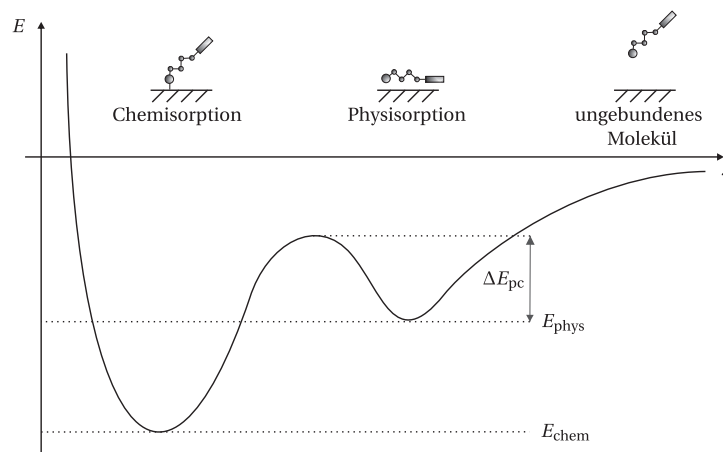


Abbildung 2.4: Schematisches Potentialbild des Adsorptionsprozesses eines Moleküls auf einer Oberfläche am Beispiel eines Alkanthiols. Nähert sich das ungebundene Molekül der Oberfläche an, gelangt es zuerst in den physisorbierten Zwischenzustand mit der Energie E_{phys} . Um sich der Oberfläche weiter anzunähern und dort in den Zustand der Chemisorption mit der Energie E_{chem} überzugehen, muss die Aktivierungsbarriere ΔE_{pc} überwunden werden. Die Energie ΔE_{pc} entspricht der Energie, die benötigt wird, um die S-H Bindung bei Thiolen oder die S-S Bindung bei Disulfiden aufzubrechen. Abbildung nach [4].

Der Prozess der Adsorption ist schematisch in Abbildung 2.4 im Potentialbild am Beispiel eines Alkanthiols dargestellt. Zunächst nähert sich das ungebundene Molekül der Oberfläche an. Dies führt dazu, dass es in einen physisorbierten Zustand

mit der Energie E_{phys} erlangt. Um sich der Oberfläche weiter anzunähern und dort in den Zustand der Chemisorption mit der Energie E_{chem} überzugehen, muss die Aktivierungsenergie ΔE_{pc} überwunden werden. Die Energie ΔE_{pc} entspricht der Energie, die zur Spaltung der S-H-Bindung des Thiols benötigt wird. Der langsamste der oben aufgeführten Schritte bestimmt hierbei die Adsorptionskinetik, die durch verschiedene Modelle beschrieben werden kann. Diese Modelle werden im Einzelnen in Abschnitt 2.1.4 erläutert. Zuvor sollen die verschiedenen Einflussgrößen und ihre Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Monolagenbildung kurz diskutiert werden.

In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Adsorptionskinetik ausübt [95, 96]. Der limitierende Schritt scheint hierbei die Verdrängung der Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche durch das SAM-bildende Molekül zu sein [4, 97]. Eine stärkere Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit der Oberfläche verringert die Adsorptiongeschwindigkeit der SAM. Ebenso spielt die Größe der SAM-bildenden Moleküle eine Rolle. Am Beispiel von Alkanthiolen konnte gezeigt werden, dass die Adsorption um so schneller abläuft, je kürzer die Alkylkette ist [95, 96]. Weiterhin haben Temperatur und Konzentration einen Einfluss auf die Adsorptionskinetik [40], wobei sich auch zeigt, dass für hohe Konzentrationen die Geschwindigkeit der Monolagenbildung unabhängig von der Konzentration wird [98].

2.1.4 Adsorptionskinetik

In diesem Abschnitt werden drei kinetische Standardmodelle vorgestellt, die zur Beschreibung der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendet werden. Es handelt sich hierbei um die Langmuirkinetik 1. Ordnung, die Langmuirkinetik 2. Ordnung und die diffusionslimitierte Langmuirkinetik. Mit ihrer Hilfe lässt sich eine Aussage über den Verlauf des Adsorptionsprozesses vornehmen. Darüber hinaus gibt es noch weitere kinetische Modelle, die zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen verwendet werden können [99, 100], jedoch beschränkt sich diese Arbeit auf die drei wichtigsten Modelle. Dies ermöglicht es, die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit Literaturdaten vergleichbarer Untersuchungen gegenüber zu stellen.

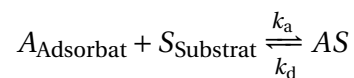
Langmuirkinetik 1. Ordnung

Die Langmuirkinetik 1. Ordnung beschreibt Adsorptionsprozesse, bei denen die Chemisorption den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt (vgl. Abschnitt 2.1.3). Um einen Adsorptionsprozess mithilfe der Langmuirkinetik 1.

Ordnung beschreiben zu können, müssen folgende Randbedingungen erfüllt sein [101]:

- Es adsorbiert nur eine Sorte von Molekülen.
- Alle Ankerplätze auf der Oberfläche sind gleichwertig.
- Pro Ankerplatz adsorbiert ein Molekül. Sind alle Ankerplätze belegt, endet der Adsorptionsprozess.
- Die Moleküle wechselwirken in der Lösung nicht untereinander.
- Es ist kein Mehrschichtwachstum möglich.
- Der Adsorptionsprozess ist reversibel.

In Analogie zu einer klassischen chemischen Reaktion kann man die Adsorption eines Moleküls auf einer Oberfläche wie folgt beschreiben: Das in Lösung befindliche Molekül A_{Adsorbat} und der freie Ankerplatz der Oberfläche S_{Substrat} stellen die Edukte dar, das Reaktionsprodukt ist das an die Oberfläche gebundene Molekül AS . Somit kann der Adsorptionsprozess als Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Hierbei sind k_a und k_d die Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung, da im Vergleich zur Anzahl der Ankerplätze die Anzahl der Moleküle in der Lösung während des Adsorptionsprozesses nicht merklich abnimmt.

Definiert man den Bedeckungsgrad Θ einer Oberfläche als das Verhältnis der besetzten Ankerplätze zu den insgesamt zur Verfügung stehenden Ankerplätzen, so erhält man für die vollständig bedeckte Oberfläche $\Theta = 1$. Für die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gilt im Gleichgewicht von Adsorption und Desorption [100, 102]:

$$\Theta = \frac{k_a/k_d \cdot c}{1 + k_a/k_d \cdot c} \quad (2.1)$$

Hierbei ist c die Konzentration der Moleküle in der Lösung. Der Verlauf der Adsorption von unbedeckter zu bedeckter Oberfläche kann unter den für die Langmuir-Adsorption geltenden Annahmen wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad (2.2)$$

Integriert man Gleichung 2.2 über die Zeit, so erhält man den Verlauf der Bedeckung Θ als Funktion der Zeit.

$$\Theta(t) = \frac{c}{c + k_d/k_a} \left(1 - e^{-(k_a c + k_d)t} \right) \quad (2.3)$$

Diesen funktionellen Zusammenhang nennt man Langmuirkinetik 1. Ordnung. Da bei der Herstellung von SAMs meist Moleküle eingesetzt werden, die über große Bindungsenergien verfügen, kann die Desorption von Molekülen von der Oberfläche vernachlässigt werden [103]. Somit gilt $k_a \gg k_d$ und Gleichung 2.3 vereinfacht sich zu

$$\Theta(t) = 1 - e^{-k_a c t} = 1 - e^{-k_{FO} c t}. \quad (2.4)$$

Der Index FO (first order) steht hierbei für die Langmuirkinetik 1. Ordnung. Er wird im Folgenden verwendet, um die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen kinetischen Modelle voneinander unterscheiden zu können.

Die Oberflächenbedeckung Θ hängt bei der irreversiblen Adsorption auch von der Beweglichkeit der adsorbierten Liganden auf der Oberfläche ab. Ist die Beweglichkeit der Liganden auf der Oberfläche gering, beobachtet man eine sogenannte jamming-Konfiguration, bei denen die Oberflächen nicht vollständig bedeckt werden [104, 105]. Nach der Adsorption der Liganden bleiben auf der Oberfläche Lücken, die zu klein sind, um von weiteren Molekülen besetzt zu werden. Ein solcher Vorgang lässt sich nicht durch die Langmuirkinetik beschreiben, da sich in diesem Fall die Adsorptionsrate nichtlinear verhält.

Langmuirkinetik 2. Ordnung

Anders als bei der Langmuirkinetik 1. Ordnung wird bei der Langmuirkinetik 2. Ordnung eine strukturelle Änderung der Moleküle im Verlauf des Adsorptionsprozesses angenommen [95]. Durch einen dissoziativen Vorgang entstehen im Verlauf der Adsorption aus einem Molekül zwei Fragmente, die wiederum zwei Ankerplätze auf der Oberfläche einnehmen. Ansonsten gelten die gleichen Randbedingungen wie für die Langmuirkinetik 1. Ordnung. Auch hier soll die Desorption von Molekülen außer acht gelassen werden, so dass $k_a \gg k_d$ gilt. Da es sich durch den zusätzlichen Schritt der Dissoziation um eine Reaktion 2. Ordnung handelt, gilt [106]

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{SO} c (1 - \Theta)^2. \quad (2.5)$$

Der Index SO (second order) steht hier für die Langmuirkinetik 2. Ordnung. Integriert man Gleichung 2.5 über die Zeit, erhält man wiederum die Bedeckung Θ als Funktion der Zeit:

$$\Theta(t) = 1 - \frac{1}{1 + k_{SO} c t} \quad (2.6)$$

Diffusionslimitierte Langmuirkinetik

Während des Adsorptionsprozesses müssen die Moleküle aus der Lösung an die Oberfläche strömen, bevor sie eine chemische Reaktion mit den Oberflächenatomen eingehen können. Verläuft die Oberflächenreaktion der Moleküle schneller als weitere Moleküle aus der Lösung in Richtung Oberfläche nachströmen können, kommt es zu einer Abnahme der Molekülkonzentration nahe der Oberfläche. Eine Schicht mit einer sehr geringen Molekülkonzentration entsteht und es kommt zu einer verringerten Adsorptionsrate. Somit wird die Diffusion der Moleküle aus der Lösung durch die verarmte Schicht zur Oberfläche zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Adsorptionsprozesses [101, 107–109]. Für den zeitlichen Verlauf der Bedeckung Θ ergibt sich:

$$\Theta(t) = 1 - e^{-k_{DL} c \sqrt{t}} \quad (2.7)$$

Der Index DL (diffusion limited) steht hierbei für die diffusionslimitierte Langmuirkinetik. Eine detaillierte Herleitung von Gleichung 2.7 findet sich in [54].

2.2 Optische Frequenzverdoppelung

Die optische Frequenzverdopplung ist eine Erscheinung der nichtlinearen Optik und wird durch Licht-Materie-Wechselwirkung hervorgerufen. Im Allgemeinen spricht man von nichtlinearer Optik, wenn das einfallende Licht in einem Medium elektrische Feldstärken erreicht, bei denen nichtlineare Effekte auftreten. Dies ist insbesondere bei der Wechselwirkung von Laserlicht und Materie der Fall.

Betrachtet man zunächst die Wechselwirkung von Licht und Materie unabhängig von der Stärke des elektrischen Feldes, so gilt allgemein, dass Licht, das sich in einem Medium ausbreitet, die Elektronen zu Schwingungen anregt. Diese Schwingungen der Elektronen gegen den Atomrumpf stellen einen schwingenden Dipol dar. Summiert man alle Dipolmomente in einem Volumenelement auf, erhält man die elektrische Polarisierung \vec{P} des Mediums. Es gilt:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.8)$$

Hierbei ist $\chi^{(1)}$ die lineare Polarisierbarkeit des Mediums und \vec{E} der elektrische Feldstärkevektor. Für hohe elektrische Feldstärken, die in den Bereich der Bindungsenergien der Elektronen reichen, wird die Auslenkung der Elektronen so groß, dass anharmonische Anteile der Elektronenschwingung berücksichtigt werden müssen. Dies führt zu einer Erweiterung von Gleichung 2.8 mit Termen höherer Ordnung [110]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung stellen $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ die Suszeptibilität 2. und 3. Ordnung dar und sind Materialeigenschaften. $\chi^{(2)}$ ist ein Tensor 3. Stufe und berücksichtigt die Generierung von Licht mit der doppelten Frequenz des einfallenden Lichtes. Diesen Vorgang nennt man optische Frequenzverdopplung (SHG, engl. Second Harmonic Generation). Da für diese Arbeit nur die Frequenzverdopplung von Interesse ist, werden die Terme hoch höherer Ordnung nicht weiter diskutiert.

Wie es zur Erzeugung von zusätzlichen Frequenzkomponenten kommt, lässt sich durch eine einfache Überlegung erschließen. Hierzu nimmt man eine ebene monochromatische Welle an, die sich in x -Richtung ausbreitet.

$$\vec{E} = \vec{A}(x) \cos(\omega t - kx) \quad (2.10)$$

Hierbei ist \vec{A} die Amplitude der Welle, ω die Frequenz und k die Wellenzahl. Setzt man Gleichung 2.10 in Gleichung 2.9 ein und bricht nach der 2. Ordnung ab, so erhält man:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{A}(x) \cos(\omega t - kx) + \chi^{(2)} \vec{A}(x) \vec{A}(x) \cos^2(\omega t - kx) \quad (2.11)$$

Umformen liefert:

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} \vec{A}(x) \vec{A}(x) + \chi^{(1)} \vec{A}(x) \cos(\omega t - kx) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \vec{A}(x) \vec{A}(x) \cos(2\omega t - 2kx) \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 kann man entnehmen, dass drei verschiedene Anteile zur Polarisation beitragen: Ein frequenzunabhängiger Gleichstromanteil, ein Anteil, der abhängig von der anregenden Frequenz ω ist und ein Anteil, der von dem Zweifachen der anregenden Frequenz abhängig ist. Dieser letzte Anteil ist verantwortlich für die Erzeugung von frequenzverdoppelter Strahlung. Somit wird von jedem Dipol neben Streulicht der Frequenz ω (Rayleigh-Streuung) auch frequenzverdoppeltes Licht mit 2ω abgestrahlt.

Um die Erzeugung der frequenzverdoppelten Strahlung auf der Oberfläche der Probe zu verstehen, betrachtet man die mathematischen Eigenschaften von $\chi^{(2)}$. Als Tensor 3. Stufe gilt für $\chi^{(2)}$ mit einer Konstanten a :

$$\chi^{(2)}(a\vec{x}) = a\chi^{(2)}(\vec{x}) \quad (2.13)$$

In inversionssymmetrischen Medien gilt zudem:

$$\chi^{(2)}(\vec{x}) = \chi^{(2)}(-\vec{x}) = -\chi^{(2)}(\vec{x}) \quad (2.14)$$

Somit gilt $\chi^{(2)} = 0$ für inversionssymmetrische Medien². Demnach wird im Volumen von inversionssymmetrischen Kristallen kein frequenzverdoppeltes Licht erzeugt. Dies gilt ebenso für isotrope Medien wie Glas, polykristalline Materialien und Flüssigkeiten. Betrachtet man hingegen die Oberflächen dieser Medien, so liegt dort eine Brechung der Inversionssymmetrie vor. Folglich ist an der Oberfläche $\chi^{(2)}$ von Null verschieden, d. h. es wird Licht mit einem frequenzverdoppelten Anteil gestreut. Dies ist der Grund dafür, dass SHG-Experimente äußerst oberflächen- bzw. grenzflächensensitiv sind und sich somit hervorragend zur Untersuchung von Adsorptionsvorgängen an Oberflächen eignen.

Die Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ enthält als Tensor 3. Stufe im allgemeinen Fall 27 unabhängige Elemente. Aufgrund von Isotropieeffekten kann man im Fall der in dieser Arbeit verwendeten polykristallinen Goldoberflächen die 27 unabhängigen Elemente auf nur 3 Elemente reduzieren. Es gilt:

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} \\ \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} \end{aligned}$$

Hierbei liegen die Koordinaten x und y in der Oberfläche, z steht senkrecht zu ihr. Den für diese Arbeit interessanten Anteil zum Messsignal liefert das Element $\chi_{zzz}^{(2)}$. Er wird durch die Schwingung der Elektronen senkrecht zu Oberfläche erzeugt [111, 112].

²Diese Aussage gilt nur für den elektrischen Dipolansatz. Für die in dieser Arbeit besprochenen Systeme können jedoch magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolbeiträge vernachlässigt werden [111].

2.2.1 Einfluss von Adsorbaten

Adsorbate ändern die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Oberflächen. Jedoch existiert bisher keine mikroskopische Theorie, welche die Wechselwirkung eines Adsorbaten mit der Oberfläche beschreiben kann. Im Allgemeinen nimmt man an, dass elektronegative Adsorbate durch eine Lokalisierung von freien Elektronen eine Abnahme der Intensität des frequenzverdoppelten Signals an der Oberfläche bewirken [113, 114]. Adsorbiert man hingegen ein elektropositives Adsorbat, kommt es zu einer Erhöhung des frequenzverdoppelten Signals durch eine Zunahme der mit dem eingestrahlten Licht wechselwirkenden Elektronen [115]. Dies gilt insbesondere für Moleküle mit großen ausgeprägten π -Elektronensystemen. Wie groß hierbei der Einfluss auf $\chi^{(2)}$ ist, hängt von der Größe, Form und der Ladungsasymmetrie des π -Systems ab [116, 117].

In Ermangelung einer mikroskopischen Theorie wird zur Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ ein phänomenologischer Ansatz benutzt. Hierzu wird die Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ der Grenzfläche aus drei Komponenten zusammengesetzt: $\chi_{\text{sub}}^{(2)}$ repräsentiert den Anteil, den das Substrat liefert. Er ist abhängig von dessen elektronischer Struktur. Den Beitrag der adsorbierten Moleküle liefert $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und adsorbierten Molekülen wird durch $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ beschrieben. Es gilt:

$$\chi_{\text{ges}}^{(2)}(\Theta, \lambda) = \chi_{\text{sub}}^{(2)}(\lambda) + \chi_{\text{ads}}^{(2)}(\Theta, \lambda, \langle \rho \rangle) + \chi_{\text{ww}}^{(2)}(\Theta, \lambda) \quad (2.15)$$

Θ ist hierbei die Bedeckung der Oberfläche und λ die eingestrahlte Fundamentalwellenlänge. Der Beitrag der adsorbierten Moleküle $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ kann darüber hinaus auch von dem Neigungswinkel ρ der nichtlinearen optisch-aktiven Achse des untersuchten Moleküls abhängen. Da für die makroskopische Größe $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ die mittlere Verteilung über die einzelnen Molekülorientierungen relevant ist, ist ρ in Klammern gesetzt. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses der Molekülorientierung findet sich in [54, 116]. Durch Auswahl einer geeigneten Wellenlänge für die SHG-Experimente lässt sich vermeiden, dass es zu unerwünschten resonanten Anregungen der Moleküle kommt. Weiterhin kann durch geschickte Auswahl der Wellenlänge die Abhängigkeit von $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ auf zwei Komponenten reduziert werden, da der Wechselwirkungs- oder Molekülbeitrag in einigen Wellenlängenbereichen dominant werden kann. Wählt man z. B. die eingestrahlte Wellenlänge so, dass das untersuchte Molekül im verwendeten Spektralbereich über eine verschwindende Nichtlinearität verfügt, kann $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ vernachlässigt werden und der Wechselwirkungsbeitrag $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ dominiert das Messsignal. Dies sollte in der Regel für Moleküle bei der in dieser Arbeit verwendeten Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 1064$ nm gelten. Die

Intensität des SHG-Signals verhält sich nun wie folgt:

$$I_j \propto \left| \chi_{\text{sub}}^{(2)}(\lambda) + \chi_{\text{ww}}^{(2)}(\Theta, \lambda) e^{i\varphi_{\text{ww}}(\Theta, \lambda)} \right|^2 \quad (2.16)$$

Der Index j bezieht sich hierbei auf die Polarisierungsrichtung des SHG-Signals. Da für komplexe Größen $\chi^{(2)} = |\chi^{(2)}| e^{i\varphi}$ gilt, beschreibt φ_{ww} die Phase des Wechselwirkungsbeitrages, die Phase des Substratbeitrages wird auf Null festgelegt. Allgemein beschreibt φ die Phasenverschiebung, mit der die Polarisation des frequenzverdoppelten Lichts $\vec{P}(2\omega)$ dem elektrischen Feld $\vec{E}(\omega)$ des Fundamentalstrahls folgt. Eine detaillierte Beschreibung der Phase von $\chi^{(2)}$, bzw. deren Änderung folgt in Abschnitt 2.2.2.

Wie zuvor bereits angemerkt, nimmt man allgemein an, dass elektronegative Adsorbate freie Elektronen des spill-outs an der Oberfläche lokalisieren. Da die Wirkung jedes adsorbierenden Moleküls einer Sorte gleich groß sein sollte, kann man einen linearen Zusammenhang zwischen $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ und der Bedeckung Θ annehmen [116]. Es gilt somit:

$$\chi_{\text{ww}}^{(2)}(\Theta) = \chi_{\text{ww}}^{(2)} \cdot \Theta \quad (2.17)$$

Ferner ist bekannt, dass für Thiol-, Disulfid- und Thioetherankergruppen $\varphi_{\text{ww}} = 180^\circ$ gilt [54]. Für diese Ankergruppen erhält man für eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche eine Abnahme des SHG-Signals, für das gilt [96]:

$$I_{\text{SHG}} = A \left| \chi_{\text{sub}}^{(2)} - \chi_{\text{ww}}^{(2),(\Theta=1)} \Theta(t) \right|^2 I_\omega^2 \quad (2.18)$$

A ist hierbei eine Konstante, die von der Geometrie des Versuchsaufbaus, der Wellenlänge und den Dielektrizitätskonstanten abhängt. Der Ausdruck $\Theta = 1$ im Exponenten bedeutet, dass die Suszeptibilität $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ einer vollständigen Monolage gemeint ist. Zur Auswertung der Messergebnisse wird das SHG-Signal auf den Wert der unbedeckten Oberfläche normiert. Man erhält hierfür folgenden Ausdruck [96]:

$$I_{\text{SHG}}^{\text{rel}} = (1 - R\Theta(t))^2 \quad (2.19)$$

Für R gilt:

$$R = \frac{\chi_{\text{ww}}^{(2),(\Theta=1)}}{\chi_{\text{sub}}^{(2)}}$$

Stellt man Gleichung 2.19 um, so erhält man den zeitlichen Verlauf der Bedeckung Θ in Abhängigkeit des SHG-Signals:

$$\Theta(t) = \frac{1 - \sqrt{I_{\text{SHG}}^{\text{rel}}}}{R} \quad (2.20)$$

Somit sollte der gemessene zeitliche Signalverlauf des SHG-Signals mit den in Abschnitt 2.1.4 hergeleiteten Langmuir-Kinetiken beschrieben werden können.

2.2.2 Die Phase des Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt, verfügt der Tensor $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ über eine Phase φ_{ges} . In Abbildung 2.5 ist schematisch dargestellt, wie sich die einzelnen Beiträge der nichtlinearen Suszeptibilität 2. Ordnung zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ vektoriell zusammensetzen. Um eine vollständige Interpretation der SHG-Messungen zu ermöglichen, ist es notwendig, zusätzlich zu den Intensitätsmessungen die Phase zu bestimmen.

Zur Messung der Phase sind in der Literatur drei Methoden bekannt: die Interferenzmethode [118], die Kompensationsmethode [119] und die Messung der absoluten Phase [116], was jedoch in situ nicht durchführbar ist. In den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten wurde die Interferenzmethode zur Bestimmung der Phase eingesetzt, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

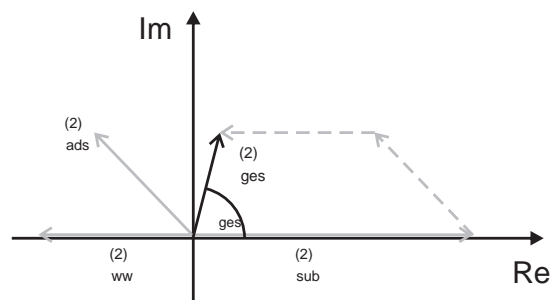


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Beiträge der unterschiedlichen Suszeptibilitäten zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ und den Einfluss der einzelnen Phasenanteile auf die Gesamtphase φ_{ges} .

Bei der Interferenzmethode wird das SHG-Signal der Probe mit einem Referenzsignal überlagert, welches nach der Probe mithilfe eines in y -Richtung geschnittenen Quarzkristalls erzeugt wird. Beide Signale werden so justiert, dass sie miteinan-

der interferieren. Für ein System, bei dem man den Molekülbeitrag vernachlässigen kann, erhält man folgenden Ausdruck:

$$I_{\text{SHG}} \propto \left| \chi_{\text{ges}}^{(2)} \right| e^{i\varphi_{\text{ges}}} = \left| \chi_{\text{sub}}^{(2)} \right| e^{i\varphi_{\text{sub}}} + \left| \chi_{\text{ww}}^{(2)} \right| e^{i\varphi_{\text{ww}}} + \left| \chi_{\text{Quarz}}^{(2)} \right| e^{i(\varphi_{\text{Quarz}} + \varphi_d)} \quad (2.21)$$

Hierbei steht der Ausdruck $\left| \chi_{\text{Quarz}}^{(2)} \right| e^{i\varphi_{\text{Quarz}}}$ für den Beitrag des Quarzkristalls zum Gesamtsignal. Die zusätzliche Phase φ_d ergibt sich aus dem Abstand d zwischen Probe und Quarzkristall. Auf dieser Wegstrecke unterscheidet sich die Lichtgeschwindigkeit des Fundamentalstrahls zu der des frequenzverdoppelten Lichtes. Somit entspricht d einer unterschiedlichen optischen Weglänge. Die Phasenbeziehung zwischen Probe- und Referenzsignal kann somit durch eine Änderung des Abstandes d verändert werden und man erhält sich ändernde Interferenzmuster durch Variieren der optischen Weglänge.

Um den Einbau beweglicher Elemente - und damit problematische Justierungen - in den Versuchsaufbau zu vermeiden, kann eine Änderung der optischen Weglänge auch über eine Variation des Luftdruckes zwischen Probe und Quarzkristall bewerkstelligt werden. Umgesetzt wird dies durch den Einbau einer evakuierbaren Glasröhre (vgl. Abschnitt 3.4.2). Für die Druckänderung Δp in der Glasröhre gilt

$$\Delta p = \frac{\lambda p_0}{2\Delta n_0 L}, \quad (2.22)$$

wobei p_0 der Normaldruck, Δn_0 die Änderung des Brechungsindex in der Glasröhre zwischen evakuiertem und mit Luft gefülltem Zustand und L die Länge der Glasröhre ist [120]. Variiert man nun den Druck in der Glasröhre, erhält man für das SHG-Signal folgenden Ausdruck:

$$I_{\text{SHG}} = A \sin\left(\frac{2\pi}{\Delta p} p_0 + \varphi\right) + I_0 \quad (2.23)$$

Hierbei ist A eine Konstante und I_0 der Intensitätsoffset zu Beginn der Messung. Passt man Gleichung 2.23 an die Messdaten vor und nach der Adsorption von Molekülen auf dem Substrat an, kann eine Änderung $\Delta\varphi$ der Phase φ_{ges} ermittelt werden. Dieser Wert $\Delta\varphi$ stellt allerdings nur eine relative Phasenverschiebung von φ_{ges} dar, da der Anfangswert unbekannt ist. Im Experiment wird der Anfangswert daher der Einfachheit halber auf 0 gesetzt. Dies ist zulässig, da nur relative Änderungen der Phase untersucht werden.

Mit der zuvor beschriebenen Methode ist es also möglich, aus einer Überlagerung der SHG-Signale von Probe und Referenzkristall die Änderung $\Delta\varphi$ der Phase φ_{ges}

von $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ zu bestimmen. Dies ermöglicht es eine Aussage über die einzelnen Komponenten von $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ (vgl. Abbildung 2.5) zu treffen.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details und die Durchführung der Experimente zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens mittels optischer Frequenzverdopplung beschrieben. Zunächst wird auf die SHG-Messungen eingegangen, anschließend wird die Präparation der Substrate, die untersuchten Moleküle und die eingesetzten Chemikalien sowie der Reinigungsprozess der verwendeten Komponenten erläutert.

3.1 Probenpräparation

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Liganden mittels SHG wurden auf Goldsubstraten durchgeführt. Diese Substrate wurden durch thermisches Verdampfen von Gold auf Silizium(100) Wafer hergestellt. Die Schichtdicke des Golds betrug 200 nm, eine Zwischenschicht aus 15 nm Titan diente als Haftvermittler zwischen der Goldschicht und dem Silizium. Produziert wurden die Substrate am Institut für Nanostrukturtechnologie und Analytik der Universität Kassel in der Arbeitsgruppe „Technische Physik“ unter der Leitung von Prof. Dr. Reithmaier. Die rms-Rauigkeit¹ der Substrate beträgt bei diesem Herstellungsverfahren rund 1 nm [54].

Für die SHG-Messungen wurden aus den bedampften Wafern etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Stücke getrennt, die anschließend in eine Teflonküvette eingebaut wurden. Nicht benötigten Substrate wurden bis zu ihrer Verwendung in einem Vakuum-Exsiccator gelagert.

3.2 Verwendete Moleküle

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei komplex aufgebaute azobenzolfunktionale Moleküle auf ihre kinetischen Eigenschaften bei der Monolagenbildung untersucht.

¹rms: root-mean-squared; Wurzel des Mittelquadrates

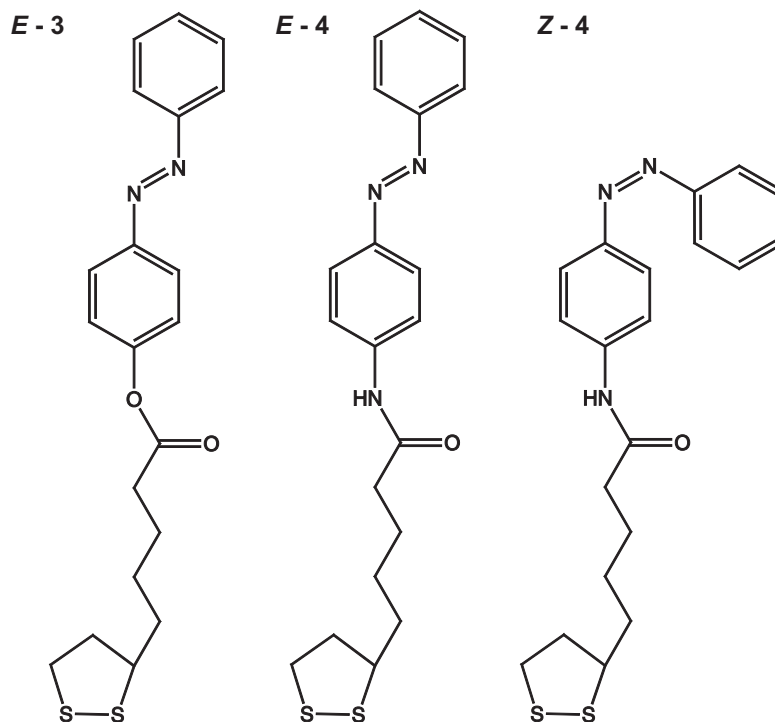


Abbildung 3.1: Darstellung von 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat als *E*-Isomer (*E*-3), 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid als *E*-Isomer (*E*-4) und *Z*-Isomer (*Z*-4).

Bei beiden Molekülen handelt es sich um Liponsäurederivate, die mit einer Azobenzolgruppe funktionalisiert wurden. Die korrekte chemische Bezeichnung der Moleküle lautet 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat und 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid, im Folgenden werden sie jedoch der Einfachheit halber als **3** und **4** bezeichnet². Beide *E*-Isomere der Moleküle und das *Z*-Isomer von **4** sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Ankergruppe beider Moleküle ist eine 1,2-Dithiolan-Gruppe, die bei der Chemisorption gespalten wird [121, 122]. Beide Moleküle sind sehr ähnlich aufgebaut, sie unterscheiden sich nur durch die Gruppe, die die Spacer-Einheit an die Azobenzolgruppe bindet. Bei **3** ist dies eine Carboxylgruppe, im Fall von **4** eine Amidgruppe. Durch die Amidgruppe ist es bei **4** möglich, dass die Moleküle in einer Monolage untereinander laterale Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen ausüben. Dies sollte zu einer Stabilisierung und hohen Ordnung der Monolagen bestehend aus **4** führen.

²Die Bezeichnungen wurden analog zu [27] gewählt, um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu gewährleisten.

Hergestellt wurden die nicht-kommerziell erhältlichen Moleküle in der Arbeitsgruppe „Metallorganische Chemie“ der Universität Kassel unter der Leitung von Prof. Dr. Siemeling. Die Synthesen wurden von Dr. Frauke Bretthauer durchgeführt [27].

3.3 Verwendete Chemikalien und Reinigung der Gerätschaften

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten wurde Ethanol als Lösungsmittel in *pro analysi* (p.a.) Qualität verwendet. Neben der hohen Reinheit ist bei der Wahl des Lösungsmittels ebenfalls zu beachten, dass jede noch so kleine Verunreinigung mit schwefelhaltigen Inhaltsstoffen ausgeschlossen ist, weil dies die Messungen beeinträchtigen kann [92]. Da Ethanol weder schwefelhaltige Verunreinigungen enthält und sich problemlos im Labor handhaben lässt, wurde es als Lösungsmittel verwendet. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass Ethanol hervorragend zur Herstellung hochgeordneter SAMs geeignet ist [123].

Die Reinigung der verwendeten Gerätschaften erfolgte in einem KOH- und HCl-Reinigungsbad wie folgt: Nachdem die Komponenten, mit Ausnahme des Küvettenfensters, des Küvettendichtrings und der innenliegenden Schrauben der Küvette, mindestens 24 Stunden im KOH-Reinigungsbad lagerten, wurden sie mit heißem Wasser abgespült. Anschließend folgte eine Lagerung für mindestens 12 Stunden im HCl-Reinigungsbad. Hiernach wurden die Komponenten mit entionisiertem Wasser gespült und zur Trockung bei 40°C in einem Ofen aufbewahrt. Das Küvettenfenster, der Küvettendichtring und die innenliegenden Schrauben der Küvette wurden zur Reinigung in 30%-igem H₂O₂ gelagert. Vor der Messung wurden alle Komponenten zunächst 45 Minuten in Aceton und anschließend 10 Minuten im verwendeten Lösungsmittel eingelegt, um letzte mögliche Verunreinigungen zu entfernen.

3.4 SHG-Messungen

Dieser Abschnitt behandelt die experimentellen Aufbauten und die Durchführung der *in situ* SHG-Messungen zur Bestimmung der Adsorptionskinetik der Moleküle sowie die Messung der Phase des SHG-Signals.

3.4.1 In situ Kinetikmessungen

In Abbildung 3.2 ist der experimentelle Aufbau zur in situ SHG-Messung des Adsorptionsprozesses schematisch dargestellt. Als Strahlungsquelle dient ein Nd:YAG Laser (Spectra Physics, GCR-170). Dieser Laser liefert bei seiner Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 1064$ nm Licht mit einer Pulsdauer von ca. 8 ns bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. Polarisation und Fluenz können über eine Kombination aus Fresnel-Rhombus (Halle Nachfolger, RFR 400) und Polarisator (Halle Nachfolger, PGH 10) gewählt werden. Mit Hilfe eines Farbfilters (Schott OG 590) werden mögliche Anteile frequenzverdoppelten Lichtes aus dem Fundamentalstrahl entfernt. Ein Strahlteiler (LaserComponents) trennt das Laserlicht in Signal- und Referenzstrahl auf. Die Verwendung eines Referenzsignals ermöglicht es, während der Messung auftretende Intensitätsschwankungen des eingesetzten Laserlichtes zu berücksichtigen. Im Referenzstrahlengang befinden sich ein in y -Richtung geschnittener Quarzkristall zur Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht als Referenz und nachfolgend mehrere Farbfilter (Schott BG39), um Laserlicht der Fundamentalwellenlänge zu blockieren. Mit einem Photomultiplier (PM) (EMI 9818QB) wird das Referenzsignal detektiert. Möglicherweise verbliebenes Licht der Fundamentalwellenlänge wird über einen Interferenzfilter (AMKO CWL 532 nm) vor dem PM geblockt. Das Messsignal des PM wird über einen Boxcar-Integrator an einen Messrechner weitergeleitet, wo das Signal zur späteren Auswertung aufgezeichnet wird. Die Datenerfassung über den Boxcar-Integrator (Eigenbau) ermöglicht es, nur die Signale des PM zu verarbeiten, die innerhalb eines definierten Zeitraumes nach dem Laserpuls gemessen werden. So ist es möglich, Fluoreszenzlicht vom eigentlichen Messsignal zu trennen. Das Zeitfenster der Messung wird über einen Triggerpuls des Lasers vorgegeben, der Messzeitpunkt und die Messdauer wird manuell unter Zuhilfenahme eines Oszilloskops (Tektronix TDS 2022B) eingestellt.

Im Signalstrahlengang wird das Laserlicht zunächst durch eine Irisblende gelenkt, um den gewünschten Strahldurchmesser einstellen zu können. In den hier beschriebenen Experimenten wurde ein Strahldurchmesser von 5 mm gewählt. Die Messung der Fluenz ist mithilfe eines Bolometers (Scientech AC 1501) möglich, welches temporär in den Strahlengang eingebracht werden kann. Die im Experiment verwendeten Fluenzen betragen typischerweise zwischen 20 und 30 mJ/cm². Hierbei ist keine Zerstörung der SAM auf der Goldoberfläche zu erwarten [54]. Die zu untersuchende Probe, welche in einer Teflonküvette mit Quarzglasfenster montiert ist, wird unter einem Einfallswinkel von 45° bestrahlt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaues der Teflonküvette findet sich in [54, 91]. Eine UV-Lampe (Benda NU-6) ermöglicht eine optionale Bestrahlung der Probe mit UV-Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 366$ nm. Hierdurch ist es möglich, die untersuchten azobenzolfunktionali-

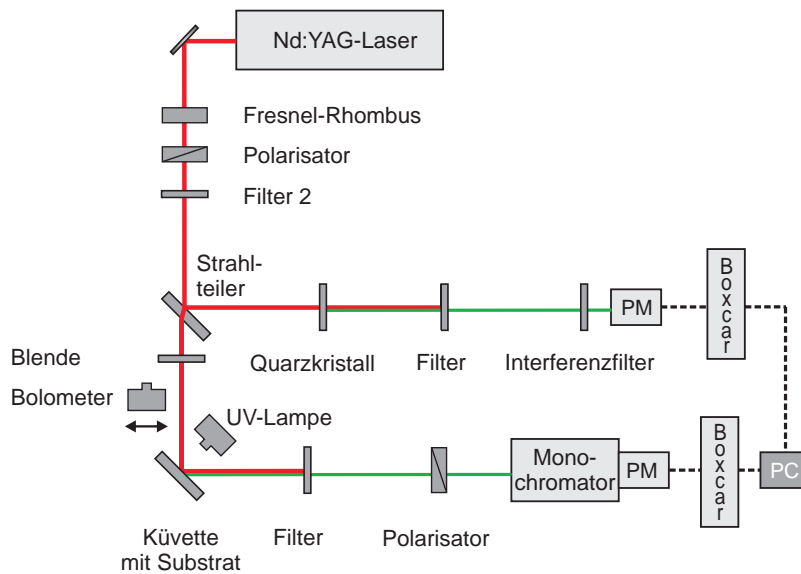


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die SHG-Messungen.

sierten Moleküle in der Lösung vor der Adsorption auf der Oberfläche zu schalten. Hinter der Küvette folgen weitere Farbfilter (Schott BG39), um Licht der Fundamentallwellenlänge zu entfernen. Bevor das frequenzverdoppelte Licht durch eine Linse in einen Monochromator fällt, durchläuft es erneut einen Polarisator. Der Monochromator (AMKO LTi) dient als letztes wellenlängenselektives Element. Anschließend fällt das frequenzverdoppelte Licht zur Detektion in einen PM (Hamamatsu E717.21). Das Signal des PM wird analog zum Referenzstrahlengang anschließend über einen Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems SR250) an den Messrechner weitergeleitet. Sämtliche in dieser Arbeit besprochenen Messungen wurden bei p-p-Polarisation durchgeführt.

Um die Adsorptionskinetik von Molekülen auf der Goldoberfläche zu bestimmen, wird wie folgt vorgegangen: Nach dem Einsetzen des Goldsubstrates in die Teflonküvette wird diese zunächst mit reinem Lösungsmittel gefüllt und für ca. 90 Minuten das SHG-Signal aufgezeichnet. Diese Messung dient zur Überprüfung der Signalstabilität: beobachtet man ein stabiles SHG-Signal, finden keine unerwünschten Prozesse an der Substratoberfläche statt, die auf das Lösungsmittel zurückzuführen wären. Anschließend kann das reine Lösungsmittel gegen die zu untersuchende Moleküllösung ausgetauscht werden. Der Austausch der Lösungen erfolgt über Kunststoffspritzen, die über einen Schlauch mit der Teflonküvette verbunden sind. Hierbei ist darauf zu achten, dass Spritzen- und Schlauchmaterial beständig gegen das

verwendete Lösungsmittel sind, da gelöste Kunststoffmoleküle das Adsorptionsverhalten der untersuchten Moleküle beeinflussen können. Ist der Austausch der Lösungen erfolgt, wird die Messung durchgeführt.

3.4.2 Phasenmessung

Zur Messung einer möglichen Phasenänderung des SHG-Signals wird der in Abbildung 3.3 schematisch dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

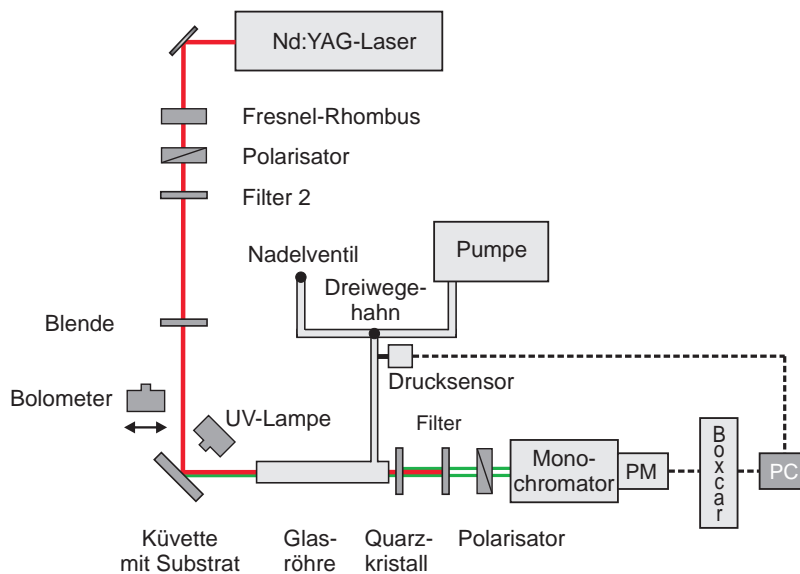


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Messung der Phasenänderung des SHG-Signals.

Anders als bei der in situ Kinetikmessung wird hierbei auf einen Referenzstrahlengang verzichtet, da aufgrund der kurzen Messdauer eine mögliche Intensitätsänderung des Laserlichtes vernachlässigt werden kann. Die Unterschiede im Signalstrahlengang folgen hinter der Teflonküvette, in der sich wiederum die Probe befindet. Hinter der Küvette folgt eine Glasröhre ($L = 30$ cm), die über einen Dreiwegehahn entweder mit einer Vakuumpumpe evakuiert oder über ein Nadelventil belüftet werden kann. Der Luftdruck in der Glasröhre wird über einen piezoresistiven Sensor (Motorola MPX 5100) gemessen. Das Signal des Drucksensors wird mithilfe des Messrechners zeitgleich mit dem des PMs aufgezeichnet. Hinter der Glasröhre folgt ein y -geschnittener Quarzkristall, der zusätzlich zum SHG-Signal der Probe ein Referenz-SHG-Signal erzeugt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Das mit dem Referenz-SHG-Signal überlagerte Probensignal durchläuft wiederum Farbfilter, die das Licht der

Fundamentalwellenlänge eliminieren. Nach Durchgang durch die Polarisationsoptik gelangt das SHG-Licht erneut durch den Monochromator auf den PM.

Um im Versuch die Phasenänderung zu messen, wird die Glasröhre evakuiert und anschließend langsam über das Nadelventil belüftet. Letzterer Vorgang wird zur Messung benutzt, da das Nadelventil eine kontrollierte Belüftung der Glasröhre zulässt. Das vom Drucksensor gelieferte Spannungssignal gibt die Druckänderung im Verlauf der Belüftung wieder. Bei diesem Vorgang kommt es abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz zwischen Referenz- und Probensignal. Dies liefert bei Auftragung der gemessenen Gesamtintensität über den Druck in der Glasröhre eine sinusförmige Kurve, die mithilfe von Gleichung 2.23 ausgewertet werden kann. Auf die Umrechnung des Spannungssignals des Drucksensors in einen absoluten Druckwert kann verzichtet werden, da nur die relative Phasenänderung untersucht wird.

4 Ergebnisse

Der erste Abschnitt dieses Kapitels enthält eine kurze Diskussion des in der Literatur belegten Kenntnisstandes über **3** und **4**. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen SHG-Adsorptionsmessungen sowie der Phasemessungen an beiden Molekülen vorgestellt und separat diskutiert. Anschließend werden die Resultate der in dieser Arbeit vorgestellten SHG-Messungen der Moleküle **3** und **4** miteinander verglichen und diskutiert. Zum Schluss werden die erzielten Ergebnisse mit den literaturbekannten Daten aus dem ersten Abschnitt in Zusammenhang gebracht.

4.1 Kenntnisstand

Die Liponsäurederivate **3** und **4** wurden in anderen Experimenten bereits auf ihre Fähigkeit Monolagen zu bilden untersucht. Ferner wurden die Ordnung und die Photoschaltbarkeit der resultierenden SAMs charakterisiert [20, 27]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier in Kürze wiedergegeben werden, um später die Resultate der SHG-Experimente in diesem Kontext diskutieren zu können.

Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) konnte nachgewiesen werden, dass sowohl **3** als auch **4** Monolagen auf Goldoberflächen ausbilden. Die Schichtdicke der resultierenden SAM betrug im Fall von **3** 1,84 nm, für **4** 1,92 nm [27]. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den aus theoretischen Überlegungen zur Molekülgeometrie ermittelten Werten von rund 2 nm. Ob die Monolage ohne oder mit UV-Bestrahlung präpariert wurde, hat keinen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke. Die XPS-Messungen ergeben darüber hinaus, dass die Schwefelatome der Ankergruppe von **3** und **4** kovalent an die Goldoberfläche gebunden sind. Dies bedeutet, dass bei der Adsorption der Moleküle auf der Goldoberfläche die Dithiolan-Bindung gespalten wird. Durch Ellipsometrie und Oberflächen-Plasmon-Resonanz-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die aus **3** und **4** gebildeten SAMs photoschaltbar sind, wenn sie aus dem *Z*-Isomer hergestellt wurden [27], also unter UV-Bestrahlung während der Adsorption. Die so hergestellten SAMs weisen einen größeren intermolekularen Abstand im Vergleich zu den aus

dem *E*-Isomer gebildeten SAMs auf. Durch den größeren intermolekularen Abstand der Liganden in der Monolage ist das Schalten der Azobenzolgruppen erst möglich. Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) hat gezeigt, dass das *E*-Isomer von **3** wenig geordnete Monolagen bildet, in denen die Moleküle stark gegen die Oberflächennormale geneigt sind. Interessanterweise bildet allerdings das *Z*-Isomer von **3** besser geordnete SAMs als das *E*-Isomer. Dies ist überraschend, da man allgemein annimmt, dass es in einer aus dem *E*-Isomer gebildeten Monolage zu stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen der Moleküle untereinander kommt, was wiederum zu einer gut geordneten SAM führen sollte. Darüber hinaus sind die Moleküle in den aus dem *Z*-Isomer gebildeten Monolagen stärker aufgerichtet. Im Gegensatz ergeben die Messdaten für **4**, dass das *E*-Isomer aufgerichtet ist und einen Neigungswinkel zur Oberfläche von rund 30° aufweist. Das *Z*-Isomer bildet hingegen einen ungeordneten Film mit geringer Orientierung [27].

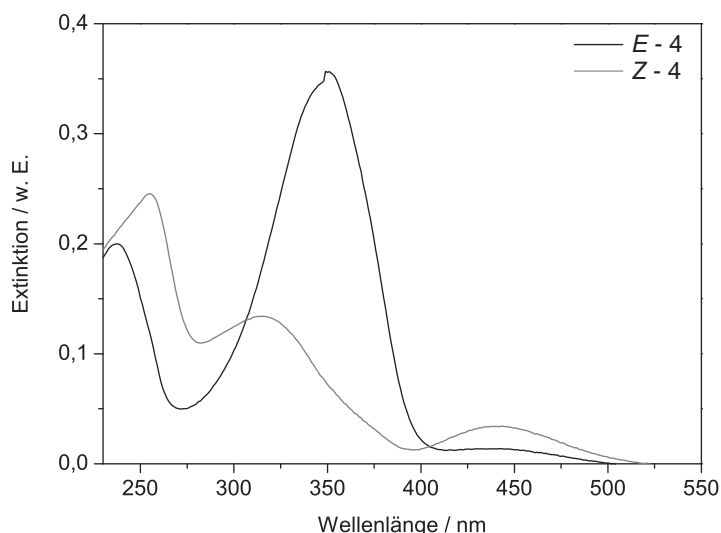


Abbildung 4.1: UV-Vis-Extinktionsspektrum von **4** in Lösung für das *E*- (—) und *Z*-Isomer (---).

Neben den zuvor vorgestellten Messungen wurden **3** und **4** im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels UV-Vis-Extinktionsspektroskopie untersucht. Diese Untersuchungen dienen als Vorarbeiten zu den SHG-Messungen. Abbildung 4.1 zeigt das UV-Vis-Extinktionsspektrum von **4** vor (*E*-Isomer) und nach der Bestrahlung mit UV-Licht (*Z*-Isomer). Das Spektrum des *E*-Isomers zeigt ein starkes π - π^* Extinktionsmaximum bei 350 nm, ein schwaches n- π^* Band im Bereich von $\lambda = 450$ nm sowie ein weiteres Maximum bei 236 nm. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht verschiebt sich das π - π^* Band ins Bläuliche zu einer Wellenlänge von 316 nm und die Extinktion geht deutlich zurück. Gleichzeitig nimmt die Extinktion des n- π^* Bandes zu und das Maximum bei niedrigen Wellenlängen verschiebt sich zu $\lambda = 255$

nm. Diese Messergebnisse belegen, dass sich **4** in Lösung durch Bestrahlen mit UV-Licht vom *E*- in das *Z*-Isomer schalten lässt [58, 124, 125]. Vergleichbare Ergebnisse wurden für **3** erzielt, weshalb an dieser Stelle auf eine Diskussion verzichtet wird.

4.2 SHG-Untersuchungen der Adsorption

4.2.1 Ester-Derivat (3)

Die Messung der Adsorptionskinetik von **3** mittels SHG wurde bei Molekülkonzentrationen von 25, 50, 100, 200 und 400 $\mu\text{mol l}^{-1}$ für das *E*- und *Z*-Isomer durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind beispielhaft die SHG-Messungen bei $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ dargestellt.

Zur Auswertung der Messdaten wurde das Signal des reinen Goldsubstrates im Bereich von $t < 0$ s auf eins normiert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurde das reine Lösungsmittel in der Küvette durch die entsprechende Moleküllösung ersetzt und der Adsorptionsprozess beginnt. Durch die kurze Dejustage des Strahlengangs während des Austauschs der Lösungen geht das SHG-Signal stark zurück, steigt jedoch wieder auf den Ausgangswert an, sobald die Küvette mit der Moleküllösung gefüllt ist. Nach dem Beginn des Adsorptionsprozesses ($t > 0$ s) beobachtet man bei allen Messungen eine Abnahme des SHG-Signals. Dies ist, wie schon in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, durch die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen der Dithiolan-Ankergruppe der Moleküle und der Goldoberfläche zu erklären. Vergleicht man die Messkurven in Abbildung 4.2, so fällt auf, dass unabhängig von der Konzentration das Signal des *E*-Isomers schneller in Sättigung geht als das Signal des *Z*-Isomers. Im Fall einer Konzentration von $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ beträgt die Sättigungszeit¹ für das *E*-Isomer ungefähr 6000 s und für das *Z*-Isomer 8500 s. Ändert man die Konzentration der Moleküllösung auf $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$, so steigt die Sättigungszeit des *E*-Isomers nur leicht auf 7000 s an, die Adsorption des *Z*-Isomers benötigt hingegen ungefähr 14500 s. Eine mögliche Ursache für diese unterschiedlichen Sättigungszeiten der verschiedenen Isomere könnte in der unterschiedlichen Geometrie der beiden Moleküle begründet sein. Das *E*-Isomer ist „lang und schlank“, eine Adsorption der Moleküle sollte ähnlich wie im Fall der Alkanthiole ablaufen (vgl. Abschnitt 2.1.3). Dem entgegen besteht bei dem *Z*-Isomer die Möglichkeit, dass sich die umgeklappten Azobenzol-Gruppen untereinander „verhaken“ oder anderweitig behindern. Dies würde die erhöhte Sättigungszeit des *Z*-Isomers im Vergleich zu dem *E*-Isomer erklären. Die zunehmende Sättigungszeit mit abnehmender Konzentration lässt sich

¹Unter der Sättigungszeit versteht man die Zeit, die vergeht, bis sich das Messsignal nicht mehr ändert, d. h. konstant ist.

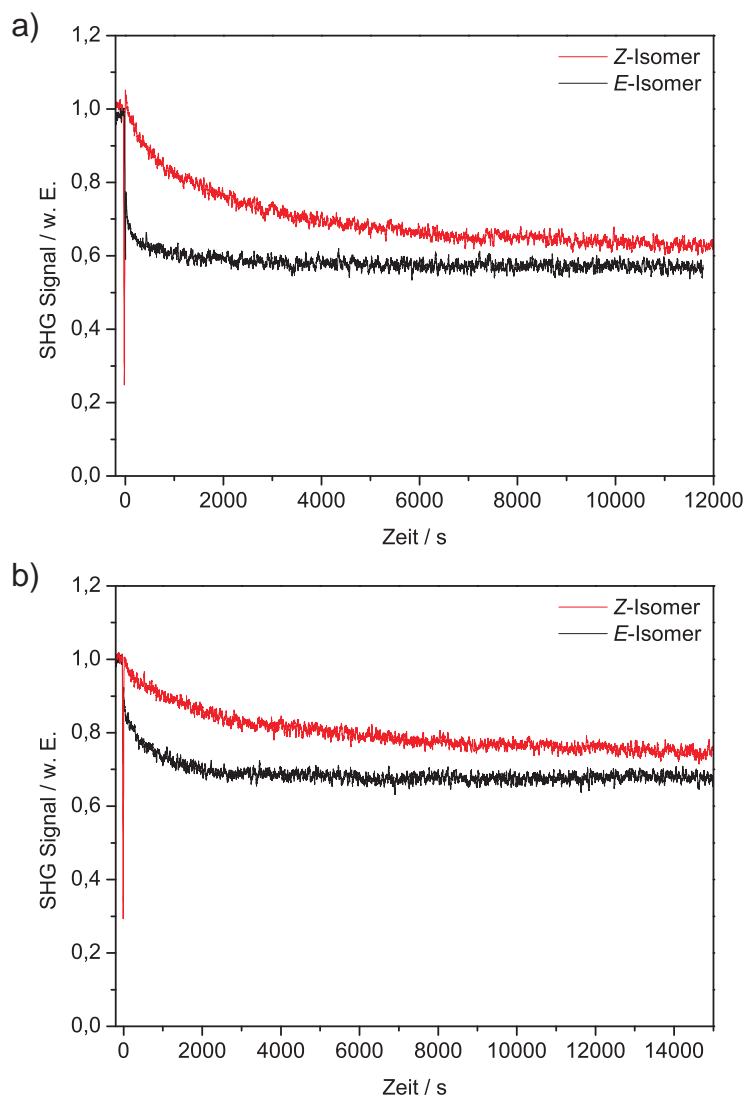


Abbildung 4.2: SHG-Signal von **3**, aufgenommen während der Adsorption auf einer Goldoberfläche für beide Isomerisierungszustände. a) $200 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol. b) $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol.

erklären, wenn man annimmt, dass die Liganden im Falle der geringeren Konzentrationen längere Wege aus der Moleküllösung zu den freien Ankerplätzen zurücklegen müssen. Ist die Konzentration hingegen höher, sind pro Volumen mehr Liganden vorhanden und diese müssen somit kürzere Wegstrecken durch die Lösung zu den freien Ankerplätzen zurücklegen. Daher benötigt der Adsorptionsprozess bei höheren Konzentrationen eine kürzere Zeitdauer. Unabhängig vom Isomerisierungszustand und der untersuchten Konzentration fällt auf, dass das SHG-Signal zu Beginn des Adsorptionsvorganges schnell abfällt. Der Signalabfall verlangsamt sich jedoch nach einer gewissen Zeitspanne deutlich und das SHG-Signal sinkt ab diesem Zeitpunkt nur noch minimal weiter ab. Dieser Verlauf kann wie folgt erklärt werden: Zu Beginn des Adsorptionsvorganges bilden viele Moleküle schnell chemische Bin-

dungen mit der Goldoberfläche aus, da noch keine Ankerplätze besetzt sind. Mit zunehmender Zeit und Oberflächenbedeckung verringert sich die Anzahl von freien Ankerplätzen. Hierbei spielt es eine Rolle, dass die hier untersuchten Moleküle zwei Ankerplätze pro Molekül einnehmen. Mit zunehmender Ordnung der Moleküle in der Monolage werden die letzten freien Ankerplätze besetzt, was sich durch das langsame Absinken des SHG-Signals bemerkbar macht.

Neben dem zeitlichen Verlauf des SHG-Signals fällt auf, dass die Abnahme des Messsignals für das *E*-Isomer stärker ist als für das *Z*-Isomer (vgl. Abbildung 4.2). Der Sättigungswert bei einer Konzentration von $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ beträgt für das *E*-Isomer $0,57 \pm 0,02$ des Anfangswertes und $0,63 \pm 0,02$ für das *Z*-Isomer. Bei $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ betragen die Werte $0,74 \pm 0,02$ bzw. $0,67 \pm 0,02$. Dies lässt sich jeweils durch einen größeren Platzbedarf des „geschalteten“ *Z*-Isomers im Vergleich zum *E*-Isomer auf der Oberfläche erklären. Der größere Platzbedarf des *Z*-Isomers führt dazu, dass sich insgesamt weniger Moleküle im Vergleich zum *E*-Isomer auf der Oberfläche befinden. Da nun auch weniger freie Elektronen durch die Bindungen zwischen Oberfläche und Ankergruppe lokalisiert werden, kommt es zu einer geringeren Änderung des SHG-Signals. Vergleicht man die Ergebnisse für unterschiedliche Konzentrationen, sieht man, dass der Signalabfall für die kleinere Konzentration nicht so stark ausfällt wie für die größere. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine nicht vollständige Bedeckung der Goldoberfläche mit Molekülen, bedingt durch eine jamming-Konfiguration. Da die Liganden zwei Ankerplätze auf der Oberfläche besetzen, kann es bei ausgeprägter Immobilität auf der Oberfläche dazu kommen, dass nicht alle Ankerplätze besetzt werden. Da bei geringeren Konzentrationen der Adsorptionsprozess langsamer von statten geht, nimmt der Einfluss der jamming-Konfiguration mit abnehmender Molekülkonzentration zu. Somit könnten im Vergleich zu höheren Konzentrationen mehr Elektronen zur Erzeugung des SHG-Signals beitragen, wie es im Experiment auch beobachtet wurde.

Um eine detaillierte Untersuchung der Adsorptionskinetik durchzuführen, wird das SHG-Signal nach Gleichung 2.20 in den Bedeckungsgrad Θ umgerechnet. Für verlässliche Aussagen muss jedoch der Adsorbatbeitrag der Moleküle $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ vernachlässigbar und die relative Phase φ_{ges} konstant sein (vgl. Abschnitt 2.2.1). Dass $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ bei der verwendeten Fundamentalwellenlänge von 1064 nm tatsächlich vernachlässigt werden kann, zeigen Messungen mit strukturell ähnlichen Molekülen [85, 92], obwohl aufgrund des π -Elektronensystems von **3** ein nichtlinearer Anteil möglich ist [126]. Eine mögliche Änderung der relativen Phase φ_{ges} wurde durch in situ Phasenmessungen überprüft. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. In dieser Abbildung ist das SHG-Signal vor und nach der Adsorption von **3** für beide Isomerisierungszustände als Funktion der Spannung des Drucksensors

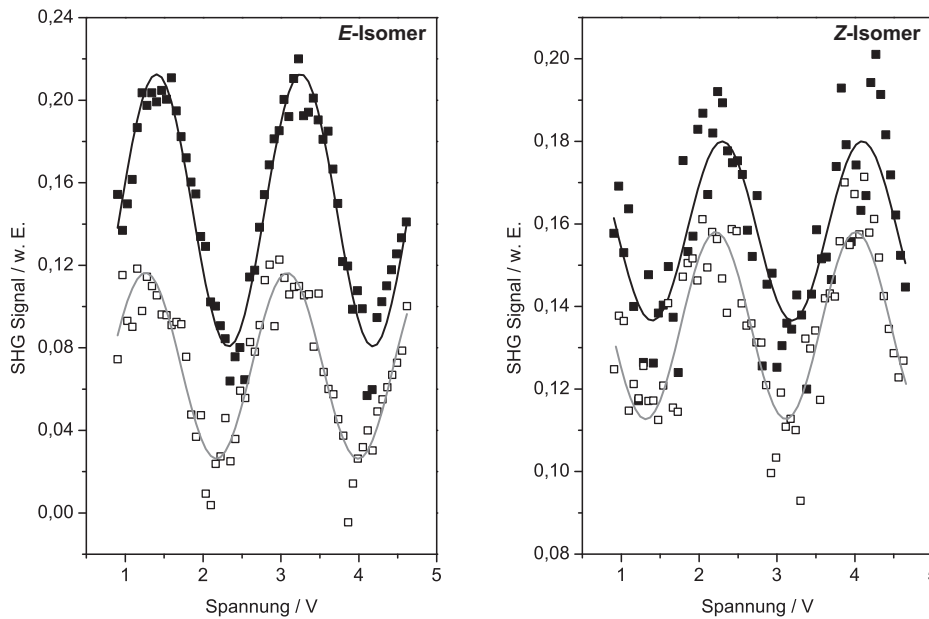


Abbildung 4.3: Phasenmessungen vor (■) und nach (□) der Adsorption von **3**.

Die eingezeichneten Kurven ergeben sich durch die Anpassung von Gleichung 2.23 an die Messdaten. Für das *E*-Isomer (links) ergibt sich eine relative Phasenänderung von $\Delta\varphi_E = 13^\circ \pm 10^\circ$. Im Falle des *Z*-Isomers (rechts) wurde $\Delta\varphi_Z = 12^\circ \pm 10^\circ$ ermittelt.

aufgetragen. Durch Anpassen von Gleichung 2.23 an die Messdaten wurde die relative Phase φ_{ges} des Messsignals bestimmt. Aus diesen Ergebnissen kann nun eine mögliche Phasenänderung $\Delta\varphi$ ermittelt werden. Für den Fall des *E*-Isomers ergibt sich eine geringe relative Phasenänderung von $\Delta\varphi_E = 13^\circ \pm 10^\circ$ und für das *Z*-Isomer wurde $\Delta\varphi_Z = 12^\circ \pm 10^\circ$ bestimmt. Da die Messung der Phasenänderung mittels Interferenzmethode jedoch mit einer starken Unsicherheit behaftet ist, wird in dem hier vorliegenden Fall die Phase im Verlauf der Adsorptionsmessung als konstant angenommen. Darüber hinaus wäre der Einfluss eines möglichen minimalen Adsorbatbeitrags $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ vernachlässigbar klein. Somit kann der im Messsignal festgestellte Signalabfall vollständig der Wechselwirkung zwischen Ankergruppe und Goldoberfläche zugeschrieben werden, d. h. der Änderung von $\chi_{\text{vw}}^{(2)}$. Beide Bedingungen für eine lineare Korrelation von SHG-Signal und Bedeckungsgrad Θ sind somit erfüllt und die Kinetik des Adsorptionsvorganges kann direkt aus dem zeitlichen Verlauf des Bedeckungsgrades Θ bestimmt werden.

Abbildung 4.4 zeigt repräsentativ für alle Konzentrationen den zeitlichen Verlauf des Bedeckungsgrades Θ und die an die Messdaten angepassten verschiedenen kinetischen Modelle für eine Konzentration von $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ für beide Isomeri-

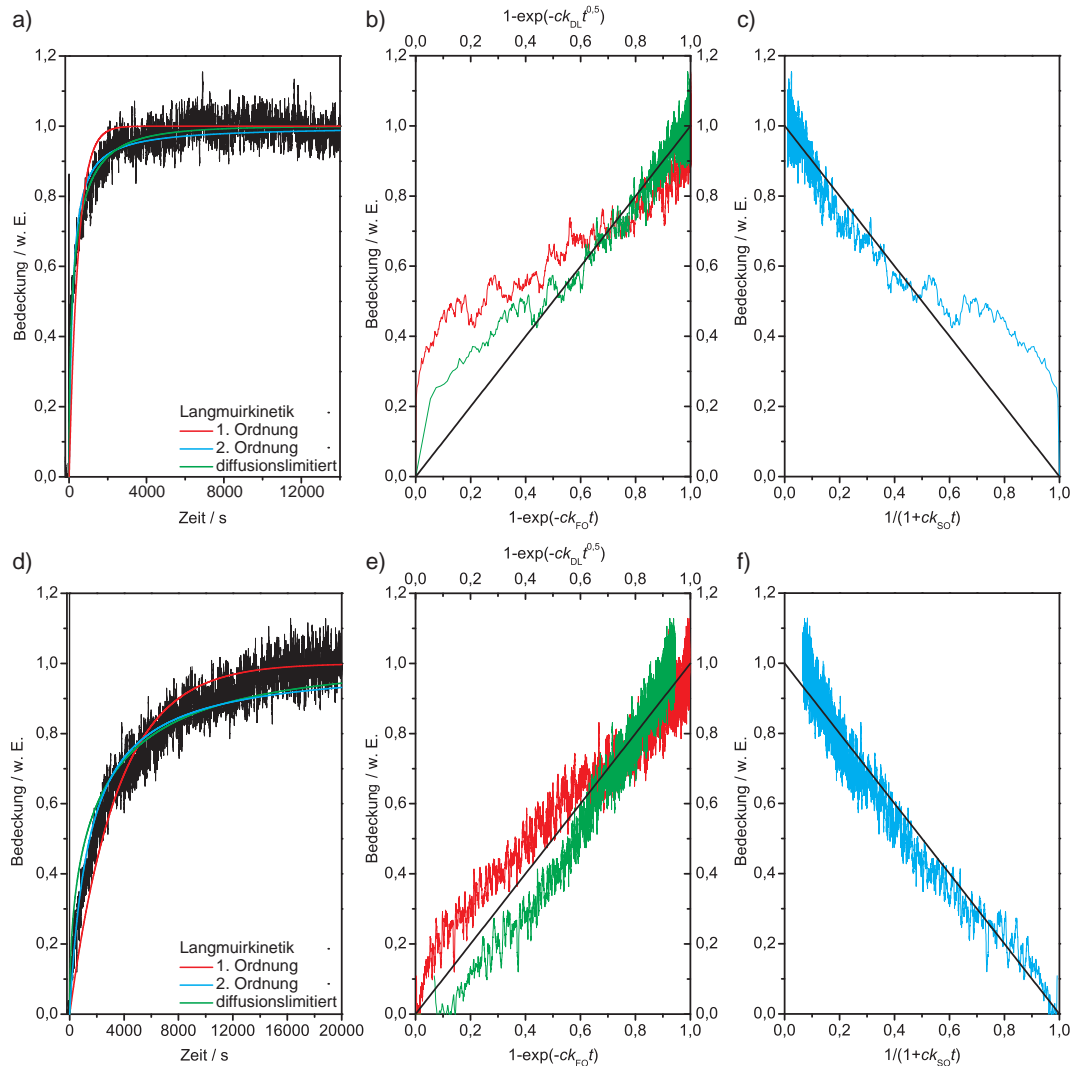


Abbildung 4.4: Bestimmung der Adsorptionskinetik von **3** auf einer Goldoberfläche ($c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol). a) Darstellung des Bedeckungsgrades Θ als Funktion der Zeit t für das *E*-Isomer. An die Messdaten wurden die verschiedenen Langmuirkinetiken angepasst. b) - c) Lineare Darstellung des Zusammenhangs zwischen kinetischem Modell und Bedeckungsgrad Θ . Die Abszisse ist hierbei so gewählt, dass alle Messdaten auf der eingezeichneten Gerade liegen, wenn das entsprechende kinetische Modell zutrifft. d) - f) Analoge Darstellungen für das *Z*-Isomer.

sierungszustände. Für das *E*-Isomer ist der zeitliche Verlauf des Bedeckungsgrades in Abbildung 4.4 a) dargestellt. Die an die Messdaten angepassten kinetischen Modelle sind zusätzlich eingezeichnet. Aus dieser Darstellung kann nicht einwandfrei geschlossen werden, welches der drei kinetischen Modelle die Messdaten am besten beschreibt. Daher sind diese in den Abbildungen 4.4 b) und c) in einer anderen Darstellungsweise aufgetragen. Die Abszisse ist dabei so gewählt, dass alle Mes-

spunkte auf der eingezeichneten Geraden liegen, wenn das entsprechende Modell die Messdaten tatsächlich beschreibt. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man aber auch den Abbildungen 4.4 b) und c) nicht entnehmen, ob die Langmuirkinetik 2. Ordnung oder die diffusionslimitierte Langmuirkinetik die Messdaten am besten beschreiben kann. Beide kinetischen Modelle scheinen die Messdaten für Bedeckungen $\Theta > 0,4$ hinreichend zu beschreiben. Unterhalb des Wertes von $\Theta = 0,4$ zeigen sich jedoch klare Abweichungen von den Modellen. Aufgrund der zu erwartenden Bindungsspaltung der Dithiolan-Ankergruppe bei der Adsorption auf der Goldoberfläche ist die Langmuirkinetik 2. Ordnung hier die wahrscheinlichere Variante. Dies zeigen auch die Messungen bei anderen Konzentrationen, die hier der Übersicht halber nicht dargestellt sind. Zu diesem Ergebnis kann man ebenfalls durch Betrachtung der für die Diffusion entscheidenden physikalischen Größen kommen. Nimmt man einen für organische Materialien typischen Wert des Diffusionskoeffizienten von $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [95] und eine geschätzte Zahl von rund 10^{14} Molekülen/cm² [54] an, kommt die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt erst für Konzentrationen zum Tragen, die deutlich geringer sind als bei den hier untersuchten Lösungen [54, 95].

Der zeitliche Verlauf des Bedeckungsgrades Θ für das *Z*-Isomer ist analog in Abbildung 4.4 d) dargestellt. Wiederum sind die Messdaten in Abbildung 4.4 e) und f) so dargestellt, dass sie auf der eingezeichneten Geraden liegen, wenn das kinetische Modell zutrifft. Anders als für das *E*-Isomer ist in diesem Fall aus Abbildung 4.4 f) klar ersichtlich, dass die Langmuirkinetik 2. Ordnung die Messdaten am besten beschreibt. Dies wurde ebenfalls für die anderen untersuchten Konzentrationen festgestellt. Aufgrund der Bindungsspaltung der Dithiolan-Ankergruppe bei der Adsorption auf der Goldoberfläche wurde dieses Ergebnis auch erwartet.

Neben der Kinetik des Adsorptionsvorganges wurde auch dessen Dauer untersucht. Abbildung 4.5 zeigt die Abhängigkeit der Sättigungszeit von der Konzentration der Moleküllösung. Die Werte der Sättigungszeiten wurden aus den zugehörigen Messungen bestimmt. Wie zuvor diskutiert, wird die Adsorptionskinetik von **3** durch die Langmuirkinetik 2. Ordnung beschrieben. Dies impliziert im untersuchten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang zwischen Sättigungszeit und Konzentration. Würde die Konzentration weiter erhöht, sollte ab einer bestimmten Wert die Sättigungszeit unabhängig von der Konzentration werden [54]. Betrachtet man in Abbildung 4.5 die Sättigungszeiten für $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ für das *Z*-Isomer und $c = 25 \mu\text{mol l}^{-1}$ für das *E*-Isomer, fällt auf, dass die Werte von dem erwarteten linearen Verlauf, der durch die eingezeichneten Geraden dargestellt wird, abweichen. In beiden Fällen liegen die Werte deutlich oberhalb des erwarteten Bereiches, d. h. die Sättigung dauert länger als angenommen. Eine schlüssige physikalische Be-

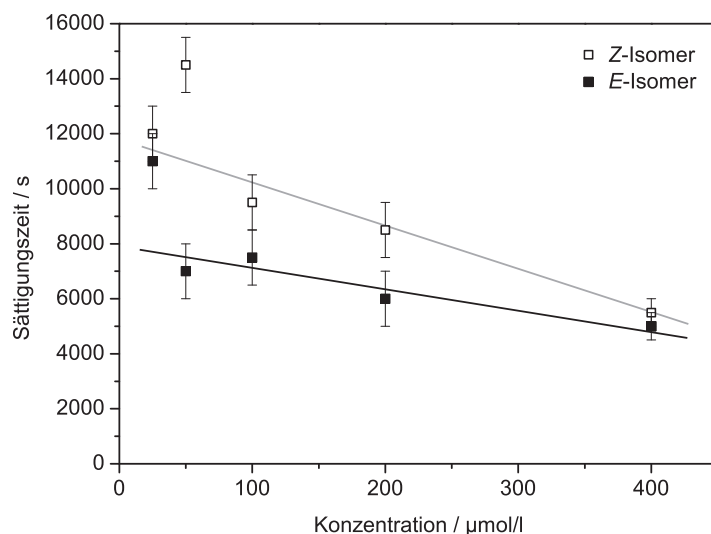


Abbildung 4.5: Sättigungszeiten für **3** in Abhängigkeit der Konzentration für das *E*- (■) und *Z*-Isomer (□). Die eingezeichneten Geraden dienen zur Führung der Augen.

gründung für dieses Verhalten kann nicht geliefert werden. Möglicherweise lagen in beiden Fällen Verunreinigungen des Substrates vor, die unter Umständen nur langsam von den adsorbierenden Liganden verdrängt werden konnten.

4.2.2 Amid-Derivat (4)

Analog zu den Untersuchungen an **3**, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben sind, wurde **4** untersucht. Messungen wurden bei Konzentrationen von 25, 50, 100 und 200 $\mu\text{mol l}^{-1}$ für beide Isomerisierungszustände durchgeführt. Abbildung 4.6 a) zeigt den zeitlichen Verlauf des SHG-Signals für Konzentrationen von $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ und Abbildung 4.6 b) für $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der SHG-Signale in Abbildung 4.6, fällt auf, dass auch nach einer Zeit von $t = 20000 \text{ s}$ keine Sättigung erreicht wird. Dies zeigt sich bei allen Messungen, unabhängig von Konzentration und Isomerisierungszustand. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen in der Lösung sein. Bilden sich durch Wasserstoffbrückenbindungen „Molekül-Komplexe“ in der Lösung, beeinflussen diese das Adsorptionsverhalten der Moleküle negativ, da diese „Komplexe“ insgesamt unflexibler bei der Adsorption auf der Oberfläche sein sollten. Dies würde zu einer Verlangsamung des Adsorptionsprozesses führen. Eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Lösungsmittelmolekülen ist ebenfalls möglich. Ein solches Verhalten wurde schon bei artverwandten Molekülen festgestellt [92].

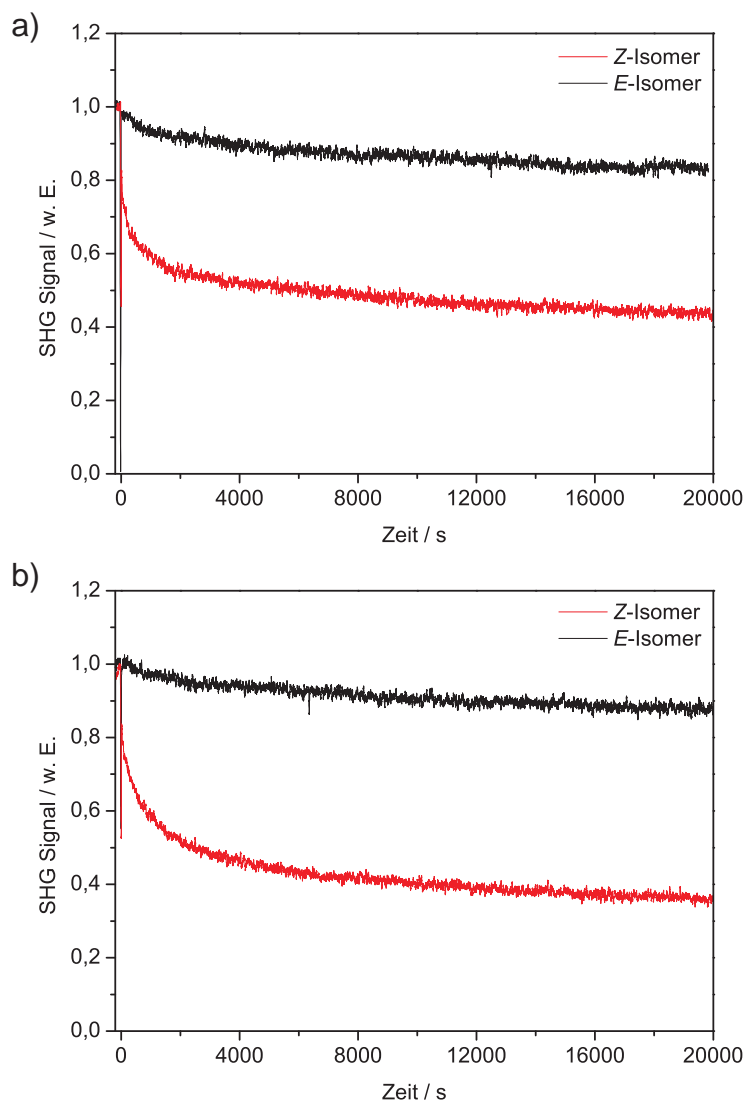


Abbildung 4.6: SHG-Signal von **4**, aufgenommen während der Adsorption auf einer Goldoberfläche für beide Isomerisierungszustände. a) $200 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol. b) $50 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol.

Betrachtet man die SHG-Signalintensitäten, zeigt sich, dass das Signal für das *E*-Isomer nur langsam, aber kontinuierlich abfällt. Dies kann durch die – im Vergleich zu **3** – langsamere Adsorption und Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche auf Grund der Molekülkomplexbildung erklärt werden. Dem entgegen fällt das SHG-Signal des *Z*-Isomers zu Beginn des Adsorptionsprozesses ($0 \text{ s} < t < 4000 \text{ s}$) stark ab. Anschließend sinkt das Signal vergleichbar zum *E*-Isomer langsam weiter, ohne in Sättigung zu gehen. Dieses Verhalten des SHG-Signals für das *E*- und *Z*-Isomer wurde bei allen untersuchten Konzentration von **4** gemessen. Nach einer Messdauer von $t = 20000 \text{ s}$ beträgt das SHG-Signal bei einer Konzentration von $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ 0,83 des ursprünglichen Wertes für das *E*-Isomer und 0,43 für das *Z*-Isomer. Für eine Konzentration von $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ wurden Werte von 0,88 für das *E*-Isomer und

0,36 für das *Z*-Isomer bestimmt. Vergleicht man die Werte des *E*-Isomers kann man das stärkere Absinken des SHG-Signals für die höhere Konzentration durch eine größere Oberflächenbedeckung erklären. Diese Erklärung ist jedoch für das *Z*-Isomer nicht schlüssig. Hier liegt das SHG-Signal für $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ unter dem für $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$. Um dieses Verhalten erklären zu können, muss zunächst eine mögliche Phasenänderung des SHG-Signals untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

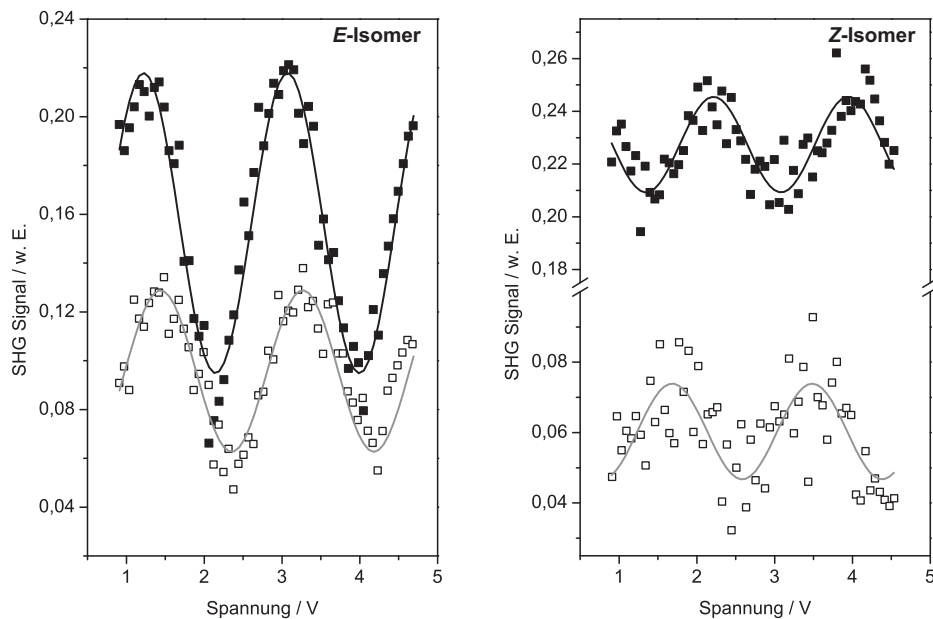


Abbildung 4.7: Phasenmessungen vor (■) und nach (□) der Adsorption von **4**.

Die eingezeichneten Kurven ergeben sich durch die Anpassung von Gleichung 2.23 an die Messdaten. Für den *E*-Isomer (links) ergibt sich eine relative Phasenänderung von $\Delta\varphi_E = 43^\circ \pm 10^\circ$. Im Falle des *Z*-Isomers (rechts) wurde $\Delta\varphi_Z = 68^\circ \pm 15^\circ$ ermittelt.

Es wurde wiederum untersucht, ob während des Messverlaufes eine Phasenänderung $\Delta\varphi$ auftritt. Analog zu den in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Messungen wurde die Phasenänderung bei der Adsorption von **4** mittels der Interferenzmethode ermittelt. Die Messungen ergaben für das *E*-Isomer eine Phasenänderung von $\Delta\varphi_E = 43^\circ \pm 10^\circ$ und für das *Z*-Isomer eine Phasenänderung von $\Delta\varphi_Z = 68^\circ \pm 15^\circ$ (vgl. Abbildung 4.7). Der größere Messfehler für das *Z*-Isomer resultiert aus dem stärkeren Rauschen des SHG-Signals. Nimmt man wiederum an, dass für die Phase der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung $\varphi_{\text{ww}} = 180^\circ$ gilt und die Phase des Substratbeitrages φ_{sub} konstant ist, muss es einen Einfluss von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ auf das Messsignal während des Adsorptionsvorganges geben. Da das SHG-Signal im Verlauf der Messung

abnimmt, muss der Realteil des Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ negativ sein. Der Einfluss eines zunehmenden Adsorbatbeitrages ist schematisch im Vektordiagramm der Abbildung 4.8 dargestellt. Die Abbildung zeigt die einzelnen Komponenten von $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ und wie diese sich zu $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ zusammensetzen. Da durch die stetige Adsorption von Liganden auf der Goldoberfläche der Betrag von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ mit der Zeit zunimmt, ändert sich gleichzeitig $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$. Die Zunahme von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ geht mit einer Änderung der Phase φ_{ges} einher, wie in Abbildung 4.8 für drei Zeitpunkte dargestellt. Mit zunehmender Phase φ_{ges} reduziert sich weiterhin der Realteil von $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$, was zu einem Absinken des SHG-Signals führt, wie auch im Experiment gemessen.

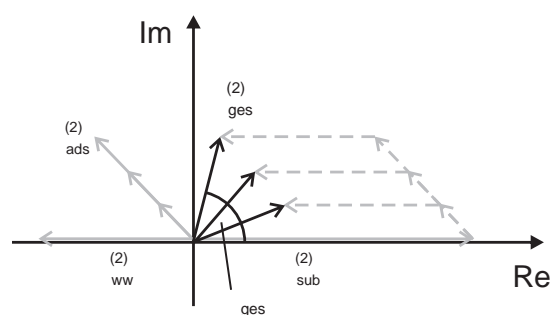


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Beiträge der unterschiedlichen Suszeptibilitäten zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ von **4** im Verlauf des Adsorptionsvorganges.

Die Messungen zeigen, dass die Phasenänderung – und damit der Einfluss des Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ – abhängig vom Isomerisierungszustand von **4** ist. Somit muss der Einfluss von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ mit der Azobenzolgruppe verknüpft sein. Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, ist $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ abhängig von der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche, genauer gesagt, dem Neigungswinkel der nichtlinearen optischen Achse ρ zur Oberflächennormalen. Durch das „Umklappen“ der Azobenzolgruppe beim Wechsel des Isomerisierungszustandes ändert sich nun die Lage der nichtlinearen optischen Achse. Dies führt zu einem verstärkten Einfluss von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ auf das SHG-Signal und somit zu einem stärkeren Abfall des SHG-Signals für den *Z*-Isomer.

Mit den erzielten Ergebnissen der Phasenmessung lässt sich nun das stärkerer Absinken des SHG-Signals bei niedriger Konzentration des *Z*-Isomers von **4** erklären. Bedingt durch das stärkere Absinken des SHG-Signals muss der Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ für niedrige Konzentrationen stärker zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ beitragen als bei höheren Konzentrationen. Nimmt man analog zu **3** an, dass für niedrige Konzentrationen nicht alle Ankerplätze von Liganden besetzt werden, könnte dies in der Monolage zu stärker geneigten Molekülen führen, wodurch sich ebenfalls der Nei-

gungswinkel der nichtlinearen optischen Achse ρ ändert. Dies erklärt den höheren Anteil von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ bei Monolagen, die aus geringen Molekülkonzentrationen gebildet wurden.

Zur Untersuchung der Adsorptionskinetik ist es bei **4** nicht sinnvoll, das SHG-Signal gemäß Gleichung 2.20 in den Bedeckungsgrad Θ umzurechnen. Da das Messsignal nicht in Sättigung geht, kann keine SHG-Signalintensität einer vollständigen Oberflächenbedeckung zugeordnet werden. Weiterhin sind die Bedingungen für die lineare Korrelation von Bedeckungsgrad Θ und SHG-Signal nicht erfüllt, da eine Phasenänderung und damit ein Beitrag von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ gemessen wurde. Um dennoch das SHG-Signal nach Gleichung 2.16 anpassen zu können, wird für **4** der Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ für die weitere Auswertung vernachlässigt. Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, wenn der Betrag von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ deutlich kleiner ist als der von $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ [116]. Nimmt man weiterhin für $\chi_{\text{ww}}^{(2)}$ eine Phase von $\varphi_{\text{ww}} = 180^\circ$ an, was sich nach den Ergebnissen von **3** für die Dithiolan-Ankergruppe als sinnvoll erwiesen hat, ergibt sich für das SHG-Signal

$$I_{\text{SHG}} \propto \left| \frac{\chi_{\text{ww}}^{(2)}}{\chi_{\text{sub}}^{(2)}} \right|^2 (\Theta(t))^2 - 2 \left| \frac{\chi_{\text{ww}}^{(2)}}{\chi_{\text{sub}}^{(2)}} \right| \Theta(t). \quad (4.1)$$

Setzt man für $\Theta(t)$ die in Abschnitt 2.1.4 ermittelten Beziehungen ein, erhält man mit $S = \left| \frac{\chi_{\text{ww}}^{(2)}}{\chi_{\text{sub}}^{(2)}} \right|$ für die Langmuirkinetik 1. Ordnung

$$I_{\text{SHG}} \propto S^2 \left(1 - e^{-k_{\text{FO}}ct}\right)^2 - 2S \left(1 - e^{-k_{\text{FO}}ct}\right) \quad (4.2)$$

und für die Langmuirkinetik 2. Ordnung

$$I_{\text{SHG}} \propto S^2 \left(1 - \frac{1}{1 + k_{\text{SO}}ct}\right)^2 - 2S \left(1 - \frac{1}{1 + k_{\text{SO}}ct}\right). \quad (4.3)$$

Auf eine Anpassung mit der diffusionslimitierten Langmuirkinetik wird an dieser Stelle verzichtet, da wie schon in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, die Gültigkeit dieser Kinetik in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht zu erwarten ist. Die Ergebnisse der Anpassungen und ihre lineare Darstellungen sind in Abbildung 4.9 zusammen mit den Messdaten dargestellt.

Betrachtet man in Abbildung 4.9 a) den zeitlichen Verlauf des SHG-Signals für das *E*-Isomer und die zugehörigen Anpassungen der Langmuirkinetik 1. und 2. Ordnung, so fällt auf, dass kein großer Unterschied zwischen beiden kinetischen Modellen festzustellen ist. Zur detaillierten Auswertung der Kinetik sind in Abbildung 4.9 b) und c) die Ergebnisse der entsprechenden Anpassungen in der bekannten linearen

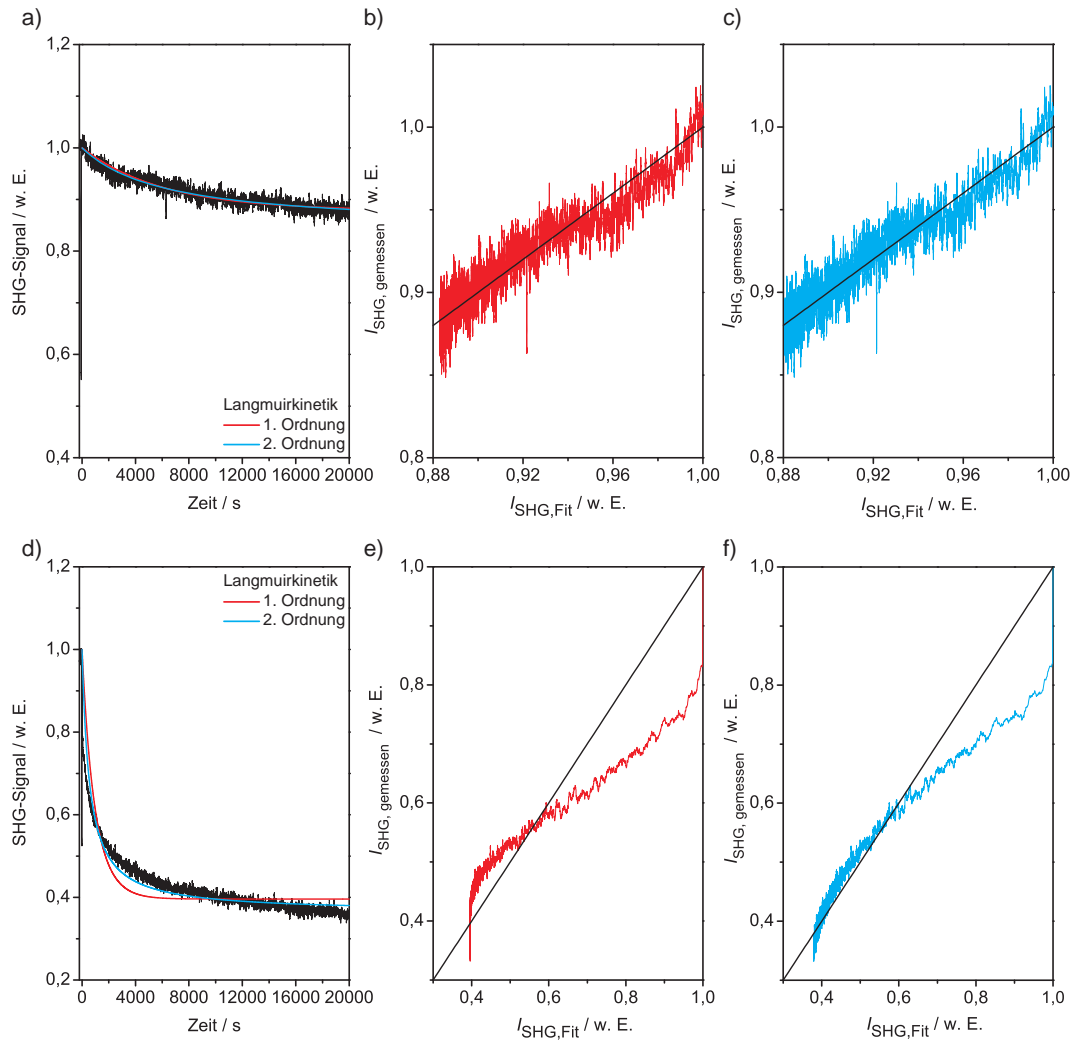


Abbildung 4.9: SHG-Signale von **4** auf einer Goldoberfläche ($c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Ethanol). a) Darstellung des SHG-Signals als Funktion der Zeit t für das *E*-Isomer und zugehörige Anpassungen der Langmuirkinetik 1. und 2. Ordnung nach Gleichung 4.2 und 4.3. b) - c) Lineare Darstellung des Zusammenhangs zwischen kinetischem Modell und den Messdaten. Die Abszisse ist hierbei so gewählt, dass alle Messpunkte auf der eingezeichneten Geraden liegen, wenn das entsprechende kinetische Modell zutrifft. d) - e) Analoge Darstellungen für das *Z*-Isomer.

Darstellung den Messwerten gegenübergestellt. Wie schon zuvor in Abschnitt 4.2.1 erläutert, beschreibt ein kinetisches Modell die Messdaten, wenn diese mit der eingezeichneten Geraden übereinstimmen. Für Zeiten von $t > 4000$ s ($I_{\text{SHG}} < 0,94$) beschreiben beide Kinetiken die Messdaten des *E*-Isomers hinreichend genau. Für Zeiten $t < 4000$ s ($I_{\text{SHG}} > 0,94$) hingegen beschreibt die Langmuirkinetik 2. Ordnung die Messdaten am besten. Dieses Ergebnis wird bei einer Auswertung aller untersuch-

ten Konzentrationen, die hier der Übersicht halber nicht dargestellt sind, bestätigt.

In Abbildung 4.9 d) ist der zeitliche Verlauf des SHG-Signals für das *Z*-Isomer mit den entsprechenden Anpassungen nach den Langmuirkinetiken 1. und 2. Ordnung dargestellt. In der Abbildung erkennt man im Vergleich zu dem zuvor diskutierten *E*-Isomer deutlich, dass die Langmuirkinetik 1. Ordnung die experimentellen Daten nicht beschreiben kann. Dies wird durch die lineare Darstellung in Abbildung 4.9 e) unterstrichen. Eine Übereinstimmung der Messdaten mit der eingezeichneten Gerade ist zu keinem Zeitpunkt gegeben. Aber auch die Gegenüberstellung der Daten der Langmuirkinetik 2. Ordnung und der Messdaten in Abbildung 4.9 f) belegt, dass eine Übereinstimmung mit dem kinetischen Modell nicht vorliegt. Aus den Überlegungen zur Aufspaltung der Dithiolan-Gruppe, die durch die in Abschnitt 4.1 vorgestellten XPS-Messungen untermauert sind, sollte man erwarten, dass sich der Adsorptionsvorgang durch die Langmuirkinetik 2. Ordnung beschreiben lässt. Dass dies nicht der Fall ist, kann möglicherweise durch Wechselwirkungen der Moleküle untereinander oder mit den Lösungsmittelmolekülen über die Amidgruppe erklärt werden, so dass die Rahmenbedingungen der Langmuirkinetiken nicht mehr erfüllt sind. Die Rahmenbedingungen setzen voraus, dass während des Adsorptionsvorganges keine intermolekularen Wechselwirkungen in der Lösung auftreten (vgl. Abschnitt 2.1.4).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass analog zu **3** der Adsorptionsvorgang nur für das *E*-Isomer mithilfe der Langmuirkinetik 2. Ordnung beschrieben werden kann. Der Adsorptionsvorgang des *Z*-Isomers lässt sich hingegen mit keinem Modell anpassen.

Eine Analyse der Sättigungszeiten analog zu Abschnitt 4.2.1 kann für **4** nicht durchgeführt werden, da im Experiment nach einer Messdauer von $t = 20000$ s keine Sättigung des SHG-Signals festgestellt wurde. Noch längere Messdauern lassen sich mit dem verwendeten Aufbau nicht realisieren, da Stabilitätsprobleme des verwendeten Lasers auftreten können.

4.3 Vergleich der Ergebnisse von **3 und **4****

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Abschnitte, gilt für die kinetischen Untersuchungen, dass die Adsorption von **3** und des *E*-Isomers von **4** auf Goldoberflächen durch die Langmuirkinetik 2. Ordnung beschrieben werden kann. Dadurch wird die Annahme der Bindungsspaltung der Dithiolan-Ankergruppe bei der Adsorption gestützt, da die Langmuirkinetik 2. Ordnung einen solchen dissoziativen Schritt berücksichtigt. Die Bindungsspaltung wird durch die in Abschnitt 4.1

besprochenen XPS-Messungen bestätigt. In diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Bindung der Moleküle an die Goldoberfläche über kovalente Schwefelbindungen erfolgt, die nur bei einer Bindungsspaltung der Dithiolan-Ankergruppe ausgebildet werden können. Vergleichbare Resultate wurden in weiteren literaturbekannten Untersuchungen erzielt [85, 127, 128].

Ein Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen auf die Adsorptionskinetik konnte für das *Z*-Isomer von **4** nachgewiesen werden. Für dieses Isomer zeigt sich, dass die Langmuirkinetik 2. Ordnung die Messdaten nicht beschreiben kann, obwohl dies aufgrund der Bindungsspaltung der Dithiolan-Ankergruppe zu erwarten wäre. Da keines der kinetischen Modelle intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt, können die festgestellten Abweichungen der Messdaten von diesen Modellen auf intermolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden. Vergleichbare Ergebnisse [85, 92] wurden in Messungen mit ähnlich aufgebauten Liganden, bei denen sich die Spacer-Einheiten unterschieden, ermittelt.

Bei **3** konnte für alle untersuchten Konzentrationen eine Sättigung des Messsignals und somit ein Ende des Adsorptionsvorganges für Messdauern von $T < 20000$ s bestimmt werden. Dies war bei **4** für keine der untersuchten Konzentrationen der Fall. Die Ursache hierfür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen, die den Adsorptionsprozess der Moleküle stark verlangsamen.

Deutliche Unterschiede zwischen **3** und **4** konnte auch bei dem Einfluss des Adsorbatbeitrages zur nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ festgestellt werden. Bei **3** wurde eine nur sehr geringe Phasenänderung des SHG-Signals während des Adsorptionsvorganges gemessen, woraus sich schließen lässt, dass $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ vernachlässigbar ist. Hingegen wurde bei **4** eine deutliche Änderung der Phase des SHG-Signals nachgewiesen, die, wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert, nur durch einen Anteil von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ zu erklären ist. Der Einfluss des Anteils von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ zeigt sich auch in den stark unterschiedlichen SHG-Signalintensitäten des *E*-Isomers von **3** und **4**. Vergleich man die Werte des SHG-Signals nach 20000 s, stellt man fest, dass die Intensität von **3** stärker abgenommen hat als dies für **4** der Fall ist. Da die Packungsdichten der resultierenden Monolagen ungefähr gleich sind [27], können die unterschiedlichen SHG-Signale nur durch einen zusätzlichen Einfluss von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ bei **4** erklärt werden. Weiterhin ist der Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ bei **4** abhängig vom Isomerisierungszustand des Moleküls.

Im Folgenden soll die mögliche Ursache für diese Feststellung diskutiert werden. Beide untersuchten Moleküle unterscheiden sich nur in der Gruppe, die die funk-

tionelle Azobenzolgruppe an die Spacer-Einheit bindet. **3** verfügt hier über eine Carboxylgruppe, **4** über ein Amid. Durch die Anbindung des Amids an den Phenylring des Azobenzols kommt es im Ringsystem zu induktiven Effekten, die eine Veränderung der Elektronendichte bewirken (-I-Effekt) [129]. Solche elektronischen Asymmetrien innerhalb von Molekülen führen zu einer erhöhten Hyperpolarisierbarkeit β und somit zu größeren Werten der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ [117, 130]. Zusätzlich bewirkt die Amidgruppe eine weitere Delokalisation der π -Elektronen des Azobenzols durch Mesomerieeffekte [129]. Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf die nichtlineare Suszeptibilität der Moleküle. Somit ist der bei **4** festgestellte Einfluss des Adsorbatbeitrags $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges}}^{(2)}$ durch strukturelle Unterschiede zwischen den untersuchten Molekülen zu erklären. Weiterhin zeigte sich bei **4** eine klare Abhängigkeit der Phasenänderung $\Delta\varphi$ und somit des Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ vom Isomerisierungszustand. Da der Isomerisierungszustand einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Azobenzols bewirkt [58], kann dies zu einem unterschiedlichen Beitrag von $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ in Abhängigkeit des Isomerisierungszustandes führen. Ebenfalls muss die Änderung der nichtlinearen optischen Achse ρ berücksichtigt werden. Vermutlich resultiert der vom Isomerisierungszustand abhängige Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ aus einer Überlagerung des Einflusses der nichtlinearen optischen Achse und der geänderten Elektronenkonfiguration der geschalteten Azobenzolgruppe.

Abschließend werden die Messergebnisse von **3** und **4** noch mit den literaturbekannten Daten, die in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurden, diskutiert. Anhand der im Experiment gewonnenen Messdaten wurde für **3** gefolgert, dass das *E*-Isomer nach Beendigung des Adsorptionsvorganges eine höhere Packungsdichte aufweist als das *Z*-Isomer. Die in Abschnitt 4.1 vorgestellten NEXAFS-Messungen ergaben, dass das *E*-Isomer in der entstandenen Monolage stark geneigt und in geringer Ordnung vorliegt. Monolagen, die aus dem *Z*-Isomer gebildet wurden, zeigten hingegen eine bessere Ordnung. Es wird davon ausgegangen, dass eine hohe Packungsdichte der Moleküle in der Monolage mit einer guten Ordnung der Moleküle verknüpft ist. Damit folgt, dass sich die Messergebnisse aus den beiden unterschiedlichen Messmethoden widersprechen. Um diesen Sachverhalt verlässlich aufzuklären, wäre eine Untersuchung mit einer komplementären Methode wie z. B. der Rastertunnelmikroskopie notwendig. Erste Messungen an **3** und **4** haben jedoch keine verwertbaren Ergebnisse geliefert. Da bei **4** aufgrund des großen Einflusses des Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ keine Aussage über die Oberflächenbedeckung getroffen werden kann, ist ein Vergleich mit den NEXAFS-Messungen nicht möglich.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Adsorptionskinetiken zweier azobenzolfunktionalisierter Liganden untersucht. Da solche Liganden photoschaltbar sind, konnte der Einfluss des Isomerisierungszustandes der Moleküle auf den Adsorptionsprozess erstmalig überprüft werden. Hierzu wurde optische Frequenzverdopplung als in situ Messverfahren eingesetzt. An die so gewonnenen Messdaten wurden verschiedene kinetische Modelle angepasst. Eine mögliche Phasenänderung der nicht-linearen Suszeptibilität der untersuchten Moleküle wurde durch Phasenmessungen mit der Interferenzmethode bestimmt.

Es zeigte sich, dass die Adsorption von **3** – unabhängig vom Isomerisierungszustand und Konzentration – und das *E*-Isomer von **4** hinreichend genau mit der Langmuirkinetik 2. Ordnung beschrieben werden kann. Eine Gültigkeit der Langmuirkinetik 1. Ordnung oder der diffusionslimitierten Langmuirkinetik konnte ausgeschlossen werden. Für das *Z*-Isomer von **4** zeigte sich, dass keine der drei Standardkinetiken den Verlauf des Messsignals beschreiben kann. Als Ursache hierfür wurden intermolekulare Wechselwirkungen angenommen, die nicht in den Modellen der Langmuirkinetiken berücksichtigt sind.

Die Sättigungszeiten von **3** liegen für das *E*-Isomer zwischen 6000 s und 11000 s für einen Konzentrationsbereich zwischen $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $c = 25 \mu\text{mol l}^{-1}$. Demgegenüber benötigt der Adsorptionsprozess des *Z*-Isomers eine längere Zeitspanne. Für dieses Molekül liegen die Werte der Sättigungszeit bei 8500 s für eine Konzentration von $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ und 12000 s für eine Konzentration von $c = 25 \mu\text{mol l}^{-1}$. Dieser Anstieg der Sättigungszeiten entspricht einer Zunahme um rund 10% und wurde auf gegenseitige Behinderungen der Moleküle bei der Monolagenbildung, bedingt durch die komplexere Gestalt der geschalteten Moleküle, zurückgeführt. Vernachlässigt man die Messwerte der Sättigungszeit für eine Konzentration von $c = 50 \mu\text{mol l}^{-1}$ für das *Z*-Isomer und $c = 25 \mu\text{mol l}^{-1}$ für das *E*-Isomer, zeigt sich die erwartete lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Sättigungszeit. Bei **4** konnte im Gegensatz zu **3** keine Sättigung des SHG-Signals nach der maximalen Messdauer von $T = 20000$ s gemessen werden. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen durchgeführten Messungen, unabhängig von der untersuchten Konzentration und von dem Isomerisierungszustand. Eine mögliche Ursache für dieses Verhal-

ten sind intermolekulare Wechselwirkungen über die Amidgruppen der Moleküle. Solche Wechselwirkungen können zu der gemessenen Verlangsamung des Adsorptionsprozesses führen.

In den Experimenten wurde weiterhin festgestellt, dass bei **3** das SHG-Signal des *E*-Isomers auf einen niedrigeren Wert abfällt als für das *Z*-Isomers. Aus diesem Ergebnis wurde gefolgert, dass das *E*-Isomer auf der Oberfläche dichter gepackt ist als das *Z*-Isomer. Diese Annahme folgt aus der stärkeren Abnahme des SHG-Signals und der größeren Anzahl von chemischen Bindungen zwischen Liganden und Oberfläche. Somit sollten Monolagen, die aus dem *E*-Isomer von **3** gebildet wurden, eine größere Packungsdichte aufweisen als solche, die aus dem *Z*-Isomer bestehen. Dies widerspricht aber den Ergebnissen der in [27] vorgestellten NEXAFS-Messungen an den entsprechenden Monolagen. Eine Klärung dieses Widerspruches kann künftig nur durch eine dritte, unabhängige Messmethode erfolgen.

Die SHG-Signalverläufe von **4** zeigten für das *E*-Isomer einen konstant langsamen Abfall des SHG-Signals. Anders verhält sich das SHG-Signal des *Z*-Isomers: Wie bei **3** wurde zu Beginn des Adsorptionsprozesses ein rasches Absinken des SHG-Signals gemessen, welchem ein weiteres langsames Absinken folgte. Jedoch sank, anders als bei **3**, die Intensität des SHG-Signals des *Z*-Isomers auf einen deutlich niedrigeren Wert ab als für das *E*-Isomer. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Existenz eines Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ von **4**, welcher zur Gesamtsuszeptibilität beiträgt.

Die Untersuchung der Phase hat bei **3** ergeben, dass es im Verlauf des Adsorptionsvorganges zu keiner relevanten Phasenänderung kommt. Im Gegensatz dazu wurde bei **4** eine Änderung der Phase des SHG-Signals während der Messungen festgestellt. Diese Phasenänderung wurde bei dem in dieser Arbeit untersuchten System durch einen Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ erklärt. Weiterhin zeigte sich, dass der Betrag der Phasenänderung abhängig vom Isomerisierungszustand der Liganden ist. Dies bedeutet, dass der Adsorbatbeitrag $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ ebenfalls von der Isomerisierung der Liganden abhängt, womit das unterschiedliche Verhalten des SHG-Signals der beiden Isomere von **4** erklärt wurde. Da bei **3** kein Einfluss des Adsorbatbeitrages $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ bemerkbar ist, liegt die Ursache für den Adsorbatbeitrag bei **4** in der Amid-Gruppe, da dies der einzige strukturelle Unterschied der Liganden ist. Dieser Zusammenhang wurde im letzten Abschnitt von Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen haben gezeigt, dass es bei zukünftigen Experimenten mit Liganden, von denen intermolekulare Wechselwirkungen erwartet werden können, notwendig sein wird, kinetische Modelle zur Beschreibung des Adsorptionsvorganges zu verwenden, die

solche Wechselwirkungen berücksichtigen [131, 132]. Darüber hinaus ist es notwendig, zur Untersuchung von Adsorptionskinetiken bei Liganden mit ausgeprägten Adsorbatbeiträgen $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ Techniken einzusetzen, die nicht von den nichtlinearen optischen Eigenschaften der Liganden abhängen. Mögliche Methoden wären hier Oberflächenplasmonresonanz-Spektroskopie [95, 107, 133] oder eine Schichtdickenmessung mittels Quarzmikrowaagen [98, 133]. Um die nichtlinearen Eigenschaften von **4** aufzuklären, wären Messungen mit unterschiedlichen Polarisierungsrichtungen des eingestrahnten Laserlichtes notwendig. Auf diese Weise könnten weitere Tensorelemente $\chi_{ijk}^{(2)}$ bestimmt werden [54, 116] und somit die nichtlinearen optischen Eigenschaften der Moleküle charakterisiert werden. Zur Aufklärung der widersprüchlichen Messergebnisse von **3** bei den SHG- und NEXAFS-Messungen sollten die entstandenen Monolagen mit einer komplementären Messmethode untersucht werden. Hierzu eignet sich z. B. die Rastertunnelmikroskopie, die einen Einblick in die Morphologie der SAM ermöglicht.

Für weitergehende Untersuchungen an azobenzolfunktionalisierten Monolagen wäre es zukünftig sinnvoll, Moleküle zu wählen, die den funktionellen Gruppen mehr Raum zu Verfügung stellen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle hat sich gezeigt [27], dass eine Photoschaltbarkeit der SAM nur möglich ist, wenn diese aus dem *Z*-Isomer gebildet wurde. Eine Veränderung des Molekülaufbaues für einen größeren Abstand der funktionellen Gruppen kann über größere Ankergruppen realisiert werden. Geeignete Kandidaten wären hier tripodale Ankergruppen, wie sie z. B. in [54] und [55] verwendet wurden. Auch größere Ankergruppen, die als Plattformen auf der Oberfläche agieren, wurden in jüngster Zeit für Anwendungen in photoschaltbaren Monolagen diskutiert [134–136]. Durch die Umsetzung einer dieser beiden Strategien ist die Herstellung von Monolagen möglich, die unabhängig vom Isomerisierungszustand während der Adsorption eine Photoschaltbarkeit aufweisen.

Literatur

- [1] A. Ulman: *An Introduction to Ultrathin Organic Films - From Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, 1. Aufl. (1991).
- [2] A. Ulman: Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [3] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo: Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437 (1992).
- [4] F. Schreiber: Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [5] F. Schreiber: Self-assembled monolayers: from 'simple' model systems to bio-functionalized interfaces, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R881 (2004).
- [6] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides: Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
- [7] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt: Gestaltung der Siliciumoxidoberfläche durch selbstorganisierte Monoschichten, *Angew. Chem.* **117**, 6438 (2005).
- [8] N. K. Chaki, K. Vijayamohanan: Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications, *Biosens. Bioelec.* **17**, 1 (2002).
- [9] P. Dietrich, F. Michalik, R. Schmidt, C. Gahl, G. Mao, M. Breusing, M. B. Raschke, B. Priesch, T. Elsässer, R. Mendelsohn, M. Weinelt, K. Rück-Braun: An anchoring strategy for photoswitchable biosensor technology: azobenzene-modified SAMs on Si(111), *Appl. Phys. A* **93**, 285 (2008).
- [10] I. S. Choi, Y. S. Chi: Oberflächenreaktionen "nach Bedarf": elektrochemische Steuerung von Reaktionen an selbstorganisierten Monoschichten, *Angew. Chem.* **118**, 5014 (2006).
- [11] K. M. Roth, A. A. Yasseri, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian: Measurements of Electron-Transfer Rates of Charge-Storage Molecular Monolayers on Si(100). Toward Hybrid Molecular/Semiconductor Information Storage Devi-

- ces, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 505 (2003).
- [12] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian: Diverse Redox-Active Molecules Bearing Identical Thiol-Terminated Tripodal Tethers for Studies of Molecular Information Storage, *J. Org. Chem.* **69**, 1461 (2004).
- [13] S. Saha, L. E. Johansson, A. H. Flood, H.-R. Tseng, J. I. Zink, F. J. Stoddart: Powering a Supramolecular Machine with a Photoactive Molecular Triad, *Small* **1**, 87 (2005).
- [14] W. R. Browne, B. L. Feringa: Making molecular machines work, *Nature Nanotech.* **1**, 25 (2006).
- [15] S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura: Photocontrol of liquid motion on an azobenzene monolayer, *J. Mater. Chem.* **12**, 2262 (2002).
- [16] N. Katsonis, M. Lubomska, M. Pollard, B. Feringa, P. Rudolf: Synthetic light-activated molecular switches and motors on surfaces, *Prog. Surf. Sci.* **82**, 407 (2007).
- [17] T. Kondo, K. Uosaki: Self-assembled monolayers (SAMs) with photo-functionalities, *J. Photochem. Photobiol.* **8**, 1 (2007).
- [18] D. Liu, Y. Xie, H. Shao, X. Jiang: Using Azobenzene-Embedded Self-Assembled Monolayers To Photochemically Control Cell Adhesion Reversibly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4406 (2009).
- [19] R. Micheletto, M. Yokokawa, M. Schroeder, D. Hobara, Y. Ding, T. Kakiuchi: Real time observation of trans-cis isomerization on azobenzene SAM induced by optical near field enhancement, *Appl. Surf. Sci.* **228**, 265 (2004).
- [20] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov: Correlation between the Molecular Structure and Photoresponse in Aliphatic Self-Assembled Monolayers with Azobenzene Tail-groups, *Langmuir* **24**, 11691 (2008).
- [21] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei: Photoisomerization Reaction of unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium, *Langmuir* **18**, 5239 (2002).
- [22] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samori: Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers, *PNAS* **104**, 9937 (2007).

- [23] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder: Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6242 (2009).
- [24] Y. R. Shen: Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation, *Nature* **337**, 519 (1989).
- [25] R. M. Corn, D. A. Higgins: Optical Second Harmonic Generation as a Probe of Surface Chemistry, *Chem. Rev.* **94**, 107 (1994).
- [26] G. L. Richmond, J. M. Robinson, V. L. Shannon: Second Harmonic Generation Studies of Interfacial Structure and Dynamics, *Prog. Surf. Sci.* **28**, 1 (1988).
- [27] F. Bretthauer: *Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monoschichten auf Gold(111)-Oberflächen*, Dissertation, Universität Kassel (2007).
- [28] R. G. Nuzzo, D. L. Allara: Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
- [29] J. Sagiv: Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid-surface, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980).
- [30] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois: Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 733 (1987).
- [31] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo: Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989).
- [32] P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone III, S. Bernasek, G. Scoles, T. A. Ramanarayanan, K. S. Liang: Structure of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ Self-Assembled on the Ag(111) Surface: An Incommensurate Monolayer, *Langmuir* **7**, 2013 (1991).
- [33] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo: Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152 (1991).
- [34] Z. Li, S.-C. Chang, R. S. Williams: Self-Assembly of Alkanethiol Molecules onto Platinum and Platinum Oxide Surfaces, *Langmuir* **19**, 6744 (2003).
- [35] H. Rieley, G. K. Kendall, A. Chan, R. G. Jones, J. Lüdecke, D. P. Woodruff,

- B. C. C. Cowie: Surface adsorption structures in 1-octanethiol self-assembled on Cu(111), *Surf. Sci.* **392**, 143 (1997).
- [36] S. M. Driver, D. P. Woodruff: Adsorption Structures of 1-Octanethiol on Cu(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* **16**, 6693 (2000).
- [37] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara: Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces. 1. Formation and Structural Characterisation of a Self-Consistent Series of Polyfunctional Organic Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 558 (1990).
- [38] U. Siemeling, D. Rother, C. Bruhn, H. Fink, T. Weidner, F. Träger, A. Rothenberger, D. Fenske, A. Priebe, J. Maurer, R. Winter: The Interaction of 1,1'-Diisocyanoferrocene with Gold: Formation of Monolayers and Supramolecular Polymerization of an Auophilic Ferrocenophane, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1102 (2005).
- [39] T. Weidner, N. Ballav, M. Zharnikov, A. Priebe, N. J. Long, J. Maurer, R. Winter, A. Rothenberger, D. Fenske, D. Rother, C. Bruhn, H. Fink, U. Siemeling: Dipodal Ferrocene-Based Adsorbate Molecules for Self-Assembled Monolayers on Gold, *Chem. Eur. J.* **14**, 4346 (2008).
- [40] T. Weidner, B. Krohn, M. Trojtza, C. Bruhn, D. Rother, U. Siemeling, F. Träger: Ferrocene-Based Monolayers: Self-Assembly via Rigid Bidentate Anchor Groups, *Proc. SPIE* **6106**, 61061S/1 (2006).
- [41] T. Weidner, J. von der Brüggen, U. Siemeling, F. Träger: Self-assembled nanostructures of redox-functionalized terpyridines monitored by optical second-harmonic generation, *Appl. Phys. B* **77**, 31 (2003).
- [42] Q. Li, G. Mathur, M. Homsy, S. Surthi, V. Misra, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, J. S. Lindsey, Z. Liu, R. B. Dabke, A. Yasseri, D. F. Bocian, W. G. Kuhr: Capacitance and conductance characterization of ferrocene-containing self-assembled monolayers on silicon surfaces for memory applications, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1494 (2002).
- [43] K. M. Roth, R. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr: Characterization of Charge Storage in Redox-Active Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **18**, 4030 (2002).
- [44] C. D. Bain, G. M. Whitesides: Formation of Two-Component Surfaces by the Spontaneous Assembly of Monolayers on Gold from Solutions Containing Mixtures of Organic Thiols, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6560 (1988).

- [45] P. E. Laibinis, M. A. Fox, J. P. Folkers, G. M. Whitesides: Comparisons of Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold: Mixed Monolayers Derived from $\text{HS}(\text{CH}_2)_{21}\text{X}$ and $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}$) Have Similar Properties, *Langmuir* **7**, 3167 (1991).
- [46] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf: Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces, *Langmuir* **14**, 6436 (1998).
- [47] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, S. A. Kim: Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers: Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction, *Langmuir* **19**, 2306 (2003).
- [48] R. C. Chambers, C. E. Inman, J. E. Hutchison: Electrochemical Detection of Nanoscale Phase Separation in Binary Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **21**, 4615 (2005).
- [49] M. Onoue, M. Han, E. Ito, M. Hara: Step-wise decomposition process of azobenzene self-assembled monolayers, *Surf. Sci.* **600**, 3999 (2006).
- [50] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono: Chemical Functionality in Self-Assembled Monolayers: Structural and Electrochemical Properties, *Langmuir* **6**, 682 (1990).
- [51] J. S. Park, A. N. Vo, D. Barriet, Y. S. Shon, T. R. Lee: Systematic Control of the Packing Density of Self-Assembled Monolayers Using Bidentate and Tridentate Chelating Alkanthiols, *Langmuir* **21**, 2902 (2005).
- [52] P. A. Bertin, D. Georganopoulou, T. Liang, A. L. Eckermann, M. Wunder, M. J. Ahrens, G. F. Blackburn, T. J. Meade: Electroactive Self-Assembled Monolayers on Gold via Bipodal Dithiazepane Anchoring Groups, *Langmuir* **24**, 9096 (2008).
- [53] S. Zarwell, K. Rück-Braun: Synthesis of an azobenzene-linker-conjugate with tetrahedral shape, *Tetrahed. Lett.* **49**, 4020 (2008).
- [54] T. Weidner: *Selbstorganisierte Monolagen starrer tripodaler Liganden auf Goldoberflächen*, Dissertation, Universität Kassel (2006).
- [55] J. Hossbach: *Neue redoxfunktionalisierte Schwefel-Tripodliganden für selbst-assemblierende monomolekulare Filme auf Goldoberflächen*, Dissertation, Universität Kassel (2008).
- [56] R. Ossig: *Untersuchung selbstorganisierter Monolagen ferrocenyl-funktionalisierter Tripodliganden auf Goldoberflächen*, Diplomarbeit,

- Universität Kassel (2009).
- [57] G. S. Hartley: The cis-form of azobenzene and the velocity of the thermal cis \rightarrow trans-conversion of azobenzene and some derivatives, *J. Chem. Soc.* S. 633–643 (1938).
- [58] H. Rau: *Photoisomerization of Benzenes*, Kap. 1, S. 3–47, Photoreactive Organic Thin Films, Academic Press, San Diego (2002).
- [59] I. K. Lednev, T. Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore: Femtosecond Time-Resolved UV-Visible Absorption Spectroscopy of *trans*-Azobenzene in Solution, *J. Phys. Chem.* **100**, 13338 (1996).
- [60] H. Rau: Further evidence for rotation in the π, π^* and inversion in the n, π^* photoisomerization of azobenzene, *J. Photochem.* **26**, 221 (1984).
- [61] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico: The Photoisomerisation Mechanism of Azobenzene: A Semiclassical Simulation of Nonadiabatic Dynamics, *Chem. Eur. J.* **10**, 2327 (2004).
- [62] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow: Mechanism and Dynamics of Azobenzene Photoisomerization, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8098 (2003).
- [63] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang: A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6071 (1995).
- [64] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki: Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzene, *J. Phys. Chem. B* **107**, 130 (2003).
- [65] L. F. N. Ah Qune, H. Akiyama, T. Nagahiro, K. Tamada, A. T. S. Wee: Reversible work function changes induced by photoisomerization of asymmetric azobenzene dithiol self-assembled monolayers on gold, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083109 (2008).
- [66] S. Sortino, S. Petralia, S. Conoci, S. Di Bella: Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode, *J. Mater. Chem.* **14**, 811 (2004).
- [67] W. Freyer, D. Brete, R. Schmidt, C. Gahl, R. Carley, M. Weinelt: Switching behavior and optical adsorbance of azobenzene-functionalized alkanthiols in

- different environments, *J. Photochem. Photobiol. A* **204**, 102 (2009).
- [68] P. Ahonen, T. Laaksonen, D. J. Schiffrin, K. Kontturi: Photoswitching electron transport properties of an azobenzene containing thiol-SAM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4898 (2007).
- [69] S. Alkis, P. Jiang, L.-L. Wang, A. E. Roitberg, H.-P. Cheng, J. L. Krause: Molecular Dynamics Simulations of Alkanethiol Monolayers with Azobenzene Molecules on the Au(111) Surface, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14743 (2007).
- [70] G. S. Bang, J. Lee, H. Y. Baek, H. Lee, K. Jun, S. R. Shin: Adsorption of Azothiophene Dye Having an N-Bridging Bidentate Tail Group on Gold, *Langmuir* **25**, 10788 (2009).
- [71] N. Delorme, J.-F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard: Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability, *Langmuir* **21**, 12278 (2005).
- [72] M. El Garah, F. Palmino, F. Cherioux: Reversible Photoswitching of Azobenzene-Based Monolayers Physisorbed on a Mica Surface, *Langmuir* **26**, 943 (2010).
- [73] M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenko, M. Zharnikov: Single Component Self-Assembled Monolayers of Aromatic Azo-Biphenyl: Influence of the Packing Tightness on the SAM Structure and Light-Induced Molecular Movements, *Adv. Func. Mat.* **18**, 2972 (2008).
- [74] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì, M. Mayor, M. A. Rampi: Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3407 (2008).
- [75] M. Ito, T. X. Wei, P. L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto: A novel method for creation of free volume in a one-component self-assembled monolayer. Dramatic size effect of *para*-carborane, *J. Mater. Chem.* **15**, 478 (2005).
- [76] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt: Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1831 (2010).
- [77] D. Gustina, E. Markava, I. Muzikante, B. Stiller, L. Brehmer: Photoisomerisation Process of Self-assembled Monolayers of Some Novel Azobenzenes, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **9**, 245 (1999).

- [78] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen: Light-stimulated switching of azobenzene-containing self-assembled monolayers, *Appl. Surf. Sci.* **222**, 1 (2004).
- [79] S. W. Han: Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Incorporated Alkanthiol on Silver, *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, 463 (2005).
- [80] U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tuzek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen: Gap-mode SERS studies of azobenzene-containing self-assembled monolayers on Au(111), *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 366 (2010).
- [81] T. Kondo, T. Kanai, K. Uosaki: Control of the Charge-Transfer Rate at a Gold Electrode Modified with a Self-Assembled Monolayer Containing Ferrocene and Azobenzene by Electro- and Photochemical Structural Conversion of Cis and Trans Forms of the Azobenzene Moiety, *Langmuir* **17**, 6317 (2001).
- [82] J. M. Mativestsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, P. Samorì: Azobenzene as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal-Molecule-Metal Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9192 (2008).
- [83] I. Muzikante, L. Gerca, E. Fonavs, M. Rutkis, D. Gustina, E. Markava, B. Stiller, L. Brehmer, G. Knochenhauer: Self-assembled monolayers of azobenzene functionalized 1,3,5-triazine-4,6-dithiols, *Mat. Sci. Eng. C* **22**, 339 (2002).
- [84] R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, M. Weinelt: Azobenzene-functionalized alkanethiols in self-assembled monolayers on gold, *Appl. Phys. A* **93**, 267 (2008).
- [85] U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Träger, F. Vogel, W. Azzam, M. Badin, T. Strunskus, C. Wöll: Photoresponsive SAMs on gold fabricated from azobenzene-functionalised asparagusic acid derivatives, *Dalton Trans.* S. 8593–8604 (2009).
- [86] B. Stiller, G. Knochenhauer, E. Markava, D. Gustina, I. Muzikante, P. Karageorgiev, L. Brehmer: Self-assembled monolayers of novel azobenzenes for optically induced switching, *Mat. Sci. Eng. C* **8-9**, 385 (1999).
- [87] R. Wang, T. Iyoda, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima: Electrochemical Modulation of Molecular Conversion in an Azobenzene-Terminated Self-Assembled Monolayer Film: An in situ UV-Visible and Infrared Study, *Langmuir* **13**, 4644 (1997).
- [88] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hasimoto, A. Fujishima: Structural investigation of azobenzene-containing self-assembled monolayer films, *J. Elec-*

- troanal. Chem.* **438**, 213 (1997).
- [89] R. Weber, B. Winter, I. V. Hertel, B. Stiller, S. Schrader, L. Brehmer, N. Koch: Photoemission from Azobenzene Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7768 (2003).
- [90] F. Saremi, B. Tieke: Photoinduced Switching in Self-Assembled Multilayers of an Azobenzene Bolaamphiphile and Polyelectrolytes, *Adv. Mater.* **10**, 388 (1998).
- [91] B. Krohn: *Untersuchung der Adsorptionskinetik mono- und bidentater Phosphorliganden und Azosulfide auf Gold mit optischer Frequenzverdopplung*, Diplomarbeit, Universität Kassel (2005).
- [92] M. Trojtza: *Selbstorganisierte Monolagen auf Goldoberflächen: Untersuchung mit optischer Frequenzverdopplung*, Diplomarbeit, Universität Kassel (2006).
- [93] H. Biebuyck, C. Bain, G. Whitesides: Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfids or Alkanethiols, *Langmuir* **10**, 1825 (1994).
- [94] L. Kankate, A. Turchanin, A. Götzhäuser: On the Release of Hydrogen from the S-H groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols, *Langmuir* **25**, 1435 (2009).
- [95] K. A. Peterlinz, R. Georgiadis: In Situ kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, *Langmuir* **12**, 4731 (1996).
- [96] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze: Self-Assembly of *n*-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2202 (1999).
- [97] D. K. Schwartz: Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 107 (2001).
- [98] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard: Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface, *Langmuir* **10**, 3315 (1994).
- [99] K. Hauffe, S. R. Morrison: *Adsorption - Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, de Gruyter, 1. Aufl. (1974).
- [100] R. I. Masel: *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, 1. Aufl. (1996).
- [101] J. D. Andrade: *Principles of Protein Adsorption*, Bd. 2 - Protein Adsorption von Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Kap. 1, S. 1–80, Plenum

- Press (1985).
- [102] A. W. Adamson: *Physical chemistry of surfaces*, John Wiley & Sons, 5. Aufl. (1990).
- [103] E. Mishina, Q.-K. Yu, T. Tamura, H. Sakaguchi, A. Karantonis, S. Nakabayashi: Kinetic profile of adsorption and self-assembling of thiophene oligomers studied by optical second harmonic generation, *Surf. Sci.* **544**, 269 (2003).
- [104] J. Faraudo, J. Bafaluy: Irreversible adsorption of diffusing hard disks: An effective medium approach, *Phys. Rev. E* **60**, 722 (1999).
- [105] J. J. Ramsden: Concentration Scaling of Protein Deposition Kinetics, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 295 (1993).
- [106] Y. Liu, L. Shen: From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption, *Langmuir* **24**, 11625 (2008).
- [107] R. Georgiadis, K. P. Peterlinz, A. W. Peterson: Quantitative Measurements and Modeling of Kinetics in Nucleic Acid Monolayer Films Using SPR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3166 (2000).
- [108] H. Motschmann, M. Stamm, C. Toprakcioglu: Adsorption Kinetics of Block Copolymers from a Good Solvent: A Two-Stage Process, *Macromolecules* **24**, 3681 (1991).
- [109] N. Camillone III: Diffusion-Limited Thiol Adsorption on the Gold(111) Surface, *Langmuir* **20**, 1199 (2004).
- [110] R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2. Aufl. (2003).
- [111] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, 1. Aufl. (1984).
- [112] P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen: Bulk contribution in surface second-harmonic generation, *Phys. Rev. B* **38**, 7985 (1988).
- [113] S. G. Grubb, A. M. DeSatolo, R. B. Hall: Optical Second Harmonic Generation Studies of Molecular Adsorption on Pt(111) and Ni(111), *J. Phys. Chem.* **92**, 1419 (1988).
- [114] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze: Self-Assembled Monolayers from Organosulfur Compounds: A Comparison between Sulfides, Disulfides, and Thiols, *Langmuir* **14**, 1103 (1998).
- [115] A. Liebsch: Second-Harmonic Generation from Simple Metal Surfaces and from Adsorbed Alkali Monolayers, *Appl. Phys. A* **49**, 677 (1989).

- [116] F. Eisert: *Untersuchung selbstorganisierender Monolagen mit optischer Frequenzverdopplung (SHG)*, Dissertation, Universität Heidelberg (1993).
- [117] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc: Organometallic Complexes in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities, Bd. 42 von *Advances in Organometallic Chemistry*, S. 291 – 362, Academic Press (1998).
- [118] R. K. Chang, J. Ducuing, N. Bloembergen: Relative Phase Measurement Between Fundamental and Second-Harmonic Light, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 6 (1965).
- [119] X. D. Zhu, W. Daum, X. D. Xiao, R. Chin, Y. R. Shen: Coverage dependence of surface optical second-harmonic generation from CO/Ni(110): Investigation with nonlinear-interference technique, *Phys. Rev. B* **43**, 11571 (1991).
- [120] G. Berkovic, E. Shvartsberg: Phase Measurements in Surface Nonlinear Optics: The Effect of Laser Beam Quality, *Appl. Phys. B* **53**, 333 (1991).
- [121] Y. S. Shon, T. R. Lee: A Steady-State Kinetic Model Can Be Used to Describe the Growth of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8182 (2000).
- [122] T. Willey, A. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. Meulenberg, L. Terminello, C. Fadley: Surface Structure and chemical Switching of Thiocetic Acid Adsorbed on Au(111) As Observed Using Near-Edge X-ray Adsorption Fine Structure, *Langmuir* **20**, 4939 (2004).
- [123] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort, C. Wöll: A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure, and Stability, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1723 (2006).
- [124] H. Rau: Spektroskopische Eigenschaften organischer Azoverbindungen, *Angew. Chem.* **85**, 248 (1973).
- [125] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl: Femtosecond photoisomerization of *cis*-azobenzene, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 489 (1997).
- [126] G. H. Wagnière: *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, Verlag Helvetica Chimica Acta, 1. Aufl. (1993).
- [127] J. Marten, A. Erbe, K. Critchley, J. P. Bramble, E. Weber, S. D. Evans: Self-Assembled Layers Based on Isomerizable Stilbene and Diketoarylhydrazone Moieties, *Langmuir* **24**, 2479 (2008).
- [128] U. Siemeling, S. Rittinghaus, T. Weidner, J. Brison, D. Castner: COOH-terminated SAMs on gold fabricated from azobenzene derivative with a 1,2-dithiolane headgroup, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1832 (2010).

- [129] H. Beyer, W. Francke, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag, 24. Aufl. (2004).
- [130] P. N. Prasad, D. J. Williams: *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, 1. Aufl. (1991).
- [131] S. Liao, Y. Shnidman, A. Ulman: Adsorption Kinetics of Rigid 4-Mercaptobiphenyls on Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3688 (2000).
- [132] A. Henderson, L. Seetohul, A. Dean, P. Russell, S. Pruneanu, Z. Ali: A Novel Isotherm, Modeling Self-Assembled Monolayer Adsorption and Structural Changes, *Langmuir* **25**, 931 (2009).
- [133] L. E. Bailey, D. Kambhampati, K. K. Kanazawa, W. Knoll, C. W. Frank: Using Surface Plasmon Resonance and the Quartz Crystal Microbalance to Monitor in Situ the Interfacial Behavior of thin Organic Films, *Langmuir* **18**, 479 (2002).
- [134] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges: Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 442 (2009).
- [135] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen: Self-assembly of triazatriangulenium-based functional adlayers on Au(111) surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4481 (2010).
- [136] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges: Synthesis of Functionalized Triazatriangulenes for Application in Photo-Switchable Self-Assembled Monolayers, *Eur. J. Org. Chem.* S. 5041–5055 (2010).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In erster Linie danke ich Prof. Dr. Frank Träger, der mir die Durchführung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe „Experimentalphysik I“ unter sehr guten Bedingungen ermöglicht hat.

Weiterhin danke ich Herrn PD Dr. Frank Hubenthal, der eine große Unterstützung im universitären Alltag und beim Schreiben dieser Arbeit war.

Robert Ossig danke ich für die gute Zusammenarbeit. Seine helfenden Hände haben mir die Arbeiten im Labor enorm erleichtert.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich derzeitigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe „Experimentalphysik I“. Dies sind neben den oben genannten: Andreas Arend, Dr. Mihail Brezeanu, Dr. Nils Borg, Gudrun Frühauf, Jutta Kaisig, Sören Maag, Dr. Rodica Morarescu, Cornelia Moritz, Gabriele Schoenewolf-Kuppstadt, Elena Vashchenko und Martin Wortmann.

Prof. Dr. Ulrich Siemeling danke ich, dass er diese interdisziplinäre Arbeit ermöglicht hat. Seiner ehemaligen Mitarbeiterin Dr. Frauke Bretthauer danke ich für die Bereitstellung der untersuchten Moleküle. Dr. Christian Färber und Dr. Mario Meier danke ich für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft in chemischen Fragestellungen.

Dr. Tobias Weidner möchte ich für seine Ratschläge in physikalischen wie auch praktischen Fragestellungen, die meine Experimente positiv beeinflusst haben, danken. Ein ganz besonderer Dank gilt für die Bereitstellung seines Artworks.

Marta Borg danke ich für ihre Hilfe bei der Wiederinbetriebnahme des SHG-Labors.

Kerstin Fuchs aus der Arbeitsgruppe „Technische Physik“ von Prof. Dr. Reithmaier danke ich für die zuverlässige und schnelle Herstellung der in den Experimenten verwendeten Goldsubstrate.

Michael Krug aus dem Chemikalienlager danke ich für die gute und problemlose Versorgung mit allerlei Chemikalien.

Meinen Eltern und Großeltern danke ich für ihre umfangreiche Unterstützung während meiner universitären Ausbildung.

Mein besonderer Dank gilt Sonja, der Frau an meiner Seite, für ihre enorme Geduld und liebevolle Unterstützung in allen Lebenslagen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, den 01. November 2010