

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum Verhalten selbstanordnender Monolagen (SAMs) von Thiolen auf Gold während fortgesetzter Exposition zu Röntgenstrahlung, sowie zu ihrer Struktur auf Gold und Silber vorgestellt.

A) Veränderungen durch Röntgenstrahlung

Das Auftauchen eines zweiten Schwefelsignals im Röntgenphotoelektronen Spektrum von SAMs auf Münzmetallen ist als Folge einer strahlungsinduzierten Veränderung bekannt. In dieser Arbeit wurde die Veränderung des Schwefelsignals mit der während der Bestrahlung durch die Schicht passierenden Elektronendosis korreliert, wodurch eine *in situ* Quantifizierung der Umwandlung für Alkanthiolate unterschiedlicher Kettenlänge möglich wurde. Die während der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung auftretende neue Schwefelspezies in SAMs konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als organisches Sulfid identifiziert werden.

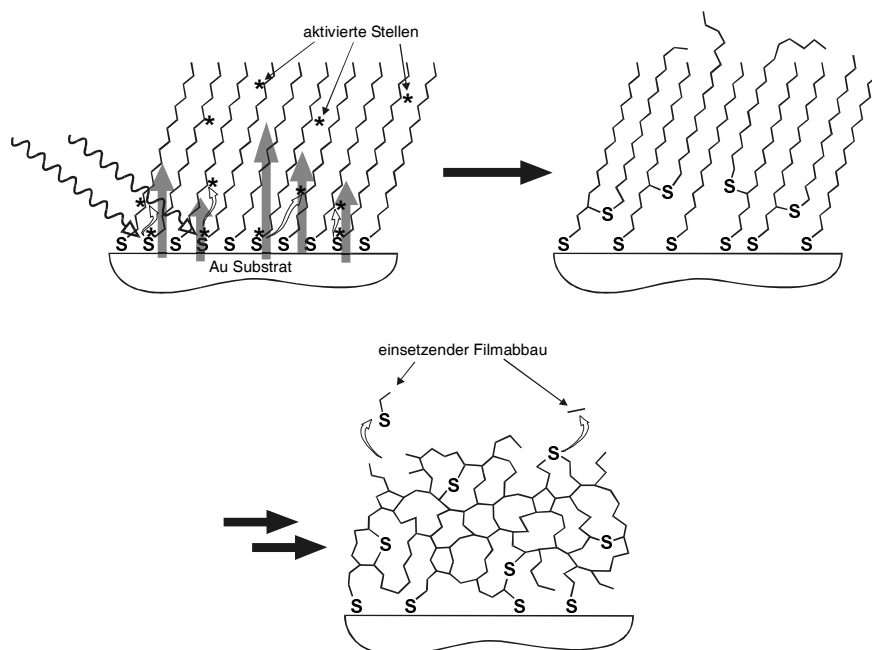


Abbildung I: Schematisch dargestellte Vorgänge während der Schädigung.

Die präsentierten Ergebnisse der durchgeführten Total External Reflection XPS (TER-XPS) Studie, einer noch wenig bekannten aber sehr aussagekräftigen Charakterisierungsmethode, an Docosanthiolat auf Gold zeigen zweifellos, daß der Thiolat-Schwefel bei Bestrahlung mit Röntgenlicht

teilweise von der Goldoberfläche abgelöst wird (siehe Abbildung I) und in den Kohlenwasserstoff-Anteil des SAMs eingebaut wird. Die Aufzeichnung des Konzentrationsverlaufs, der einem Gauss-Profil folgt, konnte den Verbleib des abgelösten Schwefels innerhalb der Schicht aufklären.

Von SAMs aus Thiolen mit aromatischem Gerüst ist bekannt, daß sie von Röntgenstrahlung weniger stark verändert werden. Die Aufnahme von XPS-Kinetiken der Umwandlung von aliphatisch-aromatischen Hybrid-SAMs unter Bestrahlung konnten zur Aufklärung des Phänomens beitragen. Die Kinetiken zeigen, daß die Mesomerie-Stabilisierung von Aromaten eine Rolle spielt, aber nicht der dominierende Prozeß ist. Der Abstand der aromatischen Einheit von der Goldoberfläche konnte als eine Schlüsselgröße identifiziert werden. Besonders das ungewöhnliche Verhalten von 3-(4''-Propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propan-1-thiol läßt auch auf eine Beteiligung von SOMOs beim Transfer von Elektronen zu Ionisationsstellen innerhalb der Monolage schließen. Die Daten reichen jedoch nicht aus, um die Natur des Elektronentransportes zu ergründen. Dafür wäre eine größere Anzahl von Molekülen respektive Messungen nötig. Die Ergebnisse sind dennoch ein guter Ausgangspunkt, um durch weitere Untersuchungen Lösungsansätze für diese Problematik zu entwickeln.

B) Strukturelle Untersuchungen

Mit der vorgestellten TER-XPS Technik konnten zwei neue, auf Gold Bilagen bildende Thiole quantitativ (6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexan-1-thiol) und qualitativ (4'-Mercaptomethylbiphenyl-4-sulfonsäure) charakterisiert werden. Eine synthetisierte homologe Reihe von ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-n-alkan-1-thiolen zeigte alternierende Effekte für gerade und ungerade Anzahlen der CH₂-Gruppen in der Alkankette (Odd-Even-Effekt). Eine Kombination von Schichtdicken- und Kontaktwinkelmessungen und die Aufklärung der Kippwinkel durch die Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spektroskopie an der Kohlenstoff 1s-Kante konnten das bestätigen. Für die Zielmoleküle wurden konvergente Synthesewege entwickelt und verschiedene Konzepte für die präparative Einführung des Schwefels vorgestellt.

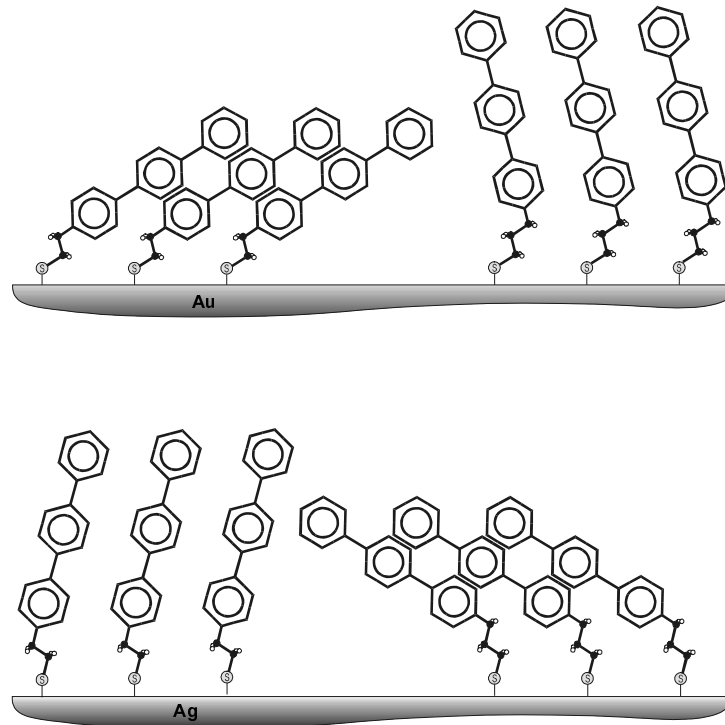


Abbildung II Schema für die Kippwinkel auf Gold und Silber, aufgrund der unterschiedlichen Metall-Schwefel-Kohlenstoffgeometrie.

Das Terphenylalkanthiol-System erweitert den Parametersatz für die Lösungsansätze, die gegenwärtig zur Aufklärung der Schwefel-Metall-Geometrie von SAMs auf Münzmetallen angewendet werden. Denkbar wäre auch, das System in Studien über den vertikalen und horizontalen Elektronentransfer durch unterschiedlich stark verkippte Aromaten einzusetzen.

6 Summary

The results presented in this thesis concern investigations about the structure of self-assembled monolayers (SAMs) of thiols on gold and silver, as well as their behavior upon prolonged exposure to X-rays.

A) X-ray induced changes

X-ray illumination of SAMs on coinage metals results in the development of a second sulfur species in the X-ray photoelectron spectra. The additional signal was assigned as a gradual radiation-induced chemical change. The correlation of the change in the sulfur signal to the amount of electrons passing through the layer during irradiation allowed an *in situ* quantification for alkanethiolates of different chainlength. The appearing new sulfur species in SAMs upon irradiation with X-rays could be identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as an organic sulfide.

Total External Reflection XPS (TER-XPS), a scarcely known but powerful characterization method, showed doubtlessly that in docosanethiolate-SAMs on gold the thiolate sulfur is partially removed from the gold surface during irradiation by X-rays and assembled into the hydrocarbon part of the SAM.

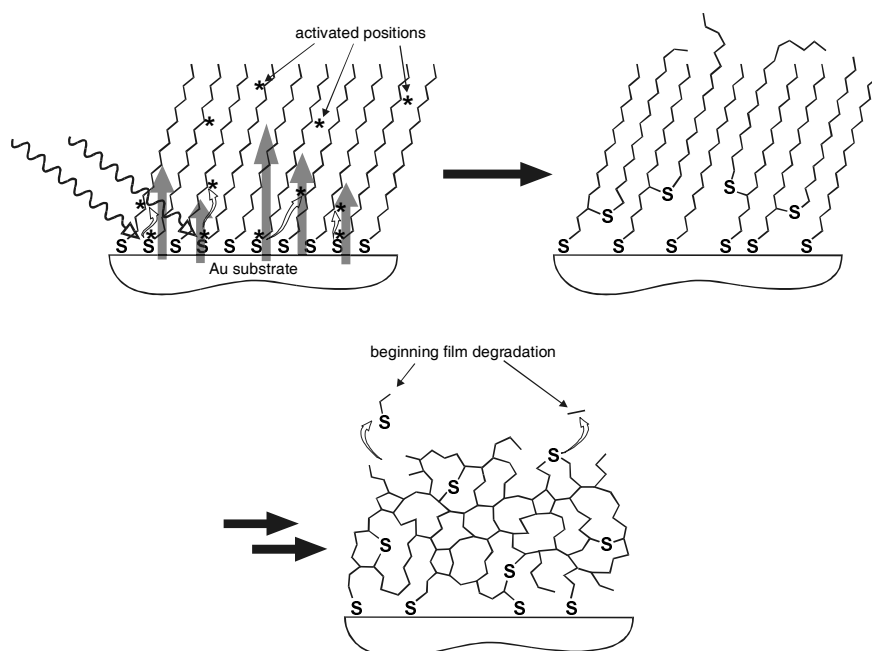


Figure I

Scheme of the processes taking place during irradiation.

The fate of the removed sulfur could be shown by acquisition of its explicit concentration profile within the layer.

SAMs of thiols with aromatic backbones are known to be less affected by X-radiation. Recorded conversion kinetics of aliphatic-aromatic hybrid-SAMs during X-ray illumination were able to explain this phenomenon. The kinetics show that mesomeric stabilization is playing a role, but it is not the determining process. The distance between the aromatic moiety and the gold surface could be identified as an important parameter. The anomalous behavior of 3-(4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propane-1-thiol points to the participation of SOMO as electrons are transferred to an ionization site. Due to a lack of data the nature of the electron transfer could not finally be figured out. More molecules and subsequent measurements will be necessary. However, the results are a good basis for further investigations.

B) Structural Investigations

The presented TER-XPS technique is providing depth-resolution that enables to figure out initially difficult to interpret results. Previous unknown bilayer forming thiols on gold could be quantitatively (6-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-hexane-1-thiol) and qualitatively (4'-mercaptomethylbiphenyl-4-sulfonic acid) determined.

The homologous series of ω -[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-n-alkane-1-thiols showed alternating effects for odd and even numbers of the chainlengths of the alkane moiety (odd-even effect). This could be proved by combining various surface characterization methods and the determination of the tilt-angles by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy. Convergent synthetic strategies were developed to obtain the desired molecules, and various methods for the insertion of sulfur were presented.

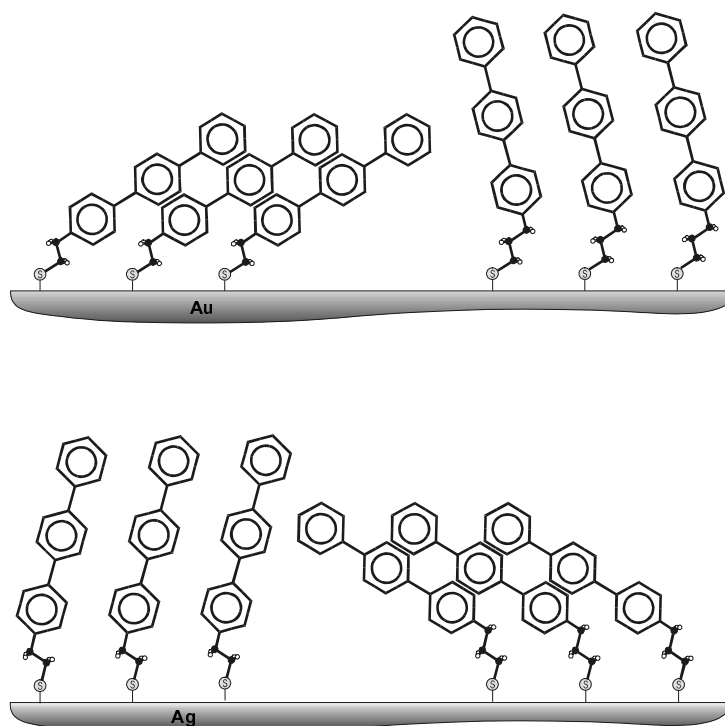


Figure II Tilt-angles on gold and silver due to the different metal-sulfur-carbon geometry.

The terphenyl-alkane-thiol-system is an endorsement to the current concepts in use to figure out the nature of the sulfur-metal-geometry of SAMs on coinage metals. A possible area of application for this system could be in the investigation of spatial or lateral electron transfer through variably tilted aromatics.