Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen von Vibrationsspektren oberflächen-aktiver Moleküle

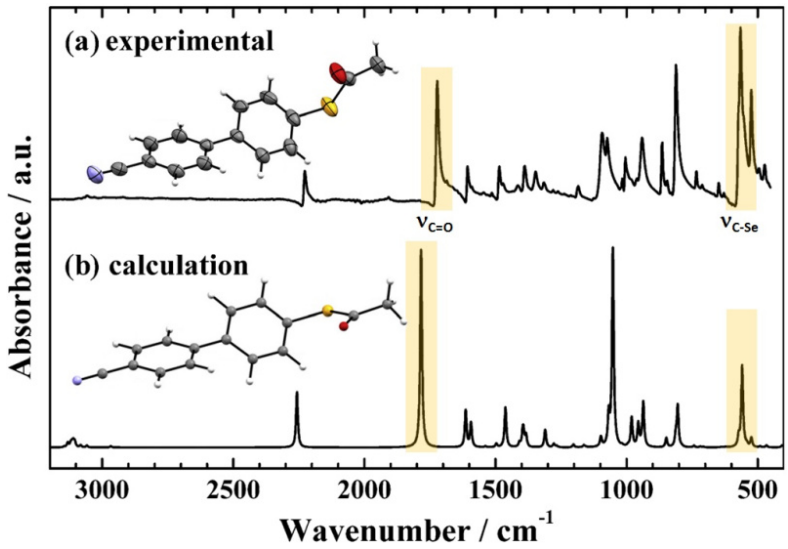

Abb. 1: Beispiel für die in einer unserer Studien untersuchten aromatischen Selenoacetate. Oben: experimentelle, unten: berechnete Struktur. Die für diese Stoffklasse charakteristischen Banden sind im experimentellen (oben) und im berechneten (unten) Infrarot-Spektrum farblich hervorgehoben.

Introduction

Eines der Hauptarbeitsgebiete unserer Gruppe ist die gezielte Modifikation von Oberflächen. Zu diesem Zweck setzen wir oft selbstanordnende Monolagen (SAMs) ein. Eine der wichtigsten von uns genutzten Methoden zur Charakterisierung von SAMs und von SAM-bildenden Molekülen ist die Vibrationsspektroskopie.

Methods

Zur Interpretation der experimentellen spektroskopischen Daten berechnen wir die Moleküle und ihre Infrarot (IR)- und Raman-Spektren mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT). Im Zeitraum 2013-14 haben wir in drei Studien DFTRechnungen eingesetzt: Bei den meistuntersuchten SAMs sind organische Reste mittels eines Schwefelatoms an Metalloberflächen angebunden.[1] Alternativ kann die Anbindung mit dem höheren Homologen Selen erfolgen. Ein kürzlich abgeschlossenes Projekt unserer Gruppe ist die Synthese von aromatischen Selenoacetaten, die als SAM-bildende Moleküle eingesetzt werden können. Vier dieser Moleküle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse und Infrarot-Spektroskopie charakterisiert.[2]

Researchers
Dr. Martin Kind and Prof. Dr. Andreas Terfort

Project Term
2015 - 2015

Project Areas
Chemical Solid State and Surface Research

Clusters
LOEWE CSC Cluster Frankfurt

University
Goethe Universität Frankfurt am Main

Arbeitskreis Prof. Dr. Terfort
https://www.uni-frankfurt.de/53459866/terfort

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
UNIKASSEL VERSITÄT
Philipps Universität Marburg

Mit Hilfe von DFTRechnungen wurden die Strukturen dieser Moleküle diskutiert und ihre charakteristischen Vibrationsbanden (1717 cm-1 und 571 cm-1) identifiziert.[2] Die Hydrophobizität, Temperaturbeständigkeit und chemische Inertheit fluorierter Alkanthiolat-SAMs auf Metall- oder Halbleiteroberflächen macht diese attraktiv z. B. für den Einsatz als Korrosionsschutz.

Results

Wir haben mit Kooperationspartnern von der Universität Heidelberg eine homologe Serie partiell fluorierter Alkanthiole auf Gold- und erstmals auf Galliumarsenid-Oberflächen aufgebracht.[3,4] Die resultierenden SAMs wurden u.a. mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) charakterisiert. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnten wir aus den IR-Daten Informationen zum Ordnungsgrad, zur Konformation und zur Orientierung der adsorbierten Moleküle relativ zur Substratoberfläche gewinnen. So konnte gezeigt werden, dass die Moleküle auf den Oberflächen weitgehend aufrecht stehen.[3,4] Die stabile Anbindung von Organothiolat-SAMs an Goldoberflächen wurde genutzt, um in einer Studie über Goldsubstrate für oberflächenverstärkte RamanSpektroskopie (SERS) den „worst case“ zu testen: Zweck derartiger Substrate ist die Verstärkung des RamanEffektes, um auch sehr kleine Substanzmengen (z. B. Monolagen) detektieren zu können. Wünschenswert ist die Wiederverwendbarkeit der Substrate nach einem geeigneten Recycling. In einer gemeinsamen Studie mit der Universität Heidelberg und dem Paul-Scherrer-Institut (Villigen, Schweiz) konnten wir zeigen, dass selbst kovalent an die Goldoberfläche angebundene Monolagen durch Behandlung mit Ozon rückstandsfrei entfernt werden konnten.[5] Die wiederholte Aufbringung und vollständige Entfernung verschiedener Thiolat-SAMs auf die Substrate wurde mittels SERS überprüft. Die gewonnenen experimentellen Spektren wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen ausgewertet.

Outlook

Gegenwärtig verstärken wir in einer Vielzahl von Projekten den Einsatz der Vibrationsspektroskopie zur Charakterisierung von oberflächengebundenen Molekülen. DFT spielt bei der Interpretation der experimentellen Daten eine zunehmend wichtige Rolle.

Reference

[1] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, and G.M. Whitesides (2005), Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, Chem. Rev., 105: 1103-1169. https://doi.org/10.1021/cr0300789

[2] K. Grenader, M. Kind, L. Silies, A. Peters, J.W. Bats, M. Bolte, and A. Terfort (2013), Structural Characterization of a Series of Aryl Selenoacetates, Journal of Molecular Structure, 1039: 61-70. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.019

[3] H. Lu, D. Zeysing, M. Kind, A. Terfort, and M. Zharnikov (2013), Structure of Self-Assembled Monolayers of Partially Fluorinated Alkanethiols with a Fluorocarbon Part of Variable Length on Gold Substrate, J. Phys. Chem. C, 117: 18967-18979. https://doi.org/10.1021/jp405475h

[4] H. Lu, M. Kind, A. Terfort, and M. Zharnikov (2013), Structure of Self-Assembled Monolayers of Partially Fluorinated Alkanethiols on GaAs(001) Substrates, J. Phys. Chem. C, 117: 26166-26178. https://doi.org/10.1021/jp405475h

[5] T. Siegfried, M. Kind, A. Terfort, O.J.F. Martin, M. Zharnikov, N. Ballav, and H.Sigg (2013), Reusable Plasmonic Substrates Fabricated by Interference Lithography: A Platform for Systematic Sensing Studies, Journal of Raman Spectroscopy, 44: 170-175. http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4163

Last Update: 2022-06-24 10:29