

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

FAKULTÄT FÜR PHYSIK UND ASTRONOMIE

Bachelorarbeit im Fach Physik

vorgelegt von

Robert J. Wolke

aus Münster

11. Juli 2011

Oberflächenverstärkte Spektroskopie von Mercapto-Undekansäure auf Gold-Nanoantennen

Diese Bachelorarbeit wurde ausgeführt von
Robert J. Wolke am
Kirchhoff-Institut für Physik
der Universität Heidelberg

Betreuer:
Prof. Dr. Annemarie Pucci

Zweitprüfer:
Prof. Dr. Albrecht Winnacker

Oberflächenverstärkte Spektroskopie von Mercapto-Undekansäure auf Gold-Nanoantennen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Infrarotspektrum von Mercapto-Undekansäure (MUA) betrachtet. Das Spektrum einer MUA-Monolage wurde mit Hilfe des IRRAS-Verfahrens aufgenommen. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Säuregehalt der Umgebung ausschlaggebend für das Signal der Carboxylgruppe von MUA ist. Durch IR-spektroskopische Mikroskopie wurde das Spektrum von auf Gold-Nanoantennen adsorbiertem MUA vermessen. Es konnte qualitativ eine Verstärkung des Signals beobachtet werden, die auf die Anregung von Oberflächen-Plasmonen auf den Nanodrähten zurückzuführen ist. Über die Säureabhängigkeit der Carboxylgruppe sollten Informationen über die Linienform bei SEIRS-Messungen erhalten werden. Eine Beeinflussung des Signals wie bei den IRRAS-Messungen war aufgrund der langen Messzeiten der SEIRS-Messungen nicht möglich. Wichtige Ergebnisse bezüglich der Probenpräparation durch Plasmareinigung wurden gewonnen.

Surface enhanced infrared spectroscopy of mercapto-undecanoic acid on gold nanowires

In the course of this thesis, the infrared spectrum of mercapto-undecanoic acid (MUA) was observed. The spectrum of a monolayer of MUA was measured using the IRRAS-method. It could be shown that the acidity of the surrounding environment is decisive to the spectroscopic signal of the carboxyl group of MUA. Using IR-spectroscopic microscopy, the spectrum of MUA adsorbed on gold nanoantenna was measured. A signal enhancement could qualitatively be observed and traced back to the excitation of surface plasmons in the nanowires. It was intended to use the acid-dependency of the carboxyl group to gain information on the line shape of SEIRS-measurements. Influencing the signal like in the IRRAS-measurements was not possible due to the large measurement times of the SEIRS-measurements. Important results were obtained concerning the sample preparation with plasma cleaning.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Infrarotspektroskopie von Molekülen	3
2.1.1	Vibrationen von Molekülbindungen	3
2.1.2	Infrarotspektroskopie von Molekülen	4
2.2	Plasmonen	5
2.2.1	Drude-Modell der dielektrischen Funktion	6
2.2.2	Oberflächen-Plasmonen	7
2.2.3	Ideale Antennen	8
2.3	Oberflächenverstärkte Spektroskopie (SEIRS)	10
2.3.1	Nahfeldverstärkung und SEIRS-Effekt	10
2.3.2	Form der Absorptionslinien	12
3	Experimentelle Grundlagen	15
3.1	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	15
3.2	Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	17
3.3	IR-Spektroskopische Mikroskopie	19
3.4	Verwendete Moleküle	20
3.4.1	Mercapto-Undekansäure (MUA)	20
3.4.2	Oktadekanthiol (ODT)	22
3.5	Präparation der Proben	23
3.5.1	Adsorption von Molekülen auf Goldoberflächen	23
3.5.2	Plasmareinigung	25
3.5.3	Präparation der IRRAS-Proben	26
3.5.4	Präparation der SEIRS-Proben	26
4	IRRAS-Messungen	29
4.1	Stabilität der Messungen	29
4.1.1	Mechanische Stabilität	29
4.1.2	Chemische Stabilität	30
4.2	Messung von ODT an Goldspiegeln	35

Inhaltsverzeichnis

4.3	Messung von MUA an Goldspiegeln	36
4.3.1	Carboxylbanden	37
4.3.2	CH_x -Banden	40
5	SEIRS-Messungen	41
5.1	Aufbau der verwendeten Proben	41
5.1.1	Antenna#2	41
5.1.2	Antenna#15	42
5.2	Transmission und chemische Stabilität von Calciumfluorid . .	43
5.3	Messung von MUA an Antenna#2	45
5.3.1	Auswirkungen der Plasmareinigung	46
5.3.2	Absorptionssignal der Carboxylgruppe von MUA an Antenna#2	49
5.3.3	Absorptionssignal von MUA in der ersten Ableitung der Transmission	51
5.3.4	Verhinderung erneuter Adsorption nach Plasmareinigung	57
5.4	Messung von d-ODT an Antenna#15	59
6	Zusammenfassung	63
	Anhang	65
	Literaturverzeichnis	73
	Abbildungsverzeichnis	76
	Tabellenverzeichnis	77

1 Einleitung

Durch die Fortschritte in der Herstellung kleinster, wohldefinierter Strukturen eröffnet sich ein neues Gebiet der angewandten Wissenschaften: Die Nanotechnologie.

Ein Gebiet, in dem die Verwendung metallischer Nanopartikel neue Möglichkeiten aufdeckt, ist die Infrarot(IR)- Spektroskopie. IR-Spektroskopie ist nicht nur in der Physik, sondern auch den Biowissenschaften, der Chemie und der Pharmazie ein gängiges Analyseverfahren. Dabei werden Molekülschwingungen mit Hilfe infraroter Strahlung angeregt und die dadurch entstehenden charakteristischen Absorptionsstrukturen gemessen. Auf diese Weise lassen sich die Zusammensetzung, die Struktur und die Art der Bindungen zahlreicher organischer Stoffe bestimmen.

Vor allem im Bereich der Medizin und der Mikrobiologie bietet sich der Einsatz dieser Technik an, da sie eine sowohl zerstörungs- als auch tracerfreie¹ Analysemethode darstellt. In der Praxis lässt sich die Technik nur bedingt einsetzen, da es aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes ($10^{-20} - 10^{-30} \text{ cm}^2$) nicht möglich ist, kleinere Molekülmengen zu detektieren [1].

Eine mögliche Lösung liegt in der Methode der Oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie (SEIRS, von engl. *surface enhanced infrared spectroscopy*) [2]. Dabei bedient man sich den feldverstärkenden Eigenschaften von Metalloberflächen, um das Signal adsorbierter Moleküle deutlich zu erhöhen. Mittels speziell hergestellter Nanopartikel lassen sich, durch die Anregung von Oberflächen-Plasmonen², Signalverstärkungen von mehr als fünf Größenordnungen erreichen. Dies entspricht der Detektion von weniger als einem Attomol Molekülen[3].

Im Verlauf dieser Arbeit wird SEIRS mit Hilfe von Gold-Nanoantennen eingesetzt. Der Begriff „Antenne“ wird hier analog zur makroskopischen Antenne verwendet, denn auch hier findet eine Konzentration des elektrischen Feld an

¹Als *tracer* (von engl.: *trace*=Spur) bezeichnet man eine künstliche, oft radioaktive Substanz, die in die zu untersuchende Probe eingebracht wird, um bestimmte Messverfahren zu ermöglichen.

²Als Plasmonen bezeichnet man kollektive Schwingungen freier Ladungsträger.

1 Einleitung

den Antennenenden statt.

Zum Einen sollen Untersuchungen zum Verstärkungseffekt durchgeführt werden, weiterhin soll die Linienform des Absorptionssignals beobachtet werden. Zu diesem Zweck werden SEIRS-Messungen von Mercapto-Undekansäure (MUA) durchgeführt. Die Endgruppe dieses Moleküls verfügt über zwei unterschiedliche Konfigurationen. Der Zustand der Endgruppe lässt sich über den Säuregehalt der Umgebung kontrollieren [4].

Neben den SEIRS-Messungen werden auch IRRAS³-Messungen der Moleküle durchgeführt. Dafür werden die Moleküle auf Goldspiegeln adsorbiert, wodurch sich eine Monolage bildet. Diese Messungen dienen als Referenz für die Berechnung des Verstärkungsfaktors.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier große Kapitel. In Kapitel 2 wird zunächst auf die Theorie der IR-Spektroskopie von Molekülen, den Oberflächen-Plasmonen und SEIRS eingegangen. Kapitel 3 behandelt die experimentellen Grundlagen der durchgeführten Messungen. Die Messungen selbst werden in den Kapiteln 4 (IRRAS-Messungen) und 5 (SEIRS-Messungen) diskutiert.

³InfraRot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie.

2 Theoretischer Hintergrund

Dieses Kapitel behandelt die Theoretischen Grundlagen der (oberflächenverstärkten) Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie). Dabei wird zunächst auf Infrarotspektroskopie von Molekülen durch Anregung höherer Vibrationsmoden eingegangen (2.1). Es folgt eine Übersicht über Oberflächen-Plasmon-Polaritonen und Nahfeldverstärkung bei Nanoantennen (2.2), sowie deren Anwendung bei der Oberflächenverstärkten Spektroskopie (SEIRS) (2.3).

2.1 Infrarotspektroskopie von Molekülen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Moleküle durch Spektroskopie im Infrarot-Bereich detektiert. Dabei wird ausgenutzt, dass Vibrationsmoden der Moleküle Energien in eben diesem Spektralbereich besitzen.

2.1.1 Vibrationen von Molekülbindungen

Ein Molekül, welches sich aus N Atomen zusammensetzt hat Prinzipiell $3N$ Freiheitsgrade, die gerade den drei Raumkoordinaten jedes Atoms entsprechen. Das gesamte Molekül verfügt ebenfalls über drei Translationsfreiheitsgrade, dazu kommen drei Freiheitsgrade der Rotation bei nichtlinearen, zwei bei linearen¹ Molekülen. Die restlichen $3N - 6$ bzw. $3N - 5$ Freiheitsgrade lassen sich Relativbewegungen der Atome untereinander zuschreiben: den Vibrationen. Abb. 2.1 zeigt diese am Beispiel des (linearen) Kohlenstoffdioxids (CO_2).

Das Potential $V(\vec{r})$ zweier Atome im Molekül lässt sich in der Nähe des Potentialminimums \vec{r}_0 als harmonischer Oszillator nähern:

$$V(\vec{r}) = k(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \quad (2.1)$$

¹Der 3. mögliche Rotations-FHG (Rotation um die Längsachse) ist bei Raumtemperatur für gewöhnlich nicht aktiv, bei höheren Temperaturen kommt er aber vor.

2 Theoretischer Hintergrund

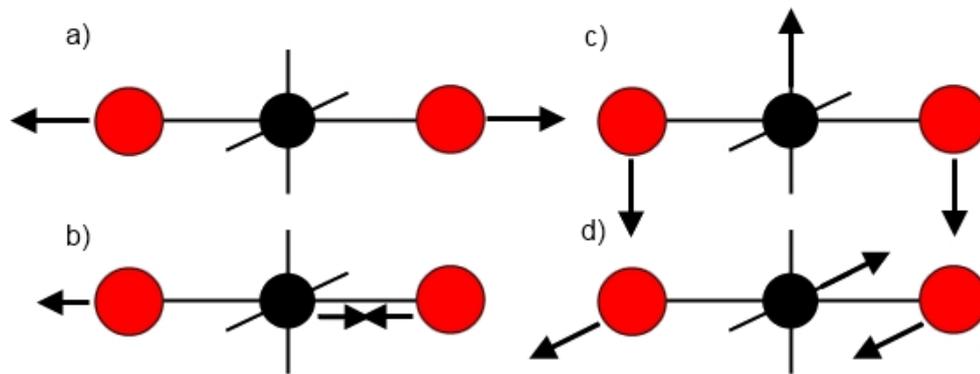


Abbildung 2.1: Die vier grundlegenden Vibrationsmoden von Kohlenstoffdioxid:
a) Symmetrische Streckung, b) Antisymmetrische Streckung, c) Scherung in der Papierebene, d) Scherung senkrecht zur Papierebene.

Dies führt zu diskreten Energieniveaus:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{mit } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.2)$$

wobei $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse der beiden Atome ist. ν ist die Frequenz der Vibration, die neben der Stärke des Potentials, welche durch die Federkonstante k charakterisiert wird, von der Masse der beiden Atome abhängt. Verschiedene chemische Verbindungen haben also Vibrationsmoden unterschiedlicher Energien. Dies ermöglicht es, anhand eines Spektrums und entsprechender Vergleichswerte bestimmte Bindungen zu identifizieren.

2.1.2 Infrarotspektroskopie von Molekülen

Aus Gleichung (2.2) lässt sich leicht erkennen, dass sich eine Vibration durch Absorption eines Photons der Energie

$$E_\gamma = nh\nu \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.3)$$

in höhere Schwingungsmoden anregen lässt. Dies erhöht die Absorption in diesem Frequenzbereich, was zu einer reduzierten Transmission führt. Die entsprechenden Frequenzen liegen typischerweise im Infraroten Spektralbereich.

Damit ein Photon absorbiert werden kann, muss jedoch eine weitere Be-

dingung erfüllt sein: Das Dipolmoment des absorbierenden Stoffes (hier das Molekül) muss sich ändern. Eine Vibration, bei der das der Fall ist, nennt man *IR-aktiv*.

Für das Beispiel Kohlenstoffdioxid (s.o) bedeutet das, dass die symmetrische Streckung durch Infrarot-Spektroskopie nicht detektiert werden kann, da die einzelnen Dipolmomente der beiden $C=O$ -Bindungen² entgegengerichtet und betragsmäßig gleich sind, also das Gesamtdipolmoment gerade Null wird.

Wir erwarten also für CO_2 nur drei Absorptionsbanden, deren Frequenz von den unterschiedlichen Federkonstanten der jeweiligen Vibration abhängt (da die Massen jeweils dieselben sind).

In der Spektroskopie ist es üblich, mit der Wellenzahl

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.4)$$

zu rechnen, also dem inversen der Wellenlänge λ . Wegen $\bar{\nu} \propto \nu$ wird in diesem Zusammenhang oft von der *Frequenz* gesprochen. Neben $\bar{\nu}$ wird auch die Bezeichnung ω verwendet.

Als Einheit der Wellenzahl wird cm^{-1} verwendet, es gilt:

$$1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 29,98 \text{ GHz} \hat{=} 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (2.5)$$

2.2 Plasmonen

Die in den Messungen in Kapitel 5 angewandte Methode der Oberflächenverstärkten Spektroskopie (SEIRS) basiert auf der Anregung von Oberflächen-Plasmonen.

In den folgenden Abschnitten soll zunächst kurz das zugrundeliegende Drudemodell der dielektrischen Funktion behandelt werden (2.2.1). Daraufhin wird das Konzept von Oberflächen-Plasmonen im Allgemeinen erklärt (2.2.2) und anschließend auf die Näherung für ideale Antennen eingegangen werden (2.2.3).

²Diese Dipolmomente entstehen, da der Sauerstoff in dieser Bindung das elektronegativer ist, d.h. die Bindungselektronen halten sich bevorzugt in der Nähe des Sauerstoffs auf.

2.2.1 Drude-Modell der dielektrischen Funktion

Im Verlauf dieser Arbeit werden nur die freien Elektronen eines Metalls beachtet, da im infraroten Frequenzbereich keine Interband-Übergänge auftreten. Alle optischen Eigenschaften eines Metalls werden daher durch seine komplexe *dielektrische Funktion* $\epsilon(\omega)$ gegeben:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.6)$$

wobei ϵ_1 und ϵ_2 reelle Funktionen sind. Aus den Maxwellgleichungen für ein nicht-geladenes Medium ($\rho = 0$) [5]³

$$\begin{aligned} \nabla \vec{E} &= 0 & \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \vec{B} &= 0 & \mu_0 \nabla \times \vec{B} &= \sigma \vec{E} + \epsilon_\infty \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.7)$$

folgt die Telegraphengleichung:

$$c^2 \nabla^2 \vec{E} = \epsilon_\infty \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.8)$$

Mit dem Ansatz einer ebenen Welle $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{x} - \omega t))$ und der allgemeinen Dispersionsrelation $|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega)$ folgt dann für die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.9)$$

Die (komplexe) dynamische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ lässt sich mit Hilfe des Drude-Modells beschreiben [6], welches von einem freien Elektronengas ausgeht, in dem die Elektronen nur Stöße mit Phononen und Defekten ausführen⁴. Es folgt:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (2.10)$$

mit der Ladungsträgerdichte n , der Elementarladung e und der reduzierten Masse der Elektronen m^* , sowie der durchschnittlichen Stoßzeit τ . Mit der

³Hier wurden bereits die Relationen $\vec{H} = \mu_0 \vec{B}$, $\vec{D} = \epsilon_\infty \epsilon_0 \vec{E}$ und $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ eingesetzt.

⁴Auf eine genauere Beschreibung des Drude-Modells soll an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf Literatur zur Festkörperphysik verwiesen werden: [7], [8].

Plasmafrequenz $\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}}$ und der Relaxationszeit $\omega_\tau = 1/\tau$ folgt dann für die dielektrische Funktion im Drude-Modell:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \quad (2.11)$$

Und für den Real- und den Imaginärteil ϵ_1 bzw. ϵ_2 :

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \frac{\omega\omega_\tau}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \quad (2.12)$$

2.2.2 Oberflächen-Plasmonen

Bringt man ein metallisches Objekt in ein elektrisches Feld, so werden im Bereich der Eindringtiefe des Feldes δ_{skin} die freien Elektronen gegen die Atomrümpfe verschoben. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und den positiv geladenen Atomrümpfen treten dadurch Rückstellkräfte auf. Diese führen zur Ausbildung kollektiver Schwingungen der freien Ladungsträger, die man als *Oberflächen-Plasmonen* (SP, von engl. *surface plasmon*) bezeichnet [9].

Im Fall von Nanopartikeln ist das Plasmon auf die Dimensionen der Struktur begrenzt, man spricht von einem lokalisierten Oberflächen-Plasmon (LSP), oder Partikel-Plasmon.

Die Resonanzfrequenz des Plasmons hängt dabei von der Art des Metall und der Geometrie des Partikels ab. Die Dämpfung, die sich aus nichtstrahlender (Elektronen-Übergänge, Absorption) und strahlender Dämpfung (Emission und Streuung von Photonen) zusammensetzt, bestimmt Amplitude und Halbwertsbreite der Resonanz [10].

Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung kleiner als die Abmessungen des Partikels, so ist es möglich, Retardierungseffekte zu vernachlässigen. In diesem Fall lassen sich die Maxwellgleichungen in quasistatischer Näherung analytisch lösen. In diesem Fall lautet die Resonanzbedingung:

$$\epsilon_1(\omega) \stackrel{!}{=} 1 - \frac{1}{Q_{eff}} \quad (2.13)$$

wobei $\epsilon_1(\omega)$ der Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls, und Q_{eff} der effektive Depolarisationsfaktor (vgl. Wokaun [11]) ist. Neben der Form des Nanopartikels enthält dieser auch Korrekturen der quasistatischen Näherung. Zum

2 Theoretischer Hintergrund

Beispiel gilt für Kugeln $Q_{eff} = 1/3 \Rightarrow \epsilon_1 \stackrel{!}{=} -2$. Diese Bedingung ist erfüllt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 484$ nm für Goldpartikel und 354 nm für Silber[1].

Betrachtet man etwas allgemeiner ellipsoidale Nanopartikel mit einer langen Achse L und zwei kurzen Achsen d , so spaltet sich die Resonanz aufgrund der unterschiedlichen möglichen Feldausrichtungen in zwei Komponenten. Je größer die lange Achse, desto kleiner wird die Resonanzfrequenz der entsprechenden Komponente.

Im Grenzfall $L \rightarrow \lambda$ müssen aufgrund der endlichen Lichtgeschwindigkeit Retardierungseffekte beachtet werden, für genügend kleine d erhält man dann den Grenzfall der idealen Antenne.

2.2.3 Ideale Antennen

Für eine zylindrische Nanostruktur der Länge L und Durchmesser d mit $L \gg d$ und $L \approx \lambda$ (im Folgenden als „Antenne“ bezeichnet) dominieren Retardierungseffekte die Resonanzbedingung, woraus eine direkte Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Länge der Antenne entsteht.

Für genügend kleine Eindringtiefen, d.h. $\delta_{skin} \ll d$ lässt sich das Metall als idealer Leiter annehmen, in diesem Fall gilt $\epsilon_1(\omega) \rightarrow -\infty$, und man erhält für die Resonanzbedingung [1]:

$$L = \frac{\lambda}{2n} \cdot l \quad \text{mit } l \in \mathbb{N} \quad (2.14)$$

wobei n der Brechungsindex des Umgebungsmaterials ist. Abbildung 2.2 zeigt die am Mikroskop gemessene Resonanzkurve einer Gold-Nanoantenne mit der Grundmode ($l = 1$) und den ersten drei Oberschwingungen ($l = 2, 3, 4$).

Die oben gemachte Annahme eines perfekten Leiters, d.h. $\epsilon_1(\omega) \rightarrow -\infty$ ist für Frequenzen im Bereich von mittleren Infrarot bis hin zu ultraviolettem Licht nicht erfüllt, und es muss die dielektrische Funktion des Antennenmaterials beachtet werden.

Der Einfluss des Antennenmaterials (in Form der Plasma-Wellenlänge $\lambda_P = 1/\omega_P$), der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Materials ϵ_m und des Antennendurchmessers d wird durch die effektive Wellenlänge $\lambda_{eff} \sim a(\lambda_P, \epsilon_m, d)\lambda$ beschrieben, die 2007 als analytische Näherung von L. Novotny erarbeitet wurde [12].

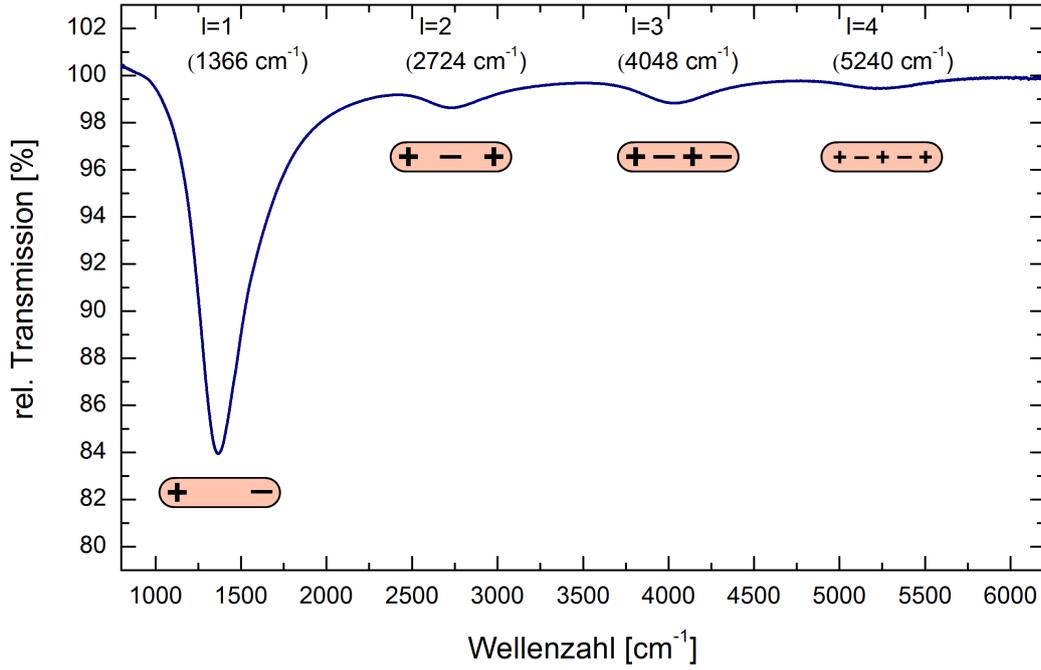


Abbildung 2.2: Resonanzkurve einer Gold-Nanoantenne ($L = 2 \mu\text{m}$) mit Grundmode ($l = 1$) und den ersten drei Oberschwingungen ($l = 2, 3, 4$). Unterhalb der Moden ist die entsprechende Ladungsträgerverteilung auf der Antenne skizziert.

Dabei wurde eine lange, dünne Antenne angenommen ($d \ll L$), außerdem wurde der Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Materials vernachlässigt ($\epsilon_2(\omega) = 0$)⁵.

Es gilt [12]:

$$\lambda_{eff} = n_1(d) + n_2(\lambda, \lambda_P, \epsilon_m, d) \frac{\lambda}{\lambda_P} \quad (2.15)$$

Eine genauere Ausführung der Koeffizienten n_1 und n_2 findet sich im Anhang. Diese analytische Näherung stimmt gut mit Simulationen und experimentellen Daten überein [13, 14], d.h. es gilt:

$$L = \frac{\lambda_{eff}}{2n} \cdot l \quad (2.16)$$

⁵Diese Annahme gilt für im Vergleich zur Frequenz kleine Relaxationsraten $\omega_\tau \ll \omega$.

2.3 Oberflächenverstärkte Spektroskopie (SEIRS)

Stoffe, die in nur geringer Konzentration vorhanden sind, führen bei normaler IR-Spektroskopie zu nur sehr schwachen Absorptionspeaks, die sich oftmals nicht vom Untergrund abheben. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, bietet die *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie* (SEIRS, von engl.: *Surface-Enhanced InfraRed Spectroscopy*, oder auch SEIRA, von engl.: *Absorption*).

Bei den in Kapitel 5 durchgeführten SEIRS-Messungen wird ein Oberflächenplasmon in einer Nanoantenne angeregt (siehe 2.2), und die dabei auftretende Nahfeldverstärkung (Abschnitt 2.3.1) an den Antennenenden ausgenutzt, um ein erhöhtes Signal von auf der Antenne adsorbierten Molekülen zu erhalten. Aufgrund der Kopplung von Plasmonen und Molekülschwingungen erhält man dabei eine veränderte Linienform (Abschnitt 2.3.2).

2.3.1 Nahfeldverstärkung und SEIRS-Effekt

Die Anregung von Oberflächenplasmonen führt zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes an den Antennenenden, welches im folgenden als „Nahfeld“ bezeichnet wird.

Diese Verstärkung ist eine direkte Folge des großen negativen Realteils der dielektrischen Funktion und ist daher wegen $-\epsilon_1^{IR} \gg -\epsilon_1^{VIS}$ im Infraroten Spektralbereich besonders ausgeprägt.

Ein weiterer Effekt, der zur Verstärkung des Nahfelds beiträgt, ist der sogenannte *lightning rod effect* [15]. Er besagt, dass sich das elektrische Feld besonders an Stellen mit großer Krümmung konzentriert, d.h. im Fall einer Antenne an deren Enden [16].

Da die Krümmung mit abnehmenden Radius R der Antennen zunimmt⁶ ist aufgrund des *lightning rod effects* eine stetige Zunahme der Feldverstärkung für $R \rightarrow 0$ zu erwarten.

Dem entgegen wirkt allerdings, dass die Relaxationsrate ω_τ mit kleiner werdendem Radius ansteigt, infolge der sinkenden freien Weglänge und damit der Stosszeit τ . Nach Gleichung (2.12) sinkt dadurch der negative Term des Realteils der dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$. Dies führt zu einer geringeren

⁶Im Folgenden werden zylinderförmige Antennen mit halbkugelförmigen Enden angenommen.

2.3 Oberflächenverstärkte Spektroskopie (SEIRS)

Feldverstärkung.

Es existiert demnach durch das Zusammenspiel von *lightning rod effect* und Plasmonen ein Antennenradius mit optimaler Nahfeldverstärkung.

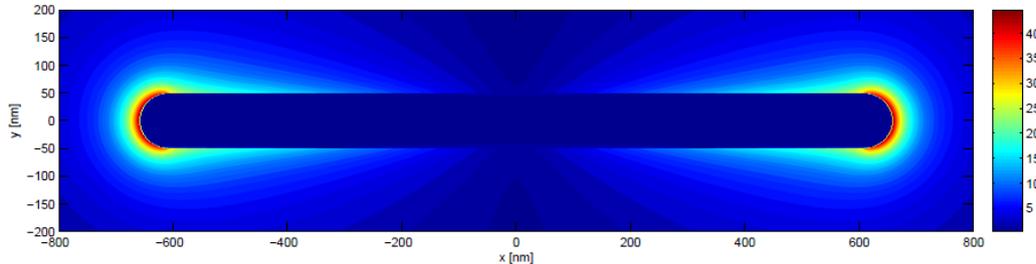


Abbildung 2.3: Nahfeldverstärkung bei einer 1300 nm langen Antenne. Das Nahfeld ist auf die einfallende Feldstärke E_0 normiert [17].

Abbildung 2.3 zeigt eine BEM⁷-Simulation des Nahfelds an einer Antenne mit Länge $L = 1300$ nm und Radius $R = 50$ nm. Dargestellt ist das auf die einfallende Feldstärke E_0 normierte Nahfeld E_{nah} . An den Enden der Antenne werden Nahfeldverstärkungen von $\frac{E_{nah}}{E_0} \approx 40$ erreicht.

Diese Nahfeldverstärkung führt dazu, dass auf den Antennen adsorbierte Moleküle ein deutlich stärkeres Absorptionssignal erzeugen. Messungen ergaben eine Signalverstärkung von mehr als fünf Größenordnungen. Dies ermöglicht die infrarotspektroskopische Untersuchung von weniger als einem Attomol Moleküle [3].

Abbildung 2.4 zeigt SEIRS-Messungen von Oktadekanthiol (ODT, vgl. Abschnitt 3.4.2) an Gold-Nanoantennen. Dabei wurde unpolarisiertes (blau), sowie parallel zur Längsachse der Antennen ($||$ -Polarisation, schwarz) und senkrecht zu den Antennen polarisiertes Licht (\perp -Polarisation, rot) verwendet⁸.

In \perp -Polarisation ist kein Plasmon angeregt, aufgrund der geringen Adsorbatmenge (Diese ist durch die Oberfläche der Antennen begrenzt) ist keine Absorption erkennbar. In $||$ -Polarisation ist deutlich die Resonanzkurve der Antenne (vgl. Abschnitt 2.2.3) zu sehen, aufgrund der Nahfeldverstärkung

⁷ *Boundary Element Method*, eine Übersicht über diese Simulationstechnik findet sich in [17].

⁸ Die Polarisationsrichtung bezieht sich hier stets auf die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors der einfallenden Strahlung.

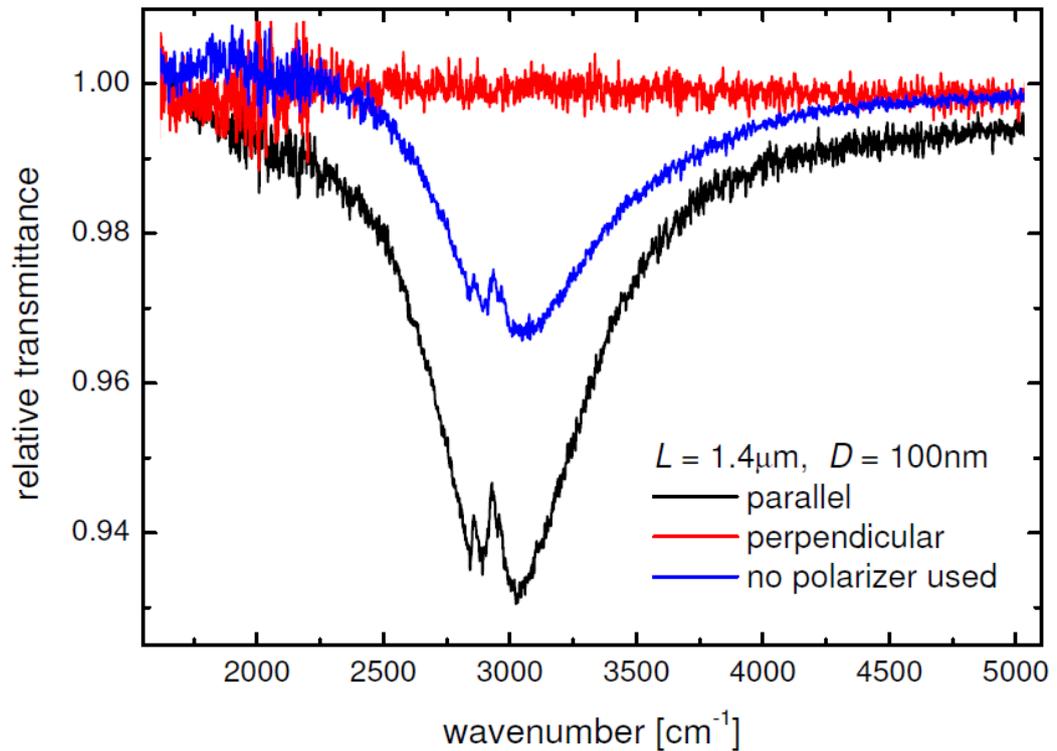


Abbildung 2.4: SEIRS-Messungen von ODT an Nanoantennen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung [17]. In \perp -Polarisation (*perpendicular*) ist keine Plasmonenresonanz zu beobachten, am deutlichsten ist das Absorptionssignal für \parallel -Polarisation (*parallel*).

sind die Absorptionsbanden des ODT bei $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu sehen.

2.3.2 Form der Absorptionslinien

Die Absorptionslinien bei SEIRS-Messungen besitzen eine gegenüber der normalen Spektroskopie veränderte Form, anstelle einer symmetrischen Lorentz- oder Gauss-Verteilung liegt eine asymmetrische Linienform vor, die als Fano-Kurven bezeichnet werden⁹.

Diese Form entsteht durch Wechselwirkung eines diskreten Zustands mit einem

⁹Benannt nach U. Fano, der erstmals asymmetrischen Linienformen in der Atomphysik diskutierte [18].

2.3 Oberflächenverstärkte Spektroskopie (SEIRS)

Kontinuum und lassen sich allgemein durch die Formel

$$I(\omega) = I_0 \frac{((\omega - \omega_0) + q\Gamma)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} = I_0 \left(1 + \frac{2q\Gamma(\omega - \omega_0) + \Gamma^2(q^2 - 1)}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \right) \quad (2.17)$$

beschreiben, wobei I_0 die Intensität, ω_0 die zentrale Frequenz Γ die Linienbreite darstellen. Der Parameter q gibt die Stärke der Kopplung an, im Spezialfall ohne Kopplung ($q = 0$) erhält man ein Lorentzprofil.

Im Fall von SEIRS kommt diese Linienform durch die Wechselwirkung zwischen Plasmon und Adsorbat zustande, der Parameter q hängt dabei im Wesentlichen vom Verhältnis der Schwingungsfrequenz des adsorbierten Moleküls und der Antennen-Resonanzfrequenz $\omega_{vib}/\omega_{res}$ ab. In Abbildung 2.5 ist zu sehen, dass mit zunehmender Abweichung von ω_{vib} zu ω_{res} die Linienform asymmetrischer wird.

2 Theoretischer Hintergrund

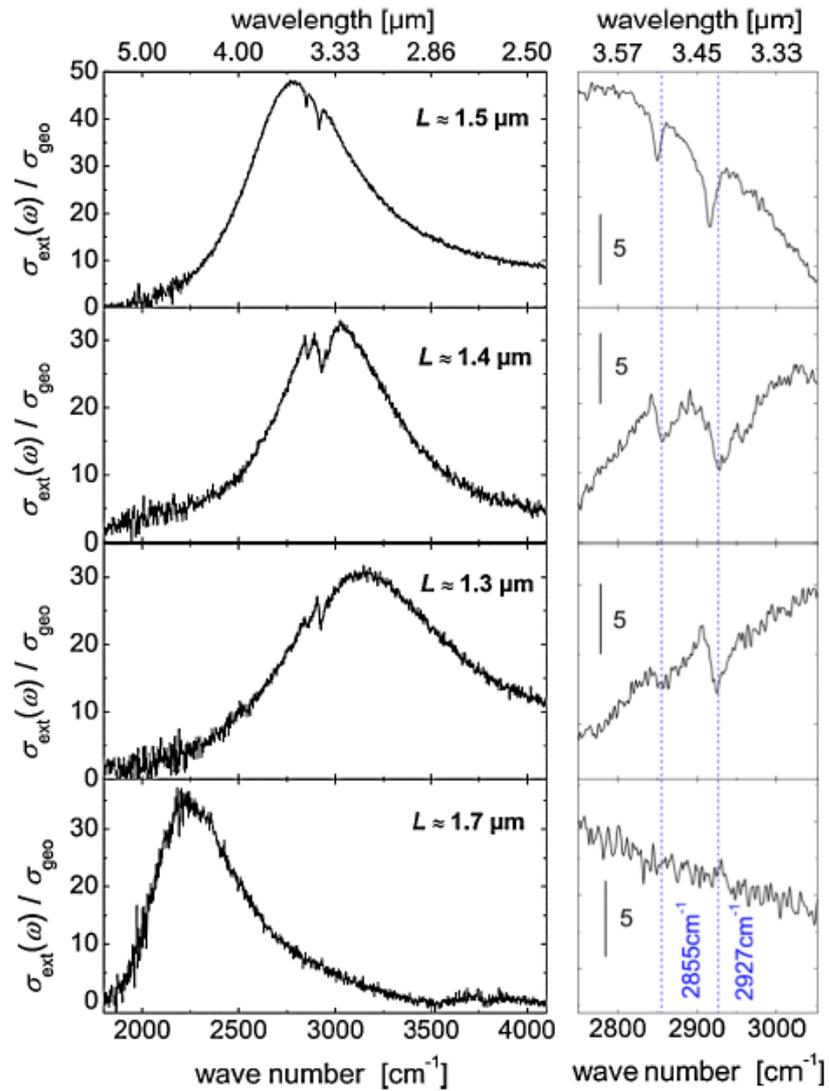


Abbildung 2.5: Normierter Extinktionsquerschnitt bei SEIRS-Messungen von ODT (siehe Abschnitt 3.4.2) an Antennen verschiedener Länge [3]. Die Graphen rechts zeigen jeweils die Absorptionslinien von ODT, die Linienform hängt von der Lage der Antennenresonanz ab.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel findet sich eine Übersicht über die experimentellen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Messungen. Dabei wird zunächst das Prinzip der Fouriertransformations-IR-Spektroskopie (FTIR) erklärt (3.1). Die Abschnitte 3.2 und 3.3 behandeln die beiden verwendeten Messtechniken: IR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) und die IR-spektroskopische Mikroskopie.

Es folgt eine Übersicht über die untersuchten Moleküle (3.4) und die Techniken, die zur Präparation der Messproben verwendet wurden (3.5).

3.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Grundlage der spektroskopischen Messungen ist jeweils die sogenannte *Fourier-Transformations-InfraRot-Spektroskopie*, kurz *FTIR-Spektroskopie*. Dabei wird das Spektrum durch Fouriertransformation eines Interferogramms erhalten.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Kern des FTIR-Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer: Das (polychromatische) Licht eines Globars¹ wird durch einen Strahlteiler gleichmäßig aufgespalten und die Teilstrahlen jeweils nach Reflexion an einem Spiegel wieder zusammengeführt. Einer der Spiegel ist beweglich, so dass sich der dabei entstehende Gangunterschied Δx durchsstimmen lässt. Da die Spiegelposition bekannt ist lässt sich die Intensität am Detektor in Abhängigkeit der Spiegelposition aufzeichnen. Ein solches „Ortsspektrum“ $I(\Delta x)$ nennt man *Interferogramm*.

Im Folgenden soll das Prinzip kurz mathematisch behandelt werden².

Nach Durchlaufen des Interferometers erhält man eine modifizierte Ebene

¹Ein Globar (von engl. *glow bar*) ist ein glühender Siliziumcarbidstab, der Infrarotstrahlung emittiert und sich dabei näherungsweise wie ein Planckscher Strahler verhält.

²Rechnung nach Neubrech [17], Weber [16].

3 Experimentelle Grundlagen

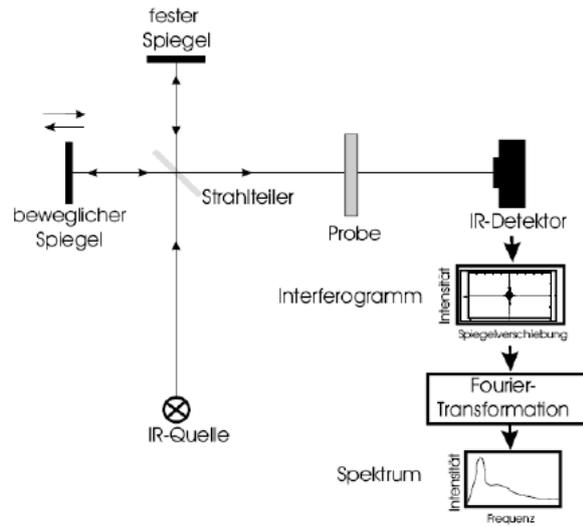


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines FTIR-Spektrometers[19].

Welle³:

$$\vec{E}(x,t) = \frac{\vec{E}_0(k)}{2} e^{i(kx-\omega t)} + \frac{\vec{E}_0(k)}{2} e^{i(k(x+\Delta x)-\omega t)} \quad (3.1)$$

$$= \frac{\vec{E}_0(k)}{2} e^{i(kx-\omega t)} \cdot (1 + e^{ik\Delta x}) \quad (3.2)$$

Der Detektor sieht jedoch nur die Intensität, die proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes ist. Diese hängt nun aber direkt vom Gangunterschied Δx ab, da:

$$\begin{aligned} I(k, \Delta x) &\propto |\vec{E}(x,t)|^2 = \frac{|\vec{E}_0(k)|^2}{4} \underbrace{|1 + e^{ik\Delta x}|^2}_{= 2+2 \cos(k\Delta x)} \\ &= I_0(k) \cdot (1 + \cos(k\Delta x)) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Um die Gesamtintensität zu erhalten muss über den Frequenzraum integriert werden:

$$I(\Delta x) = \int_0^\infty I_0(k) + I_0(k) \cos(k\Delta x) dk \quad (3.4)$$

³Anmerkung: Entgegen dem im Abschnitt 2.1.2 gesagten, bezeichnet ω hier tatsächlich die Frequenz. Die Wellenzahl wird hier mit k bezeichnet, um Verwechslungen zu vermeiden.

3.2 Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Der erste Term des Integrals führt zu einer Konstante, die im Wesentlichen von der Strahlungsquelle abhängt und einen konstanten Offset zur Folge hat. Interessanter ist der zweite Term, der gerade die Fouriertransformierte des gesuchten Spektrums $I(k)$ darstellt. Dieses lässt sich also durch Rücktransformation des Interferogramms erhalten:

$$I(k) = \mathcal{F}^{-1}[I(\Delta x); k] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x) e^{-ik\Delta x} d\Delta x \quad (3.5)$$

Ein so aufgenommenes Spektrum enthält mitunter viele Strukturen, die das eigentliche Messsignal überlagern, etwa das grundlegende Spektrum des Globars, oder Absorption durch Spurenstoffe in der Luft.

Um das Signal von den Störquellen zu trennen, betrachtet man bei der Spektroskopie die *relative Transmission* (bzw. *Reflektion*). Neben der eigentlichen Messung wird dazu ein Hintergrund- oder Referenzspektrum aufgenommen, die beiden Spektren werden anschließend durcheinander geteilt. Bei stabilen Bedingungen enthält das Hintergrundspektrum das Signal aller Störquellen in gleichem Ausmaß wie die eigentliche Messung, so dass man das gesuchte Signal im Idealfall als Abweichung von der 100%-Linie erhält.

Die Vorteile FTIR-Methode gegenüber der dispersiven Spektroskopie⁴ sind deutlich geringere Messzeiten und die höhere spektrale Auflösung, die nur durch die Genauigkeit limitiert ist, mit der die Spiegelposition gemessen werden kann.

In der Praxis wird über viele Spektren gemittelt, wodurch das S/N-Verhältnis⁵ verbessert wird. Eine einzelne Aufnahme eines Spektrums wird als *scan* bezeichnet.

3.2 Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren der zu untersuchenden Moleküle wurde das Verfahren der *InfraRot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie*, kurz *IRRAS*, verwendet. Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer

⁴Hierbei wird Licht mit Hilfe eines optischen Gitters oder eines Prismas in seine Spektralkomponenten aufgetrennt und die Intensität räumlich aufgelöst gemessen.

⁵Verhältnis von Signal zu Rauschen, von engl. *Signal to Noise*.

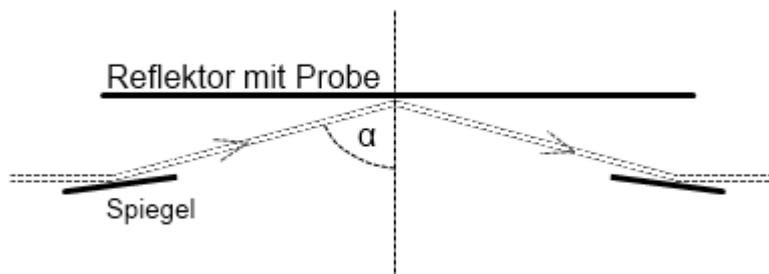


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau einer IRRAS-Messung.

IRRAS-Messung. Dabei wird das zu untersuchende Molekül auf einer reflektierenden Oberfläche⁶ adsorbiert. Anschließend wird (infrarotes) Licht unter einem großen Einfallswinkel ($\alpha > 80^\circ$) auf die zu untersuchende Probe gelenkt und das Spektrum des reflektierten Anteils gemessen.

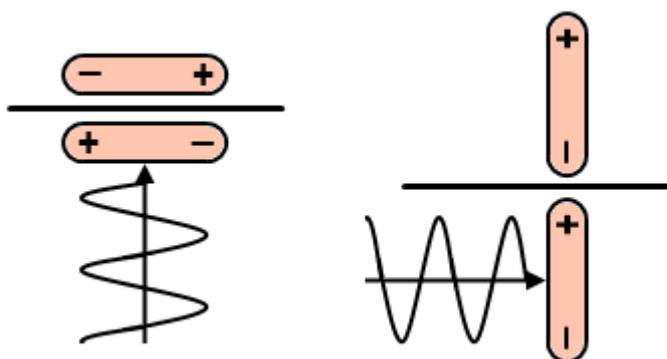


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Spiegelladungen bei senkrechtem und parallelem Lichteinfall.

Wie schon im Abschnitt 2.1 erklärt, spielt das Dipolmoment der Molekülschwingung eine wichtige Rolle bei der spektroskopischen Untersuchung. Beim IRRAS-Verfahren kommen weitere Auswahlregeln hinzu, die sich auf die Polarisation des einfallenden Lichts beziehen.

Licht, welches parallel zum Reflektor polarisiert ist, induziert auf dessen Oberfläche, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, eine entgegengerichtete Spiegelladung,

⁶Im Experiment wird eine dünne Goldschicht (~ 200 nm Dicke) als Reflektor verwendet, da es neben der Reflektivität auch als Grundlage für Monolagen dient (siehe Abschnitt 3.4).

die das Gesamtdipolmoment auslöscht. Dies bedeutet, dass nur der senkrecht zum Reflektor polarisierte Anteil des Lichts ein überhaupt Signal erzeugt.

Da Licht stets transversal polarisiert ist, ist dieser Anteil maximal, wenn das Licht vollständig parallel zur Einfallsebene polarisiert (p-Polarisation), und der Einfallswinkel möglichst groß ist.

Die in Kapitel 4 dargestellten Messungen wurden mit einem *Bruker IFS 66v/S* Spektrometer und dem Programm *OPUS* von der Firma Bruker Optonics durchgeführt.

Dabei wurde eine Reflektionseinheit in die Probenkammer des Spektrometers eingebaut, die den IR-Strahl in einem Winkel von 83° auf die Probe lenkt. Um störende Absorption durch Wasser und Kohlenstoffdioxid in der Luft zu vermeiden, wurden Spektrometer und Probenkammer vor der Messung evakuiert. Nach etwa 30 Minuten stellt sich ein konstanter Druck von $\sim 0,4$ mbar ein.

Die Aufnahme des Spektrums geschah durch einen Quecksilber-Cadmium-Tellur-Halbleiterdetektor (MCT-Detektor, von engl.: *mercury cadmium telluride*), der mit flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Bei $T = 77$ K weist der Halbleiter $Hg_{0,8}Cd_{0,2}Te$ eine Bandlücke von $E = 0,1$ eV auf, einfallende Strahlung mit einer Frequenz von $\omega \geq 850$ cm^{-1} kann daher Elektronen ins Leitungsband anregen. Die daraus resultierende, zur einfallenden Lichtintensität proportionale Änderung der Leitfähigkeit wird dann vom Detektor gemessen [17].

3.3 IR-Spektroskopische Mikroskopie

Die SEIRS-Messungen in Kapitel 5 wurden an einem IR-spektroskopischen Mikroskop durchgeführt. Dabei wird Licht aus einem FTIR-Spektrometer mit Hilfe von Spiegeln⁷ auf einen beweglichen Probenstisch fokussiert. Die Probe wird in Transmission vermessen, d.h. die Infrarot-Strahlung trifft von unten auf die Probe und wird anschließend oberhalb der Probe durch ein Objektiv zu einem MCT-Detektor (siehe Abschnitt 3.2) geleitet.

Um die Probe zu justieren und Messpositionen zu markieren, verfügt das Mikroskop über eine Lichtquelle im sichtbaren Bereich sowie eine Kamera, mit deren Hilfe sich die Nanostrukturen auf der Probe auflösen lassen können.

Verwendet wurde ein *Bruker Hyperion* Mikroskop mit einem MCT-Detektor (s. 3.2), an das ein *Bruker Tensor27* Spektrometer angeschlossen ist. Als Messprogramm diente auch hier die Software *OPUS*, mit der sich neben der Aufnahme der Spektren auch die Position des Probenstisches kontrollieren lässt. So sind

⁷Fokussierung durch Glaslinsen ist aufgrund der dort auftretenden Absorption ungeeignet.

zeitlich aufwendige, automatisierte Messungen mehrerer Positionen möglich.

3.4 Verwendete Moleküle

Im Verlauf der Arbeit werden die IR-Spektren von Mercapto-Undekansäure (MUA), Oktadekanthiol (ODT) und deuteriertem Oktadekanthiol (d-ODT) untersucht werden.

MUA (3.4.1) wurde ausgewählt, weil die Carboxyl-Gruppe über zwei unterschiedliche Konfigurationen verfügt, die verschiedene Absorptionsbanden besitzen. Durch einen Wechsel der Konfiguration ist es möglich, die Form der Absorptionslinienform bei den SEIRS-Messungen recht genau zu bestimmen. Die Vermessung von ODT (3.4.2) ermöglicht einen Vergleich der Spektren mit Literaturwerten (z.B. [20]), d-ODT wird aufgrund der gegenüber den *CH*-Schwingungen verschobenen *CD*-Linien in erster Linie als Referenzprobe für die IRRAS-Messungen verwendet.

3.4.1 Mercapto-Undekansäure (MUA)

Das für diese Arbeit wichtigste Molekül ist *Mercapto-Undekansäure* (MUA, von engl.: *mercapto-undecanoic acid*, Summenformel $HS(CH_2)_{10}COOH$), dessen Strukturformel in Abbildung 3.4 dargestellt ist.

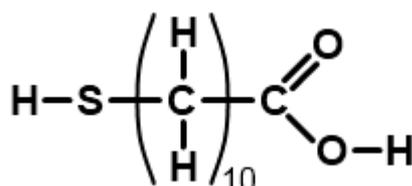


Abbildung 3.4: Strukturformel von MUA.

Das eigentliche Ziel der spektroskopischen Untersuchung ist die Carboxylgruppe (*COOH*) am Ende des Moleküls, aber auch der Rest des Moleküls spielt eine Rolle:

Die Thiolgruppe (*R-SH*) chemisorbiert auf der Goldoberfläche des Reflektors (bei IRRAS) bzw. der Antennen (bei SEIRS), die *CH*₂-Kette sorgt durch Van-der-Waals-Kräfte mit den benachbarten Molekülen für Stabilität. So entsteht auf dem Substrat eine sog. *Selbstorganisierende Monolage* (kurz SAM, von engl.: *self-assembled monolayer*) des Moleküls, wobei die Carboxylgruppe die

oberste Schicht bildet (siehe Abb. 3.5). Diese Monolage bietet aufgrund ihrer wohldefinierten Struktur eine gute Voraussetzung für die spektroskopische Untersuchung. So sind z.B. der Neigungswinkel und die benötigte Grundfläche der adsorbierten Moleküle bekannt, aus letzterer lässt sich die Signalstärke auf einzelne Moleküle zurückrechnen, etwa für die Berechnung eines Verstärkungsfaktors bei SEIRS.

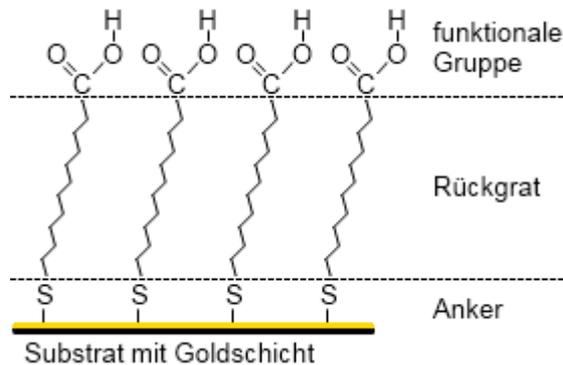
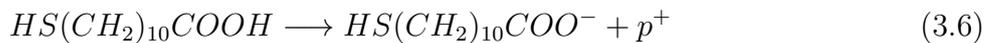


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines MUA-SAMs (nach [4]).

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Molekülkonfigurationen betrachtet. Neben der oben beschriebenen Struktur gibt es eine deprotonierte Variante von MUA. Dies liegt daran, dass die Carboxyl-Endgruppe die Eigenschaften einer leichten Säure hat, was dazu führt, dass sie in Abwesenheit stärkerer Säuren ein Proton an die Umgebung abgibt:



Durch die Deprotonisierung sind die Sauerstoffatome nicht mehr zu unterscheiden, das überschüssige Elektron bindet beide Atome gleich stark an den Kohlenstoff. Die veränderte Strukturformel ist in Abb 3.6 zu sehen.

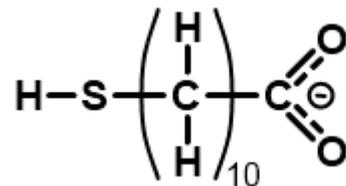


Abbildung 3.6: Strukturformel der deprotonierten MUA.

3 Experimentelle Grundlagen

Aufgrund der Veränderung in der Bindungsstruktur haben die beiden Konfigurationen der Carboxylgruppe unterschiedliche Absorptionsstrukturen.

In einer Umgebung, die stärkere Säuren enthält⁸, kann die Carboxylgruppe ihr Proton nicht abgeben, bzw. bereits deprotonisierte Carboxylgruppen nehmen wieder ein Proton auf. Durch Variation der Umgebung lassen sich die Absorptionsbanden hin- und herschieben [4]⁹.

Die nach Arnold [4] und Enders [20] erwarteten Absorptionsbanden von MUA sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Serie	Schwingungsbande	Frequenz [cm ⁻¹]
COO^- [4]	COO^- sym. Streckung	1423-1466
	COO^- asym. Str.	1550-1555
$COOH$ [4]	$C=O$ Str, zykl. Dimer	1699
	$C=O$ Str, azykl. Dimer	1715-1718
	$C=O$ Str, zykl. Monomer	1740-1744
CH_2 [20]	CH_2 sym. Str	2850-2854
	CH_2 asym. Str	2916-2936

Tabelle 3.1: Erwartete Absorptionsbanden von MUA.

3.4.2 Oktadekanthiol (ODT)

Die anderen beiden verwendeten Moleküle sind *Oktadekanthiol* (ODT, Summenformel $HS(CH_2)_{17}CH_3$) und *deuteriertes Oktadekanthiol* (d-ODT, Summenformel $HS(CD_2)_{17}CD_3$). Sie unterscheiden sich von MUA nur durch die Länge des Rückgrats und das Fehlen einer funktionalen Endgruppe, d.h. die Aussagen aus Abschnitt 3.4.1 über die Thiolgruppe und das CH_2 -Rückgrat gelten auch für diese Moleküle, so dass auch ODT und d-ODT auf Goldfilmen SAMs bilden.

Tabelle 3.2 zeigt die nach Enders [20] erwarteten Absorptionsbanden von ODT und d-ODT.

⁸Im Experiment wurde dazu Essigsäure (CH_3COOH) verwendet.

⁹Hier wurde Mercapto-Hexadecansäure (MHDA) verwendet, diese unterscheidet sich von MUA nur durch die Länge des CH_2 -Rückgrats.

Serie	Schwingungsbande	Frequenz [cm ⁻¹]
CD_x	CD_3 sym. Str	2073
	CD_2 sym. Str	2103
	CD_2 asym. Str	2200
	CD_3 asym. Str	2220
CH_x	CH_2 sym. Str	2850-2854
	CH_3 sym. Str	2862-2882
	CH_2 asym. Str	2916-2936
	CH_3 asym. Str	2952-2972

Tabelle 3.2: Erwartete Absorptionsbanden von ODT und d-ODT.

3.5 Präparation der Proben

Im Rahmen der Arbeit wurden sowohl IRRAS- als auch SEIRS-Messungen durchgeführt. Außerdem wurde am Spektrometer die Transmission von Calciumfluorid-Wafern gemessen.

Für die IRRAS-Messung wurden dabei Wafer aus Mica¹⁰ verwendet, auf die durch physikalische Dampfabscheidung im Vakuum (PVD von engl. physical vapour deposition) eine dünne Goldschicht mit (111)-Ausrichtung aufgedampft wurde.

Die SEIRS-Messungen wurden an Calciumfluoridwafern (CaF_2) durchgeführt, auf die am ITT in Genua mittels Elektronenstrahlithographie¹¹ Nanodrähte aus Gold aufgetragen wurden.

Die Aufnahme der Transmissionskurven wurden mit gewöhnlichen CaF_2 -Wafern durchgeführt.

Eine Übersicht der verwendeten Proben und deren Behandlung wurde in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

3.5.1 Adsorption von Molekülen auf Goldoberflächen

Um die Goldfilme der IRRAS-Proben und die Nanoantennen der SEIRS-Proben mit Molekülen zu versehen, wurden diese in entsprechende Lösungen eingelegt. Dabei wurden die Moleküle aufgrund ihrer Thiolgruppen auf der Goldoberfläche der Proben chemisorbiert.

¹⁰Glimmer, eine bestimmte Art von Schichtsilikaten.

¹¹Hierbei wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls eine Maske in einen Photolack geschrieben. Die nicht bestrahlten Strukturen werden anschließend weggeätzt.

3 Experimentelle Grundlagen

Typ	Probenname	Messung	Behandlung
Goldfilm auf Mica	MUA1	IRRAS - chem. Stabilität	AA
	R2		
Goldfilm auf Mica	MUA2	IRRAS - MUA	MUA, MUA
	ODT	IRRAS - ODT	ODT
	d-ODT	IRRAS - d-ODT	d-ODT
CaF_2 -Wafer	C1	Transm., chem. Stab., Plasmastab.	AA, Plasma
	C2		
Nanoantennen auf CaF_2	Antenna#2	SEIRS - MUA	Plasma, MUA, MUA, Plasma, MUA
	Antenna#15	SEIRS - d-ODT	d-ODT

Tabelle 3.3: Übersicht über die im Verlauf der Arbeit verwendeten Proben und deren Behandlung. Dabei bezeichnet **AA** das Einlegen in 10%ige Essigsäure, **MUA**, **ODT** und **d-ODT** bezeichnet das Einlegen in die entsprechende Lösung (siehe 3.5.1). **Plasma** bezeichnet die in 3.5.2 beschriebene Plasmareinigung. Eine genauere Übersicht der Probenbehandlung findet sich in den Abschnitten 3.5.3 und 3.5.4.

1. Mercapto-Undekansäure
100 ml $20\mu\text{Mol/l}$ MUA in 5% Essigsäure in Ethanol
2. Oktadekanthiol
100 ml $10\mu\text{Mol/l}$ ODT in Ethanol
3. deuteriertes Oktadekanthiol
100 ml $10\mu\text{Mol/l}$ d-ODT in Ethanol

MUA und ODT lagen in Form eines Granulats vor, welches in Ethanol gelöst wurde. d-ODT hingegen lag als Lösung vor¹², die auf die gewünschte Konzentration verdünnt wurde.

Trotz der geringen Konzentrationen enthalten die Lösungen genügend Moleküle, um lückenlos auch größere Oberflächen zu bedecken, wie die folgende Abschätzung zeigt:

Ein adsorbiertes Molekül belegt eine Fläche von etwa¹³ $A_{ads} \approx 20\text{\AA}^2 =$

¹²Diese Lösung wurde im Institut für physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Grunze hergestellt

¹³Die in Neubrech [17] für ODT angegebenen Werte sind etwas höher, eine Unterschätzung des Werts ist in diesem Fall aber nicht schädlich.

$20 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Weiterhin enthält 1 ml einer $10^{\mu\text{Mol/l}}$ -Lösung

$$N_{1\text{ ml}} = 1 \text{ ml} \cdot 10 \frac{10^{-6} \text{ Mol}}{10^3 \text{ ml}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{Mol}} = 6,022 \cdot 10^{15} \quad (3.7)$$

Moleküle, d.h. genug Moleküle, um eine Fläche von

$$A_{1\text{ ml}} = N_{1\text{ ml}} \cdot A_{\text{ads}} = 1,2044 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (3.8)$$

zu bedecken.

Zum Vergleich: Die für die IRRAS-Messungen verwendeten Goldspiegel (siehe 3.5.3) haben eine Fläche von $A_{\text{IRRAS}} \approx (2,5 \text{ cm})^2 = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

3.5.2 Plasmareinigung

Um Verunreinigungen aus der Präparation der Proben, die die Messungen beeinträchtigen können, von den Proben zu entfernen, wurde das Verfahren der Plasmareinigung verwendet.

Dabei wird Sauerstoff bei geringem Druck ($\sim 1 \text{ mbar}$) mit Hilfe von hochfrequenten Spannungen in einen Plasmazustand gebracht. Die Atome, Ionen, Moleküle, Elektronen und freien Radikale, aber auch Photonen im kurzwelligen UV-Bereich im Plasma reagieren dann mit der Oberfläche der darin platzierten Probe.

Die Energie der Photonen ist ausreichend, die meisten organischen Bindungen zu zerstören, z.B. $C-C$, $C=C$, $C-H$ und $C-O$. So werden organische Verunreinigungen in ihre Bestandteile zerlegt, diese werden von den anderen reaktiven Bestandteile des Plasmas aufgefangen. Dabei entstehen Produkte wie H_2O , CO und CO_2 , welche anschließend abgepumpt werden.

Zurück bleibt eine im Idealfall von Verunreinigungen freie Probe.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Plasmareinigung am Institut für physikalische Chemie der Universität Heidelberg durchgeführt. In der verwendeten Kammer herrschte dabei ein Sauerstoffdruck von 4 mbar, das Hochfrequenzfeld hat eine Leistung von 150 W.

3.5.3 Präparation der IRRAS-Proben

MUA1 & R2

Die Proben MUA1 und R2 wurden über einen Zeitraum von 18 bzw. 70 Stunden in 10%ige Essigsäure in Ethanol eingelegt.

MUA2

Die Probe MUA2 wurde für die IRRAS-Messungen von MUA verwendet.

Da zunächst nur in p-Polarisation, anschließend sowohl in p- als auch in s-Polarisation gemessen wurde, wurde die Probe zwei mal präpariert:

Sie wurde zunächst für 18 Stunden in die MUA-Lösung eingelegt. Lösungsreste wurden mit 0,5%iger Ethanol-Essigsäure ab gespült, anschließend wurde die Probe mit Hilfe eines Luftdruckstrahls getrocknet. Nach der Messung wurde die Probe für weitere 3 Stunden in reinen Ethanol eingelegt und erneut getrocknet und im Spektrometer vermessen.

Vor der zweiten Messreihe wurde die Probe für weitere 18 Stunden in MUA eingelegt und wie oben mit 0,5%iger Ethanol-Essigsäure ab gespült und vermessen. Daraufhin wurde sie 2 Stunde lang in reinen Ethanol eingelegt. Nach der Messung wurde MUA2 schließlich für $\sim 30\text{min}$ in 0,5%iger Ethanol-Essigsäure eingelegt, getrocknet und vermessen.

ODT

Die IRRAS-Probe ODT wurde nur in p-Polarisation vermessen. Zuvor wurde sie für 21 Stunden in die ODT-Lösung gegeben.

d-ODT

d-ODT diente als Referenzprobe der IRRAS-Messungen, dementsprechend wurde sie (genau wie MUA2) zwei mal präpariert.

Vor der ersten Messreihe wurde die Probe für 20 Stunden in die d-ODT-Lösung eingelegt, anschließend wurden Lösungsreste mit Ethanol ab gespült und die Probe getrocknet. Vor der zweiten Messreihe wurde sie für weitere 19 Stunden eingelegt.

3.5.4 Präparation der SEIRS-Proben

C1 & C2

Die Proben C1 und C2 wurden für die Stabilitätsmessungen der CaF_2 -Substrate verwendet.

3.5 Präparation der Proben

Dafür wurden sie für 19 Stunden in 10%ige Essigsäure eingelegt. Außerdem wurden sie für 5 Minuten plasmagereinigt.

Antenna#2

An der Probe **Antenna#2** wurden die SEIRS-Messungen von MUA durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Probe zunächst für 2 Minuten mit einem Sauerstoffplasma gereinigt.

Anschließend wurde die Probe 28 Stunden lang in die MUA-Lösung und mit Ethanol abgespült. Daraufhin wurde sie 30 Minuten lang in reinen Ethanol eingelegt.

Vor der zweiten Messreihe von MUA an **Antenna#2** wurde die Probe erneut für 18 Stunden in die MUA-Lösung eingelegt und anschließend mit 0,5%iger Essigsäure gespült. Nach der ersten Messung kam **Antenna#2** für knapp 5 Stunden in reinen Ethanol.

Die Probe wurde ein zweites Mal Plasma-gereinigt, diesmal für 5 Minuten, anschließend wurde sie erneut für 22 Stunden in MUA-Lösung gelegt.

Antenna#15

Antenna#15 wurde für die SEIRS-Messung von d-ODT verwendet. Dafür wurde die Probe 18 Stunden in reinem Ethanol eingelegt, um die Probe zu reinigen. Vor den d-ODT-Messungen wurde die Probe zunächst 18 Stunden, und zwischen den beiden durchgeführten Messungen für weitere 4 Stunden in die d-ODT Lösung eingelegt.

4 IRRAS-Messungen

Dieses Kapitel beschreibt die Reflektionsmessungen von Mercapto-Undekansäure und Oktadekanthiol auf Goldspiegeln mit der in Abschnitt 3.2 vorgestellten IRRAS-Methode.

Dabei wird zunächst auf die Stabilität der Messungen eingegangen (Abschnitt 4.1). Abschnitt 4.2 zeigt die Messung von ODT an Goldspiegeln und den Vergleich mit deuteriertem ODT. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse der MUA-Messung behandelt. Dabei wird insbesondere auf die Veränderung der Carboxyl-Endgruppe des Moleküls durch saure bzw. nicht-saure Umgebungen eingegangen.

4.1 Stabilität der Messungen

Bei der Durchführung der IRRAS-Messungen ist es nötig, mehrfach die Probe zu wechseln. Durch die daraus resultierenden Schwankungen in der Intensität wird eine manuelle Grundlinienkorrektur nötig (4.1.1).

Da die verwendete MUA-Lösung zu 5% aus Essigsäure besteht, ist vor der Messung zudem eine Überprüfung der chemischen Stabilität des Substrats notwendig (4.1.2).

4.1.1 Mechanische Stabilität

Ein Problem bei der Aufnahme der IRRAS-Spektren war die mechanische Stabilität der Messungen. Im Verlauf der Messungen muss häufig die Probe gewechselt werden, dabei wird das Spektrometer belüftet und anschließend wieder evakuiert. Die am Detektor gemessene Lichtintensität hängt teilweise stark von der exakten Position des Reflektors auf der Reflektionseinheit ab. Beispielsweise führt das schon das Beschweren der Probe auf der Reflektionseinheit mit einem Metallgewicht zu Unterschieden von bis zu 10%.

Dies führt dazu, dass die gemessene Lichtintensität nicht für alle Proben gleich ist, selbst bei der zweimaligen Vermessung derselben Probe können Unterschiede entstehen.

4 IRRAS-Messungen

Da die bei der IR-Spektroskopie nur die relative Reflektion (bzw. Transmission bei SEIRS) betrachtet wird, führen derartige mechanische Instabilitäten daher zu nicht-konstanten Grundlinien. Dadurch ist es unter Umständen schwer, Absorptionsbanden zuzuordnen.

Abbildung 4.1 zeigt die einzelnen Arbeitsschritte, die durchgeführt wurden, um die IRRAS-Spektren von MUA und ODT zu erhalten. Eine Diskussion der Absorptionslinien selbst ist im Rahmen dieses Beispiels nicht relevant, sie werden in Abschnitt 4.3 behandelt.

Schon in den Einkanalspektren (a) von MUA2 und d-ODT sind Unterschiede zu sehen, die Intensität ist bei der d-ODT-Messung fast 20% höher als bei MUA2. Eine Zuordnung von Absorptionsbanden hier unmöglich.

Etwas deutlicher wird es, wenn man die Spektren durcheinander teilt (b). In der relative Reflektion von MUA2 sind schon deutlich die Absorptionsbanden bei ~ 2100 und $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Unterhalb von 2000 cm^{-1} ist die Grundlinie allerdings sehr uneben.

Um dieses Problem zu beheben, ist es möglich, die relative Reflektion sowohl in p- als auch in s-Polarisation aufgenommen. Die Spektren werden anschließend durcheinander geteilt (c). Die Messung in s-Polarisation regt, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, keine Molekülschwingungen an, enthält also theoretisch nur die Grundlinie. In der Praxis ist die Intensität in s-Polarisation wesentlich höher als in p-Polarisation, so dass noch immer keine gerade Grundlinie zu sehen ist.

Obwohl sie noch immer nicht konstant ist, ist die Grundlinie jedoch ausreichend gut erkennbar, um manuell eine polynomielle Korrektur des Spektrums bezüglich der Grundlinie durchzuführen (d).

4.1.2 Chemische Stabilität

Bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen werden kann, muss sichergestellt werden, dass das Substrat durch den Präparationsprozess nicht beschädigt wird. Dabei geht es konkret um den Kontakt mit bis zu 5%iger Essigsäure (siehe 3.5).

Zu diesem Zweck wurden zwei ältere Proben, MUA1 und R1 (ebenfalls Goldspiegel auf Mica-Wafern), auf denen keine Moleküle deponiert waren, in der Reflektionseinheit vermessen. Anschließend wurden sie über einen Zeitraum von über 18 Stunden in 10%ige Essigsäure (in Ethanol) eingelegt, und anschließend erneut vermessen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Orientierung des Wafers in der Messeinheit bei beiden Messungen dieselbe war.

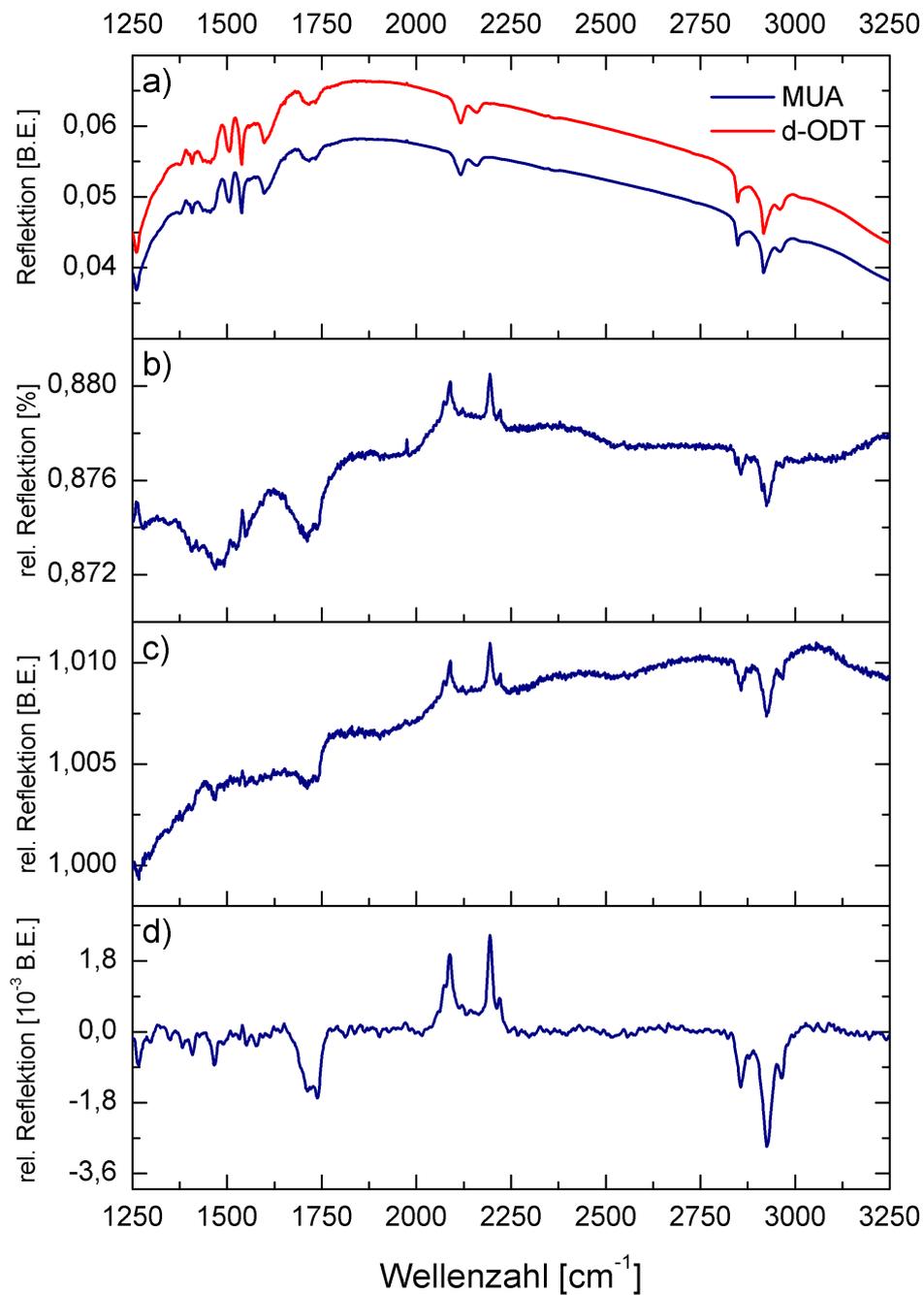


Abbildung 4.1: Beispiel für die Grundlinienkorrektur anhand von MUA2 und d-ODT: Einkanalmessungen der beiden Proben in p-Polarisation (a), relative Reflektion von MUA2 in p-Polarisation gegen die Referenz d-ODT (b), rel. Reflektion nach Teilen durch die rel. Reflektion von MUA2 in s-Polarisation (c) sowie nach anschließender Grundlinienkorrektur (d).

4 IRRAS-Messungen

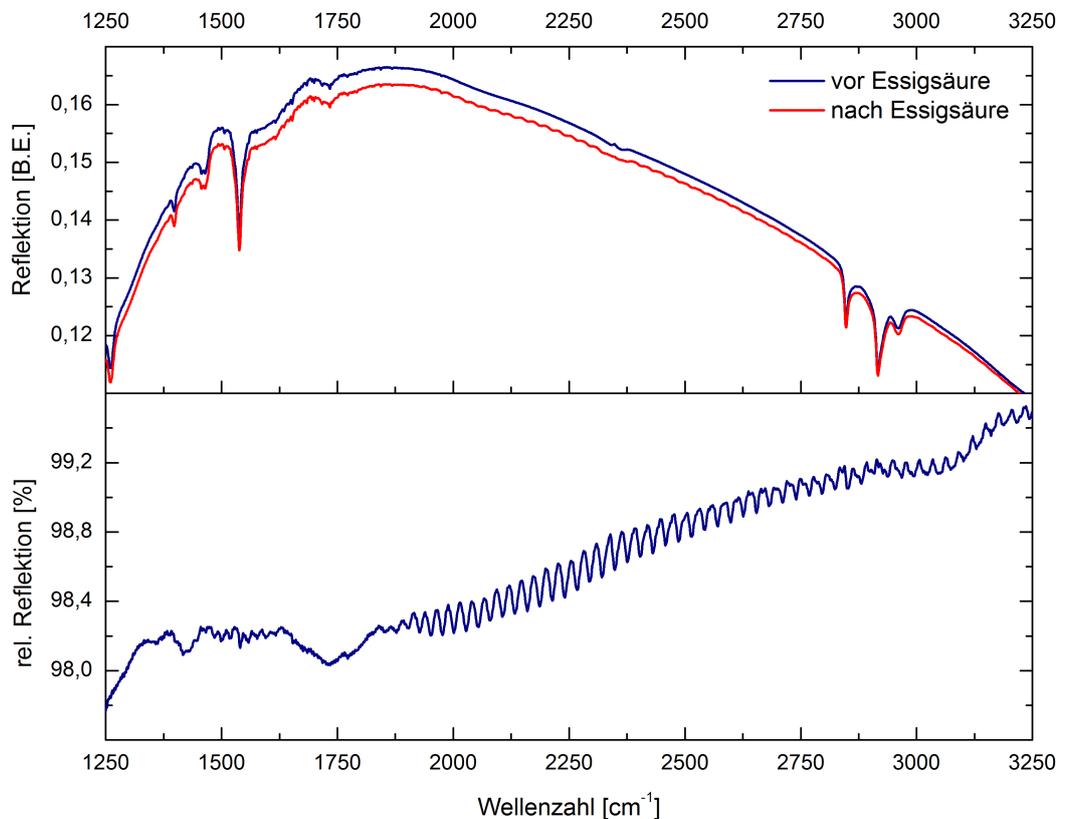


Abbildung 4.2: Reflektionsmessung der Probe MUA1 vor und nach Einlegen in 10%ige Essigsäure, sowie die relative Änderung der Reflektion. Auffällig sind die Oszillationen oberhalb von $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse der ersten Messung am Wafer MUA1. Zwar ist das Gesamtprofil der reflektierten Intensitäten bei beiden Messungen dasselbe. Allerdings weist die zweite Messung deutliche Oszillationen vor allem oberhalb von $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ auf. Genaue Betrachtung zeigt, dass diese Oszillationen regelmäßig sind, mit einer Frequenz

$$\omega_{osz} \approx 26,3 \text{ cm}^{-1}$$

Da die Goldschicht des Wafers teilweise stark beschädigt ist und im vermessenen Bereich sogar Löcher enthält, kann man das eventuell durch Interferenz an dünnen Schichten erklären. Dabei interferiert Licht, welches an der Vorderseite des Wafers reflektiert wurde mit dem, das zunächst in den Wafer eindringt

und anschließend an der Rückseite reflektiert wurde.

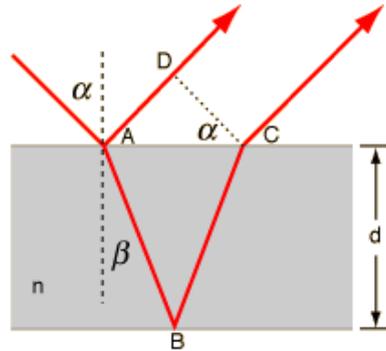


Abbildung 4.3: Zur Interferenz an dünnen Schichten[21].

Anhand von Abbildung 4.3 lässt sich der Unterschied in der optischen Weglänge Δs der beiden Lichtwege ($A \rightarrow D$ und $A \rightarrow B \rightarrow C$) bestimmen.

$$\begin{aligned}\Delta s &= n(\overline{AB} + \overline{BC}) - \overline{AD} = n \left(2 \frac{d}{\cos \beta} \right) - 2d \tan \beta n \sin \beta \\ &= 2nd \cos \beta\end{aligned}\quad (4.1)$$

Die einzelnen Maxima findet man für $\Delta s = m\lambda$, d.h. für den Abstand zweier Maxima gilt dann $\Delta s = \lambda = \omega_{osz}^{-1}$. β folgt aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz: $\sin \beta = \sin \alpha / n$.

Mit $\alpha \approx 83^\circ$, $n \approx 1.6$ [22] und $\omega_{osz} \approx 26,3 \text{ cm}^{-1}$ erhält man für die Dicke des Wafers:

$$d = (2n\omega_{osz} \cos \beta)^{-1} = 151,5 \mu\text{m}\quad (4.2)$$

Dieses Ergebnis stimmt nicht mit mit der tatsächlichen Dicke des Wafers von $d \approx 250 \mu\text{m}$ überein. Ausgehend von dieser Messung ist nicht auszuschließen, dass die Essigsäure das Mica angreift.

Aufgrund der Abweichungen bei der ersten Messung wurde eine zweite Messung mit der Probe R2 durchgeführt. Die Einlegezeit betrug in diesem Fall sogar 70 Stunden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Zunächst fällt die geringe relative Reflektion auf. Dieser ist aber dadurch bedingt, dass zwischen

4 IRRAS-Messungen

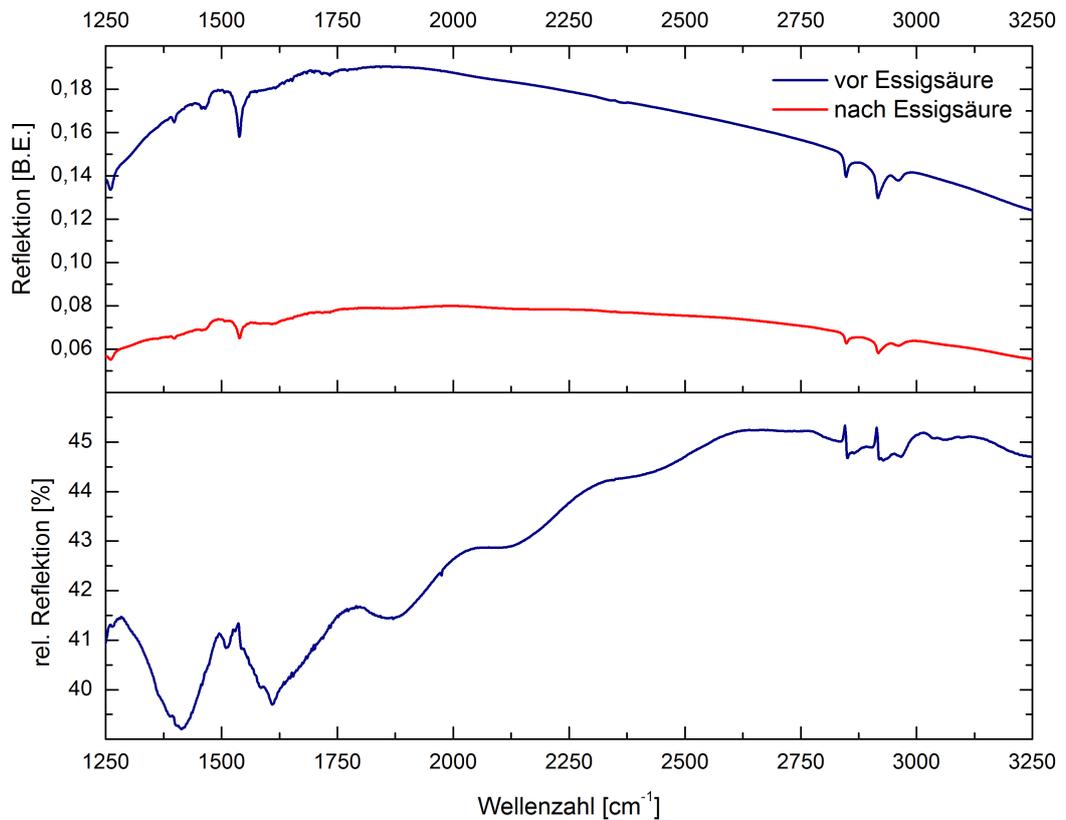


Abbildung 4.4: Reflektionsmessung der Probe R2 vor und nach Einlegen in 10%ige Essigsäure und relative Änderung der Reflektion. Die starke Abweichung der Intensitäten liegt an der Dejustierung des Messaufbaus bei der zweiten Messung.

den Messungen der Messaufbau dejustiert wurden und so weniger Licht am Detektor eintrifft.

Dadurch ist auch die Form der Kurve erklärbar. Wie im vorigen Abschnitt 4.1.1 erläutert, führen bereits geringe Abweichungen in den Intensitäten zweier Messungen zu nicht-konstanten Grundlinien in der relativen Reflektion, bei dieser Messung liegt der Unterschied der Intensitäten bei über 100%. Die spitzen Peaks bei $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ sind durch eine leichte Verschiebung der Peaks in den Einkanalmessungen zu erklären.

Die in der ersten Messung aufgetretenen Oszillationen lassen sich hier nicht beobachten.

Die bei der ersten Messung aufgetretenen Oszillationen sind auf den allgemein

schlechten Zustand der Probe zurückzuführen. Die Unterschiede in der Reflexion bei der zweiten Messung sind Folge der in Abschnitt 4.1.1 besprochenen mechanischen Instabilität der IRRAS-Messungen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Einlegen der Goldspiegel in Essigsäure keine Schäden am Substrat verursacht, die den weiteren Messverlauf beeinträchtigen.

4.2 Messung von ODT an Goldspiegeln

Für diese Messungen wurden zwei neue Wafer verwendet, die mit ODT und d-ODT gekennzeichnet wurden. Zunächst wurden die Proben für 20 Stunden in eine entsprechende $10 \mu\text{Mol}$ Lösung in Ethanol (siehe Abschnitt 3.5.3) eingelegt.

Nachdem eine Probe aus der Lösung genommen wurde, wurde die Probe mit reinem Ethanol abgespült, um eventuelle nicht adsorbierte Molekülreste zu entfernen. Anschließend wurde sie mit Hilfe eines Luftdruckstrahls getrocknet. Dabei wurde mit 9000 scans bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt, die Referenzprobe d-ODT, wurde ebenfalls mit diesen Parametern vermessen. Wegen der recht konstanten Grundlinie im Bereich von $1800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 4.1b)) war keine zusätzliche Messung in s-Polarisation nötig.

Das grundlinienkorrigierte Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.5 zu sehen, in Tabelle 4.1 sind die Absorptionsbanden CH_x - und CD_x -Schwingungen (vgl. Tabelle 3.2) zugeordnet.

Serie	Frequenz [cm^{-1}]	Schwingungsbande	Literaturwert [cm^{-1}]
CD_x	2073	CD_3 sym. Str	2073
	2089	CD_2 sym. Str	2103
	2195	CD_2 asym. Str	2200
	2218	CD_3 asym. Str	2220
CH_x	2850	CH_2 sym. Str	2850-2854
	2877	CH_3 sym. Str	2862-2882
	2920	CH_2 asym. Str	2916-2936
	2936		
	2963	CH_3 asym. Str	2952-2972

Tabelle 4.1: CH_x - und CD_x -Absorptionsbanden der IRRAS-Messung von ODT gegen die Referenz d-ODT.

4 IRRAS-Messungen

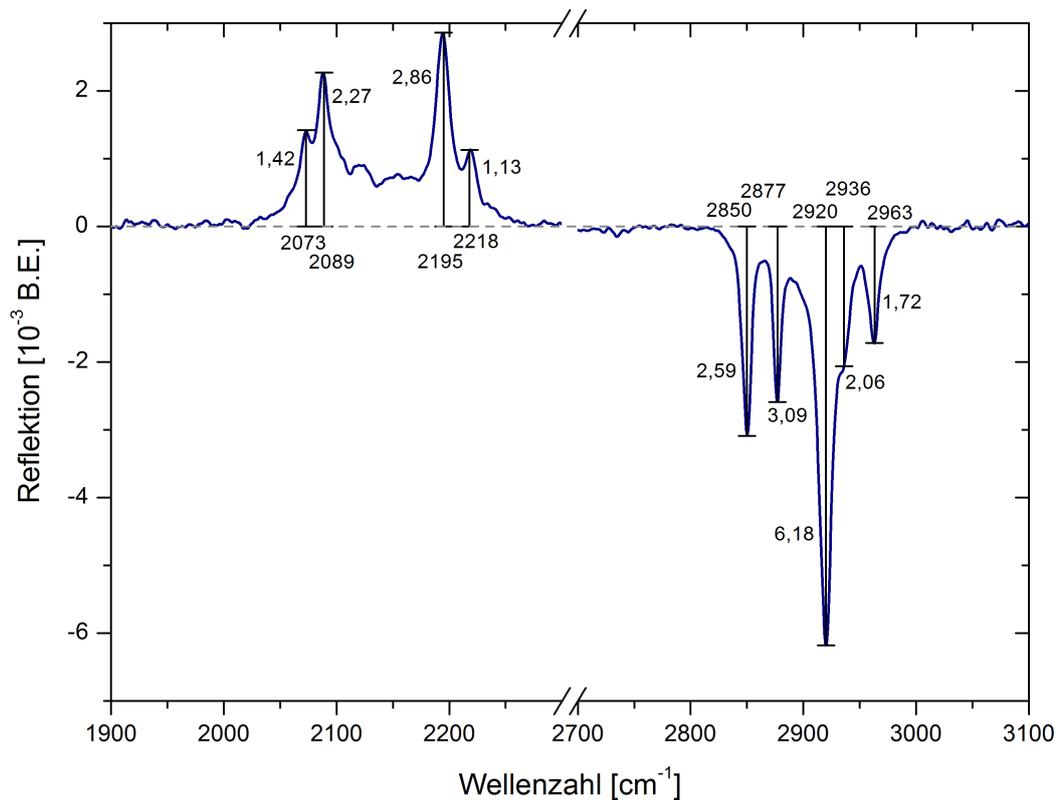


Abbildung 4.5: IRRAS-Messung von ODT gegen die Referenz d-ODT.

Bei der Messung von ODT-SAMs an Goldspiegeln konnten die Literaturwerte für die Frequenzen der Schwingungsbanden reproduziert werden. Dies bestätigt die Annahme, dass sich durch das Einlegen der Proben in entsprechende Molekül-Lösungen SAMs ausbilden.

4.3 Messung von MUA an Goldspiegeln

Neben der Messung von ODT an Goldspiegeln wurden IRRAS-Messungen von MUA-SAMs durchgeführt. Auch hierfür wurde ein neuer Wafer verwendet (MUA2). Als Referenzprobe diente erneut die d-ODT-Probe.

Die Messung von MUA an Goldspiegeln wurde in drei Schritten durchgeführt, um die Veränderung der Carboxyl-Endgruppe bei unterschiedlich saurer Umgebung beobachten zu können:

4.3 Messung von MUA an Goldspiegeln

- (a) Nach 18-stündigem Einlegen in die saure MUA-Lösung
- (b) Nach anschließendem, zweistündigem Einlegen in reinen Ethanol
- (c) Nach 30-minütigem Einlegen in 0,5%iger Ethanol-Essigsäure

Um die Endgruppe nicht versehentlich zu deprotonisieren, wurde zum Abspülen eventueller Lösungsreste nach dem Einlegen in die MUA-Lösung (a) 0,5%ige Ethanol-Essigsäure verwendet. Bei Messung (b) und (c) wurde die Probe lediglich mit Hilfe eines Luftdruckstrahls getrocknet.

Eine erste Vermessung mit 9000 scans und einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} ergab eine sehr ungerade Grundlinie im Reflektionsspektrum (vgl. Abschnitt 4.1.1). Vor allem im wichtigen Frequenzbereich von ~ 1400 bis 1800 cm^{-1} , wo nach Arnold [4] die Absorptionsbanden der Carboxyl-Endgruppe von MUA erwartet werden, war es nur sehr schwer möglich, Absorptionspeaks zu erkennen oder eine manuelle Korrektur der Grundlinie durchzuführen.

Daher wurde, wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, eine weitere Messung durchgeführt, diesmal mit nur 3000 scans bei Auflösung 2 cm^{-1} , dafür wurde jedoch sowohl in p- als auch in s-Polarisation gemessen. Auch die Referenzprobe d -ODT wurde erneut mit je 3000 scans in p- und s-Polarisation vermessen. Die entsprechenden Spektren wurden anschließend durcheinander geteilt, was zu einer deutlich geraderen Grundlinie führt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildung 4.6 zu sehen, eine Zuordnung der einzelnen Absorptionspeaks zu bestimmten Schwingungen findet sich in Tabelle 4.2 (vgl. Tabellen 3.1 und 3.2).

Anders als die $COOH$ -, COO^- - und CH_x -Schwingungen stammen die CD_x -Absorptionsbanden von der Referenzprobe, daher zeigen die entsprechenden Peaks in den Graphen nach oben.

4.3.1 Carboxylbanden

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob man durch Variation des Umgebungs-pH-Werts die Carboxyl-Endgruppe der Mercapto-Undekansäure beeinflussen kann.

Die Intensitäten der einzelnen $COOH$ - und COO^- -Peaks sind in Tabelle 4.3

4 IRRAS-Messungen

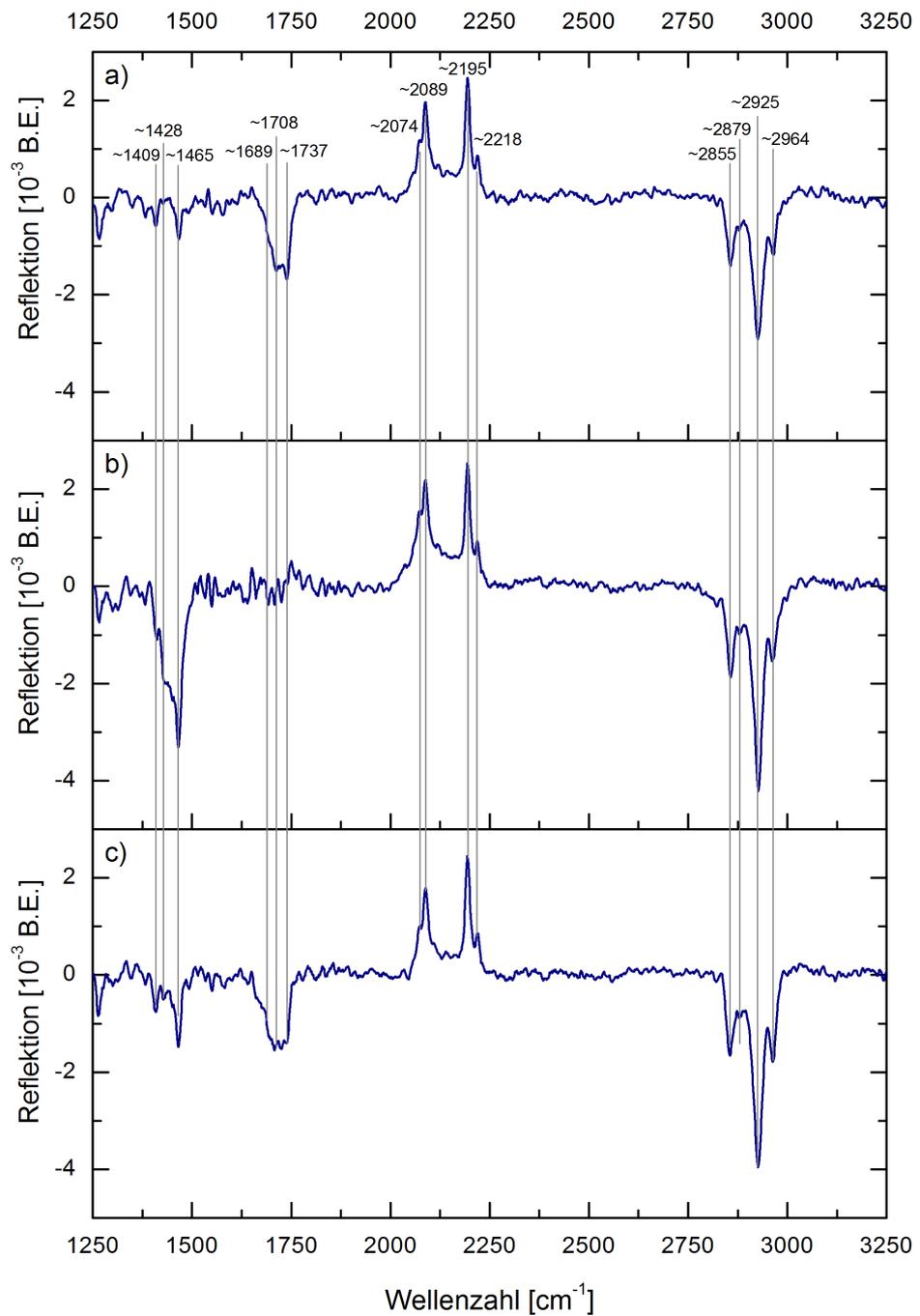


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Messung von MUA2 nach Einlegen in saure MUA-Lösung (a), reinem Ethanol (b) und 0,5%iger Essigsäure (c). Als Referenz diente die Probe d-ODT. Die Messungen wurden in p- und s-Polarisation durchgeführt und die entsprechenden Spektren durcheinander geteilt. Anschließend wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

4.3 Messung von MUA an Goldspiegeln

Serie	Frequenz [cm ⁻¹]	Schwingungsbande	Literaturwert [cm ⁻¹]
<i>COO</i> ⁻	1409	ω - <i>CH</i> ₂ Def ¹	~1411
	1428	<i>COO</i> ⁻ sym.	1423-1466
	1465		
<i>COOH</i>	1689	<i>C=O</i> Str ² , zykl. Dimer	1699
	1708	<i>C=O</i> Str, azykl. Dimer	1715-1718
	1737	<i>C=O</i> Str, zykl. Monomer	1740-1744
<i>CD</i> _{<i>x</i>}	2074	<i>CD</i> ₃ sym. Str	2073
	2089	<i>CD</i> ₂ sym. Str	2103
	2195	<i>CD</i> ₂ asym. Str	2200
	2218	<i>CD</i> ₃ asym. Str	2220
<i>CH</i> _{<i>x</i>}	2855	<i>CH</i> ₂ sym. Str	2850-2854
	2879	<i>CH</i> ₃ sym. Str	2862-2882
	2925	<i>CH</i> ₂ asym. Str	2916-2936
	2964	<i>CH</i> ₃ asym. Str	2952-2972

1 Deformation, 2 Streckung

Tabelle 4.2: Zuordnung der Absorptionspeaks von MUA zu bestimmten Schwingungen. Zuordnung und Literaturwerte nach Arnold [4], Enders [20].

zusammengefasst. Eine vergrößerte Aufnahme des entsprechenden Frequenzbereichs von Abbildung 4.6 befindet sich im Anhang (Abb. A.1).

Serie	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität		
		nach MUA	nach Ethanol	nach Essigsäure
<i>COO</i> ⁻	1409	0,59	1,09	0,76
	1432	–	2,00	0,47
	1467	0,85	3,31	1,48
<i>COOH</i>	1693	0,90	–	1,28
	1712	1,52	–	1,52
	1738	1,69	–	1,41

Tabelle 4.3: Intensitäten der Absorptionspeaks der Carboxylgruppe bei den einzelnen Messungen.

Wie man sofort sehen kann, unterscheiden sich die Absorptionsbanden stark voneinander. Nach dem Einlegen in die MUA-Lösung (a) sind die Absorptionsbanden von *COOH* bei ~1720 cm⁻¹ gut ausgeprägt, die *COO*⁻-Banden bei ~1430 cm⁻¹ sind kaum sichtbar. Durch Kontakt mit reinem Ethanol (b) verschieben sich die Intensitäten, im Frequenzbereich der *COOH*-Schwingungen

4 IRRAS-Messungen

ist überhaupt keine Absorption mehr sichtbar, die COO^- -Banden sind dafür sehr deutlich ausgeprägt.

Diese Verschiebung lässt sich durch erneuten Kontakt mit einer leicht sauren Umgebung rückgängig machen (c). Zwar sind nach der kurzen Behandlung der Probe mit 0,5%iger Ethanol-Essigsäure die COO^- -Banden immer noch stärker als vor dem Einlegen in Ethanol. Es ist jedoch bereits wieder deutliche Absorption im Bereich der $COOH$ -Schwingungen erkennbar. Es ist zu vermuten, dass sich durch eine höhere Konzentration der Essigsäure oder längere Einlegezeiten ein vollständiger Rückwechsel der Absorptionsstrukturen erreichen lässt. Dies bestätigt die Ergebnisse von Dr. Ralf Arnold [4].

4.3.2 CH_x -Banden

Neben den Absorptionsbanden der Carboxylgruppe sind in Abbildung 4.6 auch die schon in der ODT-Messung beobachteten CH_x - und CD_x -Absorptionsbanden zu sehen (siehe auch Abbildung A.2 im Anhang).

Neben den CH_2 -Peaks bei 2855 und 2925 cm^{-1} ist auch Absorption bei 2964 cm^{-1} zu beobachten. Nach Enders [20] ist diese Bande der antisymmetrischen Streckschwingung von CH_3 zuzuordnen. Auch an der Position der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung bei 2897 cm^{-1} ist ein, wenngleich sehr kleiner, Peak erkennbar. Diese Banden stammen nicht von MUA, da dieses keine CH_3 -Gruppen enthält.

Eine mögliche Erklärung bieten zunächst organische Verunreinigungen der Probe. Da CH_3 -Gruppen in organischen Verbindungen häufig vorkommen, lassen sich die Absorptionsbanden dadurch erklären.

Dabei können die Verunreinigungen etwa aus der Lösung stammen. Dass diese Verunreinigungen auf MUA2, nicht aber auf der Referenz d-ODT auftreten, lässt sich dann eventuell auf die Essigsäure in der MUA-Lösung zurückführen.

Ebenfalls ist anzumerken, dass die Mercapto-Undekansäure, welche für die Lösung verwendet wurde, nicht vollständig rein ist, und auch Moleküle mit CH_3 -Gruppen enthält.

Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass der verwendete Wafer verunreinigt ist.

5 SEIRS-Messungen

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass sich durch Variation des Säuregehalts der Umgebung die Konfiguration der Carboxyl-Endgruppe von Mercapto-Undekansäure beeinflussen lässt, wodurch Unterschiede im Absorptionsspektrum entstehen.

Es soll nun versucht werden, diese Verschiebung der Absorptionsbanden in SEIRS-Messungen zu reproduzieren. Dadurch ist die genaue Bestimmung der Linienform des entsprechenden Absorptionssignals möglich, welches sonst nur schwer von der Resonanzkurve der Antenne trennbar ist.

Abschnitt 5.1 beschreibt die für die Messungen verwendeten Proben **Antenna#2** und **Antenna#15**, in Abschnitt 5.2 ist die Transmissionskurve von Calciumfluorid zu sehen. Die eigentlichen SEIRS-Messungen von MUA an Nanoantennen sind in Abschnitt 5.3 beschrieben, außerdem wurde eine weitere Messung mit dem Molekül d-ODT durchgeführt, diese ist in 5.4 aufgeführt.

5.1 Aufbau der verwendeten Proben

Für die Messung von MUA an Gold-Nanodrähten wurde die Probe **Antenna#2** verwendet (Abschnitt 5.1.1). In einer weiteren Messung wurde d-ODT an der Probe **Antenna#15** untersucht (Abschnitt 5.1.2).

5.1.1 Antenna#2

Die Probe **Antenna#2** ist ein Wafer aus Calciumfluorid (CaF_2), auf den mittels lithographischer Methoden Gold-Nanodrähte aufgebracht wurden.

Die Probe ist in 16 identische Sektoren unterteilt, die mit den Buchstaben A-P gekennzeichnet wurden. In jedem dieser Sektoren befinden sich sechs Felder mit Antennen, die sich in der Länge der Antennen unterscheiden. Diese Felder

5 SEIRS-Messungen

sind mit 1-6 durchnummeriert.¹

Die Felder 1-3 enthalten einzelne Drähte mit einer Länge von $2\ \mu\text{m}$ bis $2,4\ \mu\text{m}$ und haben daher Resonanzen im nahen Infrarotbereich bei $\sim 1000 - 1500\ \text{cm}^{-1}$. Die Antennen in 4-6 sind deutlich kürzer und haben Resonanzfrequenzen im optischen Bereich, wodurch sie für unsere Messungen nicht in Frage kommen.

Nach Abschnitt 4.3.1 werden Absorptionen im Bereich von $\sim 1400 - 1800\ \text{cm}^{-1}$ erwartet, die Resonanzfrequenz der Antennen sollte also ebenfalls möglichst in diesem Bereich liegen. Die Wahl fällt auf Feld 1, auch wenn die Resonanz mit $\sim 1350\ \text{cm}^{-1}$ recht weit von den Absorptionsbanden der nicht deprotonierten Carboxylgruppe (*COOH*) entfernt liegt.

Eine Messung von allen 16 dieser Feldern (A1-P1) zeigt, dass Intensität und Frequenz der Resonanzkurven zwischen den einzelnen Sektoren variieren, was auf die begrenzte Genauigkeit der Probenherstellung zurückzuführen ist.

Aus diesem Grund werden für die eigentlichen Messungen die Felder M1 und P1 ausgewählt, deren Resonanzkurven in Abbildung 5.1 zu sehen sind.

5.1.2 Antenna#15

Antenna#15 ist ein Calciumfluoridwafer, auf dem Golddrähte in Dimeren angeordnet sind, d.h. je zwei Drähte sind nur durch eine kleine Lücke (Gap) getrennt. Durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Antennen ist die Resonanzfrequenz eines Dimers geringer als bei Einzeldrähten.

Die Probe ist in vier Sektoren (bezeichnet mit I-IV) unterteilt, diese enthalten jeweils ein Raster von 5×5 Feldern mit Antennen. Die Felder sind mit einer Zahl (1-5) und einem Buchstaben (B-F) gekennzeichnet, wobei erstere die Antennenlänge, letzterer die Größe des Gaps angibt. Die „F“-Felder stellen dabei einzelne Antennen dar.² Aufgrund der Frequenz und Intensität der Antennen-Resonanz wurden die Felder IV-B2 und IV-C2 für die Messung verwendet.

¹Eine schematische Darstellung, sowie eine Übersichtsaufnahme der Probe, ist im Anhang zu finden (Abbildungen A.3 und A.4).

²Eine schematische Darstellung der Probe findet sich im Anhang (Abb. A.5).

5.2 Transmission und chemische Stabilität von Calciumfluorid

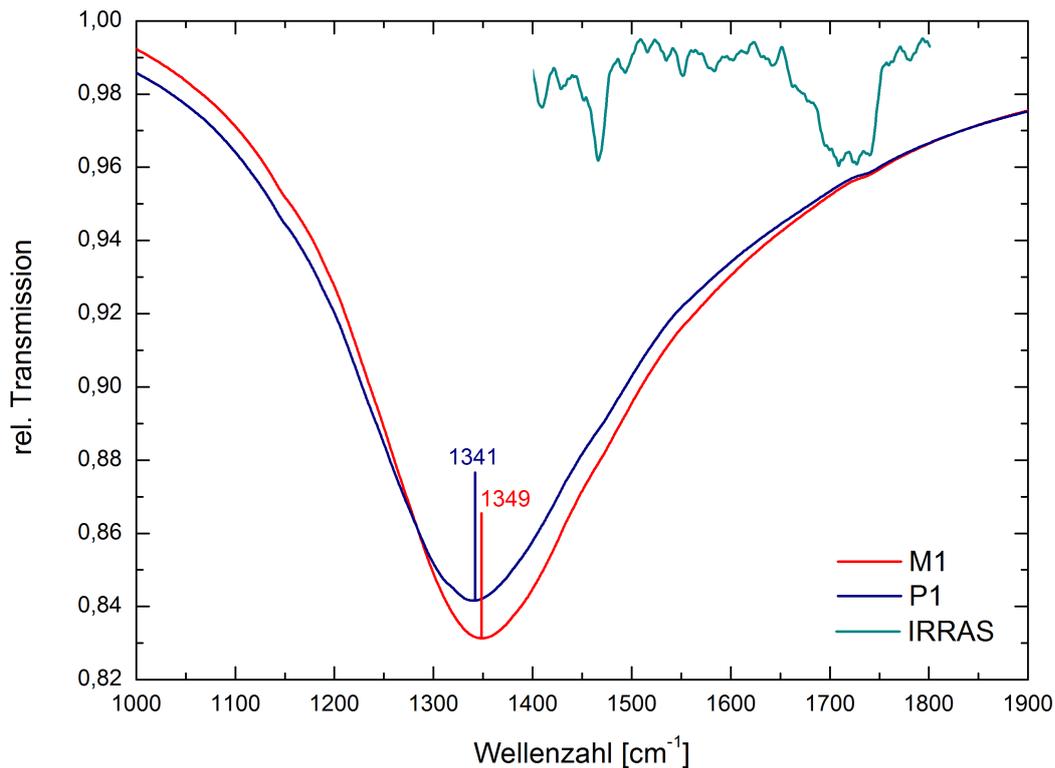


Abbildung 5.1: Resonanzkurven der Felder M1 und P1 der Probe **Antenna#2** mit eingezeichneter Resonanzfrequenz. Die dunkelgrüne Kurve zeigt die Lage der erwarteten Absorptionsbanden der Carboxylgruppe von MUA und ist den IRRAS-Messungen aus Abschnitt 4.3.1 entnommen.

5.2 Transmission und chemische Stabilität von Calciumfluorid

Bei den für die Messungen verwendeten Proben **Antenna#2** und **Antenna#15** (siehe Abschnitt 5.1) sind die Antennen auf Calciumfluoridwafern aufgebracht. Da die SEIRS-Messungen am IR-Mikroskop in Transmission stattfinden, wurde zunächst mit Hilfe des IR-Spektrometers die relative Transmission von CaF_2 gemessen, um zu überprüfen, wie viel von der ursprünglichen Lichtintensität später die Antennen erreicht.

Abbildung 5.2 zeigt die Transmissionskurven der CaF_2 -Wafer C1 und C2, welche mit jeweils 2000 scans und einer Auflösung von 8 cm^{-1} am Spektrometer

5 SEIRS-Messungen

aufgenommen wurden.

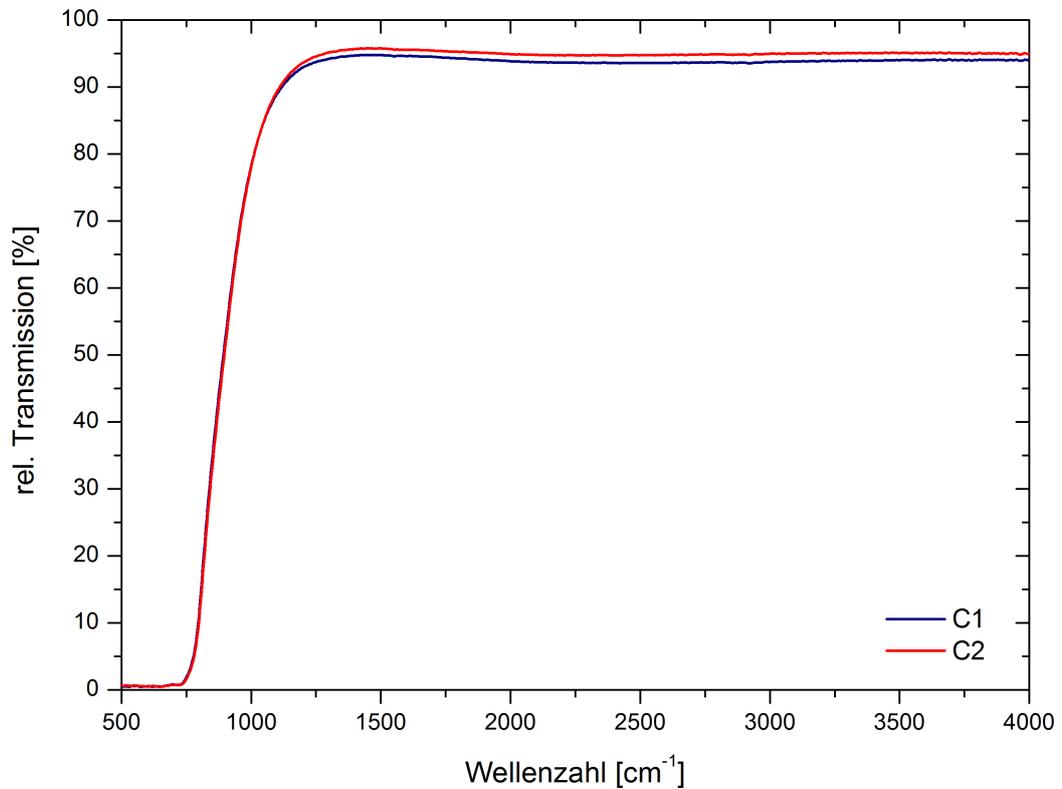


Abbildung 5.2: Transmissionskurven der Proben C1 und C2.

Man kann sehen, dass die relative Transmission von CaF_2 für Frequenzen größer als $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ fast konstant bei 93–96% liegt, für kleinere Frequenzen fällt sie jedoch sehr steil ab, unterhalb von $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ wird fast das gesamte Licht absorbiert, dies lässt sich auf die Absorption durch Phononen zurückführen.

Die leichten Unterschiede in der Transmission lassen sich durch Unterschiede in der Dicke der Wafer erklären.

Analog zu Abschnitt 4.1.2 muss auch bei den SEIRS-Messungen zunächst sichergestellt werden, dass die Substrate nicht durch die Essigsäure beschädigt werden. Dafür wurden die Wafer C1 und C2 über Nacht in 10%ige Essigsäure eingelegt und anschließend erneut vermessen (500 scans, Auflösung 8 cm^{-1}). In Abbildung 5.3 ist die relative Transmission von C2 vor und nach Einlegen in Essigsäure zu sehen. An der Grundlegenden Struktur der Kurve hat sich

5.3 Messung von MUA an Antenna#2

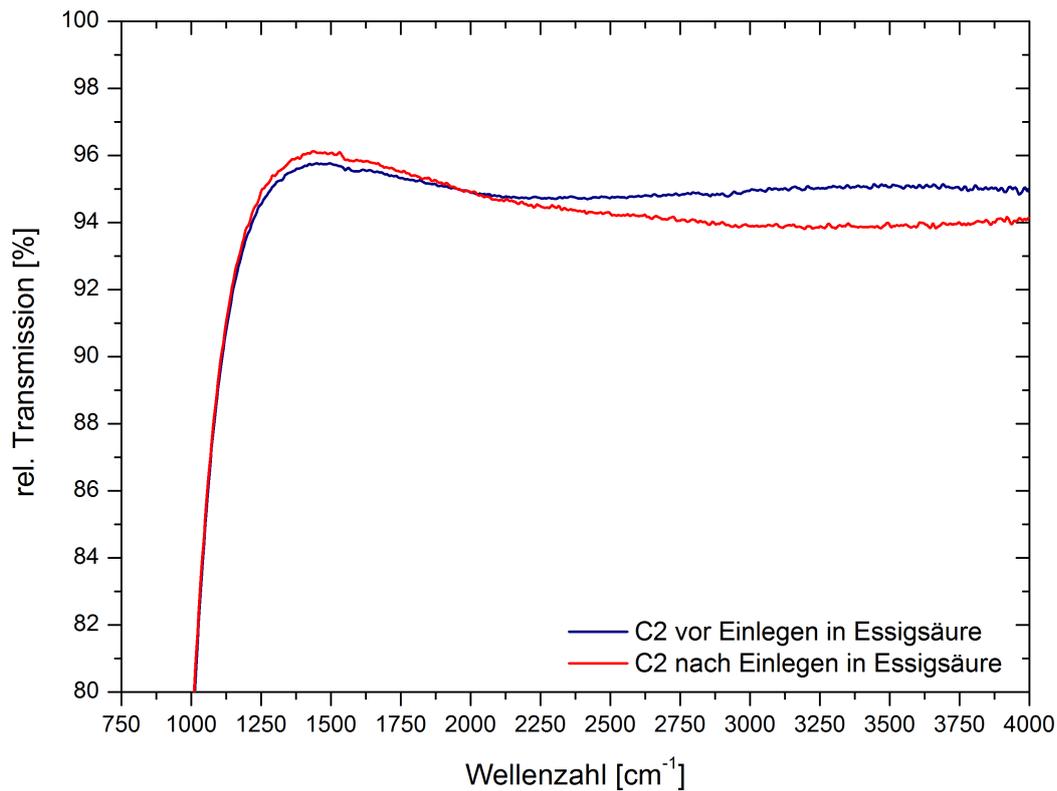


Abbildung 5.3: Transmissionskurven der Probe C2 vor und nach Behandlung durch 10%ige Essigsäure.

nichts geändert. Der schon vorher auftretende Abfall der Transmission für Frequenzen oberhalb von $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ist ein wenig stärker ausgeprägt als zuvor, die Transmission fällt aber dennoch nicht unter 94%.

Da die aufgetretenen Veränderungen breitbandig, die gesuchten Absorptionspeaks aber schmalbandige Strukturen sind, lässt sich sagen, dass die weiteren Messungen durch den Kontakt der Wafer mit Essigsäure nicht behindert werden.

5.3 Messung von MUA an Antenna#2

Der folgende Abschnitt behandelt die SEIRS-Messung von Mercapto-Undekansäure an der Probe Antenna#2. Dabei wird zunächst auf die Probleme eingegangen,

5 SEIRS-Messungen

die im Zusammenhang mit der Reinigung der Probe durch ein Sauerstoffplasma auftraten (5.3.1). Anschließend werden die Messungen selbst behandelt, wobei das Absorptionssignal in der Transmission (5.3.2) und in der Ableitung der Transmission (5.3.3) betrachtet wird. Zuletzt wird eine weitere Auswirkung der Plasmareinigung diskutiert, die verhindert, dass erneut Moleküladsorption auf den Antennen stattfindet (5.3.4).

5.3.1 Auswirkungen der Plasmareinigung

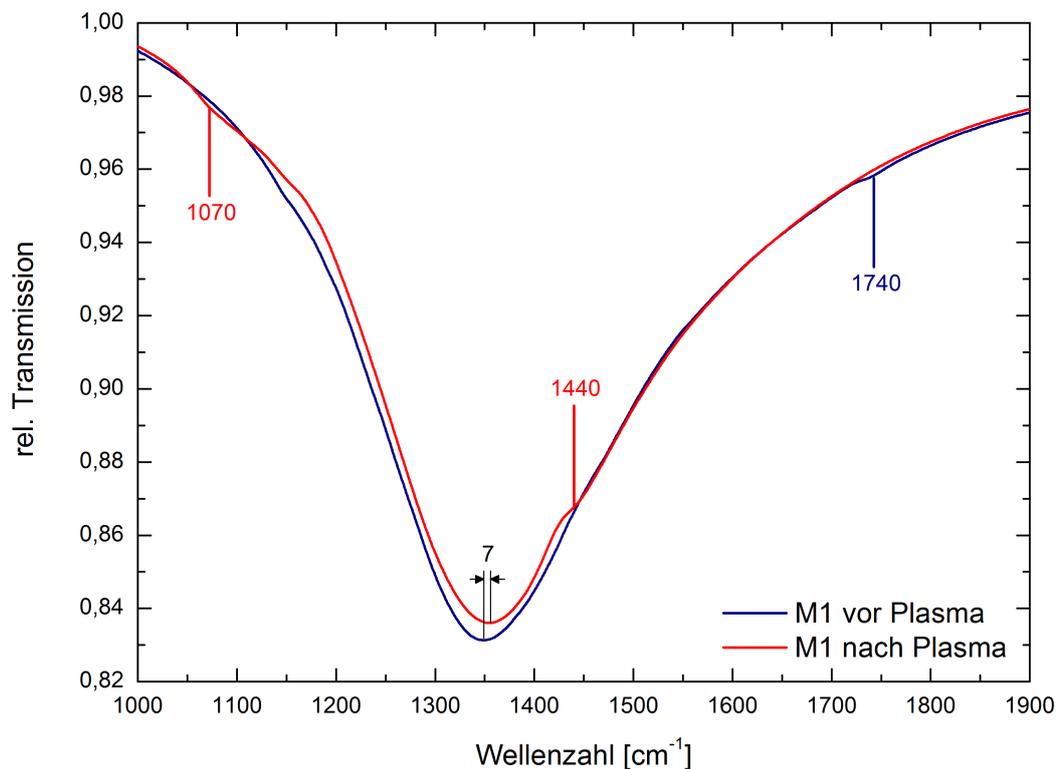


Abbildung 5.4: Transmission der Probe *Antenna#2* vor und nach Reinigung durch Sauerstoffplasma.

Die Probe *Antenna#2*, die für die SEIRS-Messungen verwendet wurde, wies zunächst leichte Absorptionsbanden im Bereich um $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ auf (siehe Abb. 5.4, sowie Abb. 5.1). Diese fallen mit den Absorptionsbanden der Carboxylgruppe von MUA zusammen. Zudem belegen die entsprechenden Moleküle möglicherweise Platz auf der Oberfläche der Antennen, so dass sich dort kein MUA anlagern kann.

5.3 Messung von MUA an *Antenna#2*

Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde die Probe am Physikalisch-Chemischen Institut zwei Minuten lang mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas gereinigt (siehe Abschnitt 3.5.2). Anschließend wurde die Probe erneut vermessen.

Wie man an Abbildung 5.4 sieht, ist die Absorptionsbande um $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ zwar verschwunden. Jedoch treten neue Absorptionsbanden bei Frequenzen von $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ auf.

Die neuen Banden sind auf die Entstehung von Calciumcarbonat (CaCO_3) auf dem Substrat zurückzuführen. Nach Frech et al.[23] weist CaCO_3 unter anderem bei Frequenzen von $1083 - 1085\text{ cm}^{-1}$, sowie 1443 cm^{-1} und 1466 cm^{-1} Infrarot-aktive Schwingungsbanden auf.

Um zu überprüfen, ob die Entstehung von Calciumcarbonat eine stets auftretende Folge der Plasmareinigung ist, wurden erneut Transmissionsmessungen der CaF_2 -Wafer **C1** und **C2** (siehe 5.2) durchgeführt. Zuvor wurden diese Proben 5 Minuten lang im Plasma gereinigt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 zu sehen.

Zunächst fällt auf, dass die bei beiden Proben auftretenden Absorptionsbanden bei 1556 cm^{-1} und 2924 cm^{-1} durch die Plasmareinigung verschwinden. Letztere wurde bereits in Abschnitt 4.3 den Streckschwingungen von CH_2 zugeordnet, die Absorption bei 1556 cm^{-1} kann man organischen Stickstoffverbindungen zuordnen, sowohl die Scherschwingungen von NH_2 als auch die Streckung von N-O liegen in diesem Frequenzbereich.

Die auf *Antenna#2* beobachteten CaCO_3 -Bande bei $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ liegt in einem Bereich hoher Absorption (vgl. Abschnitt 5.2), so dass sie auf dem Graphen nicht sichtbar ist.

Allerdings ist auch bei $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ keine neu auftretende Absorption aufgrund von CaCO_3 zu beobachten. Dafür kommen mehrere mögliche Erklärungen in Frage.

Zunächst ist zu beobachten, dass sich die Absorptionsbanden auf *Antenna#2* vor der Reinigung ($\sim 1740\text{ cm}^{-1}$) von denen auf **C1** und **C2** (1556 cm^{-1} , 2924 cm^{-1}) unterscheiden. Möglicherweise ist die Entstehung von Calciumcarbonat durch der Art der Verunreinigungen, und damit von der Art der bei der Reinigung entstehenden Radikale bedingt.

Ebenso ist ein Einfluss der Golddrähte auf *Antenna#2* auf die Entstehung von Calciumcarbonat nicht auszuschließen.

Eine dritte Erklärung ist, dass Calciumcarbonat bei der Plasmareinigung von

5 SEIRS-Messungen

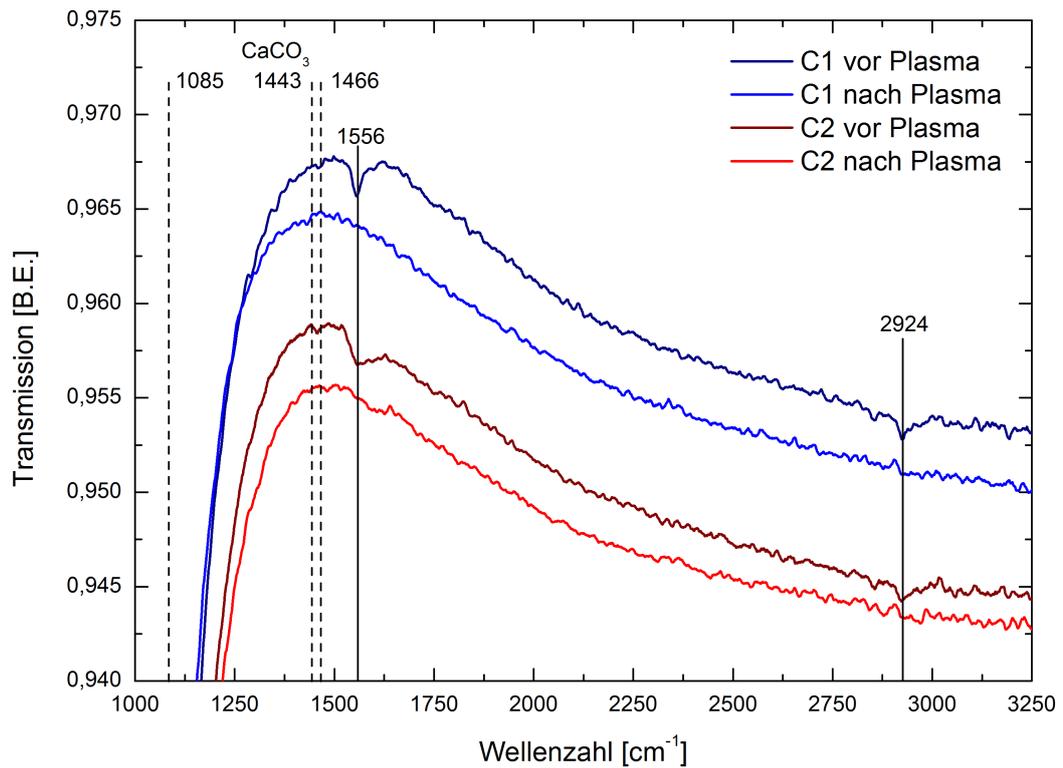


Abbildung 5.5: Transmissionskurven der CaF_2 -Wafer C1 und C2 vor und nach Plasmareinigung mit den nach Frech et al.[23] erwarteten Absorptionspeaks von Calciumcarbonat. Zur besseren Übersicht sind die Kurven gegeneinander verschoben.

CaF_2 -Wafeln nur als Zwischenprodukt entsteht, und bei längeren Reinigungszeiten wieder zersetzt und abgepumpt wird.

Dadurch ließe sich erklären, warum die $CaCO_3$ -Banden nach der zweiminütigen Reinigung von **Antenna#2** auftreten, wohingegen nach der fünfminütigen Reinigung von **C1** und **C2** keine neuen Absorptionslinien sichtbar sind.

Letztlich lässt sich aufgrund der geringen vorliegenden Datenmenge keine klare Aussage über die Bildung von $CaCO_3$ bei der Plasmareinigung treffen. Allerdings hat die Plasmareinigung, wie in Abschnitt 5.3.4 gezeigt wird, noch weitere Auswirkungen auf die SEIRS-Messungen.

5.3.2 Absorptionssignal der Carboxylgruppe von MUA an Antenna#2

Trotz der in Folge der Plasmareinigung aufgetretenen Calciumcarbonat-Banden (siehe 5.3.1) wurde die Probe **Antenna#2** über Nacht in eine 10 μ Mol-MUA Lösung in 5%iger Ethanol-Essigsäure eingelegt. Anschließend wurde die Probe (versehentlich) mit *reinem* Ethanol (statt wie bei den IRRAS-Messungen in Abschnitt 4.3 mit 0,5%iger Ethanol-Essigsäure) gespült und mittels Druckluftstrahl getrocknet. Da das Spülen mit nicht-saurem Ethanol eventuell die Carboxylgruppe von MUA beeinflusst hat, wurde zunächst eine kurze Vermessung der Felder M1 und P1 mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und je 300 scans durchgeführt.

In Abbildung 5.6 a) ist zunächst zu beobachten, dass die zuvor beobachteten Absorptionsbanden von CaCO_3 bei ~ 1070 und $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 5.4) nicht mehr auftreten.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Calciumcarbonat (CaCO_3) auf dem Wafer mit der Essigsäure (CH_3COOH) in der MUA-Lösung reagiert. Dabei gilt nach Blinkova u. Eliseev [24]:



Das dabei entstehende Calciumacetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) kann abgewaschen werden, so dass keine Rückstände auf der Probe zurück bleiben, und folglich keine Absorptionsbanden zu beobachten sind.

Allerdings fällt auch auf, dass die im Bereich um $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ erwarteten COOH -Absorptionsbanden nicht zu sehen sind. Dies kann mehrere Gründe haben:

Zunächst ist es möglich, dass sich kein bzw. nicht genügend MUA an die Antennen angeheftet hat.

Dass die COOH -Absorptionsbanden zu sehr auf der Flanke der Antennenresonanz liegen, kann ebenfalls ein Grund für das nicht erkennbare Signal sein. Bei $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ liegt die rel. Transmission bereits wieder bei über 95%, für diese Frequenzen ist die Signalverstärkung durch das Nahfeld nicht mehr sehr groß. Nicht zuletzt kann, wie bereits erwähnt, das Spülen mit reinem Ethanol einen Effekt auf die Endgruppe gehabt haben. Durch eine (teilweise) Deprotonierung der Carboxylgruppen und die damit verbundene Verschiebung der Absorptionsbanden senkt das Absorptionssignal der COOH -Peaks.

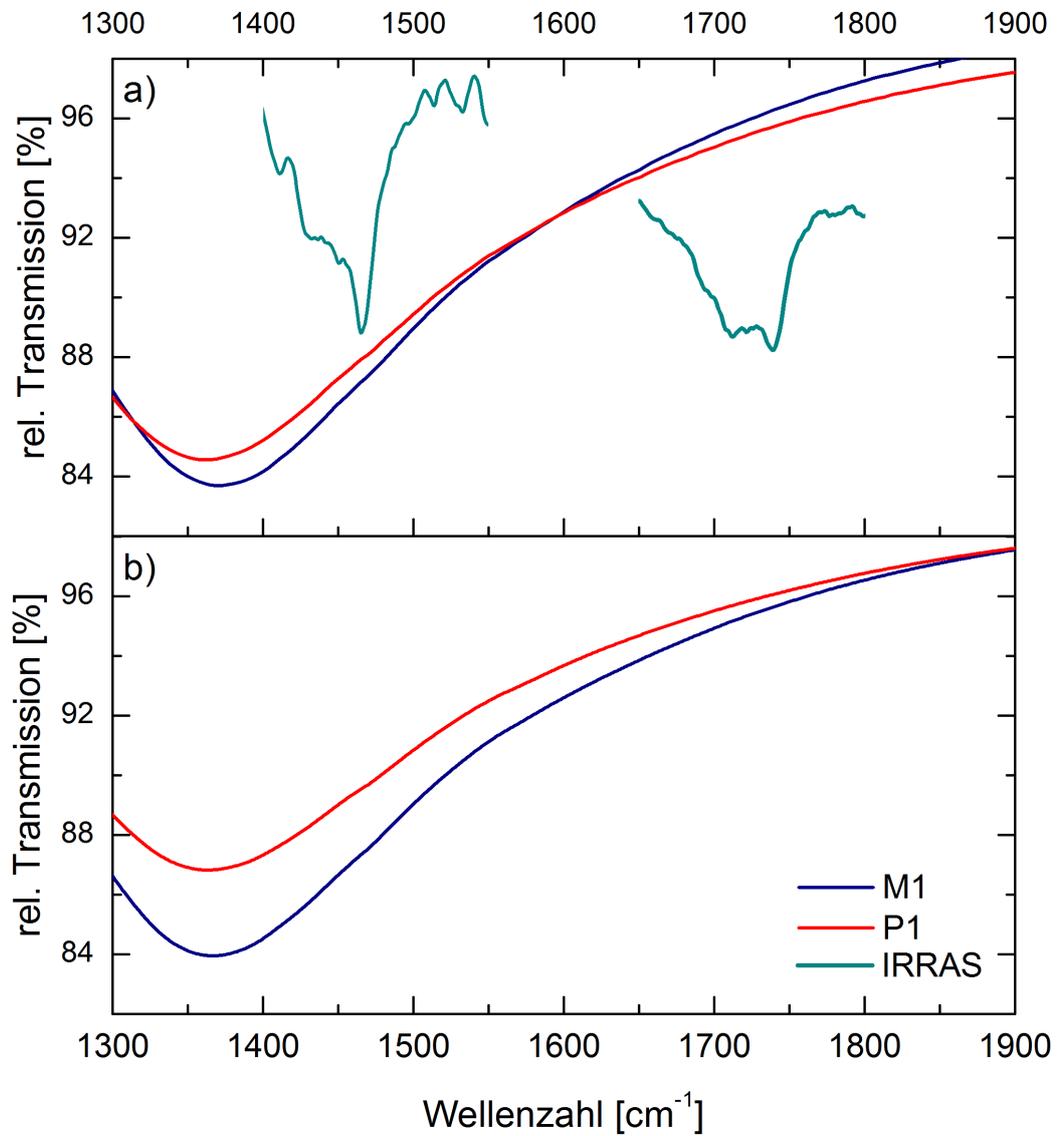


Abbildung 5.6: Messung von MUA an Antenna#2 nach Einlegen in MUA (a) und reinem Ethanol (b). Die grünen Linien zeigen die $COOH$ - und COO^- -Banden von MUA aus der IRRAS-Messung.

Um dies zu klären, wurde die Probe für 30 Minuten in reinen Ethanol eingelegt, um (analog zu Abschnitt 4.3) eine vollständige Umwandlung der Carboxylgruppen zu ihrer deprotonierten Variante zu erreichen. Die entsprechenden Absorptionsbanden liegen näher an der Resonanzfrequenz der Antenne, so dass ein besseres Signal zu erwarten ist.

Die Probe wurde anschließend mit 20700 scans und einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.6 b) zu sehen.

Im Bereich der erwarteten Absorptionspeaks ist lediglich eine leichte Ausbuchtung der Resonanzkurve bei $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Es lässt sich vermuten, dass dies die COO^- -Absorptionsbande bei 1465 cm^{-1} ist (vgl. Abb. 4.6, A.1). Für eine klare Aussage ist das Signal aber viel zu undeutlich.

Um die Lage der Absorptionsbanden deutlicher bestimmen zu können, wird daher im Folgenden die erste Ableitung der relativen Transission nach der Frequenz betrachtet.

5.3.3 Absorptionssignal von MUA in der ersten Ableitung der Transmission

Oftmals ist es möglich, ein schwaches Signal mit Hilfe seiner Ableitung zu finden. Die schmalbandigen Absorptionslinien verursachen aufgrund ihrer steilen Flanken oft große Schwankungen in der Ableitung. Dadurch heben sie sich deutlich von der Ableitung der meist breitbandigen Grundlinie ab.

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, sind Absorptionspeaks bei SEIRS-Messungen Fano-artige Kurven, die sich durch Gleichung (2.17) beschreiben lassen.

Wegen $\omega_{vib}/\omega_{res} > 1$ für die gesuchten COO^- -Absorptionsbanden, erwarten wir nach Abschnitt 2.3 eine deutlich asymmetrische Linienform mit einem Aufwärts- und einem Abwärtspeak. Eine solche Linienform (berechnet über Gleichung (2.17)), sowie die daraus errechnete Ableitung ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

Diese Fano-Kurve ist der Ausbuchtung bei $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 5.6 b) recht ähnlich. Aufgrund der Asymmetrie des Fano-Peaks ist in der Ableitung ein starkes Minimum im Bereich der zentralen Frequenz ω_0 zu sehen, wodurch sich diese in der Ableitung einfach ablesen lässt. Dies vereinfacht die Bestimmung der Absorptionsfrequenzen deutlich.

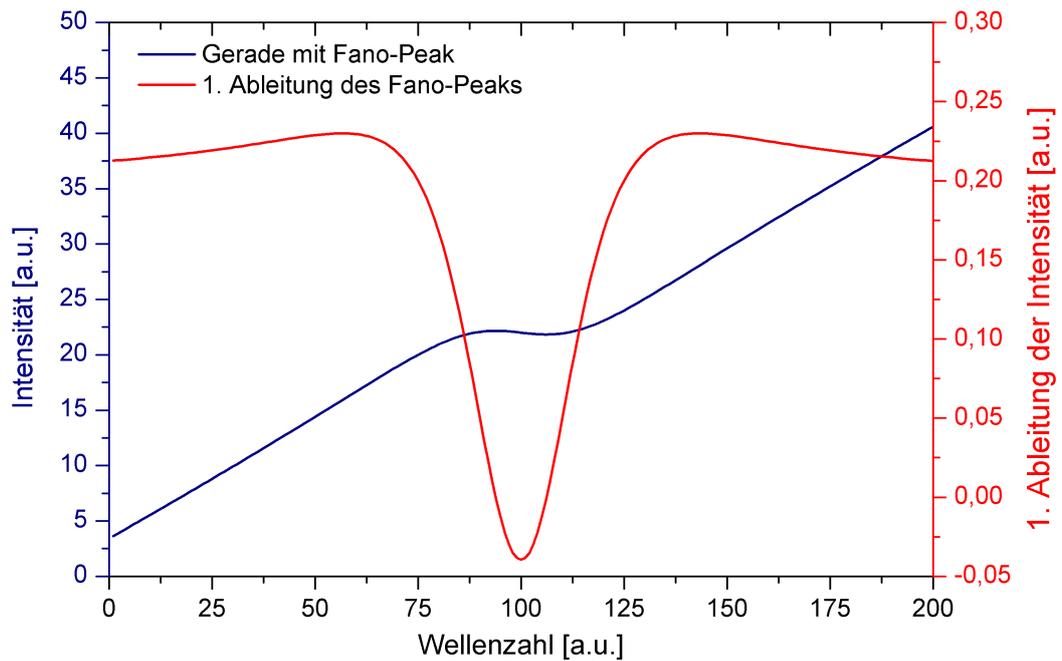


Abbildung 5.7: Leichte Fano-Kurve auf einer Geraden und ihre Ableitung. Die Parameter ($I_0 = 3$, $\omega_0 = 100$, $\Gamma = 25$, $q = 1$) wurden so gewählt, dass die Kurve eine leichte Absorptionsbande oberhalb der Antennenresonanzfrequenz darstellen kann.

Die ersten Ableitungen der MUA-Messung nach Einlegen der Probe in Ethanol sind in Abbildung 5.8 zu sehen. Um das bei der Ableitung starke Rauschsignal zu unterdrücken wurden die Kurven außerdem mit Hilfe des Savitzky-Golay-Filters³ geglättet.

Wie erwartet, sind im allgemeinen Steigungsverlauf der Resonanzkurve mehrere einzelne Abwärtspeaks zu sehen. Besonders deutlich ist der Peak bei $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$, wo auch bei der IRRAS-Messung die größte Absorption zu beobachten war (vgl. Abb. 4.6, A.1). Zudem liegt dieser Peak gerade im Bereich des Wendepunkts der Resonanzkurve, wodurch er sehr gut sichtbar ist.

Die Absorptionsbanden sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Es ist also wie erläutert möglich, in der Ableitung der Transmissionskurve

³Der Savitzky-Golay-Filter ist ein 1964 von A. Savitzky und M. J. E. Golay entwickeltes Verfahren zur Glättung von Kurven. Anders als etwa bei Mittelung über benachbarte Punkte, bleiben Informationen wie Extrema und deren Breiten dabei erhalten.

5.3 Messung von MUA an Antenna#2

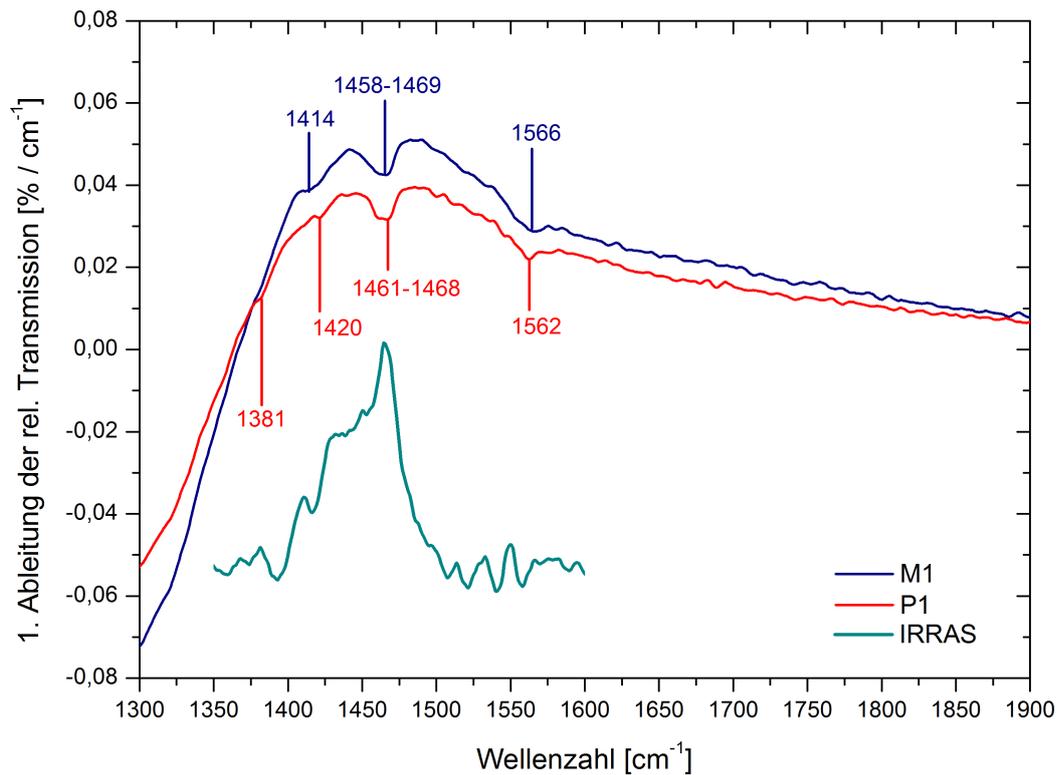


Abbildung 5.8: 1. Ableitungen der rel. Transmission von Antenna#2 nach Einlegen in Ethanol.

Frequenz [cm^{-1}]	Schwingungsbande	Literaturwert [cm^{-1}]
1414-1420	$\omega\text{-CH}_2$ Def	~ 1411
1458-1469	COO^- sym. Str	1423-1466
1562-1566	COO^- asym. Str	1550-1579

Tabelle 5.1: Absorptionsbanden in der Ableitung der SEIRS-Messung von Antenna#2. Zuordnung der Banden nach Arnold [4].

Absorptionsbanden von MUA zu beobachten, die aufgrund ihrer geringen Intensität in der Transmissionskurve selbst höchstens zu erahnen sind.

Davon ausgehend wurde eine zweite Messreihe von MUA an der Probe Antenna#2 durchgeführt. Dafür wurde die Probe zunächst erneut für 18 Stunden in die $10\ \mu\text{Mol}$ MUA-Lösung eingelegt. Am nächsten Tag wurden zunächst eventuelle Lösungsreste mit 0,5%iger Ethanol-Essigsäure abgespült und die Probe mittels Luftdruckstrahl getrocknet.

5 SEIRS-Messungen

Da im Verlauf der Differentiation die Kurve geglättet wird, ist eine hohe spektrale Auflösung für diese Messung nur zweitrangig, vielmehr ist es wichtig, ein gutes Verhältnis von Signal zu Rauschen zu erreichen. Deshalb wurde die Probe mit einer Auflösung von nur 4 cm^{-1} , dafür aber mit 33000 scans pro Feld (M1 und P1) vermessen.

Die Transmissionskurven der beiden Felder unterscheiden sich nur sehr geringfügig, daher wurde anschließend über beide Felder gemittelt, um das S/N-Verhältnis weiter zu verbessern. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

Anders als in der rel. Transmission sind in ihrer Ableitung deutliche Absorptionspeaks zu beobachten, diese sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Allerdings kann man dort, wo die Ableitungskurve einen Absorptionspeak anzeigt, Ausbuchtungen in der Transmissionskurve sehen, die schwache Fano-artige Absorptionskurven darstellen.

Frequenz [cm^{-1}]	Schwingungsbande	Literaturwert [cm^{-1}]
1417	COO^- sym. Str	1423-1466
1465		
1560	COO^- asym. Str	1550-1579
1660	$\text{C}=\text{O}$ Str, Amid	1630-1690
1735	$\text{C}=\text{O}$ Str, zykl. Monomer	1740-1744

Tabelle 5.2: Absorptionsbanden in der Ableitung der SEIRS-Messung von **Antenna#2**. Zuordnung der Banden nach Arnold [4], Merlic u. Fam [25]

Es fällt auf, dass sowohl COO^- - als auch COOH -Absorption zu beobachten ist, und die COO^- -Banden sogar dominieren. Zwar kann dies auch daran liegen, dass diese Absorptionslinie näher an der Antennenresonanz liegt, wo ein stärkeres Signal erwartet wird. Außerdem liegt die COO^- -Bande gerade im Wendepunkt der Transmissionskurve, dort ist das Signal in der Ableitung am deutlichsten sichtbar.

Dennoch ist das Signal, vor allem im Vergleich zur IRRAS-Messung nach Einlegen in MUA (vgl. Abb. 4.6 a), ungewöhnlich stark.

Die Absorption bei $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ stammt vermutlich von einer $\text{C}=\text{O}$ -Bindung in einem Amid⁴. Dieses kann aus der Carboxylgruppe von MUA durch Abspaltung des Hydroxyls (OH) und Aufnahme von Stickstoff aus der Umgebungsluft

⁴Amide sind Moleküle der Form $\text{R} - (\text{C}=\text{O}) - \text{NH}_2$.

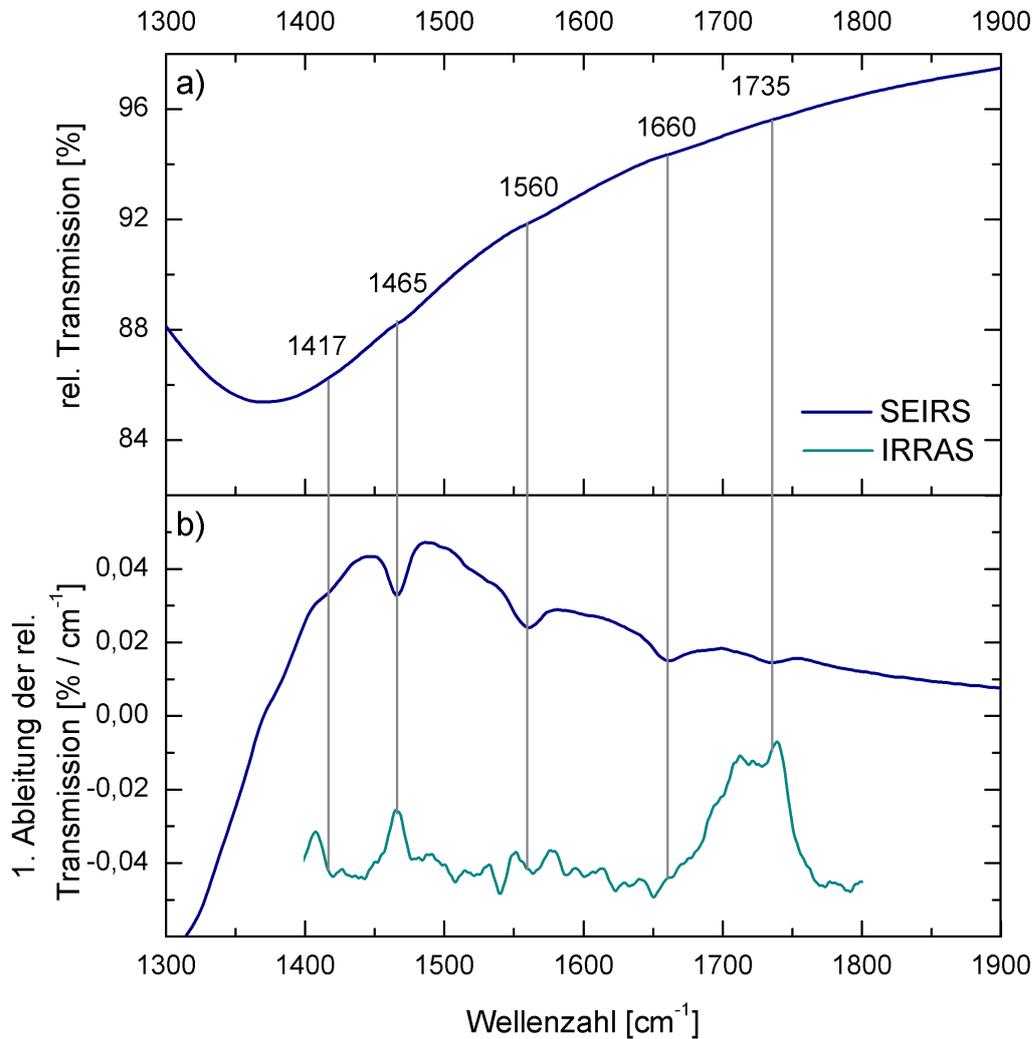


Abbildung 5.9: Rel. Transmission (a) und erste Ableitung der rel. Transmission (b) von Antenna#2 nach MUA. Die grüne Linie zeigt die COO^- - und COOH -Absorptionsbanden aus der IRRAS-Messung (Aus Abbildung 4.6 a)). Die in der Ableitung deutlichen Peaks sind in der Transmissionskurve nur undeutlich zu erkennen.

5 SEIRS-Messungen

entstanden sein.

Im Anschluss an die Messung wurde die Probe in reinen Ethanol eingelegt, und anschließend ein weiteres Mal vermessen, um die in Kapitel 4 beobachtete Verschiebung der Absorptionsbanden zu reproduzieren. Die Ableitungen beider Messungen sind in Abbildung 5.10 zu sehen.

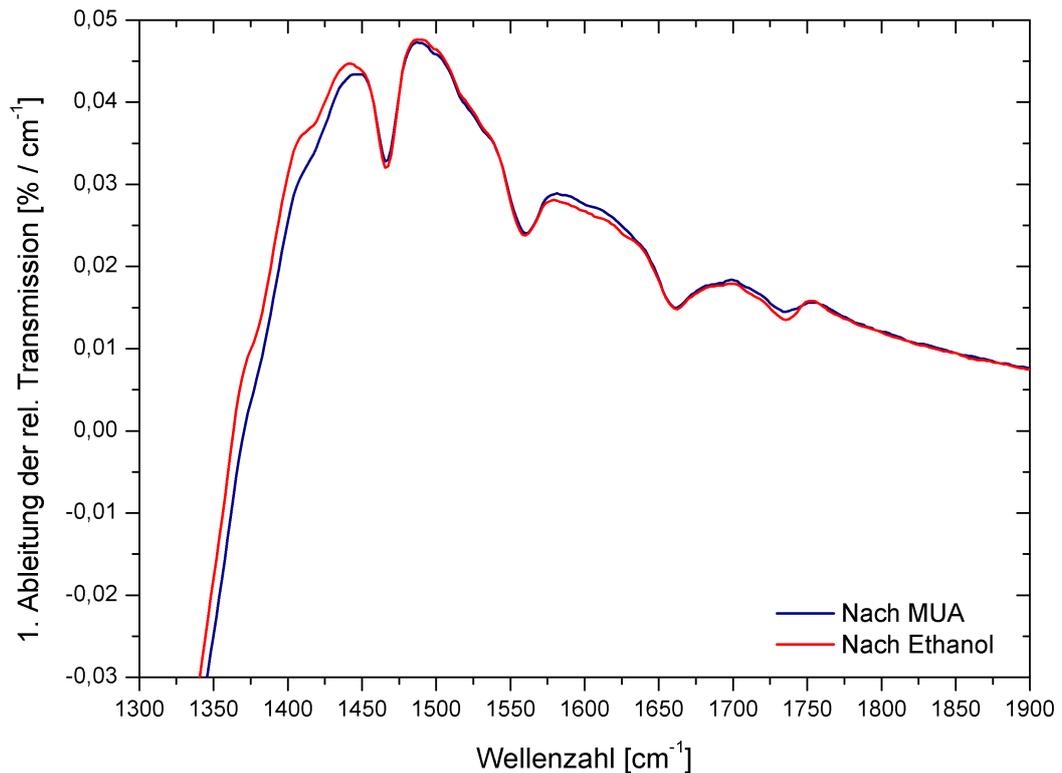


Abbildung 5.10: Ableitung der Transmissionskurven von **Antenna#2** nach Einlegen in MUA-Lösung (blau) und anschließendem Einlegen in Ethanol (rot).

Durch das Einlegen der Probe in Ethanol hat sich die rel. Transmission der Probe fast nicht verändert. Lediglich unterhalb von ~ 1450 nm sind stärkere Abweichungen zu beobachten. Die Absorptionsbanden jedoch sind unverändert geblieben.

Weder ist die Absorption bei 1465 cm⁻¹ stärker geworden, noch hat die Absorption bei 1735 cm⁻¹ an Stärke verloren. Dies bedeutet, dass durch das Einlegen der Probe in Ethanol die Konfiguration der Carboxylgruppe nicht verändert

wurde, oder aber die Veränderung nicht sichtbar ist.

Dadurch ist es, anders als bei den IRRAS-Messungen in Kapitel 4, nicht möglich, das Spektroskopiesignal durch Einlegen der Probe in saure bzw. nicht-saure Lösungen zu verändern.

Eine Erklärung liegt im Messvorgang selbst:

Beim IRRAS wurden die Proben nach der Entnahme aus der Lösung, in die Reflektionseinheit im Spektrometer eingebaut. Dieses wurde anschließend evakuiert, wodurch die Proben nur begrenzten Kontakt mit der Umgebungsluft hatten.

Das IR-Mikroskop lässt sich hingegen nicht evakuieren, die Probenkammer wird lediglich regelmäßig mit Stickstoff gespült. Die Probe lag also über die gesamte Messzeit an Luft, zudem dauern die SEIRS-Messungen mit etwa 18 Stunden Messzeit wesentlich länger als die IRRAS-Messungen, bei denen nur knapp eine Stunde lang gemessen wird.

Es ist möglich, dass der lange Kontakt mit der Umgebungsluft dafür sorgt, dass sich zwischen den COOH - und COO^- -Endgruppen eine Art Gleichgewicht einstellt, so dass die vorherige Manipulation durch eine saure bzw. nicht-saure Umgebung aufgehoben wird.

5.3.4 Verhinderung erneuter Adsorption nach Plasmareinigung

Um zu sehen, ob die Ergebnisse aus dem vorigen Abschnitt reproduzierbar sind, wurde die Probe erneut für 5 Minuten durch ein Sauerstoffplasma gereinigt, um die MUA-Moleküle von den Drähten zu lösen.

Die gereinigte Probe wurde über Nacht vermessen, anschließend wurde sie erneut für 22 Stunden in die MUA-Lösung eingelegt und daraufhin ein weiteres Mal gemessen.

Abbildung 5.11 zeigt die Ableitung der relativen Transmission vor (a) und nach der Plasmareinigung (b), sowie die anschließende Messung nach erneutem Einlegen in die MUA-Lösung (c).

Zunächst fällt auf, dass fast alle Absorptionsbanden verschwunden sind, lediglich bei $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ ist noch ein kleiner Dip zu sehen. Dieser muss jedoch nicht zwangsweise einen Molekülrest anzeigen, es ist möglich, dass dieser Dip Teil der Ableitung der Antennenresonanz ist, und kein zusätzlicher Fano-Peak. Ein ähnlicher Verlauf der Ableitung der Transmission ist auch bei der Messung in

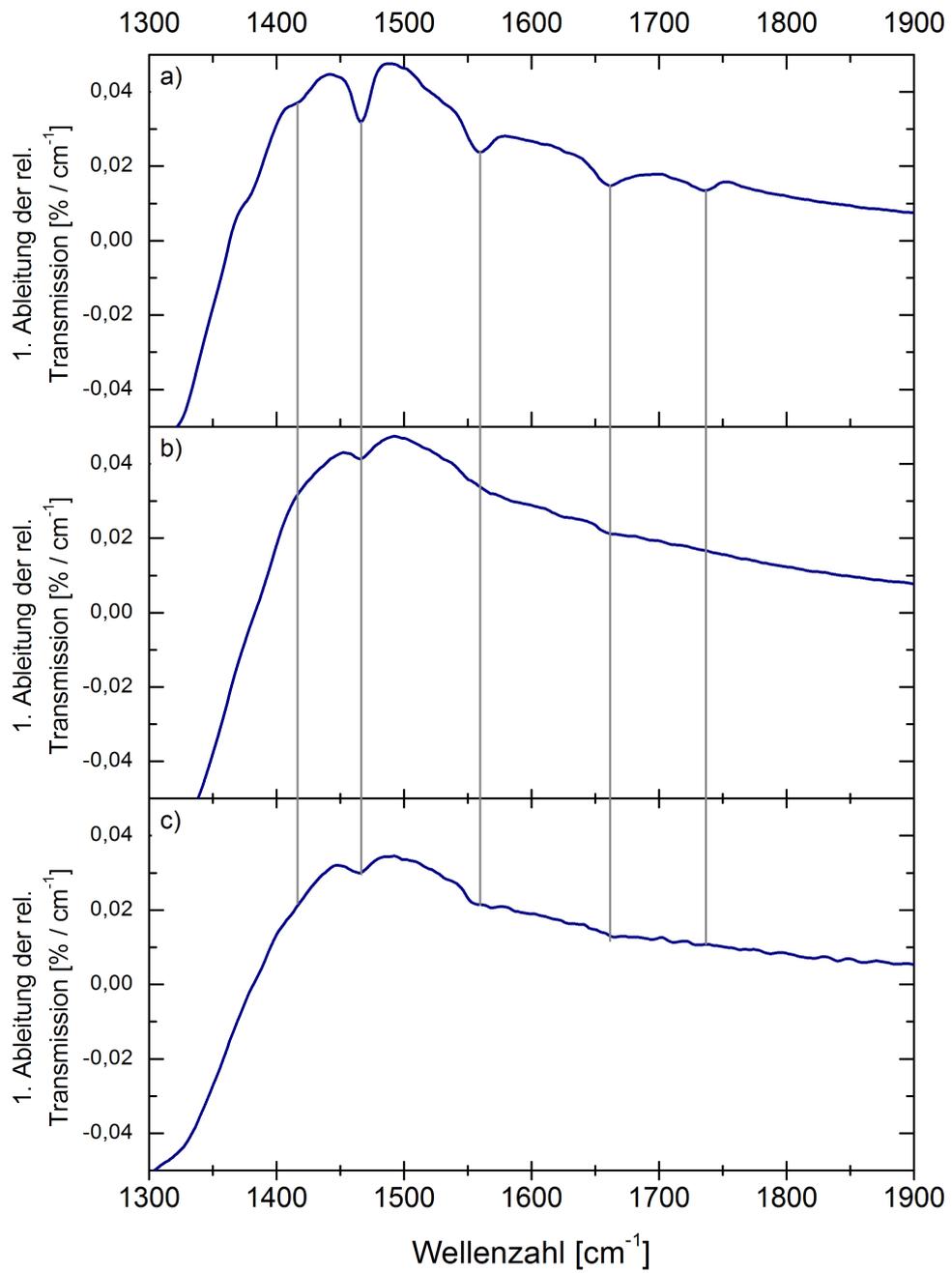


Abbildung 5.11: Ableitung der Transmissionskurven von Antenna#2 vor der Plasmareinigung (a), danach (b), sowie nach anschließendem erneutem Einlegen in MUA-Lösung (c).

Abschnitt 5.4 zu sehen (Abbildung 5.13).

Weitaus interessanter ist Abb. 5.11c). Durch das erneute Einlegen der Probe in MUA hat sich die Resonanzkurve kaum verändert, vor allem aber sind keine neuen Absorptionsspeaks hinzu gekommen.

Das bedeutet, dass sich kein oder nur sehr wenig MUA an den Antennen angelagert hat, was darauf hinweist, dass die Plasmareinigung die Moleküle nicht von den Antennen entfernt, sondern nur zerstört hat. Bei den SEIRS-Messungen wurde nur auf das Spektroskopie-Signal der Carboxylgruppe geachtet. Wurde diese funktionale Gruppe, oder ihre Verbindung zu den Antennen (das CH_2 -Rückgrat), bei der Reinigung zerstört, tritt keine Absorption mehr auf. Allerdings ist es möglich, dass die Thiolatbindung des Moleküls mit der Antenne ($S-Au$) nicht gelöst wurde. Dies führt dann zu Resten, die die Oberfläche der Nanodrähte blockieren, so dass die Anlagerung weiterer Moleküle verhindert wird.

Eine Möglichkeit, dies zu überprüfen ist eventuell gezielt das Spektrum der Thiolat-Bindung zu analysieren, und Veränderungen desselben durch die Plasmareinigung zu beobachten. Aufgrund der hohen Masse von Gold ist das Vibrationsspektrum bei recht geringen Frequenzen zu erwarten.

5.4 Messung von d-ODT an Antenna#15

In einer weiteren Messreihe wurde das SEIRS-Signal von deuteriertem Oktadkanthiol vermessen. Dazu wurde die Probe **Antenna#15** verwendet.

Zudem wurde bei dieser Messung in zwei verschiedenen Polarisationrichtungen gemessen⁵: Parallel (\parallel -Pol.) und senkrecht (\perp -Pol.) zur Längsachse der Antennen. Wie auch in Abb. 2.4 aus Abschnitt 2.3.1, sollte in \perp -Polarisation keine Resonanz (und somit keine Verstärkung des Feldes) auftreten.

Vor der ersten Messung (\parallel -Pol.) wurde die Probe 18 Stunden lang in die d-ODT-Lösung eingelegt, zwischen den Messungen wurde die Probe für weitere 4 Stunden eingelegt. Bei den Messungen wurden die Felder B2 und C2 (siehe 5.1.2) mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} und 40000 scans pro Feld durchgeführt, wobei sich die Felder denselben Hintergrund teilen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.12 zu sehen.

⁵Die Polarisationsrichtung bezieht sich hier auf die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors der einfallenden Strahlung

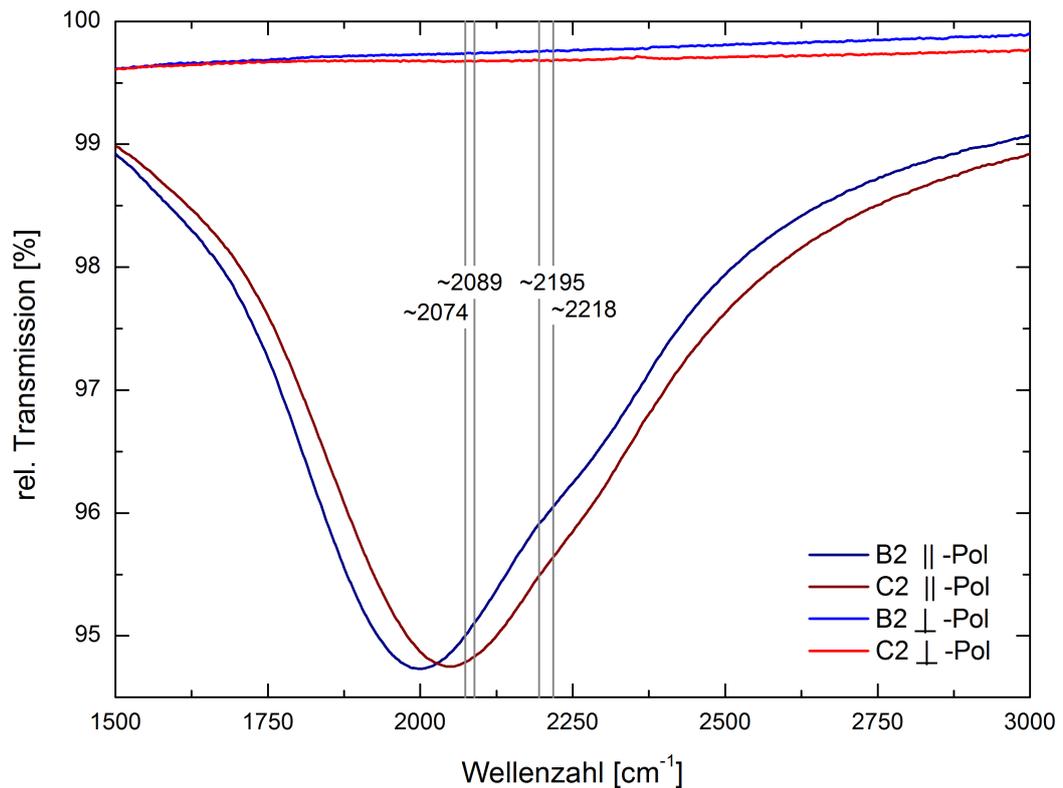


Abbildung 5.12: Messung von d-ODT an Antenna#15 in in ||- und ⊥-Polarisation. Die eingezeichneten Banden sind die nach Abschnitt 4.3 erwarteten Absorptionspeaks von d-ODT.

Wie schon bei den Messungen von MUA ist hier keine deutliche Absorption durch d-ODT zu beobachten, weder in ⊥- noch in ||-Polarisationsrichtung. Jedoch lässt sich im Bereich um $\sim 2195 \text{ cm}^{-1}$ eine breite Ausbuchtung der Resonanzkurve beobachten, die möglicherweise durch Absorption bedingt ist. Um genaueres über die Absorptionspeaks zu erfahren, werden erneut die Ableitungen der Spektren betrachtet. Diese sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Wie man sieht, weist diese Messung ein, im Vergleich zur Messung von MUA an Antenna#2, sehr großes Rauschen auf. Außerdem sind die Absorptionspeaks sehr schwach, so dass sie kaum vom Untergrund unterschieden werden können. Gut zu sehen ist nur der Absorptionspeak der antisymmetrischen CD_2 -Streckung bei 2198 cm^{-1} . Die anderen drei Absorptionspeaks von d-ODT lassen sich allenfalls bei genauer Betrachtung der entsprechenden Frequenz erahnen. Dabei kommt einem die Tatsache zu Hilfe, dass Absorptionspeaks auf beiden Kurven an der selben Frequenz auftreten, der Hintergrund aber rein zufällig-

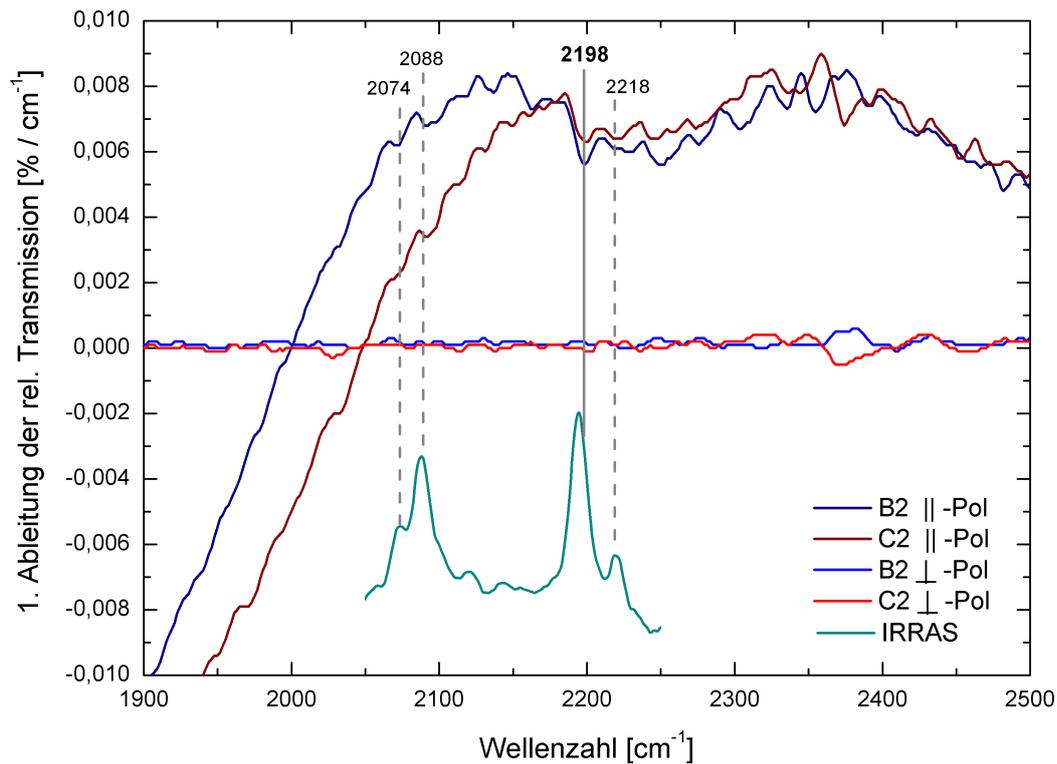


Abbildung 5.13: 1. Ableitungen der Messung von d-ODT an Antenna#15 in \parallel - und \perp -Polarisation. Die grüne Kurve stellt die IRRAS-Messung von d-ODT aus Kapitel 4 dar. Mit Ausnahme des Peaks bei 2198 cm^{-1} sind die Absorptionspeaks von d-ODT fast nicht vom Untergrundrauschen der Kurven unterscheidbar.

statistischer Natur ist.

In \parallel -Polarisation sind also sehr schwache Absorptionsbanden von d-ODT erkennbar. Betrachtet man die aufgenommenen Daten der \perp -Polarisation, so sind an den entsprechenden Frequenzen weder im Signal selbst, noch in seiner Ableitung Absorptionspeaks zu beobachten. Wie erwartet, tritt in dieser Polarisationsrichtung keine sichtbare Absorption auf.

Daraus lässt sich schließen, dass das Absorptionssignal, welches in \parallel -Polarisation zu sehen ist, erst aufgrund der Nahfeld-Verstärkung an den Enden der Nanoantennen überhaupt detektierbare Intensitäten erreicht.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden IR-spektroskopische Untersuchungen von Mercapto-Undekansäure (MUA), Oktadekanthiol (ODT) und deuteriertem Oktadekanthiol (d-ODT) durchgeführt. Im Vordergrund stand dabei die oberflächenverstärkte Spektroskopie von MUA auf Gold-Nanodrähten.

Um zu überprüfen, ob die Adsorption der Moleküle auf der Goldoberfläche durch eine Thiolatbindung stattfindet und eine Grundlage für die Bestimmung des Extinktionsquerschnitts zu erhalten, wurden zunächst IRRAS-Messungen der Moleküle an Goldspiegeln durchgeführt. Dabei konnten die aus der Literatur bekannten Ergebnisse reproduziert werden, sowohl für ODT und d-ODT als auch für MUA.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration der Carboxyl-Endgruppe von MUA über den Säuregehalt der Umgebung unmittelbar vor der Messung beeinflusst werden kann. Es wurde eine vollständige Deprotonisierung der adsorbierten Moleküle durch Einlegen der Probe in Ethanol erreicht, und die Reversibilität dieses Prozesses durch Einlegen in eine leicht saure Ethanol-Essigsäure-Lösung gezeigt.

Bei den SEIRS-Messungen von MUA und d-ODT an Gold-Nanoantennen konnte qualitativ die Verstärkung des Signals durch Anwesenheit der Nanoantennen beobachtet werden, dies ermöglicht Rückschlüsse auf die Nahfeldverstärkung. Leider waren die gemessenen Intensitäten der Absorptionslinien sehr gering, so dass eine quantitative Untersuchung des Verstärkungsfaktors nicht möglich war.

Durch Betrachtung der Ableitung der Transmissionskurve war eine Zuordnung der Linien zu bestimmten Schwingungsbanden trotz der geringen Intensitäten möglich. Es konnten so die bei den IRRAS-Messungen für MUA bestimmten Absorptionsbanden auch bei den SEIRS-Messungen beobachtet werden. Rückschlüsse auf die Linienform waren allerdings nicht möglich.

Die bei den IRRAS-Messungen beobachtete Verschiebung der Absorptionsstruktur durch die Deprotonisierung der Carboxylgruppe konnte bei den SEIRS-Messungen nicht erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich in Folge der langen Messzeiten ein Gleichgewicht

6 Zusammenfassung

zwischen den beiden Konfigurationen einstellt.

Ein wichtiges Ergebnis ergab sich im Bezug auf die Reinigung von Proben durch ein Sauerstoffplasma. Es wurde beobachtet, dass nach der Plasmareinigung keine erneute Adsorption von Molekülen stattfinden konnte. Dies weist darauf hin, dass die Plasmareinigung zwar die Moleküle von der Probe entfernt, die Thiolatbindungen an die Goldoberfläche aber nicht gelöst werden.

Anhang

Analytische Näherung der effektiven Wellenlänge nach L. Novotny

In Abschnitt 2.2.3 wird die analytische Näherung der effektiven Wellenlänge nach L. Novotny [12] besprochen. Im Folgenden ist die genaue Formel angegeben [12, 17]:

$$\lambda_{eff} = n_1 + n_2 \frac{\lambda}{\lambda_P} = -4d + \frac{\lambda_P}{\sqrt{\epsilon_m}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{4\pi^2 \epsilon_m d^2}{\lambda^2} \tilde{z}(\lambda)^2}{1 + \frac{4\pi^2 \epsilon_m d^2}{\lambda^2} \tilde{z}(\lambda)^2}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_P} \quad (1)$$

mit

$$\tilde{z}(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_P} \frac{2\sqrt{\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_m}{2} e^{2\zeta}}}{3\epsilon_m e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1+\zeta}{\sqrt{\zeta}} \right] + \frac{1}{3} e^\zeta \left[1 + \frac{\sqrt{3}\zeta}{2} \right] - \frac{2\left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_m}{2} e^{2\zeta}\right)}{3\epsilon_m e^\zeta} \left[1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1+\zeta}{\sqrt{\zeta}} \right] \quad (2)$$

Dabei steht ϵ_∞ für die Hintergrundpolarisierbarkeit und ζ ist eine numerische Konstante: $\zeta = 5/3 + 2\Gamma \approx 2,82$ unter Verwendung der Eulerkonstante $\Gamma \approx 0,577$.

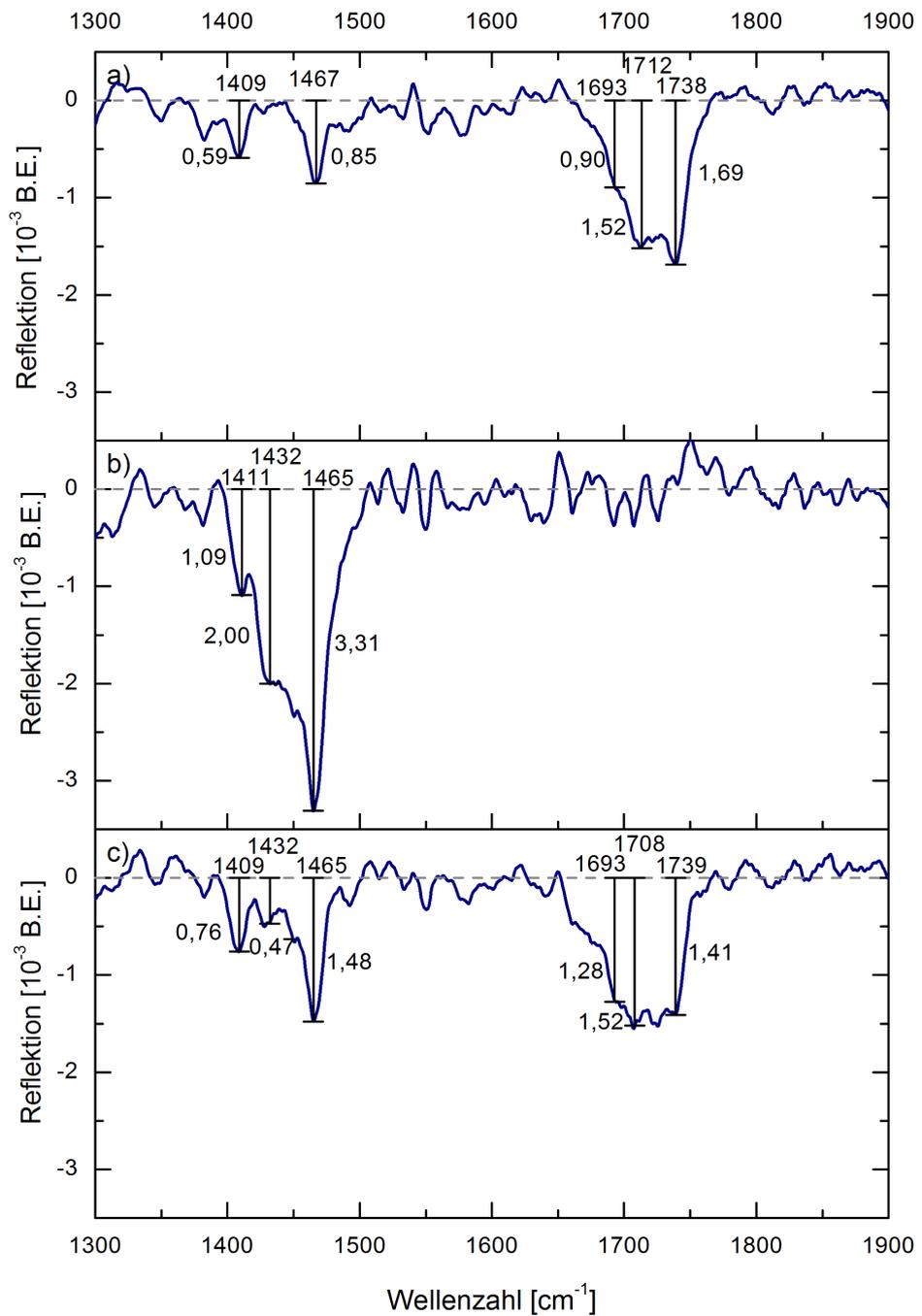


Abbildung A.1: COOH - und COO^- -Schwingungsbanden der IRRAS-Messungen an MUA2 gegen die Referenz d -ODT nach Einlegen in MUA-Lösung (a), reinem Ethanol (b) und 0,5%iger Essigsäure (c). Eingetragen sind neben den Frequenzen auch die Intensitäten der einzelnen Peaks.
(Ausschnitt der Graphen aus Abbildung 4.6)

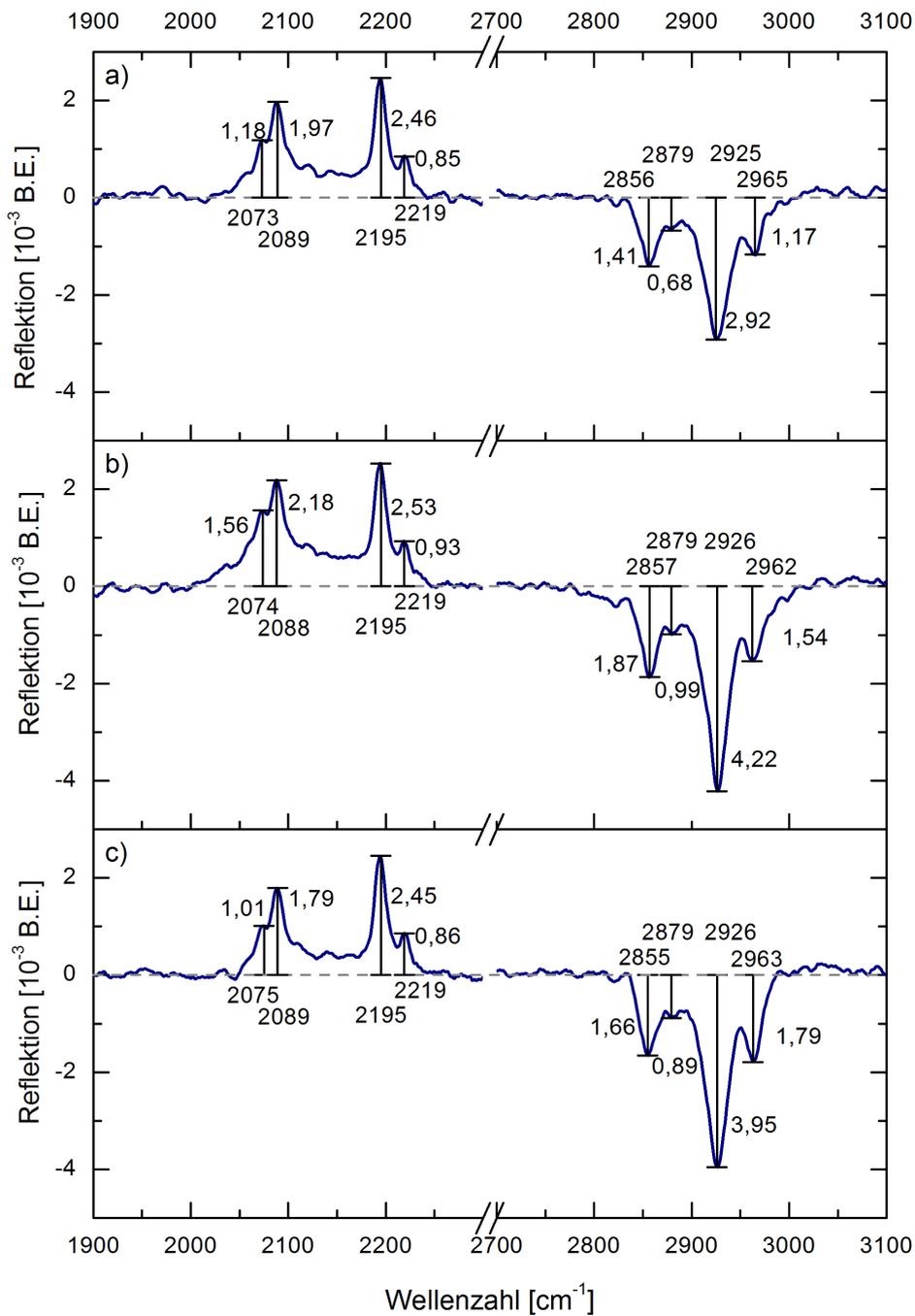


Abbildung A.2: CH_x - und CD_x -Schwingungsbanden der IRRAS-Messungen an MUA2 gegen die Referenz d-ODT nach Einlegen in MUA-Lösung (a), reinem Ethanol (b) und 0,5%iger Essigsäure (c). Eingezeichnet sind neben den Frequenzen auch die Intensitäten der einzelnen Peaks.
(Ausschnitt der Graphen aus Abbildung 4.6)

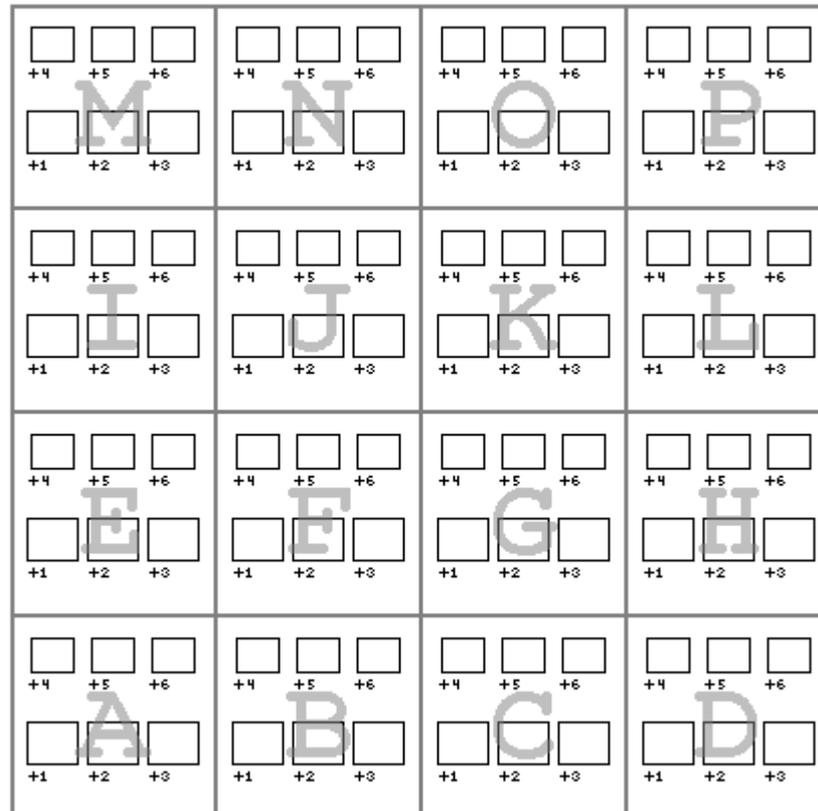


Abbildung A.3: Schematischer Aufbau der Probe Antenna#2

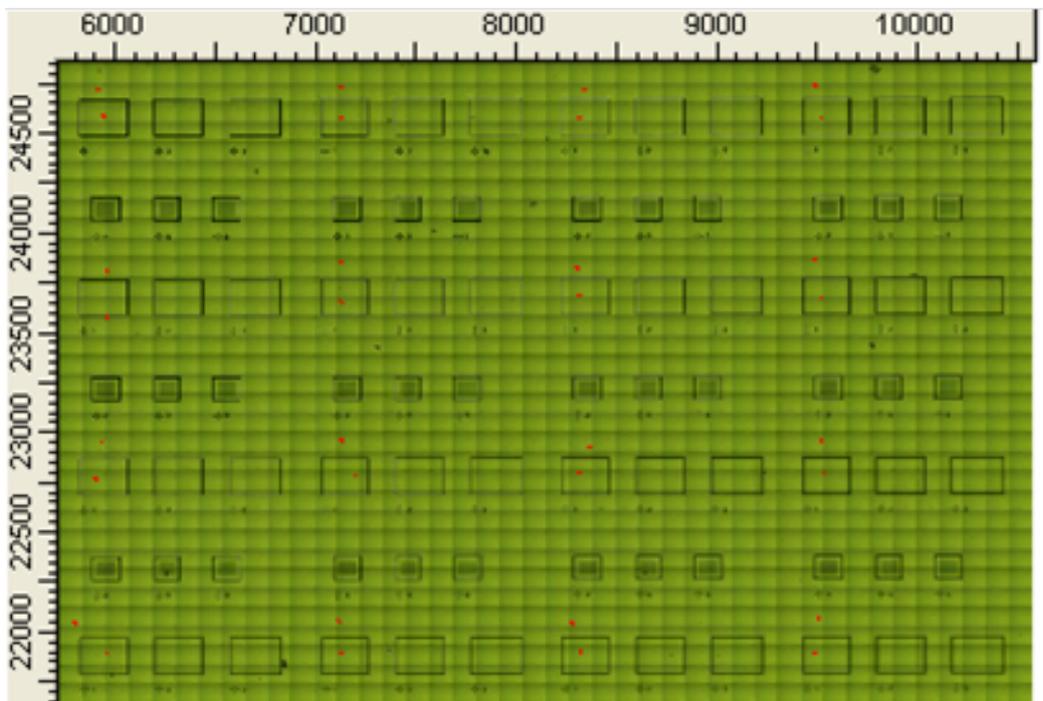


Abbildung A.4: Übersichtsaufnahme der Probe *Antenna#2*, die Aufnahme wurde am IR-Mikroskop durchgeführt

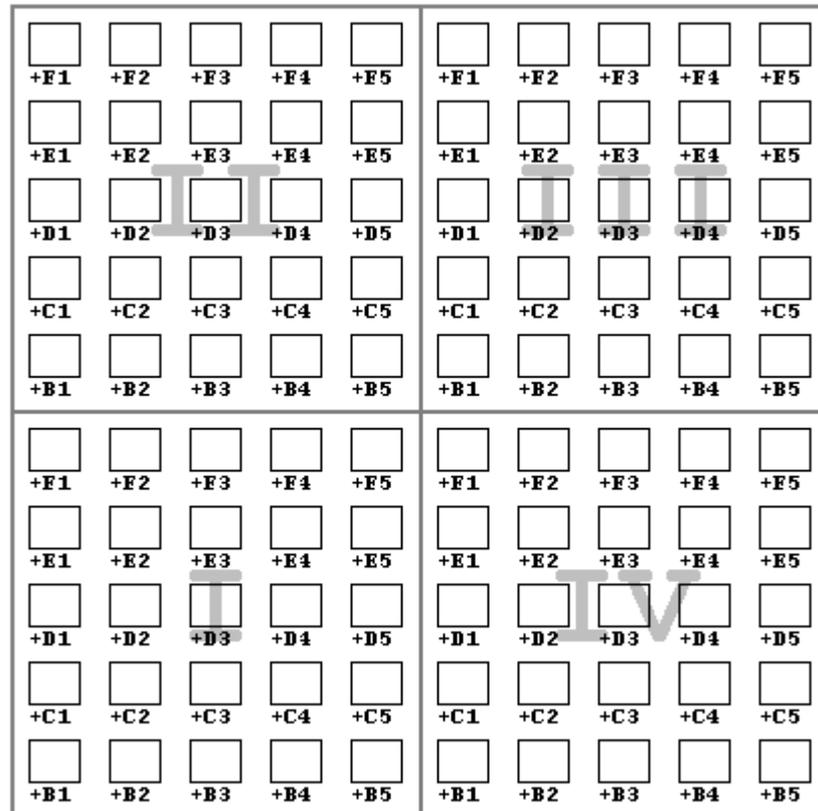


Abbildung A.5: Schematische Darstellung der Probe Antenna#15

Literaturverzeichnis

- [1] PUCCI, Annemarie ; NEUBRECH, Frank ; AIZPURUA, Javier ; CORNELIUS, Thomas W. ; DE LA CHAPELLE, Marc L.: Electomagnetic Nanowire Resonances for Field-Enhanced Spectroscopy. In: *One-Dimensional Nanostructures*. Springer, 2008, Kapitel 8, S. 175–215
- [2] HARTSTEIN, A. ; KIRTLEY, J.R. ; TSANG, J.C.: Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers. In: *Physical Review Letters* 45 (1980), Nr. 3, S. 201 – 204
- [3] NEUBRECH, Frank ; PUCCI, Annemarie ; CORNELIUS, Thomas W. ; KARIM, Shafqat ; GARCÍA-ETXARRI, Aitzol ; AIZPURUA, Javier: Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 157403. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.157403>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.157403
- [4] ARNOLD, Ralf: *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2001
- [5] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. 4. Gruyter, 2006
- [6] DRUDE, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Annalen der Physik* 306 (1900), S. 566–613
- [7] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2002
- [8] HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2007
- [9] RAETHER, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Bd. 111. New York : Springer Verlag, 1988
- [10] SÖNNICHSEN, C ; FRANZL, T. ; WILK, T. ; VON PLESSEN, G. ; FELDMANN, J. ; WILSON, O. ; MULVANEY, P.: Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. In: *Physical Review Letters* 7 (2002), Nr. 88, S. 077402

Literaturverzeichnis

- [11] WOKAUN, A.: Surface enhanced electromagnetic processes. In: *Solid State Physics* 38 (1984), S. 223–294
- [12] NOVOTNY, L.: Effective wavelength scaling for optical antennas. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), S. 266802
- [13] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York : John Wiley and Sons, 1983
- [14] NOVOTNY, L. ; HECHT, B.: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006
- [15] LIAO, P. F. ; WOKAUN, A.: Lightning rod effect in surface enhanced raman scattering. In: *Journal of Chemical Physics* 76 (1982), S. 751–752
- [16] WEBER, Daniel: *Vorstudien zur antennenresonanzverstärkten Raman-Spektroskopie mit Anregung im nahen Infrarot-Spektralbereich*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Diplomarbeit, 2008
- [17] NEUBRECH, Frank: *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 2008. <http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/8799>
- [18] FANO, U.: Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. In: *Physical Review Letters* 124 (1961), Nr. 6, S. 1866–1878
- [19] SINGER, Kilian: *Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf Si(111)-7×7*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Diplomarbeit, 2000
- [20] ENDERS, Dominik: *Surface Enhanced Infrared Absorption on Au Nanoparticle Films for Optical Biosensing*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 2005. <http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/6008>
- [21] NAVE, Carl R.: *Hyperphysics: Interference Condition for Thin Films*. Webpage. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/interf.html>. Version: 2011
- [22] BAILEY, Anita I. ; KAY, Susan M.: Measurement of refractive index and dispersion of mica, employing multiple beam interference techniques. In: *British Journal of Applied Physics* 16 (1965), S. 39 – 46

- [23] FRECH, Roger ; WANG, Echung C. ; BATES, J. B.: The i.r. and Raman spectra of CaCO₃ (aragonite). In: *Spectrochimica Acta* 36A (1980), S. 915–919
- [24] BLINKOVA, E.V. ; ELISEEV, E.I.: Dissolution of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions of Acetic Acid. In: *Russian Journal of Applied Chemistry* 78 (2005), Nr. 7, 1064-1066. <http://www.springerlink.com/content/3168x23786661141/>
- [25] MERLIC, Craig A. ; FAM, Barry C.: *WebSpectra: Table of IR-Absorptions*. Webpage. <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>. Version: 1998

Abbildungsverzeichnis

2.1	Grundlegende Vibrationsmoden von Kohlenstoffdioxid.	4
2.2	Resonanzkurve einer Gold-Nanoantenne ($L = 2 \mu\text{m}$) mit Grundmode und den ersten drei Oberschwingungen.	9
2.3	Nahfeldverstärkung bei einer 1300 nm langen Antenne. Das Nahfeld ist auf die einfallende Feldstärke E_0 normiert [17]. . .	11
2.4	SEIRS-Messungen von ODT an Nanoantennen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung [17]. . .	12
2.5	Normierter Extinktionsquerschnitt bei SEIRS-Messungen von ODT an Antennen verschiedener Länge [3].	14
3.1	Prinzipieller Aufbau eines FTIR-Spektrometers[19].	16
3.2	Prinzipieller Aufbau einer IRRAS-Messung.	18
3.3	Schematische Darstellung der Spiegelladungen bei senkrechtem und parallelem Lichteinfall.	18
3.4	Strukturformel von MUA.	20
3.5	Schematische Darstellung eines MUA-SAMs (nach [4]).	21
3.6	Strukturformel der deprotonisierten MUA.	21
4.1	Beispiel für die Grundlinienkorrektur anhand von MUA2 und d-ODT	31
4.2	Reflektionsmessung der Probe MUA1 vor und nach Einlegen in 10%ige Essigsäure.	32
4.3	Zur Interferenz an dünnen Schichten[21].	33
4.4	Reflektionsmessung der Probe R2 vor und nach Einlegen in 10%ige Essigsäure.	34
4.5	IRRAS-Messung von ODT gegen die Referenz d-ODT.	36
4.6	Ergebnisse der Messung von MUA2 nach Einlegen in saure MUA-Lösung, reinem Ethanol und 0,5%iger Essigsäure.	38
5.1	Resonanzkurven der Felder M1 und P1 der Probe Antenna#2.	43
5.2	Transmissionskurven der Proben C1 und C2.	44
5.3	Transmissionskurven der Probe C2 vor und nach Behandlung durch 10%ige Essigsäure.	45

Abbildungsverzeichnis

5.4	Transmission der Probe Antenna#2 vor und nach Reinigung durch Sauerstoffplasma.	46
5.5	Transmissionskurven von C1 und C2 vor nach Plasmareinigung.	48
5.6	Messung von MUA an Antenna#2 nach Einlegen in MUA und reinem Ethanol.	50
5.7	Leichte Fanokurve auf einer Geraden und ihre Ableitung. . . .	52
5.8	1. Ableitungen der rel. Transmission von Antenna#2 nach Einlegen in Ethanol.	53
5.9	Rel. Transmission und erste Ableitung der rel. Transmission von Antenna#2 nach MUA.	55
5.10	Ableitung der Transmissionskurven von Antenna#2 nach Einlegen in MUA-Lösung und Ethanol.	56
5.11	Ableitung der Transmissionskurven von Antenna#2 vor und nach der Plasmareinigung sowie nach anschließendem erneutem Einlegen in MUA-Lösung.	58
5.12	Messung von d-ODT an Antenna#15 in $ $ - und \perp -Polarisation.	60
5.13	1. Ableitungen der Messung von d-ODT an Antenna#15	61
A.1	$COOH$ - und COO^- -Schwingungsbanden der IRRAS-Messungen an MUA2	66
A.2	CH_x - und CD_x -Schwingungsbanden der IRRAS-Messungen an MUA2	67
A.3	Schematischer Aufbau der Probe Antenna#2	68
A.4	Übersichtsaufnahme der Probe Antenna#2	69
A.5	Schematische Darstellung der Probe Antenna#15	70

Tabellenverzeichnis

3.1	Erwartete Absorptionsbanden von MUA.	22
3.2	Erwartete Absorptionsbanden von ODT und d-ODT.	23
3.3	Übersicht über die im Verlauf der Arbeit verwendeten Proben und deren Behandlung	24
4.1	CH_x - und CD_x -Absorptionsbanden der IRRAS-Messung von ODT gegen die Referenz d-ODT.	35
4.2	Zuordnung der Absorptionspeaks von MUA zu bestimmten Schwingungen.	39
4.3	Intensitäten der Absorptionspeaks der Carboxylgruppe bei den einzelnen Messungen.	39
5.1	Absorptionsbanden in der Ableitung der SEIRS-Messung von Antenna#2.	53
5.2	Absorptionsbanden in der Ableitung der SEIRS-Messung von Antenna#2.	54

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir im Verlauf dieser Bachelorarbeit beiseite standen.

Besonderer Dank geht dabei an:

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Betreuung der Arbeit und die Bereitstellung des Themas, sowie für die Möglichkeit der Teilnahme an der Summerschool „Plasmonics, Functionalization and Biosensing“.

Herrn Prof. Dr. A. Winnacker für die Übernahme der Zweitprüfung.

Die Mitglieder der Arbeitsgruppe Pucci für die Unterstützung und gute Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorheben möchte ich Herrn D. Weber und Herrn Dr. F. Neubrech für die hervorragende Einführung in das Thema und durchgehende Begleitung der Arbeit.