

# Summenfrequenz-Spektroskopie: Untersuchungen zu ionenspezifischen Effekten und Entwicklung eines ortsauflösenden Verfahrens



Dissertation

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Christiane Stage**

Regensburg, Dezember 2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 16.12.2011

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Hubert Motschmann

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Hubert Motschmann

PD Dr. Rainer Müller

Prof. Dr. Dominik Horinek

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Schmeer



*There's beauty not just at the dimension of one centimetre.*

Richard P. Feynman in  
„What Do **You** Care What Other People Think?<sup>1</sup>“

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Grundlagen der Summenfrequenzspektroskopie . . . . .	11
2.1.1	Von der linearen zur nicht-linearen Optik . . . . .	12
2.1.2	Reflexion von Licht unterschiedlicher Polarisationen . . . . .	16
2.1.3	Verknüpfung der einfallenden mit den abgestrahlten Feldern . . . . .	17
2.1.4	Verknüpfung von Labor- und Molekülkoordinatensystem . . . . .	21
2.1.5	Auswahlregeln der Summenfrequenzspektroskopie . . . . .	22
2.1.6	Resonante und Nichtresonante Suszeptibilität . . . . .	24
2.1.7	Auswertung von Spektren . . . . .	25
2.2	Erzeugung durchstimmbarer Laserpulse . . . . .	27
2.3	Atom-Kraft-Mikroskopie . . . . .	31
2.4	Stand der Technik - hochauflösende Lichtmikroskopie . . . . .	35
2.4.1	Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie . . . . .	35
2.4.2	Hochauflösende Fernfeldmikroskopie . . . . .	35
2.4.3	Brewsterwinkel-Mikroskopie . . . . .	36
2.4.4	Spitzenverstärkte Raman Streuung . . . . .	36
2.4.5	Optisches Rasternahfeldmikroskop . . . . .	37
2.5	Feldverstärkung an Metallspitzen <sup>2</sup> . . . . .	38
2.6	Totalreflexion und evaneszentes Feld . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Summenfrequenzspektroskopische Untersuchungen</b>	<b>40</b>
3.1	Untersuchung von Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC)-Monolagen . . . . .	40
3.1.1	Motivation der Untersuchungen . . . . .	40
3.1.2	Experimentalteil . . . . .	41
3.1.3	Gauche Defekte der DPPC-Alkylketten . . . . .	42
3.1.4	Orientierung der Alkylketten . . . . .	44
3.1.5	Carbonylschwingung . . . . .	48
3.1.6	Zusammenfassung . . . . .	51
3.2	Kontaktionenpaarbildung bei Dodecylsulfaten . . . . .	52
3.2.1	Einleitung . . . . .	52
3.2.2	Konzept der übereinstimmenden Wasseraffinitäten . . . . .	53
3.2.3	Motivation der Untersuchungen . . . . .	53
3.2.4	Experimentalteil . . . . .	55
3.2.5	Auswertung von SFG-Wasserspektren . . . . .	57
3.2.6	Ergebnisse . . . . .	57
3.3	Kontaktionenpaarbildung bei anorganischen Salzen . . . . .	59
3.3.1	Motivation der Untersuchungen . . . . .	59
3.3.2	Reinheit der Proben . . . . .	60
3.3.3	Experimentalteil . . . . .	60
3.3.4	Ergebnisse . . . . .	60
3.3.5	Zusammenfassung . . . . .	63

<b>4</b>	<b>Summenfrequenz Mikroskopie</b>	<b>64</b>
4.1	Grundlagen zur spitzenverstärkten Summenfrequenzspektroskopie . . .	64
4.2	Umleitung des Strahlengangs . . . . .	65
4.2.1	Vom regulären Strahlengang bis zur Probe . . . . .	65
4.2.2	Von der Probe zum Detektor . . . . .	69
4.3	Konfiguration des Atom-Kraft-Mikroskops sowie dessen Komponenten	72
4.3.1	Wechselwirkungsmodus der Spitze mit der Probe . . . . .	73
4.3.2	Position des AFM-Kopfes . . . . .	73
4.3.3	Neigungswinkel der Spitze . . . . .	74
4.3.4	Material der Spitze . . . . .	75
4.3.5	Auswahl der Spitze . . . . .	76
4.4	Allgemeines zu Durchführung und Auswertung von Experimenten zur Summenfrequenz-Mikroskopie . . . . .	77
4.5	Direkte Bestrahlung der Spitze . . . . .	78
4.5.1	Alkanthiol auf einer Goldoberfläche . . . . .	79
4.5.2	Phenylsilanmonoschicht auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	81
4.5.3	Quarz-Partikel in einer Polymethylmethacrylat-Matrix auf Glas	82
4.5.4	Ergebnisse der direkten Bestrahlung . . . . .	84
4.6	Illuminierung der Spitze mit einem evaneszenten Feld . . . . .	85
4.6.1	Erzeugung eines evaneszenten Feldes an einem Prisma . . . . .	85
4.6.2	Justierung des Prismas auf dem AFM-Scanner . . . . .	87
4.6.3	Quarz-Partikel in einer Polymethylmethacrylat-Matrix auf dem Prisma . . . . .	88
4.6.4	Probenpräparation . . . . .	89
4.6.5	Durchführung der Messung . . . . .	89
4.6.6	Auswertung der Messungen . . . . .	92
4.6.7	Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, ppp - Polarisation . . . . .	95
4.6.8	Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, psp-Polarisation . . . . .	97
4.6.9	Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, ssp-Polarisation . . . . .	98
4.7	Zusammenfassung der Summenfrequenz-Mikroskopie . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung der Dissertation</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Geräte und Chemikalien</b>	<b>104</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

## Danksagung

Von ganzem Herzen möchte ich allen wundervollen Menschen, die zu der Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen; allem voran zwei starken Wissenschaftlerpersönlichkeiten.

Hubert, vielen Dank für das Angebot, mit Deiner Arbeitsgruppe von Potsdam nach Regensburg zu gehen. Die Möglichkeit an diesem herausfordernden wie anspruchsvollen Thema zu arbeiten habe ich sehr gerne angenommen. Durch Dein sympathisches Chaos, Deinen grenzenlosen Optimismus und viele unkonventionelle Lösungswege konnte ich neben allen fachlichen Aspekten auch persönlich wachsen und kommunikativer, gelassener und präsenter werden. Auch möchte ich Dir danken für die Teilnahme an den Schools in Dresden, Delft und Sofia und an den Konferenzen „Ion Specific Phenomena in Physics, Chemistry and Biology“, „4th International Workshop on Vibrational Spectroscopy of Thin Films“ und „Meeting of the European Colloid and Interface Society (ECIS)“.

Peter, vielen Dank für die hervorragende Zusammenarbeit, für die geduldigen Erklärungen und Diskussionen. Vielen Dank für die Zähigkeit und Ausdauer, mit der jedes vermeintlich optimale Resultat noch deutlich verbessert werden kann. Von Dir konnte ich unglaublich viel über physikalische Zusammenhänge lernen, aber auch über das Leben an sich.

Bei Maria Christoforou und Regina Klein bedanke ich mich sehr für die gute Zusammenarbeit bei den Messungen von DPPC (Maria) und den Tensiden (Regina). Maria nahm die Messungen zu den DPPC-Isothermen auf und Regina stellte von ihr syntetisiertes Kaliumdodecylsulfat zur Verfügung.

Weiterhin haben viele Helfer zur Präparation von Modellproben beigetragen. Ich danke sehr: Hans Riegler und Patrick Kölsch für das zur Verfügung stellen von Präparaten,

Frau Linz für das Bedampfen von Objektträgern mit Gold, Verena Katzur für die Anleitung zur Herstellung von durch Silane oder Thiole modifizierten Oberflächen, Thomas Hirsch für die Benutzung des Spin Coaters sowie Anne Heilig und Gabrielle Wienskol für die Unterstützung auch nach dem Umzug der Arbeitsgruppe aus Potsdam.

Special thanks go to Prof. Gordon Tiddy and Prof. Minos Leontidis, who were my wonderful room mates for quiet a while. I learned many things from you, which are considered individually not very exiting but in summary more than worth to mention. With Prof. Leontidis we also had a common project, many thanks for the great co-operation.

Der Elektronik- und der Feinmechanik-Werkstatt der Uni Regensburg danke ich sehr für die schnelle und kompetente Lösung der technischen Probleme. Ebenso danke ich dem Lehrstuhl physikalische Chemie für die sehr freundliche Aufnahme und die fortwährende Mühe bei „Übersetzungen“ aus dem bairischen.

Für eure Freundschaft und Unterstützung danke ich von Herzen (in alphabetischer Reihenfolge): Beate, Manuele, Sabine, Thomas und Verena. Durch euch wurde die tägliche Anreise noch lohnenswerter als sie ohnehin schon war.

Besonderer Dank gilt zweifellos meinen Eltern, die mir auf dem Weg meiner Ausbildung immer zur Seite standen.

# 1 Einleitung und Motivation

Viele Eigenschaften von Systemen werden durch deren Ober- bzw. Grenzflächen bestimmt. So bewirken die Moleküle an den Grenzflächen von Flüssigkeiten einen entscheidenden Beitrag zum Beispiel zur Oberflächenspannung und zum Elastizitätsmodul. Eine Folge daraus ist die Fähigkeit einiger Insekten, sich auf dem Wasser fortzubewegen oder die verbesserte Benetzbarkeit von Materialien nach der Zugabe einer geringen Menge Tensid zu Wasser.

Ein weiteres Beispiel für die Beeinflussung von Eigenschaften durch Oberflächen ist die Veränderung der Reflexionseigenschaften von Materialien nach dem Aufbringen von Schichten mit Dicken im Nanometer-Bereich, was u.a. bei der Entspiegelung optischer Gläser genutzt wird.

Auch die heterogene Katalyse, z.B. beim Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung oder beim Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese sind Verfahren, bei denen an Oberflächen entscheidende Prozesse stattfinden.

In den letzten zwanzig Jahren wurden eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, mit denen eine immer ausgefeiltere Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen möglich wurde. Dazu zählen Photolithographie, Scanning Probe Lithographie oder Mikrokontakt-Printing.<sup>3,4,5</sup>

Um grenzflächenbestimmte Prozesse und Eigenschaften zu untersuchen, benötigt man Methoden, die auf einer möglichst kleinen Längenskala die Beschaffenheit der Grenzfläche abbilden können und gleichzeitig chemische Informationen über die Zusammensetzung derselben liefern.

Eine Möglichkeit hierfür ist die Kombination aus zwei Methoden, von denen je eine geeignet ist, die Topographie und die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen.

Summenfrequenzspektroskopie ist eine Methode, mit der Schwingungsspektren selektiv von Oberflächen gewonnen werden. Die Oberflächenspezifität ergibt sich aus den Rahmenbedingungen, die aus der Verwendung von zwei Laserstrahlen mit hohen

Energien als Anregungsquelle resultieren. Die laterale Auflösung ist dabei jedoch bestimmt durch die Überlappungsfläche der beiden einfallenden Strahlen und beträgt ca.  $0,5 \text{ nm}^2$ . Die Ausdehnung nanostrukturierter Materialien liegt dagegen im Bereich von einigen Atomdurchmessern.

Daher soll in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, räumlich stark aufgelöste chemische und topographische Informationen über Oberflächen zu erhalten. Dazu werden Informationen über Molekülschwingungen mittels Summenfrequenzlicht aus einem optischen Nahfeld und simultan Informationen über die Topographie des spektroskopisch untersuchten Bereichs der Probe mittels Atomkraft-Mikroskopie (AFM) erfaßt. Die dabei verwendete AFM-Sonde erzeugt ein Feld, aus dem die chemische Information generiert wird in der Größenordnung von deren Durchmesser.

In dieser Arbeit wurden zudem Untersuchungen mittels konventioneller Summenfrequenzspektroskopie an aktuellen Themen durchgeführt. Dazu gehört ein Beitrag zum Verständnis des Verhaltens des physiologisch bedeutenden Lecitin DPPC (Kapitel 3.1). Weiterhin wurden neue Erkenntnisse über in Wasser dissoziierte Ionenpaare bezüglich des Verhaltens der Ionen nach einer Hofmeister-Reihe gewonnen (Kapitel 3.2 und 3.3). Den Hintergrund dieser Untersuchung bildet die Theorie von Collins, nach der eine Erklärung für ionenspezifische Eigenschaften gegeben wird.

## 2 Grundlagen

Die zentrale Grundlage für die Untersuchungen an wäßrigen Systemen (Kapitel 3) sowie für die Entwicklung einer Summenfrequenz-Mikroskopie (Kapitel 4) bildet die Summenfrequenzspektroskopie.

Für die Umsetzung der Summenfrequenz Mikroskopie wird diese mit weiteren Methoden und Konzepten, wie Atom-Kraft-Mikroskopie (Kap. 2.3), dem evaneszenten Feld (Kap. 2.6) und der Entstehung von erhöhten Feldern an Metallspitzen mit mikroskopischen Dimensionen (Kap. 2.5) zusammengefügt. Zu den Grundlagen für diese Neuentwicklung gehört ebenso der Stand der Technik der hoch-ortsaufgelösten Lichtmikroskopie, der unter 2.4 ebenfalls in diesem Kapitel zu finden ist.

### 2.1 Grundlagen der Summenfrequenzspektroskopie

Im Allgemeinen ist der Anteil der Moleküle in der Grenzschicht im Vergleich zum Volumen gering, da sich die meisten Moleküle in der Volumenphase befinden. Für die Untersuchung der Eigenschaften von Grenzflächen sind lineare optische Methoden, wie FTIR-Spektroskopie (Fourier Transform Infrared) nicht geeignet, da mit diesen die jeweiligen Beiträge aus Grenzfläche und Volumen bei einer Messung nicht unterschieden werden können. Man benötigt daher Methoden, bei denen Moleküle aus der Subphase keinen Beitrag zum Messwert liefern.

Summenfrequenzspektroskopie (sum frequency generation (SFG) spectroscopy) ist eine nicht-linear optische Methode, um schwingungsspektroskopische Messungen selektiv an Oberflächen durchzuführen. Das Potential dieser Methode wurde Ende der 1980er Jahre von Shen<sup>6,7</sup> und Mitarbeitern erkannt.

SFG beruht auf der Generierung von Licht bei der Summe der Frequenzen zweier einfallender, sich zeitlich und räumlich überlappender Lichtstrahlen (Abb. 1).

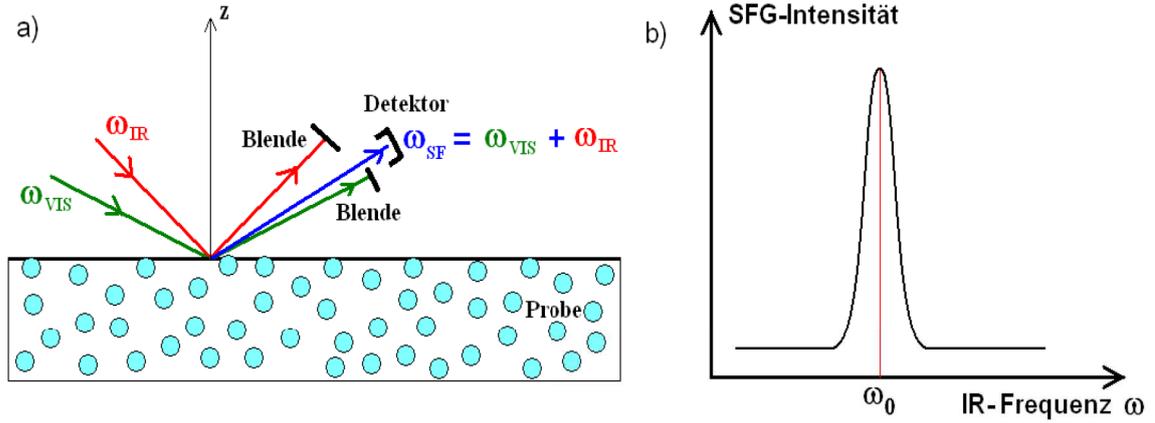


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung der Summenfrequenzspektroskopie, b) SFG-Spektrum bei einer Resonanzfrequenz der Probe  $\omega_0$ .

Dabei hat einer der einfallenden Strahlen eine feste Frequenz ( $\omega_{VIS}$ ) während der andere im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums, in dem Schwingungsanregung von Molekülen auftritt, durchstimmbare ist ( $\omega_{IR}$ ).

Die Grundlagen zur Entstehung und Analyse von Summenfrequenz-Spektren werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. *vgl. 8,9,10,11(Kap. 4),12(Kap. 9)*

### 2.1.1 Von der linearen zur nicht-linearen Optik

Die Ausbreitung von Licht im Vakuum wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Diese sind lineare Gleichungen. Es gelten das Superpositionsprinzip und das Prinzip der Erhaltung der Frequenz. Bei kleinen Feldstärken sind die Maxwell-Gleichungen auch in transparenten Medien anwendbar.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Medium, wird ein elektrisches Dipolmoment  $\vec{\mu}_{ind}$  induziert, das von der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  des einfallenden Feldes abhängt (Gl. 1). Das resultierende Dipolmoment  $\vec{\mu}$  eines Moleküls im elektrischen Feld setzt sich zusammen aus dem permanenten Dipolmoment  $\vec{\mu}_0$  und dem induzierten Dipolmoment (Gln. 2 und 3).

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{ind} \quad (2)$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} \quad (3)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{E}$  beschreibt die Antwort des Materials auf die einfallende Welle und heißt Polarisierbarkeit. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Richtungen des elektrischen Feldes und des induzierten Dipolmoments. Die Überführung eines Vektors in einen anderen erfolgt mit einem Tensor zweiter Ordnung, der durch eine 3 x 3 - Matrix repräsentiert werden kann.

Auf makroskopischer Ebene betrachtet man die gemittelte Summe der einzelnen Beiträge der induzierten Dipolmomente in einer Volumeneinheit, die als Polarisation  $\vec{P}$  bezeichnet wird:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}. \quad (4)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Das „oriented gas model“ stellt den Zusammenhang zwischen der mikroskopisch definierten Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der makroskopisch definierten Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  her. Der Grundgedanke dieser Näherung ist dabei, dass die Suszeptibilität durch die gemittelte Summe über die Polarisierbarkeit der Moleküle gegeben ist (Gl. (5)). Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden.<sup>13</sup> Der Orientierungsmittelwert über die molekularen Beiträge wird dabei durch die gewinkelten Klammern ausgedrückt.

$$\chi^{(1)} = N \langle \alpha \rangle / \epsilon_0 \quad (5)$$

Analog zu  $\alpha$  ist die Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  ebenfalls ein Tensor zweiter Ordnung, hängt aber noch von der Anzahl  $N$  der Dipole pro Volumeneinheit ab. Aus den Gleichungen (3) und (4) ist zu entnehmen, dass die induzierten Dipole bei der Frequenz des einfallenden Feldes oszillieren und das abgestrahlte Licht ebenfalls diese Frequenz besitzt. Dies gilt jedoch nur bei solchen Feldstärken des einfallenden Lichts, die weit geringer als die inneratomaren Felder sind.

Lichtwellen werden durch die zueinander senkrechten vektoriellen Größen elektrische Feldstärke  $E$ , magnetische Feldstärke  $B$  und den Wellenvektor  $k$  charakterisiert. Bei der Diskussion von Licht beschränkt man sich im Allgemeinen auf die Betrachtung des Vektors der elektrischen Feldstärke, da bei der Wechselwirkung mit Materie der

Einfluss des elektrischen Feldes im Vergleich zum magnetischen Feld größer ist. Dies wird in der elektrischen Dipolnäherung berücksichtigt, die der weiteren Beschreibung der Summenfrequenzspektroskopie zugrunde liegt. Das elektrische Feld wirkt direkt auf die Ladungen, während das magnetische auf bewegte Ladungen wirkt. Durch die feste Beziehung der Beträge der elektrischen und der magnetischen Feldstärke zueinander (Gl. 6) ist  $\vec{B}$  stets zugänglich.

$$|\vec{E}| / |\vec{B}| = c \quad \text{mit } c: \text{ Lichtgeschwindigkeit} \quad (6)$$

Derart hohe Feldstärken, wie sie für nichtlineare Prozesse nötig sind, werden von gewöhnlichen Lichtquellen nicht erreicht.

Durch gepulste Laser jedoch kann Licht mit Feldstärken, die mit den inneratomaren Feldern vergleichbar sind, erzeugt werden. In diesem Fall müssen höhere Terme zur Beschreibung des resultierenden Dipolmoments hinzugezogen werden (Gl.7), da auch nicht-lineare Anteile bei der Schwingungsanregung von Molekülen erzeugt werden. Die Moleküle führen nun – statt einer harmonischen Schwingung im Fall geringer Feldstärken – eine anharmonische Schwingung als Reaktion auf das externe elektrische Feld aus.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha}\vec{E} + (\boldsymbol{\beta}\vec{E})\vec{E} + ((\boldsymbol{\gamma}\vec{E})\vec{E})\vec{E} + \dots \quad (7)$$

Für die nichtlineare Polarisierung ergibt sich damit:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\boldsymbol{\chi}^{(1)}\vec{E} + (\boldsymbol{\chi}^{(2)}\vec{E})\vec{E} + ((\boldsymbol{\chi}^{(3)}\vec{E})\vec{E})\vec{E} + \dots) \quad (8)$$

$$= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (9)$$

Analog zu Gleichung (5) im linearen Fall, ist  $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$  das makroskopische Mittel der mikroskopisch definierten Hyperpolarisierbarkeit  $\boldsymbol{\beta}$ . Dabei ist zu beachten, dass die Beträge der Suszeptibilitäten höherer Ordnung wesentlich geringer sind als diejeni-

gen von  $\chi^{(1)}$ .

Die gesamte für die Summenfrequenzspektroskopie verfügbare Information des Moleküls ist in  $\chi^{(2)}$  enthalten.

Bei hohen Energieaufnahmen besteht im Allgemeinen die Möglichkeit der Zerstörung des Materials. Eine exemplarische Betrachtung der aus der Pulsenergie resultierenden Leistung ergibt 1GW bei Pulsen mit einer Pulsdauer von 1ps und einer typischen Energie von 1mJ. Aus der Leistung resultieren die nichtlinearen Prozesse, während die Energieaufnahme gering bleibt.

Bisher (vgl. Gl. (3) - (9)) wird von einfallendem Licht mit nur einer Frequenz  $\omega$  ausgegangen ( $\vec{E} = \vec{E}_1 \cos(\omega t)$ ). Bei zwei Lichtstrahlen unterschiedlicher Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ist das einwirkende elektrische Feld aus beiden Bestandteilen zusammengesetzt:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos(\omega_1 t) + \vec{E}_2 \cos(\omega_2 t). \quad (10)$$

Im Falle von nichtlinearen Anteilen in der Polarisation gelten das Superpositionsprinzip und die Frequenzerhaltung nicht.

Für die folgende Betrachtung zur Entstehung neuer Frequenzen wird zu einer skalaren Schreibweise übergegangen. Das kombinierte Feld wird in den Term für  $\vec{P}^{(2)}$  aus Gleichung (9) eingesetzt, wodurch man (Gl. 11) erhält. Nach dem Auflösen des quadratischen Terms erhält man Beiträge des elektrischen Feldes zur Polarisation, die verschiedene Frequenzkomponenten beinhalten.

$$P^{(2)} = \epsilon_0 [\chi^{(2)}(E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t))] [E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t)] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} P^{(2)} = & \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \frac{1}{2} E_1^2 + \frac{1}{2} E_2^2 \right. \\ & + \frac{1}{2} E_1^2 \cos(2 \omega_1 t) + \frac{1}{2} E_2^2 \cos(2 \omega_2 t) \\ & + E_1 E_2 \cos(\omega_1 t - \omega_2 t) \\ & \left. + E_1 E_2 \cos(\omega_1 t + \omega_2 t) \right) \quad (12) \end{aligned}$$

### 2.1.2 Reflexion von Licht unterschiedlicher Polarisationen

Zur Beschreibung des Verhaltens von Licht an Grenzflächen verwendet man ein Koordinatensystem, das durch die Ebene der Grenzfläche und die Einfallsebene definiert ist. Dieses Koordinatensystem wird gewählt, weil p- und s- Polarisierungen des Lichts Eigenpolarisationen isotroper und uniaxial senkrechter Medien sind. P- und s- Licht können nicht interferieren und ihr Polarisationszustand bleibt bei Reflexion erhalten.

Betrachtet man die Reflektivität der beiden Polarisierungen bei kontinuierlich veränderter Einfallswinkel, steigt diese für s-polarisiertes Licht kontinuierlich an, während bei p-polarisiertem Licht ein Minimum mit verschwindender Reflektivität beobachtet wird. Der spezifische Winkel, bei dem dies auftritt, wird nach Sir David Brewster, der diesen als Erster beschrieb, als Brewster-Winkel bezeichnet.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Polarisierungen an Grenzflächen als Grund für die Notwendigkeit zur getrennten Behandlung von p- und s-Licht werden im Folgenden deutlich gemacht.

Legt man ein kartesisches Koordinatensystem so fest, dass die Einfallsebene des Lichts in der xz-Ebene liegt, dann hat s-polarisiertes Licht nur Komponenten senkrecht dazu, in y-Richtung. Für die Beschreibung von p-Licht sind zwei Komponenten (x und z) nötig.

Die einzelnen Bestandteile des elektrischen Feldes setzen sich aus dem Betrag des Feldes und dessen Richtung, die durch den Einheitsvektor entlang der Achse beschrieben wird, zusammen:

$$\vec{E}_x^I = E_x^I \hat{x} = \pm E_p^I \cos \theta_I \hat{x} \quad (13)$$

$$\vec{E}_y^I = E_y^I \hat{y} = E_s^I \quad (14)$$

$$\vec{E}_z^I = E_z^I \hat{z} = E_p^I \sin \theta_I \hat{z} \quad (15)$$

mit dem Index „I“ für Eigenschaften des einfallenden Lichts.

Der Reflexions- und Transmissionsgrad ( $r$ ,  $t$ ) an Grenzflächen werden mittels Fresnel-Reflexions- und Transmissionskoeffizienten beschrieben, wobei gilt:  $r^2 + t^2 = 1$ .

$$r_s \equiv \left( \frac{E_s^R}{E_s^I} \right) = \frac{n_I \cos \theta_I - n_T \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_I + n_T \cos \theta_T} \quad (16)$$

$$r_p \equiv \left( \frac{E_p^R}{E_p^I} \right) = \frac{n_T \cos \theta_I - n_I \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \quad (17)$$

$$t_s \equiv \left( \frac{E_s^T}{E_s^I} \right) = \frac{2 n_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_I + n_T \cos \theta_T} \quad (18)$$

$$t_p \equiv \left( \frac{E_p^T}{E_p^I} \right) = \frac{2 n_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \quad (19)$$

Die Indices „s“ und „p“ geben die Polarisation des Lichts an, „T“ die Eigenschaften des transmittierten und  $E^R$  die Feldstärke des reflektierten Lichts.

### 2.1.3 Verknüpfung der einfallenden mit den abgestrahlten Feldern

Die Beschreibung des durch die Probe generierten Lichts ausgehend von den einfallenden elektrischen Feldern erfordert mehrere Schritte. Hierfür wird in diesem Unterkapitel die Beziehung zwischen den eingestrahnten Feldern und dem Feld am Ort des Moleküls, sowie der daraus folgenden Polarisation und schließlich dem abgestrahlten Feld hergestellt.

Das lokale elektrische Feld am Ort des Moleküls ist die Ursache für die Polarisation. Dieses ist aus der Summe der Felder der einfallenden und der reflektierten Strahlen zusammensetzt (Gl. 20) und unterscheidet sich folglich vom bisher betrachteten

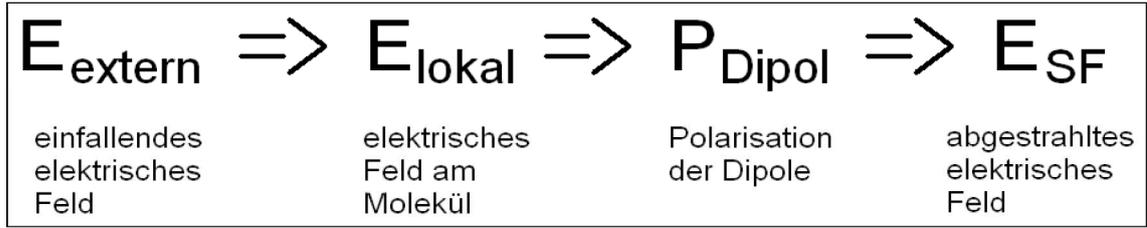


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Vorgehens zur Beschreibung der abgestrahlten Felder, unter Verzicht auf mathematisch korrekte Notationen.

äußeren elektrischen Feld.

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i^I + \vec{E}_i^R = \vec{E}_i^I + r_{p/s} \vec{E}_i^I \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (20)$$

Bei Berücksichtigung des in Kapitel 2.1.2 festgelegten Koordinatensystems erfolgt die Verknüpfung des äußeren mit dem lokalen Feld durch Einsetzen von Gln. (13 - 15) in Gl. (20):

Die Felder in x, y, z-Richtung (ohne Angabe der Einheitsvektoren) sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_x &= E_x^I + E_x^R = E_x^I + r_p E_x^I = \mp \left( E_p^I \cos \theta_I - r_p E_p^I \cos \theta_I \right) \\ &= \mp E_p^I \cos \theta_I (1 - r_p) \end{aligned} \quad (21)$$

$$E_y = E_y^I + E_y^R = E_y^I + r_s E_y^I = E_s^I + r_s E_s^I = E_s^I (1 + r_s) \quad (22)$$

$$\begin{aligned} E_z &= E_z^I + E_z^R = E_z^I + r_p E_z^I = \left( E_p^I \sin \theta_I + r_p E_p^I \sin \theta_I \right) \\ &= E_p^I \sin \theta_I (1 + r_p) \end{aligned} \quad (23)$$

Die so ermittelten Beträge der einzelnen Komponenten des lokalen elektrischen Feldes werden nun erneut in Gln. (13 - 15) eingesetzt und anschließend die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten (Gln. 16 - 19) berücksichtigt:

$$\vec{E}_x = E_x \vec{\hat{x}} = \mp E_p^I \cos \theta_I (1 - r_p) \vec{\hat{x}} = K_x E_p^I \vec{\hat{x}} \quad (24)$$

$$\vec{E}_y = E_y \vec{\hat{y}} = \mp (1 + r_s) E_s^I \vec{\hat{y}} = K_y E_s^I \vec{\hat{y}} \quad (25)$$

$$\vec{E}_z = E_z \vec{\hat{z}} = E_p^I \sin \theta_I (1 + r_p) \vec{\hat{z}} = K_z E_p^I \vec{\hat{z}} \quad (26)$$

mit

$$\begin{aligned} K_x &= \mp \cos \theta_I (1 - r_p) = \mp \cos \theta_I \left( 1 - \frac{n_T \cos \theta_I - n_I \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \right) \\ &= \mp \frac{2 n_I \cos \theta_I \cos \theta_T}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \end{aligned} \quad (27)$$

$$K_y = (1 + r_s) = \frac{2 n_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_I + n_T \cos \theta_T} \quad (28)$$

$$K_z = \sin \theta_I (1 + r_p) = \frac{2 n_I \sin \theta_I \cos \theta_I}{n_I \cos \theta_T + n_T \cos \theta_I} \quad (29)$$

Eine verkürzte Darstellung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung aus Gleichung (11)

lautet:

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 ((\chi^{(2)} \vec{E}_{\omega_1}) \vec{E}_{\omega_2}) \quad (30)$$

Für die vom lokalen Feld generierte nichtlineare Polarisationswelle  $\vec{P}_{i,SF}^{(2)}$  für zwei Felder mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gilt somit:

$$\vec{P}_{i,SF}^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} K_j \vec{E}_{p/s,VIS}^I K_k \vec{E}_{p/s,IR}^I \quad \text{mit } i, j, k = x, y, z \quad (31)$$

$\vec{P}_{i,SF}^{(2)}$  ist der Quellterm für Strahlung. Das im Fernfeld abgestrahlte Licht  $\vec{E}_{i,SF}$  wird durch die von Bloembergen und Pershan<sup>14</sup> ausgearbeiteten L-Faktoren beschrieben:

$$\vec{E}_{i,SF} = L_i \vec{P}_{i,SF}^{(2)} \quad (32)$$

Mit den Einzelkomponenten:

$$L_x^R = -\frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{\cos \theta_{SF}^T}{n_T \cos \theta_{SF}^I + n_I \cos \theta_{SF}^T} \quad (33)$$

$$L_y^R = \frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{1}{n_I \cos \theta_{SF}^I + n_T \cos \theta_{SF}^T} \quad (34)$$

$$L_z^R = \frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{n_T/n_{layer}^2 \sin \theta_{SF}^T}{n_I \cos \theta_{SF}^I + n_T \cos \theta_{SF}^T} \quad (35)$$

$$L_x^T = \frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{\cos \theta_{SF}^I}{n_T \cos \theta_{SF}^I + n_I \cos \theta_{SF}^T} \quad (36)$$

$$L_y^T = \frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{1}{n_I \cos \theta_{SF}^I + n_T \cos \theta_{SF}^T} \quad (37)$$

$$L_z^T = \frac{i\omega_{SF}}{c \epsilon_0} \frac{n_I/n_{layer}^2 \sin \theta_{SF}^I}{n_I \cos \theta_{SF}^I + n_T \cos \theta_{SF}^T} \quad (38)$$

Das bei der Summenfrequenz abgestrahlte Licht ist kohärent und hat einen durch den Impulserhalt der drei Strahlen definierten Winkel  $\theta_{SF}$  zur Oberflächennormalen.

$$n_{SF} k_{SF} \sin \theta_{SF} = n_{VIS} k_{VIS} \sin \theta_{VIS} \pm n_{IR} k_{IR} \sin \theta_{IR} \quad (39)$$

Dabei sind  $k_i$  die jeweiligen Wellenzahlen ( $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ ) mit  $\lambda$ : Wellenlänge,  $\omega$ : Frequenz,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit und den Einfallswinkeln  $\theta_{VIS}$  und  $\theta_{IR}$ . Die Summe in Gl. 39 ist dann zu verwenden, wenn die einfallenden Strahlen aus der gleichen Richtung auftreffen, die Differenz bei Gegenläufigkeit.

### 2.1.4 Verknüpfung von Labor- und Molekülkoordinatensystem

Substanzen, die eine hohe nichtlineare Suszeptibilität besitzen (und die im folgenden Kap. 2.1.5 beschriebenen Auswahlregeln erfüllen), sind geeignet für Summenfrequenzspektroskopie. Analog zu  $\chi^{(1)}$  (Gl. 5) ist  $\chi^{(2)}$  proportional zum Orientierungsmittelwert der Hyperpolarisierbarkeit  $\langle\beta\rangle$ :

$$\chi^{(2)} \propto N \langle\beta\rangle \quad (40)$$

$\chi^{(2)}$  bezieht sich auf das durch die Einfallsebene charakterisierte Laborkoordinatensystem und  $\beta$  auf das durch die Molekülsymmetrie gegebene Molekülkoordinatensystem. Im Allgemeinen sind die Achsen des Laborkoordinatensystems (x, y, z mit den allgemeinen Indices i, j, k) und die des Molekülkoordinatensystems (a, b, c mit den allgemeinen Indices  $\alpha, \beta, \gamma$ ) nicht deckungsgleich. Die Überführung der beiden Koordinatensysteme ineinander erfolgt über Euler-Transformation mit den Euler-Winkeln  $\varphi, \theta$  und  $\psi$ . Nähere Erläuterungen zur Koordinatentransformation mittels Euler-Winkel findet man z. B. in mathematischen Nachschlagewerken.<sup>15</sup>

$$\beta_{ijk} = U_{i\alpha}(\varphi, \theta, \psi) \beta_{\alpha\beta\gamma} U_{j\beta}^{-1}(\varphi, \theta, \psi) U_{k\gamma}^{-1}(\varphi, \theta, \psi) \quad (41)$$

Weiter ist  $U = \mathbf{R}_c \mathbf{R}_b \mathbf{R}_a$  mit den Rotationsmatrizen:

$$\mathbf{R}_c(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_b(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_a(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Die nichtlineare Suszeptibilität in Gl. 31 ist somit gegeben durch:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle R(\psi)R(\theta)R(\varphi)\beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle \quad (42)$$

### 2.1.5 Auswahlregeln der Summenfrequenzspektroskopie

Aus  $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0(\chi^{(2)} \vec{E}_{\omega_1} \vec{E}_{\omega_2})$  (Gl. 30) geht hervor, dass für die Entstehung von Licht bei der Summe der einstrahlenden Frequenzen die nicht-lineare Suszeptibilität zweiter Ordnung von null verschieden sein muß. Dies ist nur bei mikroskopisch und makroskopisch anisotropen Substanzen (weisen eine polare Achse auf) der Fall.

Eine leicht nachvollziehbare Erklärung dafür kann durch die Symmetrieüberlegung gefunden werden, wie sich die Polarisation bei isotropen Proben mit einer nicht-verschwindenden Suszeptibilität zweiter Ordnung verhielte.

Eine Form der Gleichung 30 für nichtlinear optische Prozesse zweiter Ordnung, für die diese Betrachtung ganz allgemein gilt, lautet:

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} \quad (43)$$

Isotrope Medien sind inversionssymmetrisch. Kehrt man das Vorzeichen des elektrischen Feldes um, unterliegt auch  $\vec{P}$  einem Vorzeichenwechsel.

$$-\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} (-\vec{E})(-\vec{E}) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} \quad (44)$$

Ein Vergleich mit Gl.(43) zeigt, dass bei Inversionssymmetrie  $\vec{P}^{(2)} = -\vec{P}^{(2)}$  und folglich  $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$  wäre. Somit muß  $\chi^{(2)}$  und daher auch  $\vec{P}^{(2)}$  als Antwort auf

das elektrische Feld bei inversionssymmetrischen Medien den Wert null annehmen. Geeignete Proben müssen folglich sowohl makroskopische als auch mikroskopische Anisotropie aufweisen. An Grenzflächen zwischen zwei Phasen ist die Isotropie innerhalb der einzelnen Phasen gebrochen; die Symmetrie der Moleküle an der Grenzfläche bestimmt die mikroskopische Anisotropie.

Eine weitere Bedingung, die erfüllt sein muß, ergibt sich aus der Hyperpolarisierbarkeit (Gl. 45).

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \frac{M_{\alpha\beta} A_{\gamma}}{(\omega_{\nu} - \omega_{IR} - i\Gamma)} \quad (45)$$

$$M_{\alpha\beta} = \sum_s \left[ \frac{\langle g | \mu_{\alpha} | s \rangle \langle s | \mu_{\beta} | \nu \rangle}{\hbar (\omega_{SF} - \omega_{sg})} - \frac{\langle g | \mu_{\beta} | s \rangle \langle s | \mu_{\alpha} | \nu \rangle}{\hbar (\omega_{VIS} + \omega_{sg})} \right] \quad (46)$$

$$A_{\gamma} = \langle \nu | \mu_{\gamma} | g \rangle \quad (47)$$

dabei ist  $\omega_{IR}$  die Frequenz des einfallenden infraroten Lichts,  $\omega_{\nu}$  die Frequenz der Schwingungsmode,  $\Gamma^{-1}$  die Relaxationszeit des schwingungsangeregten Zustandes.  $\mu$  ist der elektrische Dipolmomentoperator,  $|g\rangle$  der Grundzustand,  $|\nu\rangle$  der angeregte Schwingungszustand und  $|s\rangle$  ein anderer energetischer Zustand.

$M_{\alpha\beta}$  (Gl. 46) ist das Übergangsmoment für Infrarot-Schwingungsanregung und  $A_{\gamma}$  (Gl. 47) selbiges für Raman-Schwingungsanregung.

Im Photonenbild erfolgt der Prozess der Summenfrequenzgenerierung als Zwei-Photonen Prozess (siehe Abb. 3). Dieser entspricht einer Raman-Streuung an infrarot angeregten Zuständen, statt an thermisch angeregten Zuständen (wie bei der klassischen Ramanspektroskopie). Daher wird klar, dass nur Schwingungen einen Beitrag zum SFG Signal liefern, die sowohl infrarot-aktiv als auch Raman-aktiv sind.

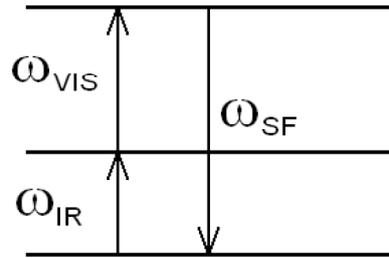


Abbildung 3: Energieniveau-Schema für Summenfrequenz-Erzeugung

Aus den Gleichungen 45 und 42 folgt zudem, dass  $\chi^{(2)}$  und damit auch das Summenfrequenzsignal (Gl. 32) beim Zusammenfallen der eingestrahnten Frequenz  $\omega_{IR}$  und der Frequenz einer Molekülschwingung  $\omega_\nu$  erhöht ist.

### 2.1.6 Resonante und Nichtresonante Suszeptibilität

Bei den bisherigen Betrachtungen zur Erzeugung des Summenfrequenz-Signals wurde davon ausgegangen, dass nur die zu untersuchende Substanz eine hohe nichtlineare Suszeptibilität besitzt. Falls das Substrat jedoch selbst eine signifikante Suszeptibilität hat, die somit einen Beitrag zum Signal liefert, ergibt sich die gesamte Suszeptibilität zu:

$$\chi^{(2)} = \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \quad (48)$$

dabei ist  $\chi_R^{(2)}$  die resonante Suszeptibilität der Substanz und  $\chi_{NR}^{(2)}$  die nicht resonante Suszeptibilität des Substrats. Ein großer Wert für  $\chi_{NR}^{(2)}$  wird bei metallischen Substraten durch Plasmonenresonanzen hervorgerufen und ist über weite Bereiche unabhängig von der eingestrahnten Frequenz.  $\chi_R^{(2)}$  und  $\chi_{NR}^{(2)}$  können komplexe Größen sein.

### 2.1.7 Auswertung von Spektren

Bei einem SFG-Experiment wird die Wellenlänge des infraroten Strahls variiert. Das Spektrum zeigt erhöhte Signal-Intensitäten bei Übereinstimmung der Frequenz des einfallenden infraroten Lichts mit einer Schwingungsresonanz-Frequenz des Moleküls. Die Zuordnung der Peaks zu einzelnen Schwingungen erfolgt über einen Vergleich mit Raman- und IR-Schwingungsspektren.

Ein weit verbreitet untersuchter Schwingungsbereich ist der der C-H Schwingungen, da diese sowohl stark IR- als auch Raman aktiv sind und daher stark ausgeprägte Peaks liefern. Im folgenden wird daher exemplarisch die Analyse eines Alkyl-SFG-Spektums näher erläutert.

Bei einer perfekten Anordnung von dichtest gepackten unverzweigten Alkylketten tragen nur die Methylgruppen am Kettenende zum Spektrum bei. In einer solchen all-trans Konformation der Ketten können Methylengruppen nicht zum Spektrum beitragen, da benachbarte Gruppen Inversionssymmetrie aufweisen (Abb. 4).

Ein solches Spektrum zeigt drei Methyl-Peaks, die einzelnen Schwingungen zugeordnet werden können. Die symmetrische Methyl-Streckschwingung wird durch Fermi-Resonanz mit dem Oberton einer Methyl-Biegeschwingung aufgespalten (ca.  $2875$  und  $2940\text{ cm}^{-1}$ ). Die beiden antisymmetrischen Streckschwingungen (in Phase und außer Phase) können in der Regel nicht aufgelöst werden und treten bei ca.  $2965\text{ cm}^{-1}$  gemeinsam auf. Die exakten individuellen Wellenzahlen hängen von der Umgebung der Moleküle ab.

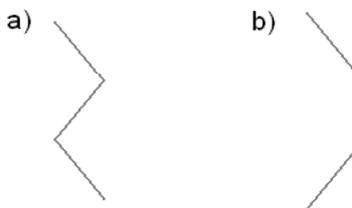


Abbildung 4: Schematische Darstellung von a) All-trans und b) Gauche Konformation bei Alkylketten

Für Proben, bei denen keine all-trans Konformation vorliegt, sind die Methylen-

gruppen nicht mehr ausschließlich inversionssymmetrisch angeordnet; die Alkylkette weist Gauche-Konformation auf. Man erhält im SFG-Spektrum zusätzlich Beiträge der  $\text{CH}_2$ -Schwingungen. Die symmetrische Methylen-Streckschwingung wird durch Fermi-Resonanz mit einer Deformationsschwingung aufgespalten (ca. 2845 und 2890 - 2930  $\text{cm}^{-1}$ ). Die antisymmetrische Methylen-Streckschwingung tritt meist nur sehr schwach bei ca. 2915  $\text{cm}^{-1}$  im SFG-Spektrum auf.

Abhängig von der Orientierung der Probenmoleküle tragen verschiedene Komponenten des Suszeptibilitätstensors unterschiedlich stark zum Signal bei. Folglich beeinflusst die Polarisationskombination, unter der die Messung durchgeführt wird, die Signalintensität. Aus Messungen bei mindestens zwei Polarisationskombinationen können so mittlere molekulare Orientierungen berechnet werden. Eine detaillierte Beschreibung geben Shen und Mitarbeiter.<sup>16</sup>

Bei Kenntnis der Brechungsindices der Subphasen und der Grenzfläche bei den Wellenlängen des sichtbaren, infraroten und Summenfrequenzlichts, der jeweiligen Einfallswinkel und der Hyperpolarisierbarkeit erhält man die Summenfrequenzintensität für das so definierte System, die noch vom Winkel des Moleküls  $\theta$  abhängt.

Der Wert der Hyperpolarisierbarkeit ist selten bekannt, jedoch das Verhältnis zwischen zwei Hyperpolarisierbarkeiten, der Depolarisationsparameter  $r$ . Dieser ist durch Raman-Spektroskopie zugänglich und liegt typischerweise zwischen 1,8 und 3. Die experimentelle Bestimmung ist besonders für Submonolagen nicht durchführbar, daher erhält man neben dem Winkel einen zweiten Parameter zur Intensität des generierten Lichts bei der Summenfrequenz.

Die experimentell erhaltenen Daten werden zu einer Gleichung der Form (49) gefittet.

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{nr}^{(2)} + \sum_q A_q / (\omega_q - \omega_{IR} + \Gamma_q) \right|^2 \quad \text{mit } A_q = M_{\alpha\beta} A_\gamma \quad (49)$$

Die Intensität des generierten Summenfrequenzlichts der  $q$ -ten Mode hängt dabei von der Amplitude der Schwingung  $A_q$ , der Resonanzfrequenz  $\omega_q$  und der Dämp-

fungskonstante  $\Gamma_q$  ab.

Das Verhältnis der Amplituden einer Schwingungsmode für zwei Polarisationskombinationen (in Gl. 50 exemplarisch für ssp und ppp) entspricht dem Verhältnis der Intensitäten des Signals des zuvor definierten Systems bei dem vorliegenden Winkel der Moleküle. In dieser Notation der Polarisationskombination wird die Polarisation des Summenfrequenzlichts, des durchstimmbaren infraroten und des grünen Lichts in dieser Reihenfolge angegeben.

$$\frac{I_{ssp}(r, \theta)}{I_{ppp}(r, \theta)} = \frac{I_{ssp,exp.}}{I_{ppp,exp.}} \quad (50)$$

Somit erhält man durch Vergleich der experimentellen Werte mit der rechnerisch ermittelten Abhängigkeit für einen gegebenen Depolarisationsparameter den mittleren Winkel der Probenmoleküle.

## 2.2 Erzeugung durchstimmbarer Laserpulse

Die folgende Erläuterung gibt eine kurze Übersicht zum Prinzip auf dem die Erzeugung von Licht mit einer im Infraroten variablen Wellenlänge (2.3 – 10  $\mu\text{m}$ ) des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers basiert.

Komprimiert formuliert werden in dieser Reihenfolge die nichtlinearen Prozesse Frequenzverdopplung, Frequenzverdreifachung, optisch parametrische Generation, wellenlängenselektive Verstärkung und Differenzfrequenzmischung angewendet. Eine stark vereinfachte Darstellung ist in Abb. 5 zu finden.

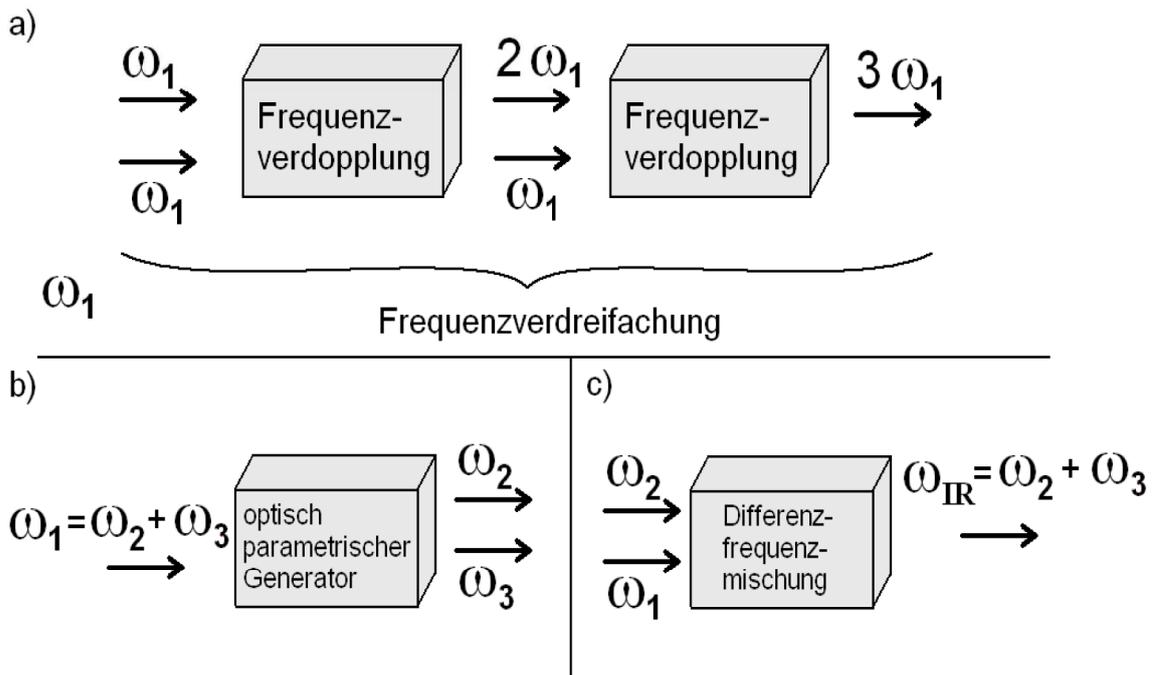


Abbildung 5: Schematische Darstellung von nichtlinear optischen Effekten erzeugt durch nichtlineare Kristalle.

Als Lichtquelle dient ein gepulster Nd:YAG Laser, der Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Pulsdauer von 30 ps und einer Wiederholrate von 10Hz erzeugt. Durch Frequenzverdopplung dieser Fundamentalen durch einen Kaliumdihydrogenphosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP)-Kristall wird Licht bei 532 nm ( $\omega_{VIS}$ ) erzeugt, wovon ein Teil ausgekoppelt wird und über ein System an optischen Komponenten fokussiert und an den Messplatz geleitet wird (Abb. 6).

Das Auskoppeln erfolgt über einen teildurchlässigen Spiegel (M3 in Abb. 6), nach dessen Durchlaufen der andere Teil des frequenzverdoppelten Lichts einen weiteren KDP-Kristall passiert, was zu frequenzverdreifachtem Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm führt.

Dieses passiert einen Lithiumtriborat ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO)-Kristall (Abb. 7), wobei zwei Strahlen generiert werden, deren Wellenlängen von der Temperatur und dem Winkel des Kristalls zum einfallenden Strahl abhängen. Einer der erzeugten Strahlen wird geblockt, der andere durch ein Beugungsgitter schmalbandig gemacht und nochmals überlappend mit Licht bei 355 nm durch den LBO-Kristall geleitet. Dadurch tritt

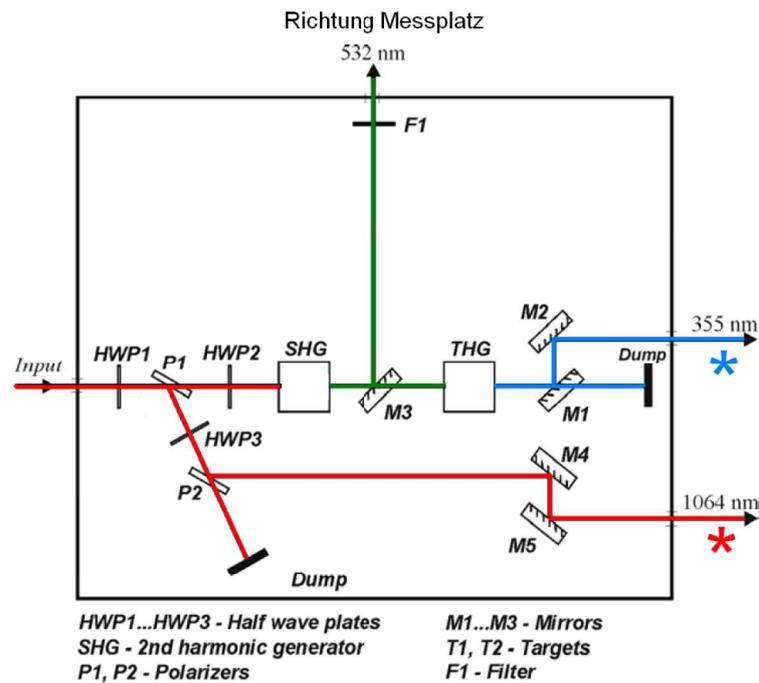


Abbildung 6: Strahlführung bei der Erzeugung von frequenzverdoppeltem bzw. frequenzverdreifachtem Licht mittels nichtlinear optischer Kristalle, die Farben kennzeichnen die Lichtwellenlängen wie folgt: rot  $\hat{=}$  1064 nm, grün  $\hat{=}$  532 nm, blau  $\hat{=}$  355 nm. Die Weiterführung des Strahlenganges erfolgt an der Position der \* in Abb. 7; Quelle: Ekspla Handbuch, mit eigenen Ergänzungen

eine Verstärkung der Intensität des schmalbandigen Strahls auf. Dieser hat eine Wellenlänge im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Durch Differenzfrequenz Mischung an einem Silbergalliumsulfid ( $\text{AgGaS}_2$ )-Kristall mit einem mitgeführten Strahl bei 1064 nm wird die Wellenlänge in den infraroten Bereich, in dem Schwingungsanregung von Molekülen möglich ist, verschoben. Dieser Strahl mit variabler Wellenlänge wird zum Messplatz geleitet und fokussiert, wo er mit dem sichtbaren Strahl zum zeitlichen und räumlichen Überlappen gebracht wird.

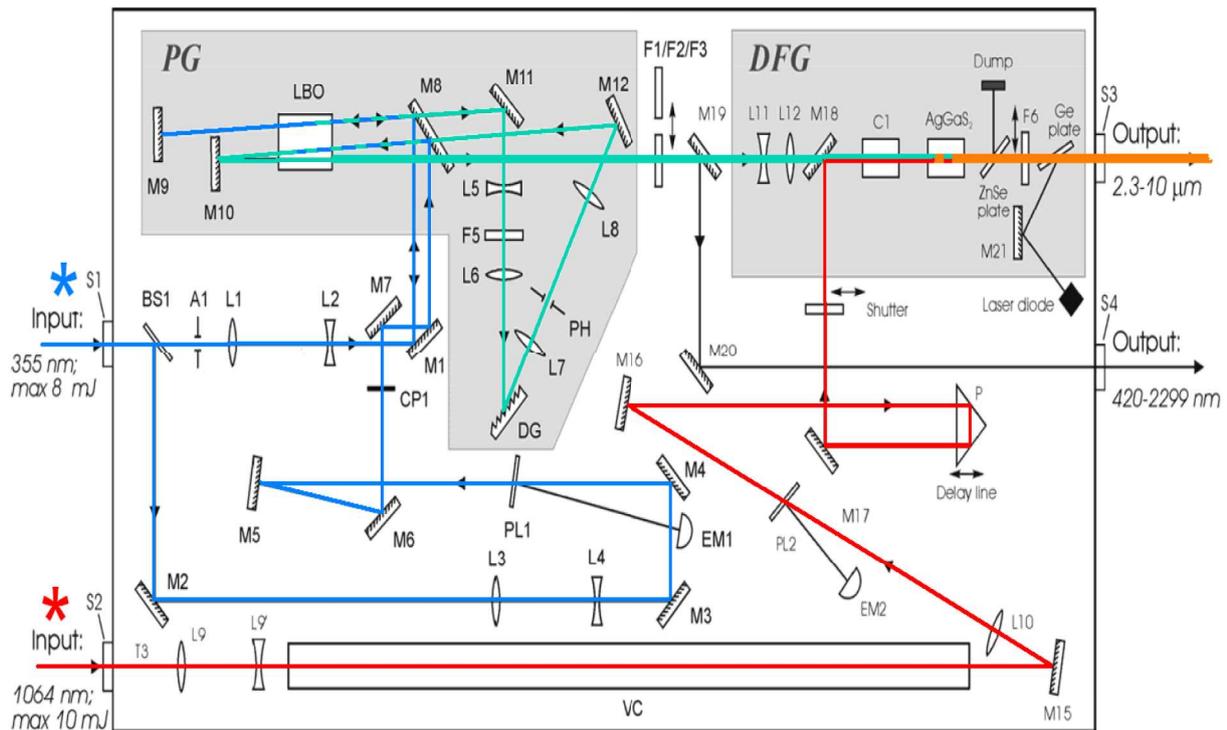


Abbildung 7: Strahlführung bei der Erzeugung von durchstimmbarem Licht mittels nichtlinear optischer Kristalle, die Farben kennzeichnen die Lichtwellenlängen wie folgt: blau  $\hat{=}$  355 nm, cyan  $\hat{=}$  variable Wellenlänge nach dem LBO-Kristall, rot  $\hat{=}$  1064 nm, orange  $\hat{=}$  variable Wellenlänge im Infraroten. Dickere Linien deuten verstärkte Strahlen an. Zwischen dem Durchmesser der Linien und den relativen Intensitäten besteht keine Proportionalität. Quelle: Ekspla Handbuch, mit eigenen Ergänzungen

Um zur Verwendung in Lasersystemen geeignet zu sein, müssen nichtlinear optische Kristalle die Anforderungen erfüllen, eine hohe Zerstörschwelle und große nichtlineare Suszeptibilität zu besitzen sowie transparent im geforderten Wellenlängenbereich zu sein und Phasenanpassung zu ermöglichen.

Bei einem Gaußstrahl ist die Konversionseffizienz maximal bei der höchsten Intensität. Man erhält nach dem Durchlaufen der jeweiligen optischen Komponente wiederum einen Gaußstrahl. Der verbleibende, nicht umgewandelte Teil weist jedoch statt des einzelnen Maximums ein lokales Minimum auf. Diese Form wird als „Doughnut“ bezeichnet. Um hohe Energien der Pulse zu erhalten, wird optimalerweise mit Pulsen gearbeitet, die möglichst wenige Konversionsschritte durchlaufen haben.

### 2.3 Atom-Kraft-Mikroskopie

Die Atom-Kraft-Mikroskopie (AFM, atomic force microscopy) wurde von Binnig zusammen mit Gerber und Quate<sup>17</sup> aus der Rastertunnelmikroskopie (STM, scanning tunneling microscopy)<sup>18</sup> (Binnig, Rohrer, Gerber, Weibel) entwickelt. Beides sind heute etablierte Methoden, um u. a. die Topographie von Oberflächen zu untersuchen. Während bei STM die Verarbeitung eines Tunnelstroms die Grundlage zur Strukturerrfassung bildet, und daher nur leitende Proben untersucht werden können, ist AFM für leitende und nicht-leitende Proben gleichermaßen geeignet. Eine stark vereinfachte Darstellung der Atom-Kraft-Mikroskopie findet sich in Abb. 8.

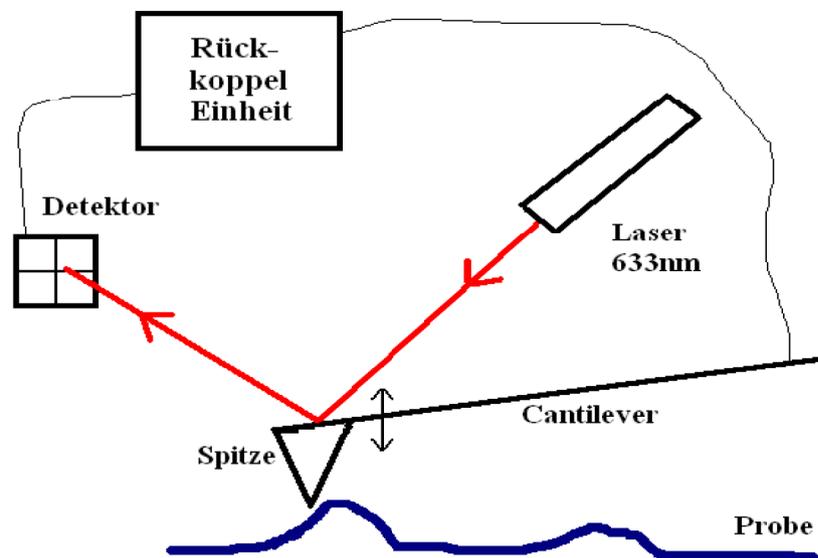


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Atom-Kraft-Mikroskopie, nicht maßstabsgerecht

AFM beruht auf der Wechselwirkung zwischen der Probe und einer scharfen Sonde. Dabei kommt dem Krümmungsradius der Spitze eine wichtige Bedeutung für die laterale Auflösung zu. Dieses wird in Abb. 9 anschaulich dargestellt.

Auflösungen bis zu atomaren Größenordnungen werden bei Gitter-Gitter-Wechselwirkungen zwischen einer periodischen Probenoberfläche und der atomaren Gitterstruktur an der Spitze erreicht. Kommerziell erhältliche Spitzen weisen einen Krümmungsradius von 10 – 50 nm auf.

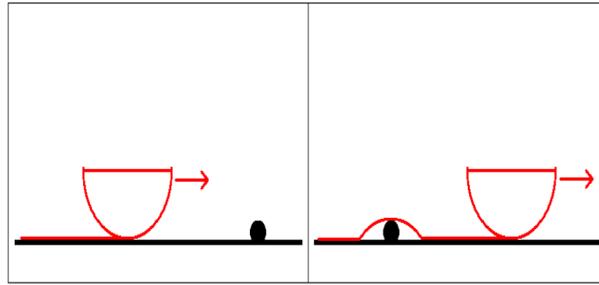


Abbildung 9: Abzubildende Strukturen können zur korrekten Wiedergabe maximal so groß sein, wie die AFM-Spitze. Angedeutete Spitze und Abbild der Struktur in rot, Partikel und Substrat in schwarz

Den Cantilever bildet eine Blattfeder, an deren Unterseite sich die Sonde befindet und auf deren Oberseite ein Laserstrahl zum Photodetektor reflektiert wird. Gleichzeitig ist der Cantilever mit einer Steuer- und Regeleinheit verbunden.

Die Bildentstehung kann, je nach Beschaffenheit der Probe, über unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Für Routinemessungen sind vor allem die Modi „contact“ und „non-contact“ gebräuchlich. Bei ersterem besteht direkter Kontakt zwischen der Spitze und der Probe; die Messung beruht auf der wirkenden Kraft zwischen den Atomen der Spitze und der Oberfläche. Der Cantilever verformt sich abhängig von der Stärke der Kraft, wodurch der darauf reflektierte Laserstrahl an einer veränderten Position am Detektor auftrifft. Dies löst wiederum einen Rückkopplungsmechanismus aus, der bewirkt, dass die auf einem Piezo-Scanner befindliche Probe vertikal bewegt wird, um die Biegung des Cantilevers konstant zu halten. Diese Bewegung des Scanners ist die Grundlage für das generierte Bild. Ein dreidimensionales Bild der abgebildeten Struktur wird durch Kombination der Informationen aus dem zeilenweisen lateralen Abrastern der Probenoberfläche und der vertikalen Scannerbewegung erhalten.

Beim non-contact Modus ist der Cantilever mit der Sonde etwas weiter ( $50 - 100 \text{ \AA}$ ) von der Probe entfernt und schwingt mit einer festen Frequenz  $\omega$  nahe dessen Resonanzfrequenz (Gl. 51). Die Resonanzfrequenz hängt von der Federkonstante  $k$  sowie der Masse des Cantilevers mit Spitze  $m$  ab und beträgt typischerweise  $50 - 400 \text{ kHz}$

bei einer Amplitude im zweistelligen Ångström-Bereich.<sup>19</sup>

$$\omega = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}} \quad (51)$$

Durch anziehende (abstoßende) Kräfte sinkt (steigt) die effektive Federkonstante  $k_{eff}$  und damit die Resonanzfrequenz des Cantilevers. Diese veränderte Resonanzfrequenz hat eine geänderte Schwingungsamplitude zur Folge. Die damit verbundene neue Amplitude des reflektierten Lichts am Detektor führt, um die Frequenz nahe der Resonanzfrequenz wieder herzustellen, zu einer vertikalen Scannerbewegung, die zur Entstehung des Bildes beiträgt. Diese berührungsfreie Messung ist besonders für Proben geeignet, die durch den Kontakt mit der Spitze zerstört würden, wie z. B. weiche Polymere oder biologische Materialien.

Eine Kombination aus dem contact und dem non-contact Modus ist der „intermittent“ (etwa: wechselnd, unterbrochen) Modus. Dabei werden der Abstand und die beim non-contact Modus erwähnte Schwingungsfrequenz (Gl. 51) so gewählt, dass es zu periodischen Berührungen der Probe durch die Spitze kommt. Hier wird die (weitgehend) berührungsfreie Messung verbunden mit einer dennoch hohen Auflösung.

In Abb. 10 ist die wirkende Kraft in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe dargestellt. Im contact Modus ist die Änderung der Kraft mit dem Abstand groß. Die topographische Information wird mit hoher Genauigkeit direkt gewonnen. Für non-contact Messungen fällt dieser Gradient geringer aus, sodass nicht mehr direkt der Abstand herangezogen wird.

Weitere Modi, die ebenfalls kontaktlos sind, beruhen unter anderem auf der zusätzlichen Wirkung von magnetischen Kräften zwischen einer magnetisierten Spitze und magnetischen Domänen auf der Probe. Jeder Modus erfordert speziell für diese Anforderungen konstruierte Spitzentypen und Kraftkonstanten des Cantilevers.

Da die Atom-Kraft-Mikroskopie letztendlich auf dem Abstand zwischen der Probe und der Spitze als Sonde beruht, ist für korrekte Messungen eine Schwingungsent-

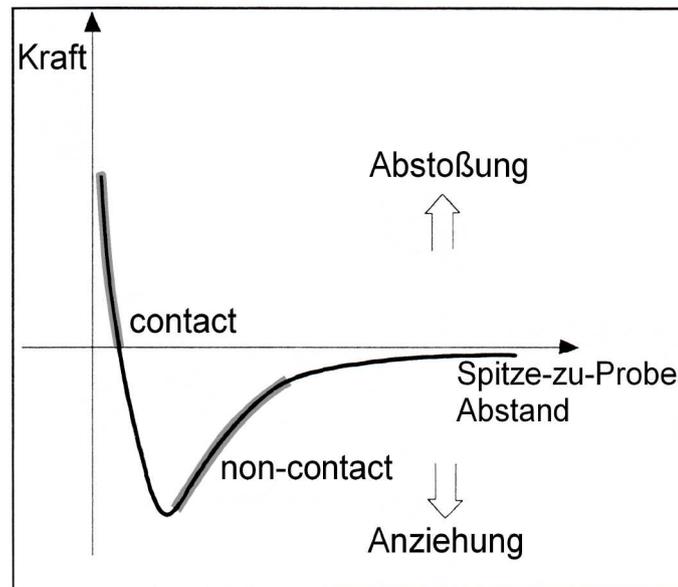


Abbildung 10: Darstellung der interatomaren Kraftwirkung in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Quelle: AFM-Handbuch von Park Scientific Instruments<sup>19</sup>

kopplung von der Umgebung notwendig.

Die Anwendungsmöglichkeiten von AFM beschränken sich nicht nur auf die topographische Analyse von Proben, sondern ermöglichen auch die Messung anderer Größen. Neben den oben beschriebenen Möglichkeiten wurden eine Reihe analytischer Methoden mit AFM entwickelt. Dazu zählen Messungen von Kräften zwischen Partikeln in Polyelektrolytlösungen,<sup>20</sup> zwischen geladenen Partikeln mit adsorbierten Poly-Amidoamine Dendrimeren<sup>21</sup> oder zur Entfaltung von Proteinen unter Zugeinwirkung.<sup>22</sup> Weiterhin sind auch gezielte Veränderungen von Oberflächen möglich.<sup>23</sup>

## 2.4 Stand der Technik - hochauflösende Lichtmikroskopie

Im Bereich der hochauflösenden Lichtmikroskopie gibt es eine Vielzahl von Methoden, von denen einige ausgewählte vorgestellt werden.

### 2.4.1 Auflösungs Grenze der Lichtmikroskopie

Bei Ausführungen zur systematischen Herstellung von Linsensystemen für Lichtmikroskope formulierte Ernst Abbe in einer Veröffentlichung von 1873 die Auflösungs Grenze der klassischen Lichtmikroskopie.<sup>24</sup> Als Auflösungs Grenze  $d$  wird die maximale Entfernung zweier Objekte bezeichnet, bei der diese mit optischen Mitteln noch als getrennt voneinander wahrnehmbar sind. Sie hängt von der Wellenlänge des Lichts im Vakuum  $\lambda_0$ , dem Brechungsindex des Mediums  $n$  und dem halben Öffnungswinkel des Objektivs  $\theta$  ab und lautet mathematisch ausgedrückt:

$$d = 0,61 (\lambda_0 / n \sin \theta) \quad (52)$$

In grober Näherung beträgt nach dieser Formulierung die Auflösungs Grenze etwa den halben Wert der verwendeten Wellenlänge.

### 2.4.2 Hochauflösende Fernfeldmikroskopie

Mit confokaler Mikroskopie können Auflösungen bis zum Diffraktionslimit erreicht werden. Hierbei senden nur die Moleküle eine Information aus, die sich im begrenzten Bereich des Linsenfokus befinden bzw. gelangt Licht nur aus diesem Bereich zum Detektor<sup>25(S.137)</sup>.

Die Gültigkeit der Auflösungs Grenze in Gl. 52 ist universell. Dennoch ist es gelungen, optische Methoden zu entwickeln, bei denen höhere als die dadurch vorgegebenen Auflösungen erreicht werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die abzubildenden Objekte nicht über den gesamten Zeitraum der Messung ununterscheidbare optische Informationen abgeben. Dies gelingt durch externe Stimuli zur Fluoreszenz von Molekülen. Die Auswahl an geeigneten Proben ist jedoch relativ beschränkt, da spezielle

Eigenschaften wie die Lebensdauer von angeregten Zuständen die Grundlage für die Messung bilden.<sup>2</sup>

### 2.4.3 Brewsterwinkel-Mikroskopie

Die Brewsterwinkel Mikroskopie nutzt die in Kap. 2.1.2 ausgeführte Eigenschaft von p-polarisiertem Licht, unter einem bestimmten Einfallswinkel nicht von einer Oberfläche reflektiert zu werden.

Am Brewsterwinkel stehen der einfallende und der reflektierte Strahl senkrecht zueinander. Die bei der Transmission im Medium erzeugten Dipole schwingen bei senkrecht polarisiertem Licht senkrecht zur Einfallsebene und bei parallel polarisiertem Licht parallel dazu. Die schwingenden Dipole können als Hertz'sche Dipole beschrieben werden. Diese strahlen entlang der Schwingungsachse kein Feld ab, was für p-Licht bedeutet, dass kein Beitrag zur Reflexion existiert.

Bereits dünne Filme an der Oberfläche der Probe bewirken eine signifikante Veränderung des Brewsterwinkels des Systems. Ein weit verbreiteter Anwendungsbereich der Brewsterwinkel-Mikroskopie ist die Untersuchung von dünnen Filmen auf flüssigen Substraten. Stellt man als Einfallswinkel den Brewsterwinkel des Substrats ein und präpariert eine Monolage darauf, ist die Reflektivität von null verschieden, was sehr präzise detektiert werden kann.

Die so erreichbare Auflösung in z-Richtung liegt im nm-Bereich, während die laterale Auflösung diffraktionsbegrenzt ist.

### 2.4.4 Spitzenverstärkte Raman Streuung

Bei einem spitzenverstärkten Raman-Experiment (tip enhanced Raman scattering, TERS) wird mittels einer Metallspitze eine erhöhte Ortsauflösung im Vergleich zur Fernfeld Raman-Spektroskopie erzielt. Durch die Spitze wird nach dem im folgenden Kapitel 2.5 beschriebenen Prinzip das einfallende Licht und/oder das Streulicht verstärkt. Für eine maximale Effizienz wird eine Verstärkung von beiden angestrebt. Vielfältig mit TERS untersuchte Substanzen sind Carbon Nanotubes, unter ande-

rem, da sie einen großen Raman Streuquerschnitt aufweisen. Mit hoch ortsaufgelösten TERS Messungen können daran laterale Auflösungen bis zu 15 nm erzielt werden.<sup>26</sup>

#### 2.4.5 Optisches Rasternahfeldmikroskop

In der klassischen Lichtmikroskopie wird zur Bilderzeugung das nach der Wechselwirkung mit der Probe im Fernfeld propagierende Licht genutzt, was zu der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Limitierung in der Auflösung führt. Bei verschiedenen Methoden, zu denen das optische Rasternahfeldmikroskop (scanning nearfield optical microscope, SNOM) gehört, kann diese Grenze durch die Erfassung der im Nahfeld enthaltenen Informationen überwunden werden<sup>27,28</sup>. Dabei kann einerseits die Probe von Licht bestrahlt werden, das von einer Apertur mit einem geringeren Durchmesser als die Wellenlänge ausgeht. Die Detektion der aus einem begrenzten Bereich der Probe generierten Information erfolgt mit konventioneller Fernfeldoptik. Die andere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Fernfeld-Lichtquelle und einer Apertur zur Erfassung des Lichts im Nahfeld nach der Wechselwirkung mit der Probe. Diese Aperturen bestehen aus einer am Ende verjüngten Glasfaser, die an deren Ausgang mit einer Metallschicht versehen wird.

Die Verwendung einer Aperturspitze hat jedoch Nachteile. Die erzielbare Auflösung hängt von Durchmesser der Öffnung ab. Beim Durchlaufen der Faser wird ein großer Teil des eingekoppelten Lichts durch deren Geometrie abgeschnitten. Dies hat zur Folge, dass etwa bei einem Faserdurchmesser von 100 nm nur ein Anteil von 0,1% des eingekoppelten Lichts die Faser über die Apertur verlässt. Die Verwendung einer Glasfaser mit einem relativ großen Durchmesser (inkl. der Metallschicht) schließt auch eine gleichzeitige Aufnahme eines hochauflösenden Bildes der Probe aus. Die Untersuchung thermisch empfindlicher Proben gestaltet sich schwierig, da sich die Metallummantelung wegen der Absorption des eingekoppelten Lichts stark erwärmt und so die Probe zerstören kann.<sup>29</sup>

## 2.5 Feldverstärkung an Metallspitzen<sup>2</sup>

Werden Metallspitzen mit einem Krümmungsradius im Nanometer-Bereich mit Licht bestrahlt, tritt in unmittelbarer Nähe der zulaufenden Spitze eine höhere Feldstärke auf als die Einstrahlende. Die Feldverstärkung an Metallspitzen beruht auf unterschiedlichen Teileffekten.

Ähnlich einer metallischen Kugel im Plattenkondensator führen metallische Spitzen zu einer Verdichtung der Feldlinien eines externen Feldes an deren zulaufendem Ende und somit zu einer lokalen Erhöhung der Feldstärke.

Weiterhin tritt für den Fall, dass die Frequenz des einfallenden Lichts einer Schwingungsresonanz der Ladungsträger an der Spitze entspricht, eine zusätzliche Verstärkung des Feldes auf.

Eine wissenschaftlich allgemein akzeptierte, umfassende Beschreibung des Effekts steht jedoch noch aus.

## 2.6 Totalreflexion und evaneszentes Feld

An Grenzflächen zwischen Phasen unterschiedlicher Brechungsindices ( $n_1 > n_2$ ) werden elektromagnetische Wellen, die ausgehend vom optisch dichteren Medium ( $n_1$ ) unter einem bestimmten Einfallswinkel  $\alpha > \alpha_{krit}$  auf die Grenzfläche treffen, nicht gebrochen sondern vollständig reflektiert. Dieses Phänomen heißt Totalreflexion;  $\alpha_{krit}$  ist der Grenzwinkel der Totalreflexion und hängt vom Verhältnis der Brechungsindices der Medien ab.

$$\sin \alpha_{krit} = \frac{n_1}{n_2} \quad (53)$$

Der Abfall der Feldstärke der elektromagnetischen Welle im optisch dünneren Medium erfolgt jedoch nicht abrupt auf null, es ist eine gewisse Ausbreitung in das Medium hinein zu beobachten. Die Beschreibung dieses evaneszenten Feldes (lat: evanescere = verschwindend) erfolgt als ebene Welle der Form:

$$\vec{E} = E_0 e^{i(k_x \hat{x} + k_y \hat{y} - \omega t)} e^{-(k_z \hat{z})} \quad (54)$$

Parallel zur Basisfläche verhält sich eine evaneszente Welle wie eine ebene Welle, an der alle bekannten optischen Experimente durchgeführt werden können. Senkrecht zur Basisfläche ist die Amplitude exponentiell gedämpft.

Die Eindringtiefe  $d_p$  ist definiert als die Strecke, nach der die elektrische Feldstärke  $E$  des ausgebildeten evaneszenten Feldes auf  $1/e$ -tel (ca. 37%) der Feldstärke des einfallenden Lichts abgeklungen ist:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha - n_2^2}} \quad (55)$$

Bei Betrachtung alleinig der beiden beschriebenen Medien findet kein Energietransport durch die Grenzfläche statt. Befindet sich jedoch ein Objekt im evaneszenten Feld, tritt eine frustrierte Totalreflexion (FTIR, frustrated total internal reflection) auf. In diesem Fall klingt das elektromagnetische Feld im Raum zwischen den Medien nicht vollständig ab, was dazu führt, dass die Welle sich in dem hinzugekommenen Medium fortsetzt.

## 3 Summenfrequenzspektroskopische Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Oberflächen verschiedener Systeme mittels Summenfrequenzspektroskopie durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden.

### 3.1 Untersuchung von Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC)-Monolagen

#### 3.1.1 Motivation der Untersuchungen

Wasserunlösliche Langmuir-Monoschichten dienen als Modelle für Lipidmembranen. Aus Studien dieser Monoschichten lassen sich Informationen über das Verhalten von biologischen Membranen unter verschiedenen Einflüssen gewinnen.

1,2-Dipalmitoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholin (DPPC) ist ein physiologisch bedeutendes Phospholipid, das den Hauptbestandteil der Lungenmembran bildet. In vorangegangenen Studien wurde mittels SFG-Spektroskopie der Einfluß des Thiocyanations auf DPPC-Monoschichten untersucht.<sup>30</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde als Kooperation mit Prof. Leontidis (Universität Zypern) die Auswirkung verschiedener Konzentrationen des oberflächenaktiven Tetraphenylborations auf DPPC-Monoschichten bei unterschiedlichen Temperaturen und Oberflächendrücken verfolgt.

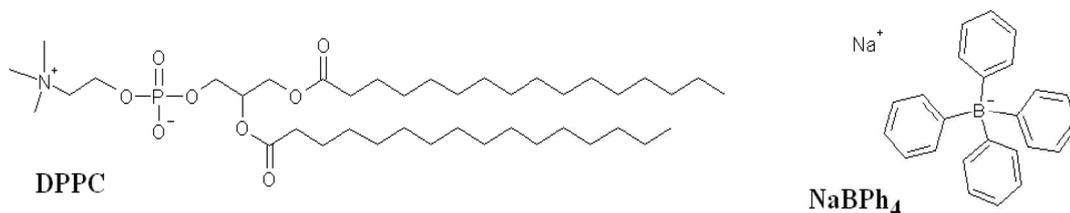


Abbildung 11: Strukturformel von Dipalmitoylphosphatidylcholin (links) und Natriumtetraphenylborat (rechts, dissoziiert).

Chemische Informationen selektiv von Substanzen an Oberflächen werden mit Summenfrequenzspektroskopie erhalten. Mit dieser Methode werden Schwingungspek-

tren aufgenommen, aus denen auch die Orientierung der funktionellen Gruppen ermittelt werden kann.

### 3.1.2 Experimentaltteil

Komprimiert man eine wasserunlösliche Monoschicht aus amphiphilen Molekülen, durchläuft diese Schicht analog zu Volumenphasen unterschiedliche thermodynamische Zustände.<sup>31</sup> Für diese Arbeit von Bedeutung sind davon der flüssig expandierte sowie der komprimierte Zustand. Im diesem Verlauf entsprechenden Diagramm werden die Fläche pro Molekül und der Oberflächendruck aufgetragen. Für DPPC mit NaBPh<sub>4</sub> als Subphase bei 12°C wurden die Isothermen in Abb. 12 von Maria Christoforou (Universität Zypern) gemessen.

Alle Isothermen von DPPC bei denen NaBPh<sub>4</sub> in der Subphase vorliegt, weisen eine flüssig expandierte Phase (Plateau bei ca. 83 - 60 Å<sup>2</sup>/Molekül), die komprimierte Phase (stärkster Anstieg bei ca. 40-50 Å<sup>2</sup>/Molekül) sowie die entsprechenden Übergänge auf. Für Wasser in der Subphase liegt keine flüssig expandierte Phase vor.

Von den DPPC-Monoschichten werden SFG-Spektren der Schwingungen der Carbonylgruppen sowie der Alkylketten gemessen.

Die Aufnahme der SFG-Spektren fand an der Oberfläche eines temperierbaren Langmuir Troges statt. Vor jeder Messreihe wurde der Trog gründlich mit abwechselnd Milliporewasser und Ethanol (reinst) gereinigt und die entsprechende Subphase eingefüllt. Nach 20 Minuten Temperierzeit wurden 25µl 1mmol/l DPPC in Chloroform mit einer mit der Lösung gespülten Mikroliterspritze auf der Oberfläche des Trogs gespreitet und nochmals 15 Minuten bis zum vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels gewartet. Anschließend wurde der monomolekulare Film bis zum Erreichen des jeweiligen Oberflächendrucks komprimiert. Zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes der Monoschicht wurde nochmals 10 Minuten gewartet.

Spektren einer Konzentration von NaBPh<sub>4</sub>, bei denen bis auf den Oberflächendruck

gleiche Bedingungen vorlagen, wurden direkt nacheinander aufgenommen. Die Änderung des Oberflächendrucks erfolgte durch Kompression der Monoschicht.

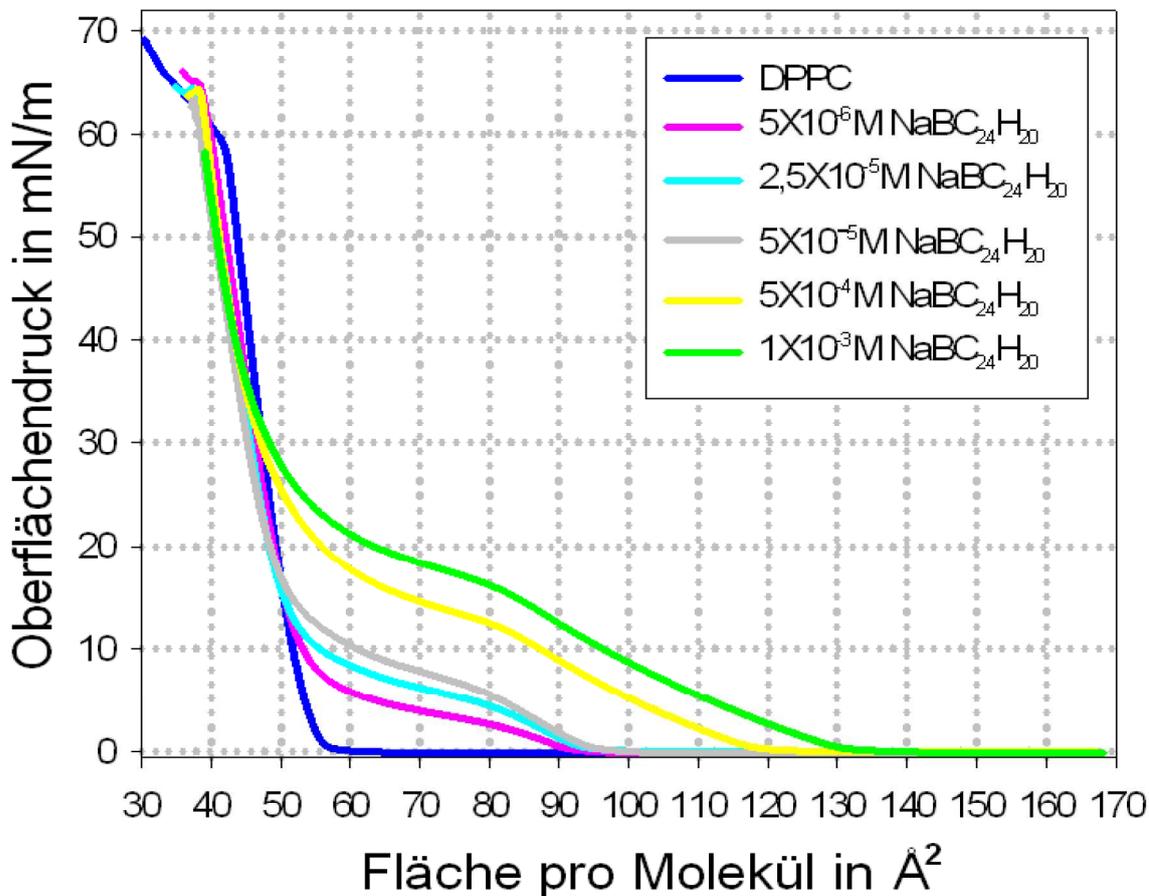


Abbildung 12: Die Isothermen bei 12°C zeigen den Oberflächendruck als Funktion von der Fläche pro Molekül für DPPC mit NaBPh<sub>4</sub> bzw. Milliporewasser als Subphase.

### 3.1.3 Gauche Defekte der DPPC-Alkylketten

Bei einer idealen Monoschicht von wasserunlöslichen Amphiphilen mit gesättigten Alkylketten als hydrophobem Teil richten sich die Ketten bei hohen Oberflächendrücken in der fest kondensierten Phase in all-trans Konformation aus. So können sich die Ketten ineinander schieben, um eine höhere Packungsdichte zu realisieren, vorausgesetzt, die Größe der Kopfgruppe läßt dies zu.

Die Interpretation der Spektren erfolgt wie im Kapitel 2.1.7 über die allgemeine Auswertung beschrieben.

Das Vorliegen von Gauche-Konformation in einer Monoschicht, die aufgrund der äußeren Bedingungen (wie Druck und Temperatur) eine perfekte Packung ausbilden sollte, deutet auf Störungen der Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der Schicht hin.

Um Aussagen über das Auftreten von Gauche-Defekten treffen zu können, wurden die Spektren des Alkylbereichs ( $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) in Abb. 13 auf die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Schwingung ( $r^+$ ) normiert. Der Einfluß des  $\text{BPh}_4^-$  Ions wird untersucht bei einem Oberflächendruck von  $40 \text{ mN/m}$ , bei dem die Monoschicht bei allen verwendeten Konzentrationen des Salzes in der kondensierten Phase vorliegt.

Im qualitativen Vergleich der Intensität der  $r^+$  - Schwingung der Methylgruppen (ca.  $2875 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Intensität der  $d_{FR}^+$  - Schwingung der Methylengruppen (ca.  $2890 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt die Intensität der  $\text{CH}_2$ -Schwingung bei  $5 \cdot 10^{-6}$  und  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBPh}_4$  in der Subphase im Bereich von der der Monoschicht auf reinem Wasser. Dagegen tritt sie für  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaBPh}_4$  in der Subphase deutlich stärker auf.

Daraus läßt sich folgern, dass die Zahl der Gauche-Defekte in der dichtesten Packung der DPPC Monoschicht mit der Konzentration von  $\text{NaBPh}_4$  steigt.

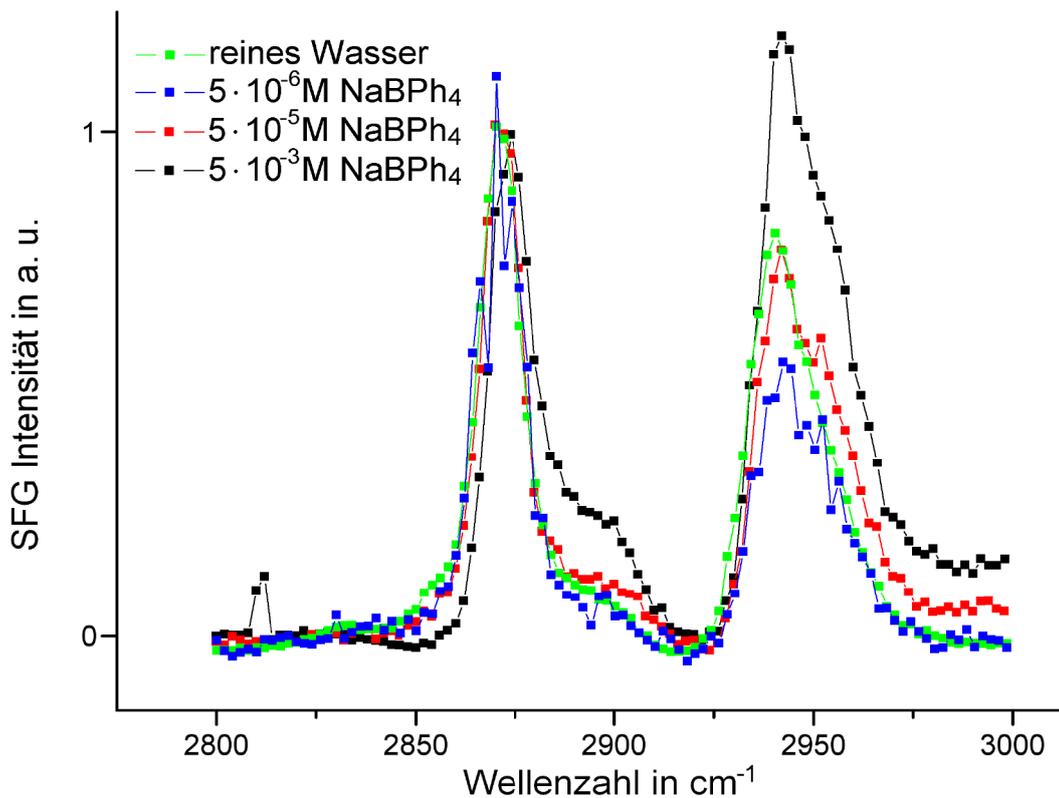
SFG Spektrum des Alkylbereichs von DPPC  
mit verschiedenen Subphasen

Abbildung 13: SFG-Spektrum der Alkyl-Schwingungsbanden, ssp Polarisation, Oberflächendruck = 40mN/m, die Spektren sind durch Achsenskalierung auf die Grundlinie (um 2825  $\text{cm}^{-1}$ ) und die  $r^+$ -Mode skaliert, die Zuordnung der Achsen folgt dem Farbcode der Legende, geglättet mittels Savitzky-Golay-Fit ( 5 Punkte)

### 3.1.4 Orientierung der Alkylketten

Die mittlere Ausrichtung von funktionellen Gruppen relativ zur Oberflächennormale ist durch polarisationsabhängige SFG-Messungen bestimmbar. Die hier angewendeten waren ssp und ppp.

Parallele Messungen von Maria Christoforou am gleichen System mittels GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) zeigen, dass bei einer  $\text{NaBPh}_4$ -Konzentration höher als  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBPh}_4$  sich die Alkylketten von DPPC senkrecht zu Oberfläche anordnen. Daher werden die Messungen mittels SFG für die gleichen Bedingungen (Oberflächendruck: 20 und 40 mN/m; Subphase:  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBPh}_4$  und Millipore-Wasser, 12°C) durchgeführt.

Das Ergebnis der Auswertung der Spektren hängt im hohen Maße zum einen vom Brechungsindex der Monoschicht ab, der sich von dem makroskopischen Brechungsindex der gleichen Substanz unterscheidet. Zum anderen wird das Ergebnis vom Raman Depolarisations Parameter  $r$  stark beeinflusst. Dieser beschreibt ausgehend vom einfallenden, linear polarisierten Licht das Verhältnis von dazu senkrecht und dazu parallel polarisiertem Streulicht, so dass gilt:  $r = I_{\text{senkrecht}}^{\text{Raman}} / I_{\text{parallel}}^{\text{Raman}}$  und ist mit dem Hyperpolarisierbarkeitstensor verknüpft. Sowohl der Brechungsindex als auch der Depolarisationsparameter sind experimentell schwer zugänglich. Daher muß der Grad der Abhängigkeit des Ergebnisses von diesen Parametern sinnvoll abgeschätzt werden, um verlässliche Aussagen treffen zu können, in welchem Bereich die Orientierung der Alkylketten liegt.

Bei der Bestimmung der Orientierung der Alkylketten von DPPC ist zunächst zu beachten, dass sowohl in der Kopfgruppe als auch in den Alkylketten C-H-Bindungen vorliegen. Jedoch haben die C-H-Bindungen der Kopfgruppe keinen Beitrag zum Spektrum im Bereich zwischen  $2850$  und  $2915 \text{ cm}^{-1}$ , in dem der zur Bestimmung der Orientierung analysierte Peak liegt, wie von Ma und Allen<sup>32</sup> durch SFG-Spektroskopie an DPPC mit deuterierten Alkylketten gezeigt wurde.

Bei der Bestimmung des Neigungswinkels der Alkylketten wird von dem bei Wasser als Subphase ausgegangen. Dieser Wert ist in der Literatur bekannt. Daher dient das Spektrum von DPPC auf Wasser als Referenzspektrum.

Für Milliporewasser und  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBPh}_4$  als Subphase sind die Methly-Peaks bei  $2875 \text{ cm}^{-1}$  im Rahmen der experimentellen Genauigkeit deckungsgleich bei einer Polarisation für die beiden Oberflächendrücke. Dabei müssen die Verhältnisse jeweils des ssp und des ppp-Peaks betrachtet werden, da diese in die Auswertung eingehen, nicht die absoluten Werte.

Die qualitative Betrachtung des auszuwertenden Peaks in den Abbildungen 14 - 16 läßt annehmen, dass sich auch der Neigungswinkel der DPPC-Alkylketten der beiden Systeme nicht signifikant voneinander unterscheidet.

## SFG Spektrum des Alkylbereichs von DPPC mit Wasser als Subphase

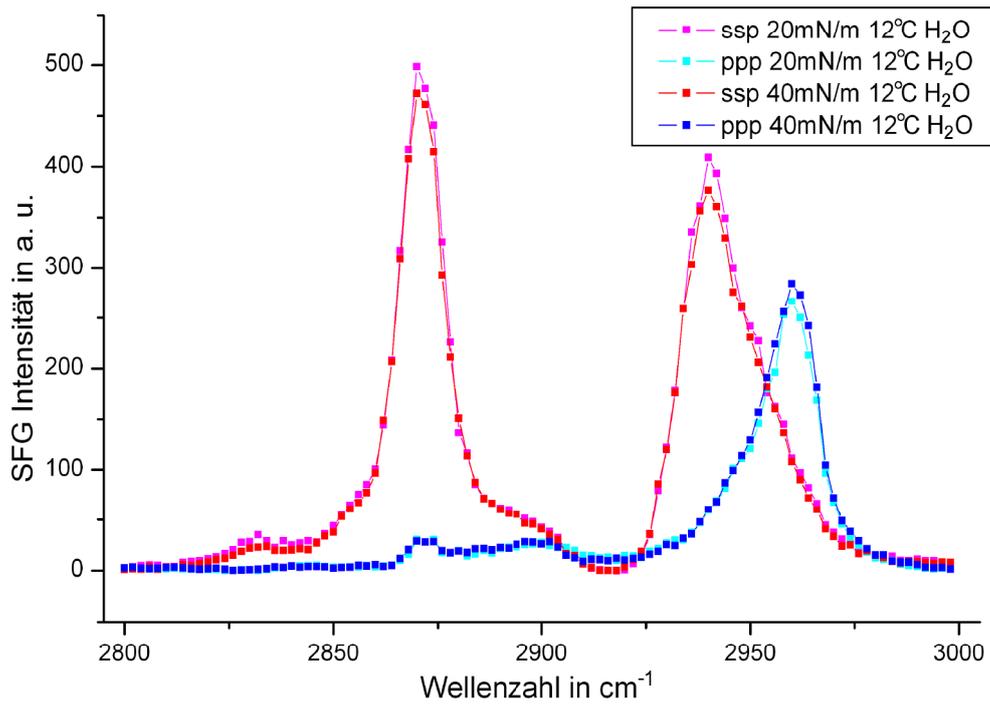


Abbildung 14: SFG-Alkyl-Schwingungsbanden

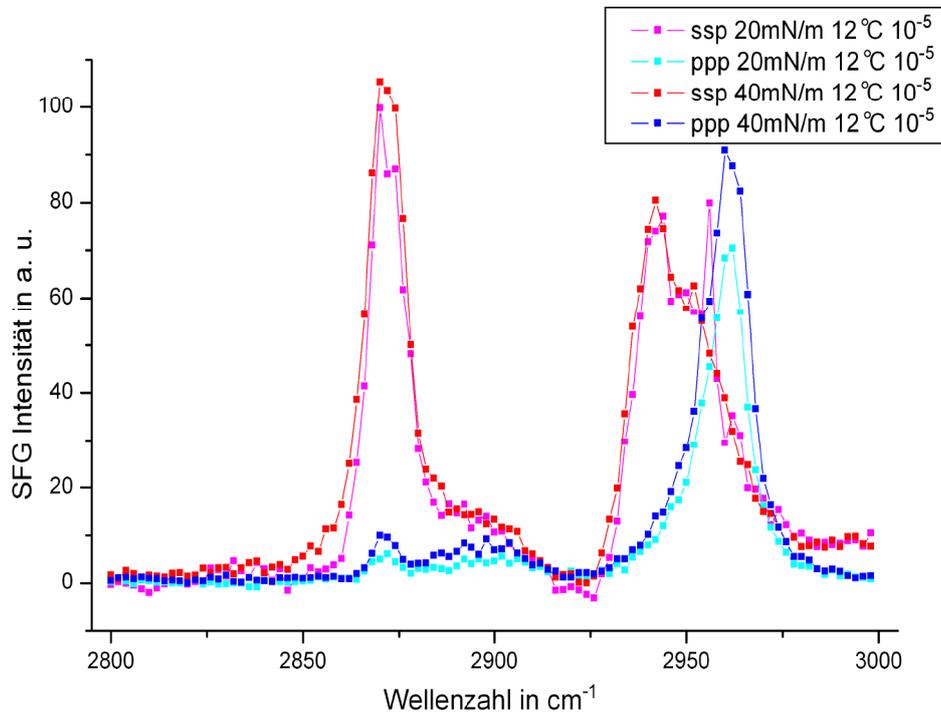
SFG Spektrum des Alkylbereichs von DPPC mit  $10^{-5}$  M NaBPh<sub>4</sub> als Subphase

Abbildung 15: SFG-Alkyl-Schwingungsbanden

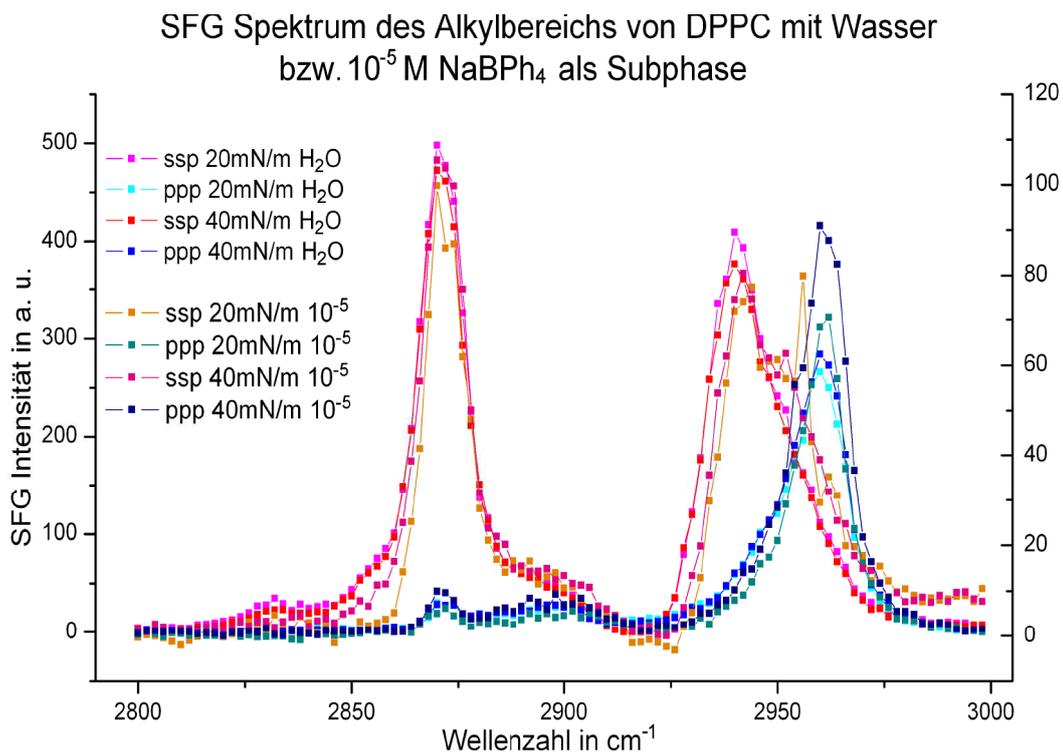


Abbildung 16: SFG-Alkyl-Schwingungsbanden, Spektren in Abb. 14 und 15 zusammengefügt. Die SFG Intensität für Wasser als Subphase befindet sich auf der linken Ordinate, die für  $10^{-5}$  NaBPh<sub>4</sub> als Subphase auf der rechten.

Diese Annahme wird durch die numerische Auswertung bestätigt. Dabei erhält man eine dreidimensionale Abhängigkeit zwischen Neigungswinkel, Brechungsindex und Depolarisationsparameter. Die in die Berechnung eingehenden Brechungsindices erhält man durch Addition der Werte im Diagramm ( $\Delta n$ ) zu den in den Abbildungen 17 und 18 gegebenen Brechungsindices für die einzelnen Wellenlängen. Die Werte, die sich bei etwa  $35^\circ$  Neigungswinkel<sup>33</sup> für den Brechungsindex (1,31 - 1,34) und den Depolarisationsparameter (2,3 - 3,0) ergeben, liegen in einem für das System realistischen Bereich.

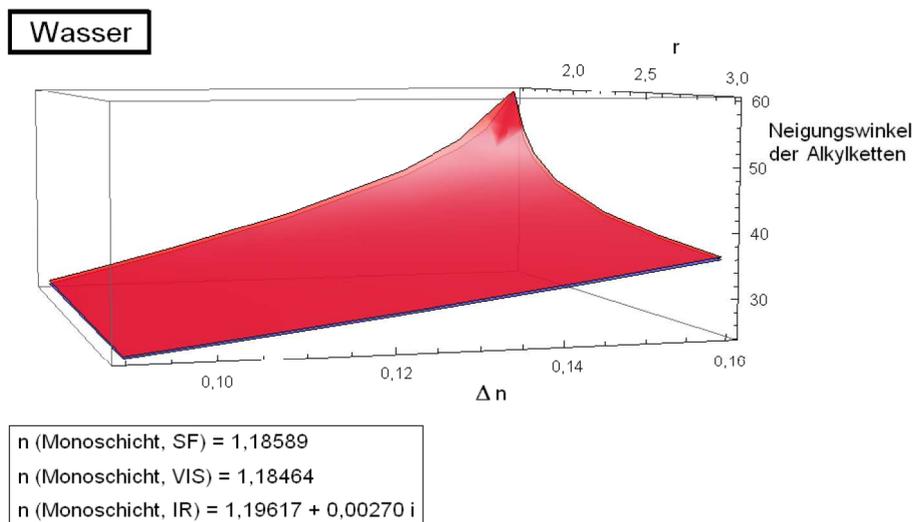


Abbildung 17: Graphische Darstellung des Neigungswinkels der Alkylketten bei 20 mN/m (rot) und 40 mN/m (blau) mit Milliporewasser in der Subphase

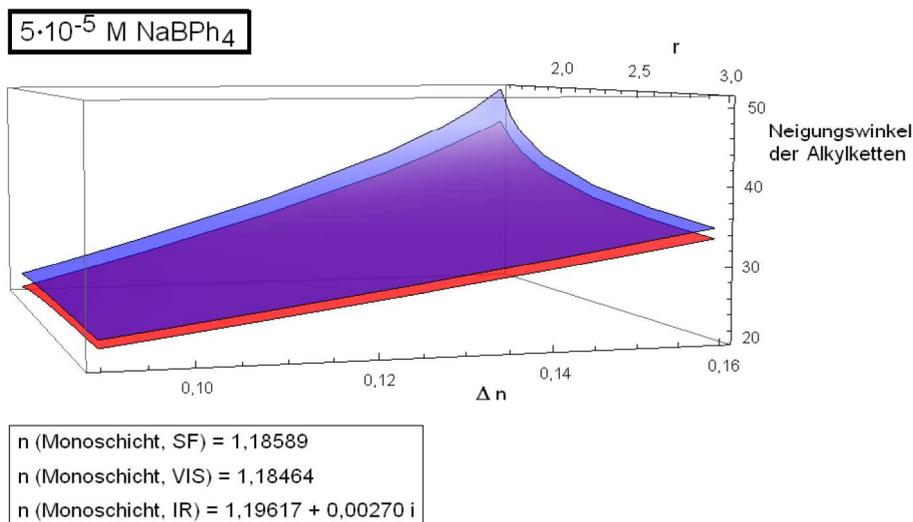


Abbildung 18: Graphische Darstellung des Neigungswinkels der Alkylketten bei 20 mN/m (rot) und 40 mN/m (blau) mit  $5 \cdot 10^{-5}$  M NaBPh<sub>4</sub> in der Subphase

### 3.1.5 Carbonylschwingung

Insgesamt wurden 16 Spektren der CO-Bande (ca.  $1728 \text{ cm}^{-1}$ ) bei unterschiedlichen Oberflächendrücken (7 und 20 mN/m) und Temperaturen (12 und  $22^\circ\text{C}$ ) für verschiedene Konzentrationen von NaBPh<sub>4</sub> ( $0$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  M) in der Subphase unter ssp Polarisation aufgenommen. Die Carbonylgruppen von DPPC befinden sich in der Monoschicht direkt an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft, dabei

sind sie aufgrund der Molekülstruktur (siehe Abb. 11) etwas gegeneinander versetzt. Durch die unterschiedlichen Bedingungen bei den Messungen befindet sich die Monoschicht in verschiedenen Phasen (siehe Isothermen in Abb. 12). Im Allgemeinen wären Unterschiede in den SFG-Spektren je nach Oberflächendruck und Temperatur zu erwarten. Aus Abbildung 19 wird jedoch deutlich, dass dies nicht für das untersuchte System zutrifft. Hier wurden die vier für eine Konzentration aufgenommenen Spektren ohne Anpassung der Intensitäten oder der Null-Linie übereinander gelegt. Es sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar, obwohl sich die Monoschichten bei einer Konzentration in unterschiedlichen Phasen befinden.

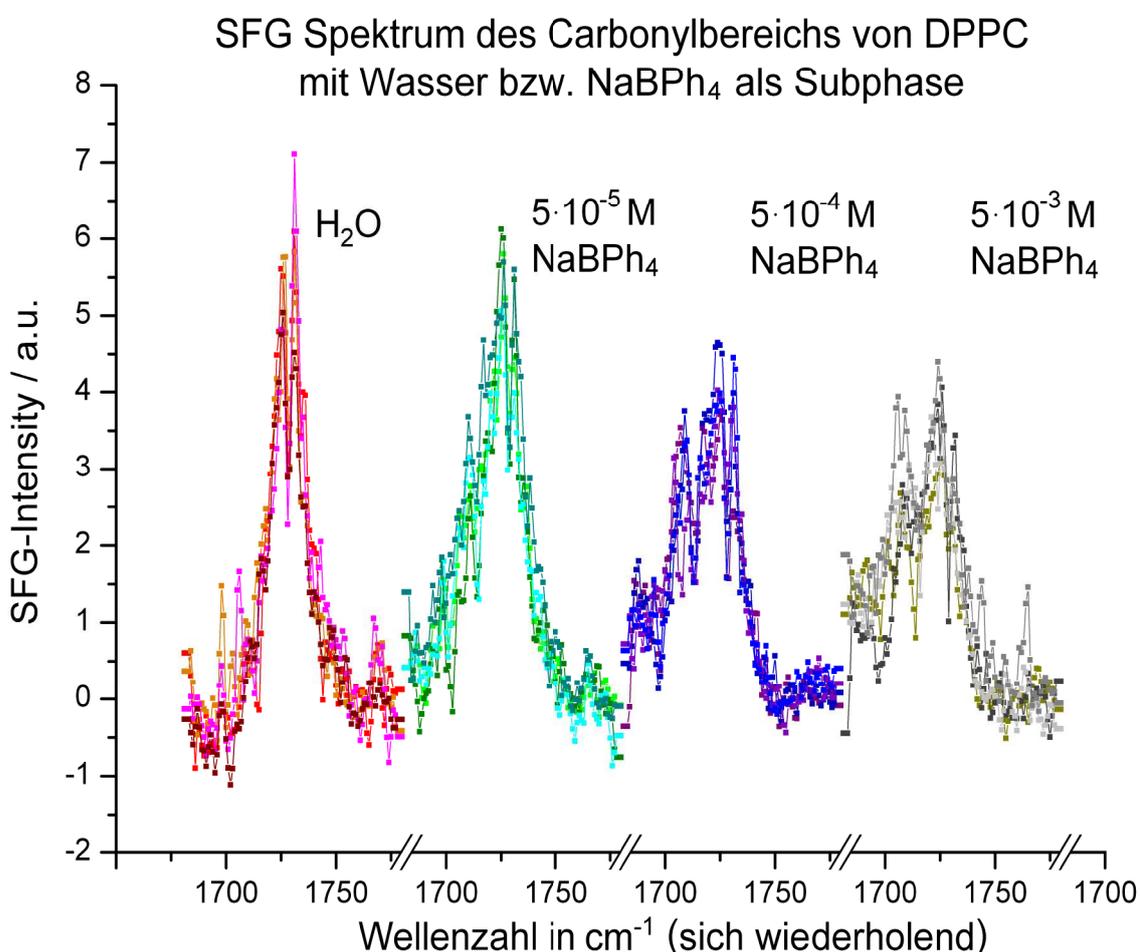


Abbildung 19: SFG Carbonyl Schwingungsbanden, ssp Polarisation, Spektren bei einer Konzentration von NaBPh<sub>4</sub> bei unterschiedlichem Oberflächendruck und Temperatur übereinander gelegt

Vergleicht man jedoch die Spektren für die unterschiedlichen Konzentrationen von NaBPh<sub>4</sub> in der Subphase, zeigen sich signifikante Unterschiede. Mit Wasser als Subphase weist das entsprechende SFG-Spektrum nur einen Peak bei 1727 cm<sup>-1</sup> auf. Mit steigender Konzentration sinkt die maximale Peak-Intensität, während die Linienbreite größer wird. Für 5·10<sup>-5</sup> M NaBPh<sub>4</sub> als Subphase erscheint der Peak der CO-Gruppen des DPPC im Vergleich zu dem bei Wasser als Subphase nach geringen Wellenzahlen verbreitert. Bei 5·10<sup>-4</sup> M NaBPh<sub>4</sub> und 5·10<sup>-3</sup> M NaBPh<sub>4</sub> erscheint ein zweiter Peak bei 1708 cm<sup>-1</sup>, was auf Unterschiede der Umgebung der CO-Gruppen hinweist. Ohne Hinzunahme weiterer Informationen könnte dieses entweder die Folge von zwei parallel vorliegenden Phase oder einer Separierung der Schwingung der CO-Gruppen innerhalb eines Moleküls sein. Gegen ein Vorliegen von zwei unterschiedlichen Phasen innerhalb der Monoschicht spricht, dass das Auftreten des zweiten Peaks unabhängig von der vordergründigen Phase der Monoschicht ist. Dies wird besonders deutlich bei 5·10<sup>-5</sup> M und 5·10<sup>-4</sup> M NaBPh<sub>4</sub>, die verschiedene Phasen (flüssig ausgedehnt - komprimiert) bei den je vier Messungen aufweisen, deren Spektren sich jedoch ohne Abweichungen übereinander legen lassen.

Geringere Wellenzahlen von Schwingungen werden beobachtet, wenn die Atome, die an der Schwingung beteiligt sind, anziehende Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrücken Wechselwirkungen eingehen.

Die Ursache der Separierung der CO-Gruppen innerhalb eines Moleküls kann die Deformierung der Phosphatidylcholin-Kopfgruppe durch die Zugabe von NaBPh<sub>4</sub> oder Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe und BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> Ionen sein, deren Durchmesser vergleichbar mit dem der Kopfgruppe ist.

### 3.1.6 Zusammenfassung

Aus den Isothermen kann gefolgert werden, dass  $\text{BPh}_4^-$  - Ionen in der komprimierten Phase nicht zum Monofilm beitragen. Bei ca.  $55 \text{ \AA}^2/\text{Molek\u00fcl}$  bildet DPPC mit Wasser als Subphase die dichtest gepackte Anordnung aus bevor der Film bricht. Mit  $\text{NaBPh}_4$  in der Subphase liegt dieser Bereich etwa bei der gleichen Fl\u00e4che pro Molek\u00fcl. Die dichteste Anordnung wird ausschlie\u00dflich von den DPPC-Molek\u00fclen gebildet.

In der fl\u00fcssig expandierten Phase, in der eine h\u00f6here Fl\u00e4che pro Molek\u00fcl zur Verf\u00fcgung steht, befindet sich  $\text{NaBPh}_4$  neben DPPC an der Oberfl\u00e4che. Dies wird durch eine \u00c4nderung des Oberfl\u00e4chendrucks durch die zus\u00e4tzlichen Teilchen bei einer gegebenen Fl\u00e4che pro DPPC-Molek\u00fcl sichtbar.

Die Zahl der Gauche-Defekte steigt mit der Konzentration von  $\text{NaBPh}_4$ . Dies bedeutet, dass es einen Einflu\u00df der  $\text{BPh}_4^-$  - Ionen auf die Alkylketten des DPPC in der komprimierten Phase gibt. Der mittlere Neigungswinkel der Alkylketten unterscheidet sich jedoch bei Wasser und  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBPh}_4$  in der Subphase nicht signifikant voneinander.

Die Wechselwirkung der  $\text{BPh}_4^-$  - Ionen mit der Kopfgruppe wirken sich auch auf das Spektrum der Carbonylgruppen aus, in dem ein zweiter Peak bei geringeren Wellenzahlen bei  $\text{NaBPh}_4$  in der Subphase erscheint.

In der dichtesten Packung befinden sich die Ionen vollst\u00e4ndig in der Subphase, wechselwirken aber mit der Kopfgruppe, was zu \u00c4nderungen der Konformation der Ketten f\u00fchrt, nicht jedoch des mittleren Neigungswinkels.

In den GIXD-Messungen wurde eine senkrechte Orientierung der Alkylketten von DPPC gefunden, wogegen mit SFG eine Neigung der Ketten beobachtet wird. Mit GIXD werden nur Kristallite erfa\u00df\u00fct, die in diesem Fall sehr klein sind. Mit SFG-Messungen erh\u00e4lt man gemittelte Werte, wobei f\u00fcr das vorliegende System die Kristallite, innerhalb derer eine senkrechte Orientierung der Ketten vorliegt, den mittleren Neigungswinkel nicht signifikant beeinflussen.



der Wechselwirkungen wäre einfache Regel zur Vorhersage des Verhaltens verschiedenster Systeme unerwartet.

Erklärungen dieser Reihe bzw. Vorhersagen über das Verhalten von Systemen unter Einfluß verschiedener Salze wurden in Laufe der Zeit mit verschiedenen Ansätzen<sup>38,39</sup> versucht zu finden. Ein in sich vollständiges und allgemeingültiges Konzept fehlt jedoch.<sup>11</sup>

### 3.2.2 Konzept der übereinstimmenden Wasseraffinitäten

Das von Kim Collins eingeführte „Collins Konzept“ dient der Vorhersage über die gegenseitige Wechselwirkung von entgegengesetzt geladenen Ionen. Die Ursache hierfür sind demnach unterschiedliche Affinitäten der Ionen für Wasser, so dass Ionen mit ähnlichen Wasseraffinitäten (engl. matching water affinities) Kontaktionenpaare bilden, wogegen Ionen mit deutlich unterschiedlichen Wasseraffinitäten separiert voneinander bleiben. Ionen mit ähnlicher Wasseraffinität bilden nach dieser Theorie „inner sphere ion pairs“, was die Bindung an Proteine beeinflusst.<sup>40</sup>

### 3.2.3 Motivation der Untersuchungen

Das Collins Konzept ist für eine Reihe von ionischen Systemen gut anwendbar. Dielektrische Relaxationsmessungen, bei denen die Polarisierbarkeit der Moleküle gemessen wird, zeigen jedoch entgegen der Erwartungen keine Unterscheidbarkeit der Messwerte der Salze NaBr, NaI, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> und NaSCN.<sup>41</sup> Die Messungen erfolgten in der Volumenphase von wäßrigen Elektrolytlösungen. Denkbar ist nun, dass die Einflußgröße Polarisierbarkeit zum Konzept der ähnlichen Wasseraffinitäten ein Oberflächenphänomen darstellt. Mit der oberflächensensitiven Summenfrequenzspektroskopie werden nur Beiträge der Moleküle an der Oberfläche zum Schwingungsspektrum detektiert.

Für die hier durchgeführten Messungen wurden Natrium- und Kaliumdodecylsulfat (Strukturformeln in Abbildung 21) ausgewählt.



Abbildung 21: Strukturformeln von Natriumdodecylsulfat (SDS, links) und Kaliumdodecylsulfat (KDS, rechts), beide dissoziiert

Die untersuchten Dodecylsulfate bilden an der Wasser-Luft Grenzfläche monomolekulare Filme aus, bei denen der hydrophobe Alkylteil in Richtung der Luft angeordnet ist und die hydrophile Sulfatgruppe in Richtung des Wassers. Die Gegenionen und die Sulfatgruppe können als ein System betrachtet werden, für das das Collins Konzept zutreffen sollte. Kleine Ionen mit einer hohen Ladungsdichte wie  $\text{Na}^+$  oder  $\text{SO}_4^-$  sind stark hydratisiert (kosmotrope Eigenschaften) und große monovalente Ionen mit einer geringen Ladungsdichte wie  $\text{K}^+$  schwach hydratisiert (chaotrope Eigenschaften).

Bei Konzentrationen der Tenside unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) kann man die Sulfatgruppen als an der Oberfläche festgehalten betrachten, da angenommen wird, dass bei diesen Konzentrationen kein Übergang in die Wasserphase erfolgt. Bei erwarteter unterschiedlicher Affinität zu den jeweiligen Gegenionen sollten sich die mittleren Abstände zwischen Sulfatgruppen und Gegenionen unterscheiden. In diesem Fall befinden sich unterschiedlich viele Wassermoleküle zwischen den Ladungsträgern, die durch das sich ausbildende elektrische Feld eine mittlere Ausrichtung in diesem besitzen.

Die potentielle Energie  $W$  eines Dipols mit dem Dipolmoment  $\vec{\mu}$  im elektrischen Feld  $\vec{E}$  ist bestimmt durch:  $W = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ . Daher ist mit einem Boltzmann-Ansatz eine Abschätzung der beitragenden ausgerichteten Wasserdipole möglich.

Summenfrequenzspektroskopie ist ein Verfahren, das empfindlich für nicht zentrosymmetrisch orientierte funktionelle Gruppen, wie in diesem Fall das zwischen den Ladungen befindliche Wasser, ist. In zu dieser ähnlichen Studien an zwitterionischen Molekülen konnte mit SFG-Spektroskopie eindeutig gezeigt werden, dass Unterschiede im Wasserbereich der Spektren im Vergleich zu einem entsprechenden Tensid aus

kationischer Kopfgruppe mit anionischem Gegenionen gut detektiert werden können.<sup>42</sup>

### 3.2.4 Experimentaltteil

Summenfrequenz-Spektren sind empfindlich für eine unterschiedliche Anzahl an dazu beitragenden Species (und deren Orientierung). Hier sollen die ausgerichteten Wasserdipole als Sonde für das von entgegengesetzt geladenen Ionen mit unterschiedlicher räumlicher Entfernung voneinander erzeugte elektrische Feld dienen. Um eine Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten, muß sicher gestellt werden, dass das elektrische Feld von der gleichen Anzahl an Ladungsträgern an der Oberfläche gebildet wird.

Um dies zu realisieren, wurde der Bedeckungsgrad einer Monoschicht aus wasserlöslichen Tensiden an der Wasseroberfläche aus Oberflächenspannungsisothermen gewonnen. Die Isothermen wurden mit der Du-Noüy-Ringmethode bei 45°C aufgenommen und anschließend der Bedeckungsgrad der Oberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Dafür wurde das frei zugängliche Programm „Iso Fit“ genutzt, unter Verwendung der Frumkin-1 Absorptionsisotherme (Gl. (57)) und der zugehörigen Zustandsgleichung (Gl. (56)).<sup>43,44</sup> Das Frumkin Absorptionsmodell wurde für Oberflächen aus ionischen Tensiden formuliert.

Die Konzentrationen für SDS und KDS wurden anschließend so ausgewählt, dass diese unterhalb der CMC liegen und für beide Tenside die gleiche Oberflächenbedeckung hervorrufen. Gleichzeitig ist eine hohe Konzentration von Vorteil, da dann das zu erwartende elektrische Feld der Wasserdipole groß wird. Für eine Bedeckung von  $2,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  wurden 2,373 mmol/l (54,7 mN/m) SDS und 1,713 mmol/l (55,6 mN/m) KDS Lösungen vermessen.

$$\Pi = -\frac{2RT}{A_0} [\ln(1 - \theta) - \varphi\theta + a\theta^2] \quad (56)$$

$$b [c(c + c_2)]^{1/2} f = \frac{\theta^{1+2\varphi}}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (57)$$

mit  $\Pi$  Oberflächendruck,  $R$  universelle Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $A_0$  Fläche pro Molekül einer dichtest gepackten Monoschicht,  $\theta = \Gamma\omega$  ist die Monoschicht Bedeckung durch das Tensid,  $\varphi$  Anteil der ungebundenen oberflächenaktiven Ionen an der Oberfläche,  $b$  Gleichgewichtskonstante der Adsorption,  $f$  der Aktivitätskoeffizient der Ionen in der Subphase,  $c$  die Konzentration des ionischen Tensids  $c_2$  die Konzentration der Gegenionen.

Da keine weiteren Elektrolyte im untersuchten System vorhanden sind, wird  $\varphi$  für die Analyse der Isothermen zu null gesetzt.

Die Messbedingungen wie Temperatur und Zeiten werden für jede der Proben so konstant wie möglich gehalten. Vom Einfüllen in die Schale bis zum Start der Messung wird fünf Minuten gewartet. Da die Messmethode empfindlich für die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche ist und für Tenside diese Anzahl von der Konzentration der Lösung abhängt, wird das Messgefäß mit einer Abdeckung zur Minimierung der Wasserverdunstung versehen. Für die thermostatisierte Teflonschale wird mit einem exakt darüber passenden Deckel (mit einem Schlitz für die ein- und ausfallenden Strahlen) bedeckt. Das Volumen an Wasser, das durch den Schlitz verdunstet liegt bei etwa 3ml pro Messung und ist vernachlässigbar, da es für beide Lösungen gleich groß ist und folglich die Konzentrationsänderung relativ zueinander minimal ausfällt.

Die Reinigung der Geräte (Maßkolben, Vollpipette und Teflonschale) erfolgt durch Spülen mit heißer 32,5%iger Salpetersäure und anschließendem gründlichem Spülen mit viel Millipore-Wasser. Vor dem Einfüllen der Probe in die Schale wurden die Vollpipette und die Tensidlösungen selbst auf 50°C thermostatisiert.

Den größten Anteil an eventuell vorhandenen oberflächenaktiven Verunreinigungen der verwendeten Tenside hat nicht vollständig umgesetztes Dodecanol, als Ausgangs-

stoff bei der Synthese. Diese geringen Anteile an Substanz beeinflussen das Ergebnis der Messung jedoch nicht, da KDS über Ionenaustausch aus SDS synthetisiert wurde und bei dieser Umsetzung keine Veränderung an deren Anteil zu erwarten ist.

Betrachtet man ausschließlich die Krafft-Temperatur, die definiert ist als die Temperatur, oberhalb der die Löslichkeit von Tensiden infolge von Mizellbildung sprunghaft zunimmt,<sup>45</sup> so ist aus der höheren Krafft-Temperatur von KDS<sup>46</sup> zu vermuten, dass sich Kaliumionen näher an der Sulfatgruppe befinden oder weniger mobil sind.

### 3.2.5 Auswertung von SFG-Wasserspektren

An der Oberfläche reinen Wassers werden im SFG-Spektrum drei Schwingungsmoden beobachtet. Durch Vergleiche mit Schwingungsspektren der Volumenphasen von Eis und Wasser können die breiten Banden bei ca. 3200 und 3400  $\text{cm}^{-1}$  jeweils hexagonalen bzw. tetraedrischen Wasserclustern zugeordnet werden. Man bezeichnet diese daher als „ice-like“ bzw. als „water-like“.<sup>47,48</sup>

Weiterhin tritt ein vergleichsweise scharfer Peak bei 3700  $\text{cm}^{-1}$  auf, der auf nicht in Netzwerken über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene, und daher frei schwingende, OH-Gruppen zurückzuführen ist.

### 3.2.6 Ergebnisse

Die Spektren in Abb. 22 zeigen die normalisierten Messwerte (Punkte) der beiden Tenside SDS und KDS und von Millipore-Wasser im Bereich von 3000 bis 3760  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit und zur besseren Interpretierbarkeit wurde mit einem Savitzky-Golay-Fit geglättet (durchgezogene Linien) mit einem Polynom erster Ordnung und je drei Punkten nach rechts und nach links.

Das Spektrum des Millipore-Wassers zeigt je eine breite Bande bei ca. 3200  $\text{cm}^{-1}$  („ice-like“) und ca. 3400  $\text{cm}^{-1}$  („water-like“), sowie den Peak der freien OH-Gruppen. Der Erwartung entsprechend tritt dieser Peak bei ca. 3700  $\text{cm}^{-1}$  nicht auf, wenn die Wasseroberfläche mit einer Tensidmonolage bedeckt ist, da die Wassermoleküle an

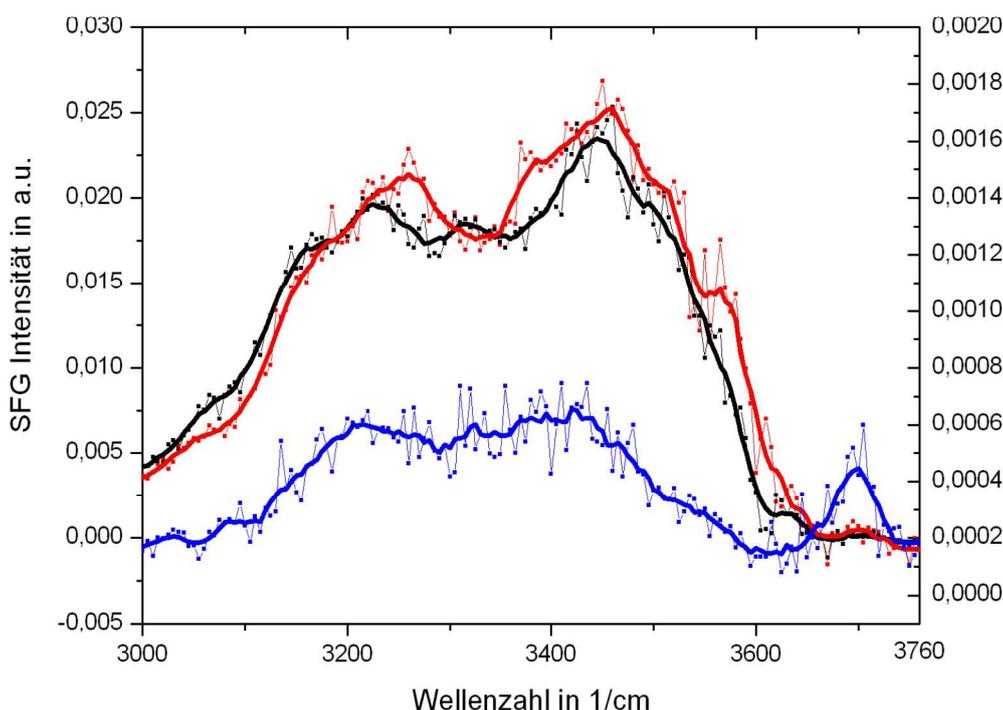


Abbildung 22: SFG-Wasserbanden von Millipore-Wasser (blau), SDS (schwarz) und KDS (rot). Die SFG Intensität für die Tensid-Monoschichten befindet sich auf der linken Ordinate, die für reines Wasser auf der rechten.

der Oberfläche in diesem Fall in Wechselwirkung mit den Tensidmolekülen treten. Im Vergleich zu reinem Millipore-Wasser sind bei KDS und SDS die Banden bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  etwa um das 35-fache stärker ausgeprägt. Dies bedeutet, dass eine höhere mittlere Ausrichtung der Wasserdipole vorliegt. Der Vergleich der Spektren der Tenside untereinander zeigt jedoch, anders als nach dem Collins Konzept zu erwarten, keine signifikanten Unterschiede.

Dieses Ergebnis könnte darin begründet sein, dass die Kontaktionenpaarbildung aufgrund von Wasseraffinitäten konzentrationsabhängig ist und möglicherweise die gewählten Konzentrationen in einem Bereich liegen, für den das Collins Konzept nicht zutrifft. Durch SFG-Messungen mit unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen kann dies untersucht werden.

### 3.3 Kontaktionenpaarbildung bei anorganischen Salzen

#### 3.3.1 Motivation der Untersuchungen

Die Messungen an Natriumdodecylsulfat (SDS) und Kaliumdodecylsulfat (KDS) in Kapitel 3.2 zeigten im Vergleich untereinander keinen signifikanten Einfluß der unterschiedlichen Gegenionen der Tensidmonolage auf das Schwingungsspektrum von Wasser. Für die untersuchten SDS/KDS Monolagen an der Wasseroberfläche konnte das Collins Konzept<sup>40</sup> (Beschreibung in Kap: 3.2.2) nicht bestätigt werden. Extremere Kandidaten, bei denen eine Präferenz der entgegengesetzt geladenen Ionen zueinander noch deutlicher ausgeprägt sein sollte, sind anorganische Salze mit deutlichen Unterschieden in der Polarisierbarkeit der Kat- und Anionen. Dazu zählen Salze aus: Cs<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> Ionen; wobei Cäsium-Ionen und Iodid-Ionen jeweils eine große Polarisierbarkeit und Chlorid-Ionen und Lithium-Ionen eine in Vergleich dazu geringe Polarisierbarkeit aufweisen. Entgegen dem klassischen Bild der Verarmung der Wasseroberfläche an anionischen Ionen, konnten SFG Messungen zeigen, dass es zu einer lokalen Anreicherung in den obersten Moleküllagen kommt.<sup>49</sup>

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen der Dodecylsulfate werden Wasserspektren der Oberfläche aufgenommen und anhand deren Intensitätsverhältnisse die Anwendbarkeit des Collins Konzepts für die Wasseroberfläche experimentell geprüft. In dieser Arbeit wurden Salze aller Kombinationen der genannten Ionen (CsI, CsCl, LiI, LiCl) untersucht.

Für diese Systeme wird durch das Collins Konzept (siehe Kap. 3.2.2) eine Kontaktionenpaarbildung bei CsI und LiCl, sowie eine Separation bei CsCl und LiI erwartet. Die Wasserspektren der Oberfläche erlauben, Aufschluß darüber zu erhalten, inwieweit sich Kontaktionenpaare bilden. Ist dies der Fall, befinden sich nur wenige Wassermoleküle im von den Ionen erzeugten elektrischen Feld. Dies führt zu einer geringeren Intensität der Schwingungsbanden, im Vergleich zur ausbleibenden Bildung von Kontaktionenpaaren mit mehr Wassermolekülen im von den Ionen erzeugten elektrischen Feld, da die Intensität der Banden auch von der Orientierung

der zum Spektrum beitragenden Schwingungen abhängt.

### 3.3.2 Reinheit der Proben

Die erworbenen Salze (99,9 - 99,999% Reinheit) enthalten noch mit SFG nachweisbare Spuren von organischen, oberflächenaktiven Substanzen, die die Messungen störend beeinflussen würden. Eine etablierte Methode, diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde von Lunkenheimer entwickelt<sup>50</sup> und beruht auf mehreren repetitiven Schritten des Anreicherns von oberflächenaktiven Verunreinigungen an einer vergrößerten Oberfläche und anschließendes Absaugen einer minimierten Oberfläche. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Salze zeigte sich, dass man eine zufriedenstellende Reinheit erhält, wenn die im Maßkolben präparierte Lösung mit einem ähnlichen Vorgehen behandelt wird. Dabei werden nach 15 Minuten Wartezeit die obersten Millimeter aus dem Hals des Maßkolbens abgesaugt. Dies wird noch einmal wiederholt. Der Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen wurde damit soweit verringert, dass sie nicht mehr mit SFG nachweisbar sind.

### 3.3.3 Experimentalteil

Die SFG-Messungen wurden bei einer Konzentration von 1M und 2M in einer Teflonschale durchgeführt. Diese war zur Minimierung der Wasserverdunstung und zum Schutz der Lösung vor Staub bis auf einen Spalt für die Laserstrahlen mit einer Abdeckung versehen. Als Referenz wird ein Spektrum reinen Millipore Wassers aufgenommen.

### 3.3.4 Ergebnisse

Die einzelnen Spektren der Konzentration 1 mol/l bzw. 2 mol/l sind in Abbildung 23 bzw. 24 zusammengefaßt.

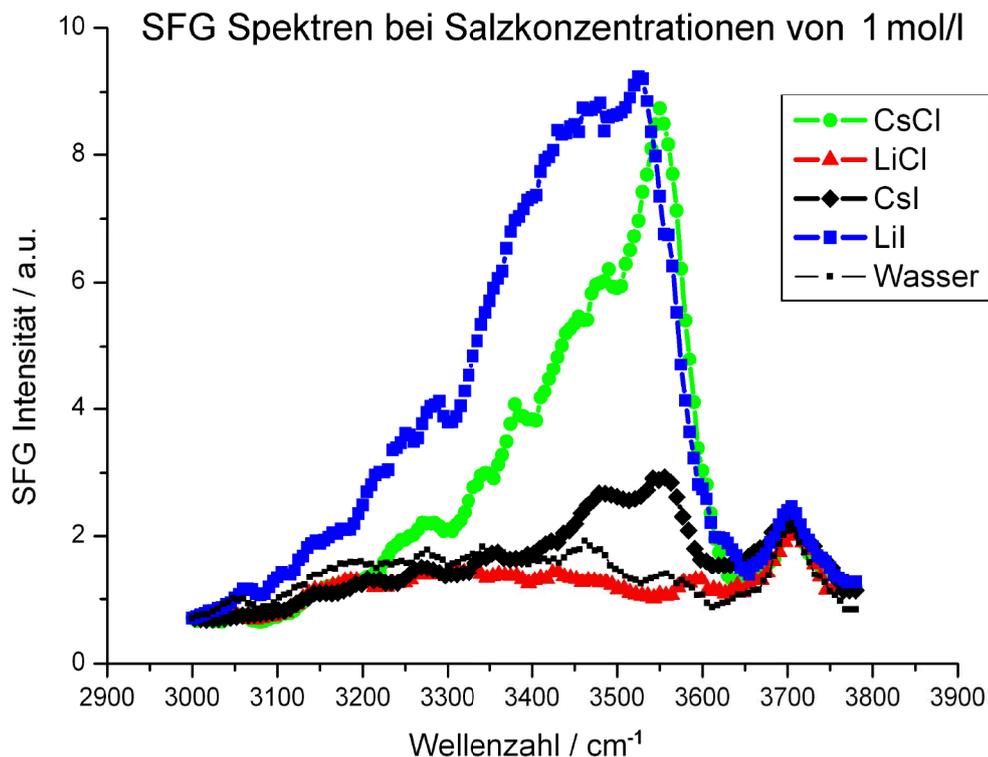


Abbildung 23: SFG-Spektren bei Salzkonzentrationen von 1 mol/l

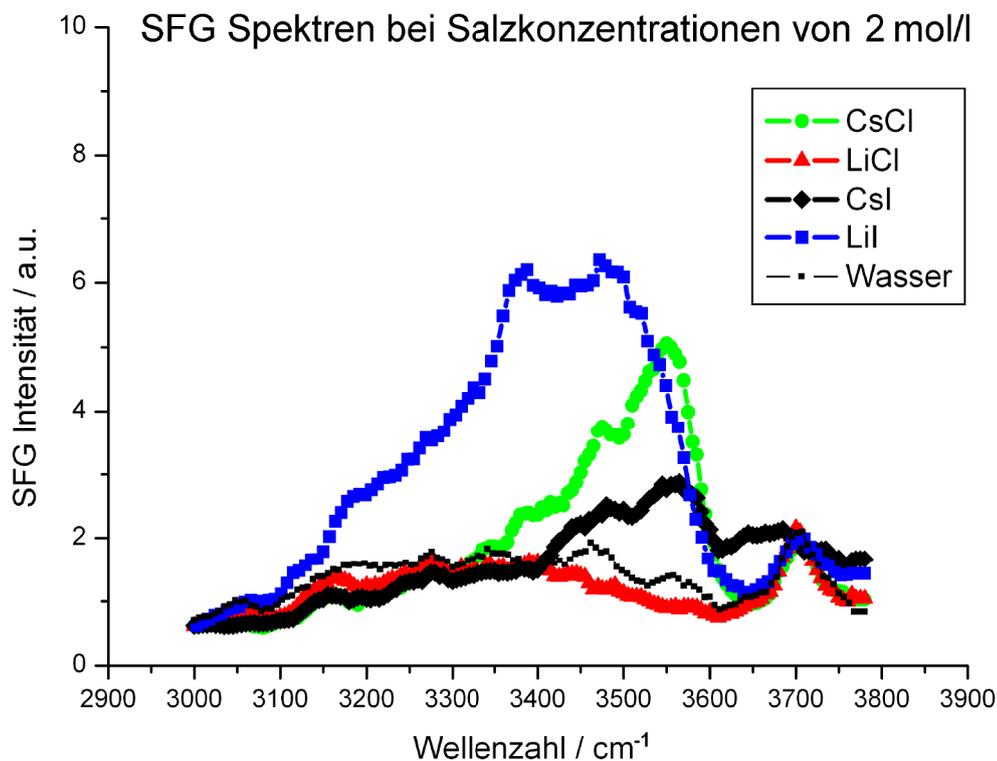


Abbildung 24: SFG-Spektren bei Salzkonzentrationen von 2 mol/l

Die normierten und geglätteten Spektren bei 1 mol/l und bei 2 mol/l weisen einige Gemeinsamkeiten auf, sodass die folgenden Beschreibungen unabhängig von der Konzentration zutreffend sind.

Bei allen untersuchten Substanzen tritt bei  $3700\text{ cm}^{-1}$  ein scharfer Peak auf, der den nicht am Wasserstoffbrückennetzwerk teilnehmenden, „freien“ OH- Schwingungen des Wassers an der Oberfläche zugeordnet wird.<sup>47</sup> Die Intensität und Bandbreite dieses Peaks ist für alle Spektren vergleichbar. Daraus wird gefolgert, dass die ungebundenen OH-Gruppen an der Wasser/Luft Grenzfläche nicht durch die Anwesenheit der Ionen in der Lösung beeinflusst werden.

Drei der untersuchten Elektrolytlösungen (CsI, CsCl, LiI) bewirken eine Intensitätserhöhung der Banden bei ca.  $3200$  und bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu reinem Wasser. Spektren reinen Wassers weisen bei  $3200$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  jeweils eine breite Bande auf, die charakteristisch für hexagonale („ice-like“) bzw. tetraedrische („water-like“) Cluster des Wassers sind.<sup>48</sup> Bei den vorliegenden Spektren der Lösungen wird die Bande bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu der bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  stark unterdrückt. Jedes dieser drei Salze enthält mindestens ein großes, polarisierbares Ion. Diese Unterdrückung der Bildung der ice-like Struktur an der Oberfläche bei großen, polarisierbaren Ionen zeigte sich auch bei Messungen an Thiocyanationen ( $\text{SCN}^-$ )<sup>51</sup> oder Natriumhalogenen.<sup>52</sup>

Vergleicht man die Intensitäten der Banden der einzelnen Elektrolytlösungen bei  $3200$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  untereinander, stellt man fest, dass diese für CsCl und LiI signifikant höher sind als für CsI und LiCl. Größere Signalintensitäten (bei sonst gleichen Bedingungen) lassen auf eine größere Anzahl an gerichteten Oszillatoren schließen. Im Bezug auf die Bildung von Kontaktionenpaaren ist daher der Abstand der entgegengesetzt geladenen Ionen zueinander bei CsCl und LiI in Vergleich zu CsI und LiCl als größer anzusehen. Dieses Ergebnis stimmt mit der Erwartung auf Grundlage des Collins Konzepts überein.

LiCl bewirkt eine Intensitätsverringerng der Banden bei ca.  $3200$  und bei ca.

3400  $\text{cm}^{-1}$ . Das von LiCl gebildete Kontaktpaar führt zu einer Verminderung der mittleren Orientierung der Wassermoleküle an der Oberfläche unter Beibehaltung der tetraedrischen bzw. hexagonalen Struktur.

Bei der Betrachtung der absoluten Intensitätsverhältnisse einer Elektrolytlösung bei den beiden Konzentrationen, stellt man fest, dass diese sich bei LiCl und CsI nicht signifikant unterscheiden. Die Intensitäten der Banden bei LiI und CsCl dagegen sinken um ca.  $1/3$  bei 2 mol/l.

Bei LiI und CsCl handelt es sich um Salze mit je einem großen und einem kleinen Ion, die in Lösung räumlich entfernt sind. Hier hat eine Konzentrationserhöhung einen größeren Einfluß, da die Verringerung des zur Verfügung stehenden „freien“ Volumens offenbar dazu führt, dass der Abstand zwischen den Ionen und damit die Ausrichtung der Wassermoleküle im elektrischen Feld verringert ist.

### 3.3.5 Zusammenfassung

Die Erwartung auf Grundlage des Collins Konzepts kann für die untersuchten anorganischen Salze an der Oberfläche einer wäßrigen Lösung bestätigt werden. Die Kombinationen aus zwei stark oder zwei schwach polarisierbaren Ionen führt zu Spektren, aus denen auf die Bildung von Kontaktpaaren geschlossen werden kann.

Die hier ermittelten Tendenzen sind unabhängig von den beiden untersuchten Konzentrationen (1mol/l und 2mol/l) gleichermaßen zu finden.

## 4 Summenfrequenz Mikroskopie

Die Entwicklung eines Verfahrens, das eine erhöhte Ortsauflösung der Summenfrequenzspektroskopie ermöglicht, erforderte eine Reihe von Um- und Neubauten am Strahlengang des SFG-Spektrometers. In einem weiteren Schritt erfolgte die Konfiguration des Atom-Kraft-Mikroskops, um schließlich beide Teile zur Summenfrequenz Mikroskopie zu verbinden. Die Arbeiten zu diesem komplexen Aufbau werden in folgenden näher ausgeführt. Der neue Messplatz sollte so aufgebaut werden, dass weiterhin noch konventionelle Summenfrequenz-Spektren ohne Beeinträchtigung aufgenommen werden können. Daher konnten einzelne Bestandteile des Spektrometers nicht verändert werden; stattdessen wurde ein zweiter Messplatz aufgebaut.

### 4.1 Grundlagen zur spitzenverstärkten Summenfrequenzspektroskopie

Das Ziel der spitzenverstärkten Summenfrequenzspektroskopie ist die gleichzeitige hochauflösende Erfassung der Topographie einer Oberfläche und deren chemischer Zusammensetzung.

Die Information über Schwingungsmoden der Moleküle an der Oberfläche erhält man aus SFG-Spektren. Um dies mit einer hohen Ortsauflösung zu verbinden, wird die in Kap 2.5 beschriebene Feldverstärkung an Metallspitzen genutzt. Die Feldstärke des erhöhten Feldes an der Probe hängt neben der einfallenden Feldstärke vom Krümmungsradius der Metallspitze und vom Abstand zwischen Probe und Spitze ab.

Als Metallspitze zur Erzeugung eines optischen Nahfeldes eignen sich AFM-Spitzen besonders gut. Dies liegt in ihren geringen Dimensionen weit unterhalb des Wellenlängenbereich des Lichts, aber auch in der Nutzung der Steuereinheit für die diese Sonden entwickelt werden, dem Atom-Kraft-Mikroskop, begründet. Atom-Kraft-

Mikroskopie stellt eine zuverlässige Methode dar, um die Metallspitze und damit das dort erzeugte optische Nahfeld in die erforderliche Nähe einer Probe zu bringen. Es besteht weiterhin die Möglichkeit zur Abrasterung der Probe, um ein räumliches Bild der Strukturen der Probe zu erhalten. Zudem sind die AFM Spitzen in vielfältigen Variationen erhältlich.

Mögliche, in Abb. 25 dargestellte Anwendungen sind (a) die simultane Erfassung einer Molekülschwingung und die topographische Struktur einer Probe oder (b) die Erfassung von lokalen chemischen Unterschieden der Probe, die nicht mit der konventionellen Atom-Kraft-Mikroskopie erfasst werden können.

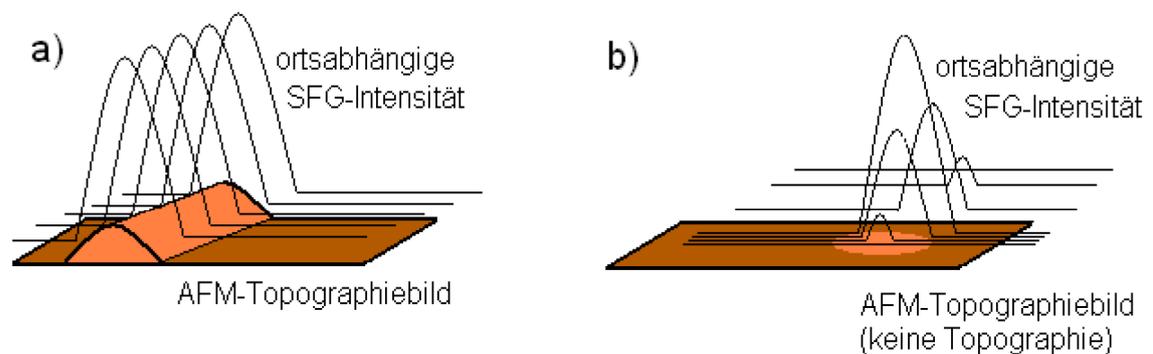


Abbildung 25: Schematische Darstellung zweier Anwendungsmöglichkeiten der SFG-Mikroskopie

## 4.2 Umleitung des Strahlengangs

Das Ergebnis der einzelnen, im folgenden beschriebenen Schritte ist zur Veranschaulichung und zur besseren Nachvollziehbarkeit der einzelnen Unterkapitel in Abbildung 26 dargestellt.

### 4.2.1 Vom regulären Strahlengang bis zur Probe

Die für die Generierung eines SFG-Signals notwendigen Strahlen (sichtbar und infrarot) wurden zu der Position auf dem Tisch, an der sich das AFM Mikroskop befindet, umgeleitet. Da es sich um gepulste Strahlen handelt, müssen die Weglän-

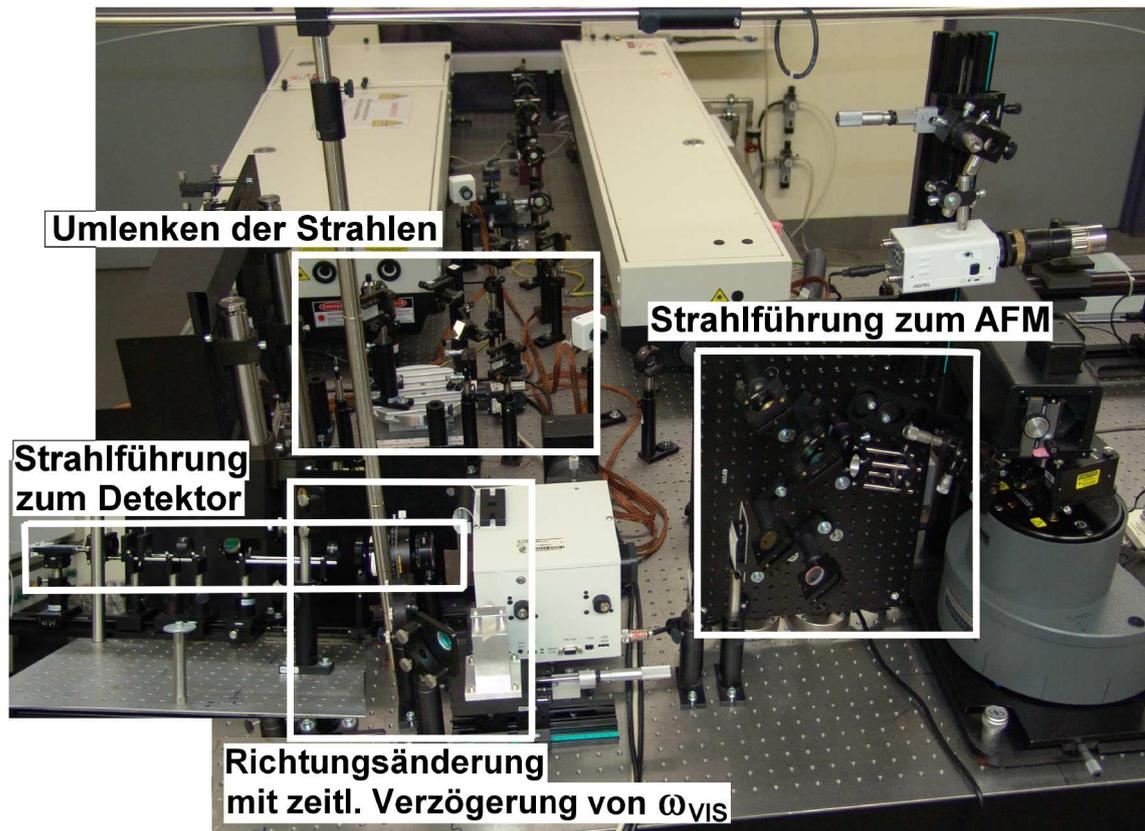


Abbildung 26: Gesamtdarstellung der SFG-Mikroskopie, der Teil „Strahlführung zum Detektor“ wurde aus einer günstigeren Perspektive aufgenommen und an dessen realer Stelle im Bild eingefügt

genverhältnisse denen des konventionellen Aufbaus entsprechen, da sich die Lichtpulse andernfalls nicht zeitlich am Ort der Probe überlappen.

Zuerst wurden, wie in den Abbildungen 27 und 28 dargestellt, die Strahlengänge des sichtbaren und des infraroten Strahls umgelenkt und der des sichtbaren Strahls gleichzeitig über eine Verzögerungslinie für geringe Weglängendifferenzen variabel gestaltet.

Es folgte eine Weiterleitung und Fokussierung der Strahlen auf den Proben­tisch des AFM als neuen Messplatz (Abb. 29).

Im Fokus einer Linse verhält sich der Strahldurchmesser  $d$  nach Gl. 58 proportional zur Brennweite  $f$ .

$$d = \Theta \cdot f \quad (58)$$

mit  $\Theta$ : Divergenzwinkel des Lichtstrahls in Bogenmaß

Daher sollte für den infraroten Strahl eine Linse mit möglichst kleiner Brennweite verwendet werden, um eine hohe Energiedichte zu erhalten.

Zur Feinanpassung der Position des Fokus' auf dem Proben Tisch ist die IR-Linse entlang des Strahlenganges verschiebbar. Dies erfordert einen senkrechten Strahldurchgang, bei dem keine Richtungsänderung des Strahls auftritt.

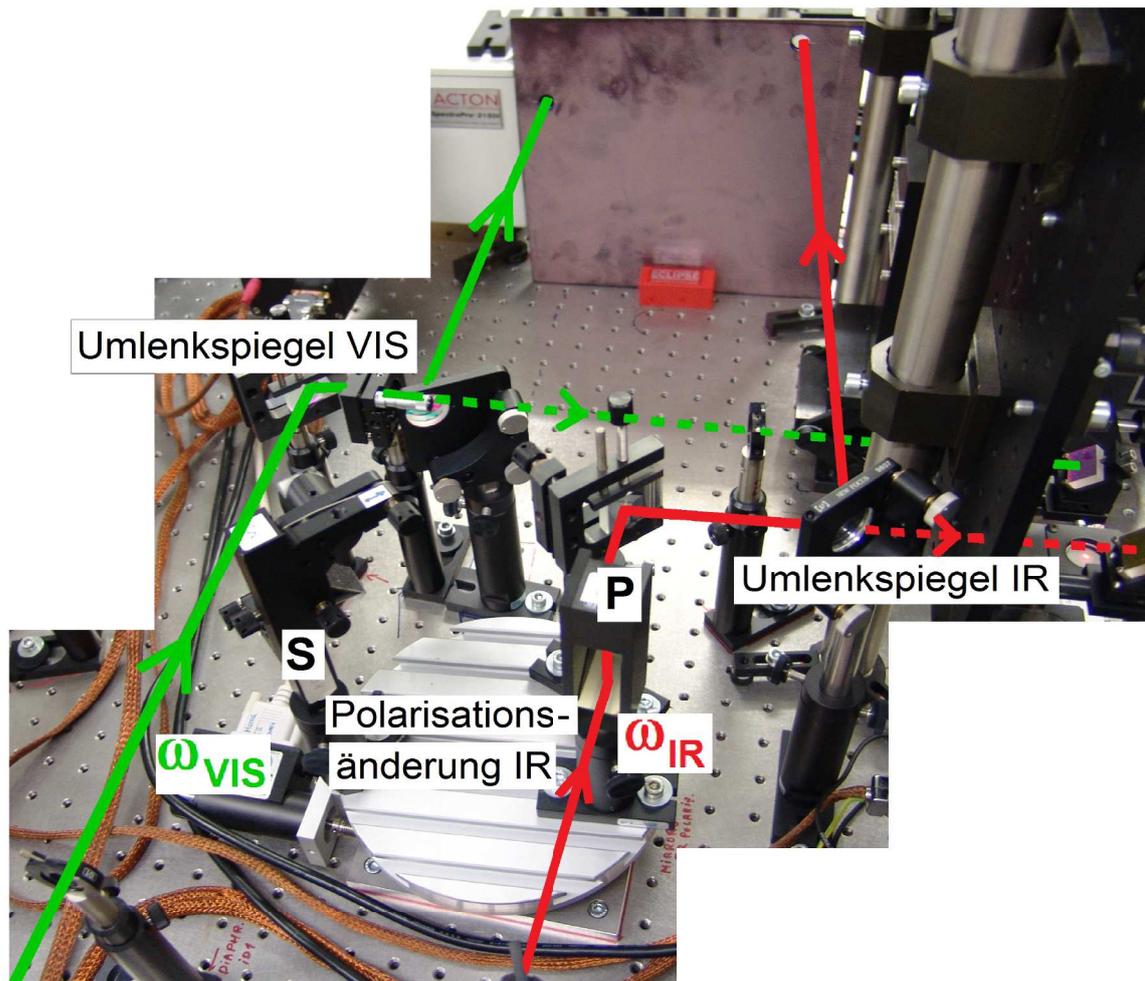


Abbildung 27: Positionen der Spiegel, mit denen die Strahlen zum Mikroskopie Messplatz umgelenkt werden. Die gestrichelte Linie gibt den konventionellen Strahlengang an. Weiterhin ist die motorisierte Drehplatte zur exakten Einstellung der Polarisation des infraroten Strahls bei Umstellung zwischen s- und p-Licht bezeichnet.

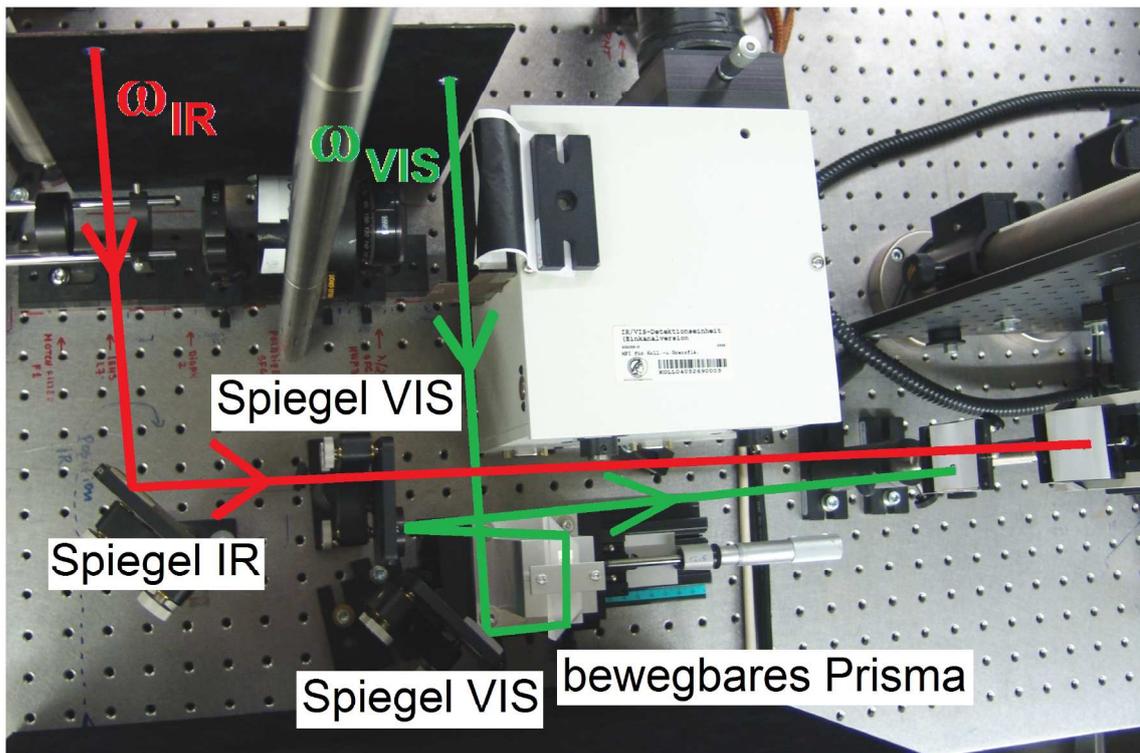


Abbildung 28: Weiterleitung der Strahlen zum Mikroskopie Messplatz, Aufsicht der Verzögerungslinie

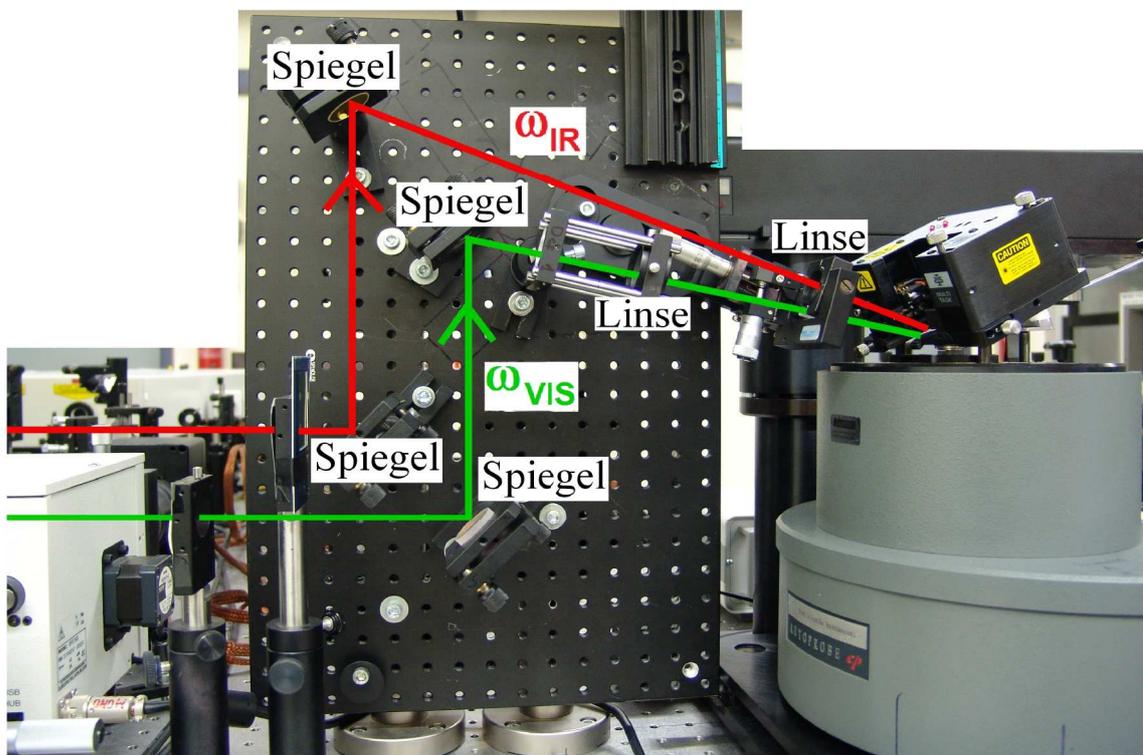


Abbildung 29: Weiterleitung der Strahlen zum Mikroskopie Messplatz und Fokussierung

### 4.2.2 Von der Probe zum Detektor

Um das SFG-Signal vom Mikroskopie-Messplatz zum ortsfesten Detektor zu leiten, bestehen zunächst zwei Möglichkeiten. Einerseits kann das Licht über Linsen und Spiegel „offen“ geleitet werden oder der Weg kann mit einer Glasfaser überbrückt werden.

Bei der regulären Summenfrequenzspektroskopie tritt das Signal als definierter Strahl auf; durch den Einfluß der AFM Spitze wird es jedoch gestreut. Die Detektion von gestreutem Licht ist mit einer Glasfaser unmittelbar hinter (aus der Richtung der einfallenden Strahlen betrachtet) der Quelle des SFG-Signals effizienter als mit einer Linse, daher wurde eine Glasfaser verwendet um das SF-Licht zum Detektor zu leiten.

Im einfachsten Fall<sup>12</sup> besteht eine Glasfaser aus einem Kern, einem Mantel und einer Polymerschuttschicht. Die Brechzahl des Kerns (z. B.  $n_1 = 1.47$  für mit  $\text{GeO}_2$  dotiertes  $\text{SiO}_2$ ) ist dabei wenig höher als die des Mantels (z. B.  $n_2 = 1.46$  für  $\text{SiO}_2$ ). Das zugrunde liegende Prinzip bei der Lichtausbreitung in Lichtwellenleitern ist die Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Kern und Mantel, auf die in Kapitel 2.6 näher eingegangen ist.

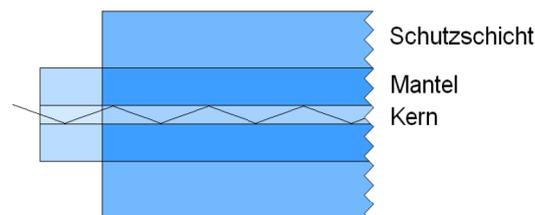


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer Glasfaser mit angedeuteter Lichtleitung durch Totalreflexion

Für den maximalen Einkoppelwinkel  $\theta$ , bei dem noch Totalreflexion erfolgt, gilt:

$$NA = \sin \theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (59)$$

Die Berechnung der numerischen Apertur  $NA$  mittels Brechungsindices in Gl. 59

verlangt für die Umgebung, aus der eingekoppelt wird, den Brechungsindex 1. Für das obige Beispiel beträgt die numerische Apertur 0.17, was gleichzeitig als typischer Wert betrachtet werden kann.

In dieser Arbeit ist eine hohe Einkoppelrate für die Detektion bedeutend. Daher wurde eine Multimode Faser, in der mehrere Moden propagationsfähig sind, mit einem relativ großen Durchmesser von  $1000 \mu\text{m}$  verwendet.

Die hohe numerische Apertur der eingesetzten Glasfaser von 0,48 erlaubt es, Licht das im Winkel von bis zu  $28,7^\circ$  eintritt, zum Detektor zu leiten. Daher wird auch Streulicht eingekoppelt.

Das aus der Glasfaser austretende, divergierende Licht muß zur Detektion fokussiert werden. Um ein Linsensystem aufzubauen, das dieses leistet, wurde ein starkes, am Standard-Messplatz erzeugtes SFG-Signal wie in Abb. 31 dargestellt, in die Faser eingekoppelt.

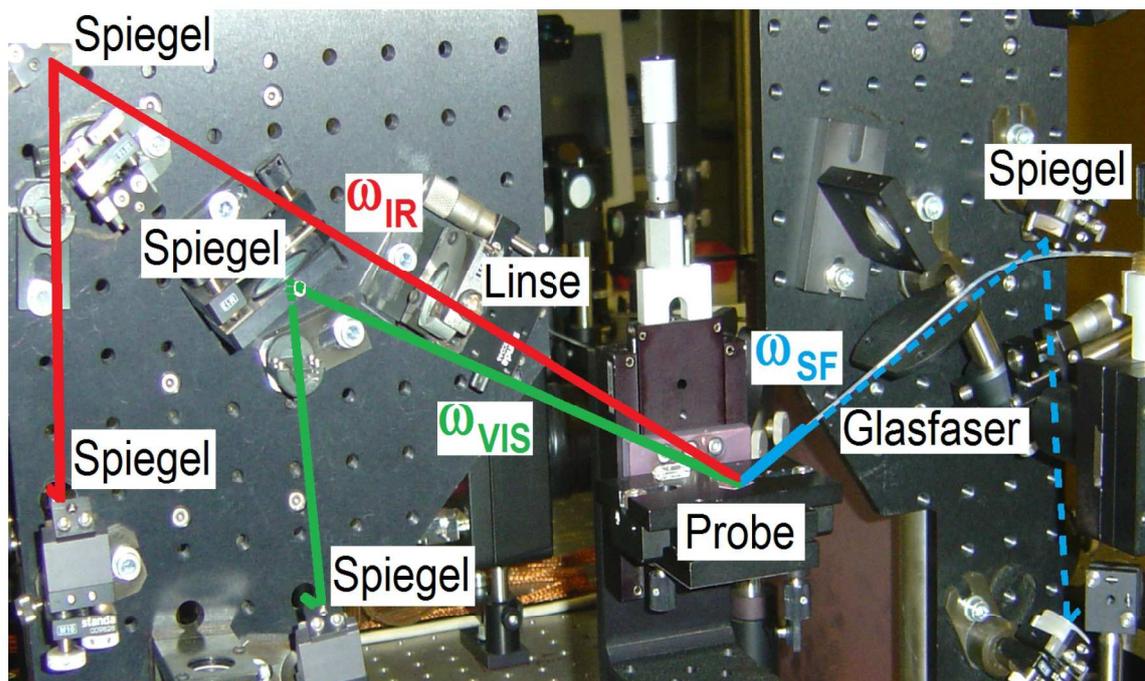


Abbildung 31: Einkopplung des SFG-Signals in die Glasfaser zum Aufbau des Detektionspfades; mit den beiden einfallenden Strahlen ( $\omega_{IR}$ ,  $\omega_{VIS}$ ) und dem Summenfrequenz Signal ( $\omega_{SF}$ ). Die gestrichelte Linie deutet den Strahlengang des Signals ohne Faser an.

Der hohe Durchmesser der Glasfaser führt dazu, dass es sich beim austretenden Licht nicht um eine Punktquelle handelt und dieses daher aufwändiger zu kollimieren ist. Auf dem Weg zum Detektor wurde der Anteil des Lichts, welcher das erstellte Linsensystem vor dem Detektor verläßt, so gering wie möglich gehalten. Dies erreicht man durch die Wahl von Linsen, die eine hohe numerische Apertur besitzen und deren Positionierung derart, dass das Strahlenbündel die Linsen vollständig passiert (Abb. 32). Hierbei ist bei der Wahl der Linsen zu beachten, dass sich die Brennweite und die numerische Apertur umgekehrt proportional verhalten.

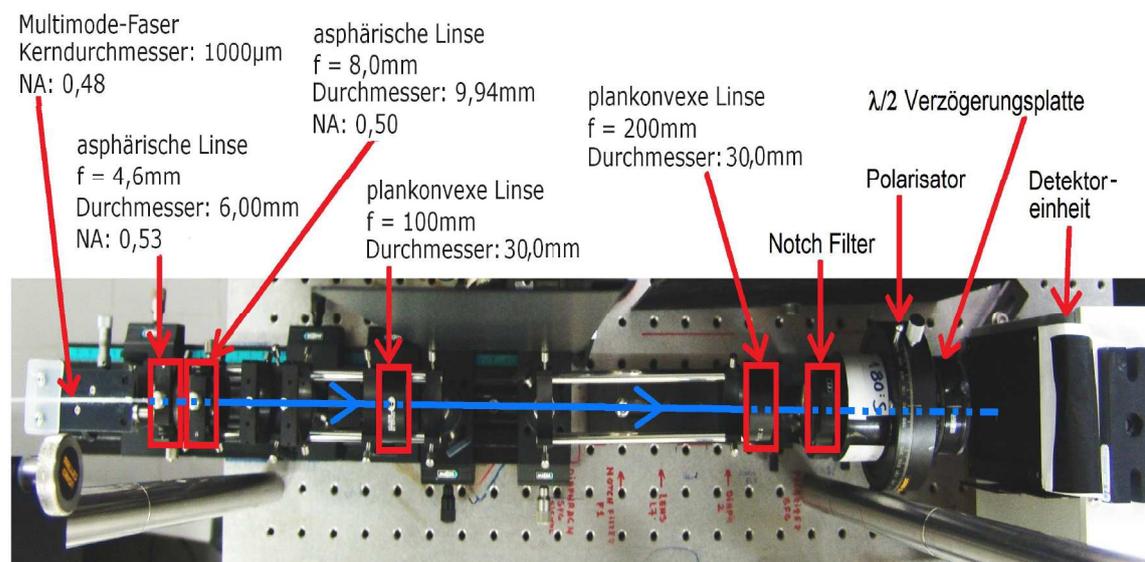


Abbildung 32: Optisches System zur Leitung und Kollimation des aus der Faser ausgekoppelten Lichts zum Detektor; der Strahlengang ist in blau angedeutet

Im Idealfall liegt beim Eintritt in den Detektor ein paralleles Strahlenbündel vor. Für die praktische Durchführung genügt es jedoch, ein Strahlenbündel mit ausreichend geringem Durchmesser zu erzeugen, das vollständig vom Detektor erfasst wird. Nach der Optimierung des Linsensystems unter anderem durch Verwendung von asphärischen Linsen, werden 90% des Signals im Vergleich zum Standard-Strahlengang (angedeutet durch die gestrichelte Linie in Abb. 31) detektiert.

Mit dieser Effizienz wurde der Eingang der Glasfaser zum Mikroskopie-Messplatz gebracht und dort die Position der Faser zur Einkopplung eines Signals optimiert.

Für Ethanol als Referenzsubstanz wurde in dieser Konfiguration das Summenfre-

quenzspektrum in Abbildung 33 aufgenommen.

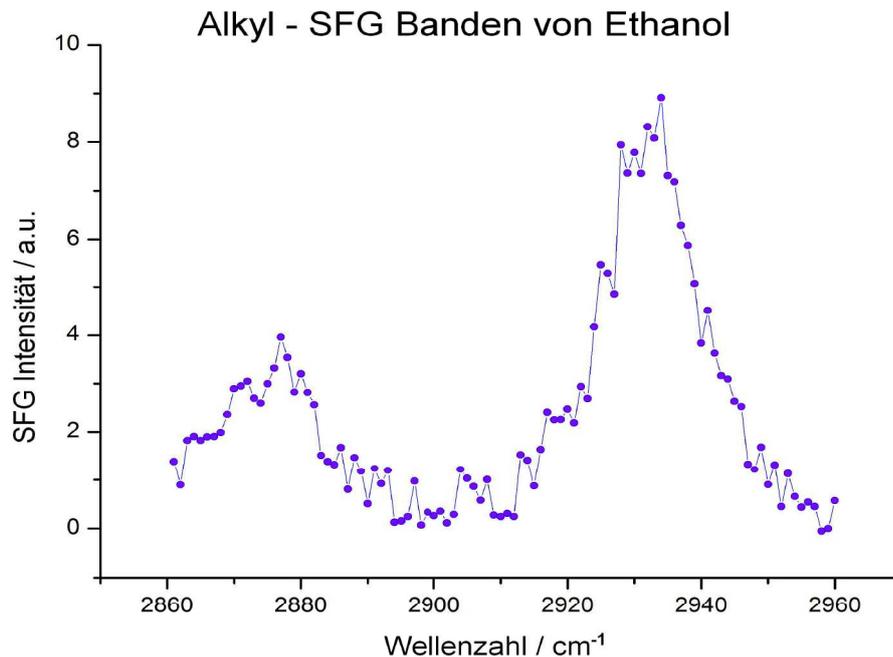


Abbildung 33: Spektrum des Alkylbereichs von Ethanol am Mikroskopie Messplatz

### 4.3 Konfiguration des Atom-Kraft-Mikroskops sowie dessen Komponenten

Am AFM-Messkopf wurden verschiedene Umbauten durchgeführt, da die einfallenden und ausfallenden Strahlen in Kombination mit der vorgegebenen Position der Probe einen Strahlengang vorgeben, der zunächst nicht frei zugänglich ist.

Für die Realisierung optimaler experimenteller Bedingungen zur Feldverstärkung an Metallspitzen sind einige Voraussetzungen bei der Auswahl der verwendeten Komponenten zu beachten, die im Folgenden beschrieben werden.

Zusätzlich wurden an der Grundplatte des AFM-Tisches Mikrometerschrauben zur Steuerung der z-Richtung (Höhenposition) der Probe angebracht, die eine genaue planparallele Einstellung des Gerätes und im Besonderen der Auflagefläche für die Probe ermöglichen.

### 4.3.1 Wechselwirkungsmodus der Spitze mit der Probe

Ein wichtiger Parameter ist der Abstand zwischen der AFM-Spitze und der Probe. Daher ist zwischen dem contact und dem non-contact Modus abzuwägen (nähere Erläuterungen in Kapitel 2.3).

Durch das Bestrahlen der Spitze können aufgrund der Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Wellen und dem Material der Spitze verschiedene Effekte auftreten. Zum einen kann es zur thermischen Ausdehnung der Spitze kommen. Berechnungen von Demming-Janssen zeigen, dass mit einer Laserleistung von  $3\text{MW}/\text{cm}^2$  bei einer Wellenlänge von  $532\text{ nm}$  mit Ausdehnungen im Bereich von  $0,3\text{ nm}$  zu rechnen ist.<sup>53</sup> Die Berechnungen erfolgten für Wolfram- und Silberspitzen, jedoch ist davon auszugehen, dass die Ausdehnung durch den thermischen Einfluss der Laserstrahlen bei den schließlich verwendeten Goldspitzen in ähnlichen Größenordnungen liegt. Nähere Ausführungen zur Wahl des Metalls finden sich in Kapitel 4.3.4.

Während des Scannens befindet sich im contact Modus die AFM-Spitze nur wenige zehntel Nanometer von der Probe entfernt.<sup>19</sup> Beim non-contact Modus beträgt dieser Abstand  $5\text{-}10\text{ nm}$  bei einer Schwingungsamplitude von wenigen hundertstel  $\text{nm}$ .<sup>19</sup> Nach Hartschuh<sup>54</sup> führt ein parallel zur Spitzenachse polarisierter Laserstrahl ( $\lambda = 830\text{ nm}$ ) zu einem Nahfeld mit einer Ausdehnung von ca.  $10\text{ nm}$  für Goldspitzen mit einem Krümmungsradius von  $10\text{ nm}$ .

Die vorangegangenen Abschätzungen der Größenordnungen, in denen die verschiedenen zu berücksichtigenden Effekte liegen, führen zunächst zur Verwendung des Non Contact Modus bei dem die Spitze von der Probe entfernt schwingt.

### 4.3.2 Position des AFM-Kopfes

Wird das SFG-Signal an der Position der AFM-Spitze generiert, ist dieses dann zugänglich, wenn sich die Glasfaser im entsprechenden Winkel im Strahlengang bzw. Streufeld des Signals befindet (siehe Abb. 34). Um dieses zu Erreichen, war es aus geometrischen Gründen erforderlich, einen Abstandhalter fertigen zu lassen, der den

Neigungswinkel des AFM-Kopfes erhöht.

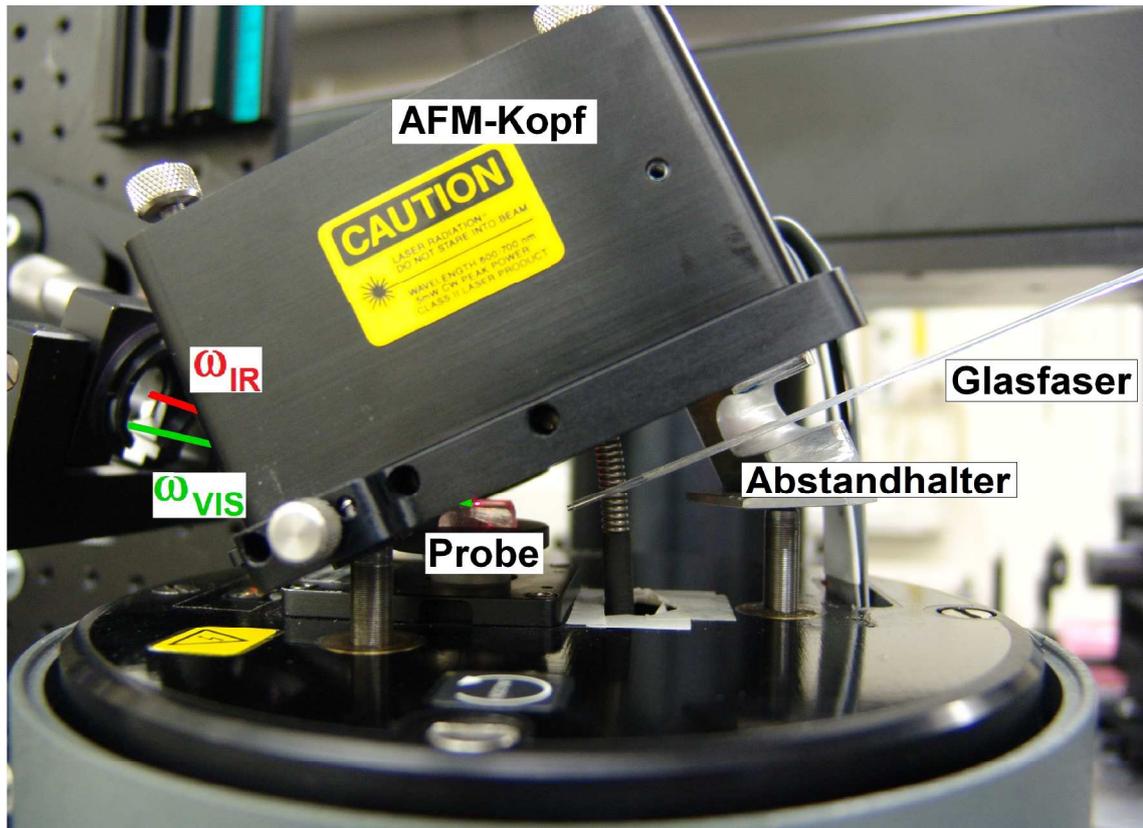


Abbildung 34: AFM-Messkopf nach Einfügen des Abstandhalters mit Aussparung für die Faser.

Das vergrößerte Bild des AFM-Cantilevers wird standardmäßig per Kamera auf einen Bildschirm übertragen, um die Positionierung der Spitze zu erleichtern. Durch die größere Neigung veränderte sich auch der Neigungswinkel der für die Kamera vorgesehenen Aussparung stark. Um die Positionierung der Spitze und der Strahlen an der Probenoberfläche zu ermöglichen, wurde zusätzlich zu der zum AFM gehörigen eine weitere Kamera mit einem Linsensystem zur Vergrößerung des Bildes gekoppelt (zur Veranschaulichung: siehe rechte Seite auf Abb. 26).

#### 4.3.3 Neigungswinkel der Spitze

Die Verstärkung des optischen Feldes an Metallspitzen ist nur dann maximal, wenn der Wellenvektor der elektromagnetischen Welle senkrecht zur Spitzenachse auftrifft.<sup>26</sup> Die oben beschriebene Position der Faser führt zu einen um etwa 30° ver-

änderten Winkel des AFM-Kopfes und damit auch der Spitze. Die Spitzenachse ist nicht mehr senkrecht zur Probenoberfläche orientiert, sondern deutlich geneigt. Um diesen zusätzlichen Winkel zu kompensieren, können nur Atom-Kraft-Mikroskopie Sonden verwendet werden, die in einem derartigen Winkel am Cantilever angebracht sind, dass die Neigung des AFM-Kopfes ausgeglichen wird (vgl. Abb. 36).

Zusätzlich wird bei der Verwendung einer AFM-Sonde, bei der die Spitzenachse senkrecht zum Cantilever orientiert ist, beim Bestrahlen ein Schatten (siehe Abb. 35) des Cantilevers auf die Spitze hervorgerufen. Dieser Effekt kann gleichermaßen mit der Wahl einer gewinkelten AFM-Spitze behoben werden (Abb. 35 b).

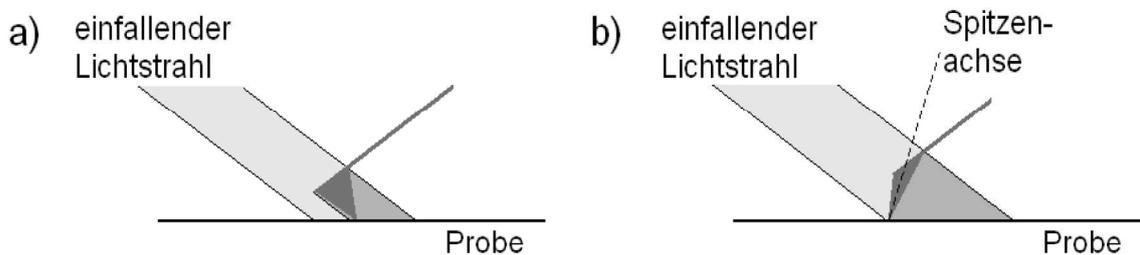


Abbildung 35: Schattenwurf bei a) senkrechter Anordnung von Cantilever und Spitzenachse, b) 30°-Winkel zwischen Cantilever und Spitzenachse

#### 4.3.4 Material der Spitze

Die Effizienz der Generation eines elektromagnetischen Nahfeldes an Metallspitzen hängt unter anderem von dem Material, aus dem die Spitze besteht, ab.<sup>55</sup> Simulationen von Jensch und Dickmann<sup>56</sup> zeigen, dass der Verstärkungsfaktor im relevanten Wellenlängenbereich von 532 nm bis zum infraroten Bereich für Gold die höchsten Werte annimmt. Beim Material beziehungsweise der Beschichtung der Spitze ist darauf zu achten, dass es durch keinen der beiden Laserstrahlen oder deren Zusammenwirken in seinen verstärkenden Eigenschaften Veränderungen erfährt bzw. zerstört wird.

Die gebräuchlichsten AFM-Spitzen bestehen aus einem Siliziumkern und gegebenenfalls einer metallischen Schicht darüber. Silizium wird bereits bei geringen Intensitäten des infraroten Strahls, bei denen noch keine Summenfrequenzspektren z. B. von

Alkanen beobachtet werden, zerstört, da es in diesem Bereich stark absorbiert. Folglich müssen Spitzen mit einer Metall-Schichtdicke, die die direkte Wechselwirkung des Lichts mit dem Siliziumkern verhindert, verwendet werden.

#### 4.3.5 Auswahl der Spitze

Der Krümmungsradius der Spitze bestimmt den Durchmesser des Nahfeldes und damit der möglichen Auflösung. Daher sind kleine Radien zu bevorzugen.

Die beschriebenen Voraussetzungen werden von dem in Abb. 36 gezeigten Spitzentyp erfüllt. Diese Spitzen haben einen Siliziumkern, eine 70 nm dicke Goldschicht und einen Neigungswinkel zum Cantilever von  $30^\circ$  sowie einen Krümmungsradius von 10 nm.

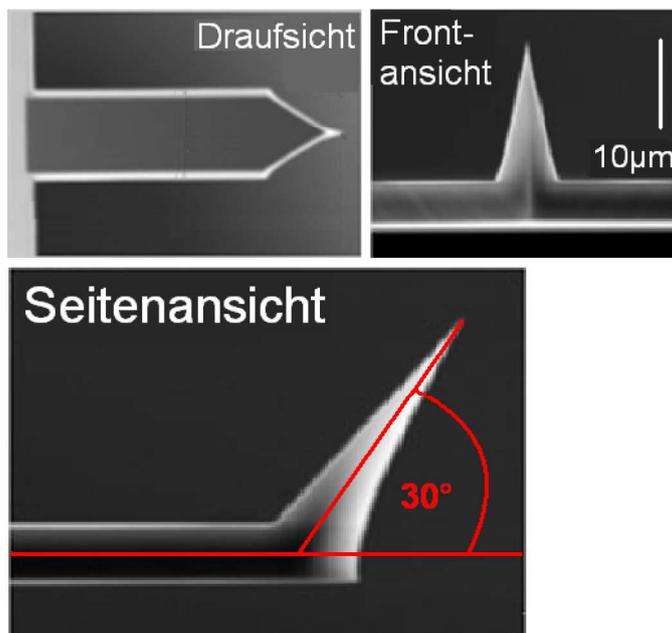


Abbildung 36: Aufnahmen des Herstellers<sup>57</sup> der verwendeten „ATEC-CONTAu“ AFM-Spitze, mit eigenen Ergänzungen

#### 4.4 Allgemeines zu Durchführung und Auswertung von Experimenten zur Summenfrequenz-Mikroskopie

Neben der nötigen Infrastruktur, die mit den oben beschriebenen Arbeiten geschaffen wurde, benötigt man für die Entwicklung der orts aufgelösten Summenfrequenzspektroskopie geeignete Modellproben. Dazu wurden einige vielversprechende Systeme präpariert, die in den folgenden Kapiteln näher beschrieben werden. Ebenso werden die Rahmenbedingungen und die verwendeten Bestrahlungsgeometrien vorgestellt.

Die allgemeine Versuchsdurchführung soll nach folgendem Schema erfolgen: Die AFM-Sonde wird mit beiden Strahlen bestrahlt. Dabei wird ein Nahfeld an deren Extremität erzeugt, damit ein SFG-Signal generiert und dieses dann detektiert.

Zur Verifizierung, dass das Signal durch das Nahfeld generiert wurde, wird die Position der AFM-Spitze um eine geringe Distanz von der Probe entfernt, sodass Nahfeld und Probe nicht mehr wechselwirken können. Dann wird erneut eine Messung durchgeführt.

Die gewählte Modellprobe muß vor allem in der Entwicklungsphase ein starkes SFG-Signal liefern.

Bei der Erzeugung des Nahfeldes aus einem Fernfeld heraus existiert im Allgemeinen zusätzlich ein Signal, das aus dem Fernfeldhintergrund generiert wird (siehe Abb. 37).

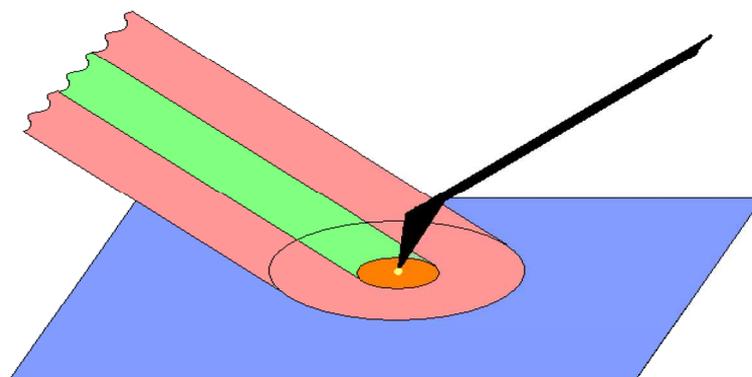


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Dimensionen der bestrahlten Flächen mit konventioneller SFG (orange) und als orts aufgelöste SFG (gelb), nicht maßstabsgerecht

Durch zwei Verfahren kann dieses Hintergrundsignal zumindest verringert werden. Zum einen kann die Teilchendichte der SFG-aktiven Substanz an der Probenoberfläche so gering gewählt werden, dass das Verhältnis der Beiträge aus dem Fernfeld und dem Nahfeld zugunsten des Nahfeldes verschoben wird.

Eine andere Möglichkeit, die mit Summenfrequenzspektroskopie gut durchgeführt werden kann, ist die Verringerung der Intensität der einfallenden Strahlen so lange, bis aus dem Fernfeld kein messbares Signal mehr generiert wird, jedoch noch aus dem verstärkten Nahfeld.

Die minimale Geschwindigkeit des AFM-Scanners pro Zeile beträgt 0,01 Hz, was einer Zeile pro 100s entspricht. Nimmt man 50 Pulse für einen Messpunkt an, erhält man jede fünf Sekunden einen solchen und folglich 20 Messpunkte pro Zeile. Bewegt sich der Scanner des Atom-Kraft-Mikroskops mit konstanter Rate pro Linie, erhält man bei regelmäßigen Strukturen ein periodisch wiederkehrendes Muster der Signalintensität, welches zur Position des Scanners in Bezug gesetzt werden kann.

Die Synchronisation zwischen AFM und SFG soll zunächst durch eine nachträgliche Verknüpfung der simultanen Messungen einer periodisch strukturierten Probe erfolgen. Es ist aber auch die Anwendung eines Softwarealgorithmus' möglich, der ein kombiniertes Bild liefert.

## 4.5 Direkte Bestrahlung der Spitze

Entsprechend den zuvor beschriebenen Bedingungen wurde für die ersten Versuche, orts aufgelöste SFG-Intensitäten zu erhalten, die in Abb. 38 veranschaulichte Geometrie verwendet.

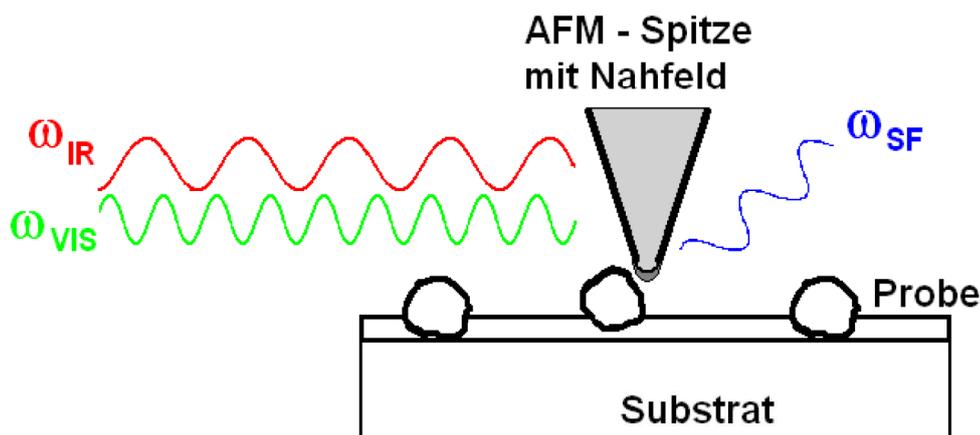


Abbildung 38: Schematische Darstellung der spitzenverstärkten Summenfrequenz-Mikroskopie bei direkter Bestrahlung der Metallspitze

#### 4.5.1 Alkanthiol auf einer Goldoberfläche

Die Nahfeldverstärkung an Metallspitzen wird durch metallische Substrate zusätzlich erhöht.<sup>2</sup> Daher erschien eine SFG aktive, strukturierte Monoschicht von z. B. einem Alkanthiol auf einem mit Gold beschichteten Substrat als Arbeitsprobe geeignet. Mittels SFG-Spektroskopie können charakteristische Molekülschwingungen von Monolagen gemessen werden; somit können prinzipiell die Strukturen detektiert werden.

Für die Herstellung der Substrate wurden Glasobjektträger mit unterschiedlichen Schichtdicken an Gold bedampft. Dabei ist eine Mindestdicke von etwa 100 nm einzuhalten, da die Wellenlänge, bei der eine Goldschicht Licht absorbiert (und bei hohen Leistungen zerstört wird), von deren Dicke abhängt.

Vor der Goldschicht wurde eine 5 nm dünne Chromschicht aufgedampft, welche die Adhäsion des Goldes auf dem Glassubstrat erhöht, von der jedoch keine Beeinflussung der hier durchgeführten Messungen erwartet wird.

Das Reinigen der Objektträger von organischen Adsorbaten erfolgte durch Lagerung in 32,5%  $\text{HNO}_3$  für einen Tag und gründlichem Spülen mit Millipore-Wasser (18  $\text{M}\Omega/\text{cm}$ ).

Bei der Strukturierung wird die starke Affinität von Thiolen für die Reaktion mit

Goldoberflächen ausgenutzt. Dabei bilden diese dichte, selbstordnende Monolagen (self assembling monolayer, SAM) aus. Einige länger-kettige Alkanthiole, wie z. B. das hier verwendete Hexadecan-thiol führen zu SAMs mit einer besonders geringen Anzahl an Defekten.

Um die erwünschte Strukturierung zu erhalten, werden die Thiolmoleküle durch einen mikrostrukturierten Stempel auf das Goldsubstrat aufgebracht. In Anlehnung an u.a. Whitesides<sup>3,58</sup> wird zuerst ein Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) hergestellt. Dafür werden die beiden Bestandteile des kommerziell erhältlichen Silikons „Elastosil<sup>®</sup> RT 601“ Vernetzer und Oligomer im Volumenverhältnis von 1:10 vollständig gemischt. Dann wird diese Mischung bei Unterdruck entgast und bis zu einer Höhe von ca. 3 - 5 mm auf ein in einem passenden Glasgefäß befindliches AFM-Kalibrier-gitter als Matrix mit einer quadratischen Strukturierung von 10  $\mu\text{m}$  gegossen (Abb. 39a). Die Vernetzungsreaktion erfolgt über 4 Stunden bei 70°C. Danach wird die PDMS-Masse mit dem Abdruck des Kalibrier-gitters aus dem Glas entfernt, der strukturierte Bereich ausgeschnitten und mit Ethanol (reinst) gewaschen.

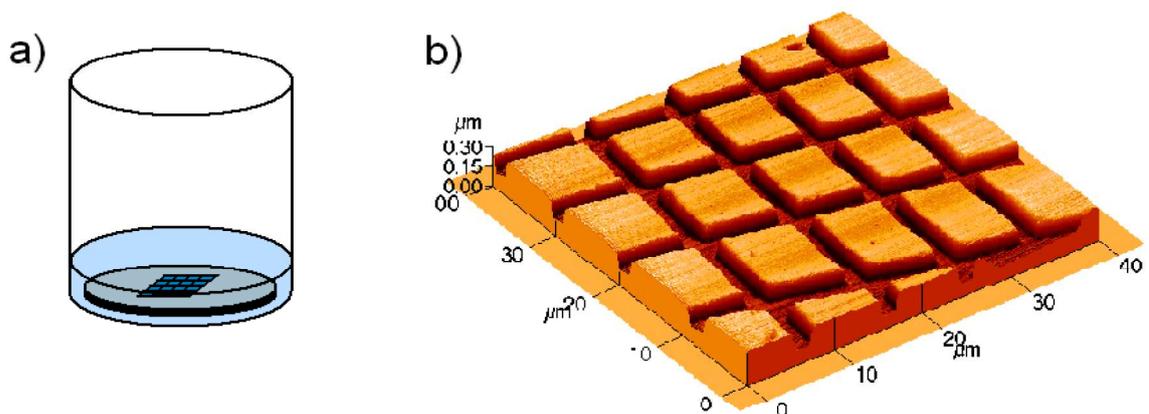


Abbildung 39: a) Herstellung des Stempels in einem Glasgefäß: PDMS-Masse auf einem AFM-Kalibrier-gitter b) AFM-Topographieaufnahme des PDMS-Stempels

Als Substrat wird ein geschnittener Teil (ca. 2.5 x 2.5cm) eines Objektträgers verwendet, der gereinigt und mit 5 nm Chrom und 150 nm Gold bedampft wurde. Über Nacht wird der Stempel in 3 mM Hexadecan-thiol in Ethanol (reinst) belassen. Dann

wird dieser wenig getrocknet vier Stunden lang auf die Goldoberfläche gepresst. Eine weitere durchgeführte Möglichkeit zur Strukturierung dieser Oberfläche besteht darin, gezielt mit hohen Leistungen die Goldschicht vom Substrat zu entfernen. Man erhält eine Stufe in der Beschichtung, die einen unterschiedlich starken Beitrag zum Signal liefert.

#### 4.5.2 Phenylsilanmonoschicht auf SiO<sub>2</sub>

Chemisch über eine Silanisierungsreaktion an Glas angebondenes Phenylsilan zeigt im Schwingungsspektrum genau eine charakteristische Bande bei 3050 cm<sup>-1</sup>, da nur das Wasserstoffatom in Position 4 (siehe Abb. 40) SFG-aktiv ist.

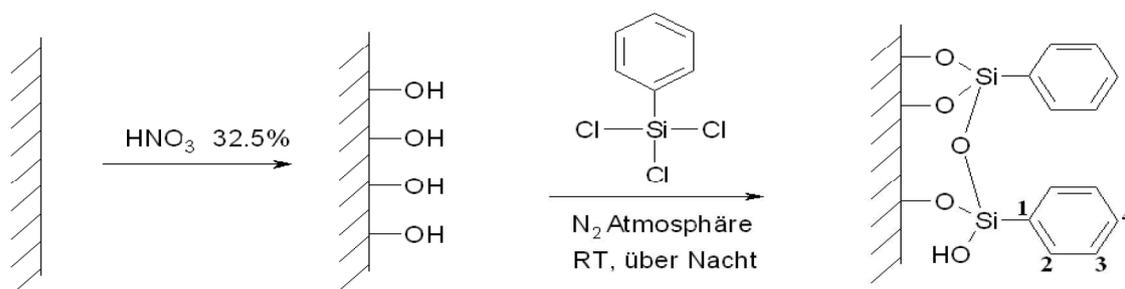


Abbildung 40: Schema der Funktionalisierung der Glasoberfläche mit Phenyltrichlorosilan

Als Substrat für die Phenylsilan-Monoschicht dienen in 32,5% Salpetersäure gelagerte und anschließend gründlich neutral gewaschene Mikroskopie-Objektträger. Die Reaktion erfolgte über Nacht unter Stickstoff-Atmosphäre aus einer Lösung von 15  $\mu$ l Trichlorsilan in 3 ml wasserfreiem Toluol (p.a.). Anschließend wurde die Reaktionslösung entfernt und das Substrat zweimal mit Toluol (p.a.) und einmal mit Chloroform (p.a.) jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad gewaschen.

Die einfach gehaltene Strukturierung der Probe erfolgte durch selektives Entfernen der im basischen instabilen Phenylfunktionalisierung mittels einem Tropfen 30%iger NaOH-Lösung. Man erhält so in der Mitte der Probe einen Bereich frei von der Phenylmonoschicht, an deren Rändern lokale Unterschiede in der SFG-Aktivität bestehen. Das SFG-Spektrum der so präparierten Phenylsilan-Monoschicht in Abb.

41 weist einen scharfen Peak mit hoher Intensität auf.

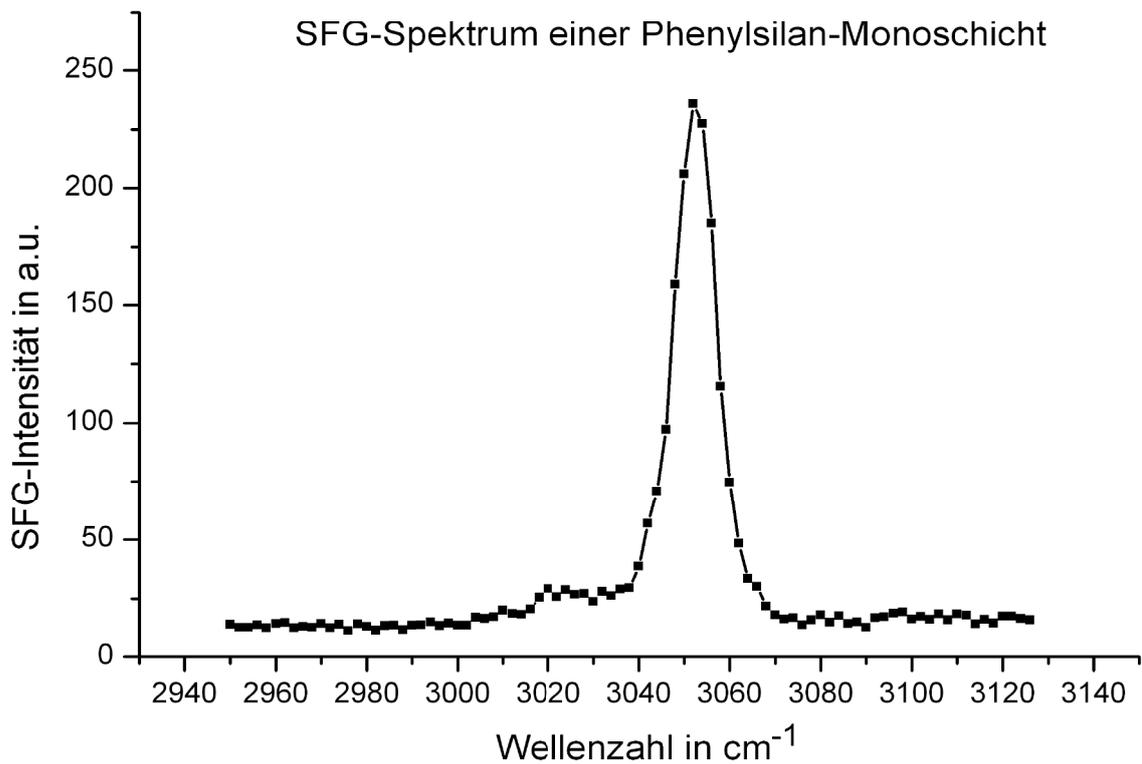


Abbildung 41: SFG-Spektrum einer Phenylsilan Monoschicht

#### 4.5.3 Quarz-Partikel in einer Polymethylmethacrylat-Matrix auf Glas

Mit den zuvor beschriebenen chemisch oder physikalisch strukturierten Proben wurden verschiedene Versuche in der direkten Bestrahlungsgeometrie durchgeführt, um ein stabiles und reproduzierbares Signal aus dem an der AFM-Sonde erzeugten optischen Nahfeld zu erhalten. Das von diesen Proben detektierte Signal war jeweils nicht stark genug, um damit die Nahfeld-SFG-Konfiguration zu optimieren.

Daher wurde, um eine geeignete Probe zu erhalten, die lokale Unterschiede in ihrem Vermögen aufweist, SFG-Licht zu generieren zu Quarz, als einem Material mit hoher SFG-Effizienz übergegangen. Kristalliner Quarz ist optisch anisotrop und generiert ein starkes SFG-Signal über einen weiten Wellenlängenbereich.

Eine Probe die SFG-aktive und -inaktive Bereiche aufweist, erhält man bei Verwendung von Partikeln, die durch Zerkleinern und Zermahlen eines Quarzplättchens gewonnen werden.

Gibt man diese feinen Partikel lose auf einen Träger und versucht sie dann mittels AFM zu charakterisieren, werden sich die Partikel an die AFM-Spitze heften und die Messung wird verzerrt und somit unbrauchbar. Gleiches gilt für die AFM-Spitze, sofern sich das Partikel nicht wieder löst, ohne die Spitze geschädigt zu haben. Um dieses zu verhindern, werden die Partikel in eine Polymermatrix eingebettet.

Die Polymermatrix wird durch Spincoating einer 5% igen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Lösung in Cyclohexanon auf ein gereinigtes 1,5 x 1,5 cm großes Stück eines Objektträgers hergestellt. Mit Cyclohexanon als Lösungsmittel für PMMA werden homogene Filme gebildet, da es kaum verdampft. Das Spincoating wird 60 s bei 5000 rpm durchgeführt. Die Lösung wird während einer Vordrehphase von 6 s mit 800 rpm aufgetragen.

In einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Präparationsbedingungen wurde für die so hergestellte Schicht mittels AFM die Schichtdicke von 210 nm bestimmt.

Als SFG-aktives Material wird ein Plättchen aus einem Quarz-Einkristall verwendet. Dieses wird zunächst im Mörser zerkleinert, sodass man Partikel mit einer Größenverteilung der Durchmesser von einigen 100 nm bis zu wenigen  $\mu\text{m}$  erhält, von denen - wie vorher im intakten Zustand des Plättchens - ein SFG Signal detektierbar ist. Dann wird zur weiteren Probenpräparation eine kleine Menge der Partikel in ca. 300  $\mu\text{l}$  1-Propanol (p. a.) 10 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und weitere vier Minuten präzipitieren gelassen, um die schwereren und damit größeren Partikel sedimentieren zu lassen.

Die Dichte der Partikel auf dem präparierten Objektträger soll gerade so groß sein, dass einzelne Partikel schnell mit dem AFM aufgefunden werden können, aber noch mindestens so vereinzelt sind, dass das nahfeldverstärkte Summenfrequenzsignal einem einzelnen Partikel zugeordnet werden kann. Eine solche geeignete Dichte an Partikeln wird erreicht, indem vier Tropfen vom oberen Teil der Dispersion, in dem sich die kleineren Partikel befinden, nacheinander mit einer 1000  $\mu\text{l}$  Pipette auf den horizontal ausgerichteten Objektträger gegeben werden. Das Lösungsmittel

wird nach dem Auftragen eines jeden Tropfens verdampfen gelassen. Die Partikel sollen in die Polymermatrix einsinken, um sie dort zu verankern; daher wird die Probe über Nacht bei 150°C (oberhalb der Glasübergangstemperatur des PMMA von 100-120°C) in den Ofen gelegt.

Die AFM-Messung der Oberflächentopographie (Bild in Abb. 42) der so hergestellten Probe ergibt eine Höhe der Partikel von 50 - 500 nm über dem Polymerfilm und einen Durchmesser von ca. 1,5 - 2  $\mu\text{m}$ .

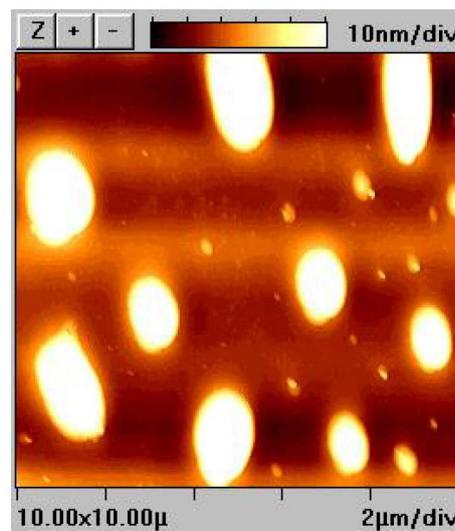


Abbildung 42: AFM-Topographie Bild von Quarzpartikeln in einer PMMA-Matrix

#### 4.5.4 Ergebnisse der direkten Bestrahlung

Die Messungen bei direkter Bestrahlung der Spitze konnten nicht eindeutig zeigen, dass es dabei einen Beitrag aus dem Nahfeld an der AFM-Spitze gibt.

Die maximal verwendbare Energiedichte der einfallenden Strahlen ist limitiert durch die Zerstörung der AFM-Spitze und konnte bei keiner der beschriebenen Modellproben ausreichend gesteigert werden, um ein Signal zu generieren. Die Ursache hierfür könnte in der Wechselwirkung der AFM-Spitze mit dem elektromagnetischen Feld liegen.

Möglicherweise verhindert auch der in Kap. 4.3.3 skizzierte Schattenwurf die Generierung des Signals.

## 4.6 Illuminierung der Spitze mit einem evaneszenten Feld

Das direkte Bestrahlen der AFM-Spitze führte nicht zu dem angestrebten Ziel. Durch einen Ansatz auf Basis eines evaneszenten Feldes können einige der Restriktionen vermieden werden, da sich nur ein geringer Teil der AFM-Spitze im evaneszenten Feld befindet und somit mögliche Wechselwirkungen verringert werden.

### 4.6.1 Erzeugung eines evaneszenten Feldes an einem Prisma

Das evaneszente Feld an der Probenoberfläche wird durch Totalreflexion der einfallenden Strahlen an einem  $\text{CaF}_2$  - Prisma erzeugt. Dieses wird nach den Anforderungen des Messaufbaus, die weitestgehend die Gestaltung des Prismas bestimmen, in Auftrag gegeben (siehe Abb. 44).

Die zuvor geschaffene Anordnung aus Strahlengang und Atom-Kraft-Mikroskop sollte in ihrer Geometrie erhalten bleiben. Daher wird das Prisma so gestaltet, dass drei Reflexionen innerhalb des Prismas stattfinden, bevor die Strahlen dieses verlassen. Am Ort der zweiten (oberen) Reflexion wird dasjenige evaneszente Feld erzeugt, in das später die AFM-Spitze eintauchen wird. Eine schematische Abbildung dazu findet sich in Abbildung 43. Die Position dieser Reflexion muß etwa mittig zur längsten Achse des Prismas liegen, da andernfalls die Strahlen und damit das SFG-Signal das Prisma vor der dritten Reflexion nach unten verlassen, wo sich der AFM-Scanner befindet und somit die Strahlen absorbiert würden.

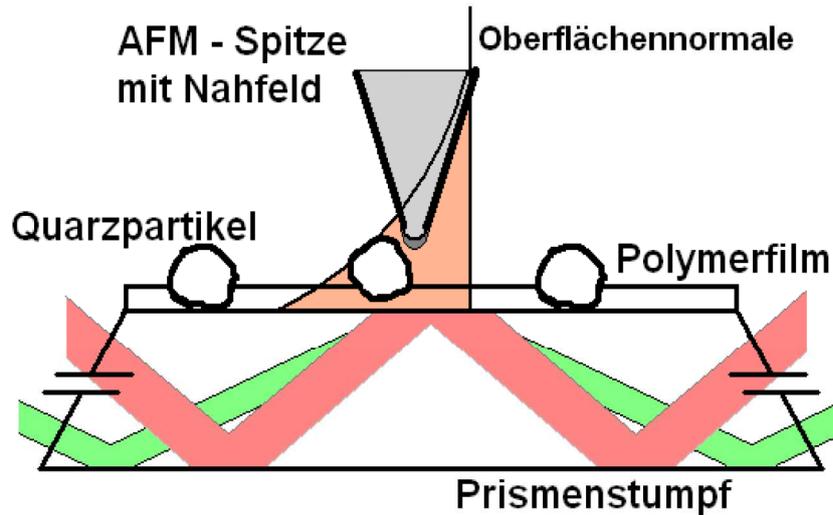


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Illuminierung der Spitze mittels angedeutetem evaneszenten Feld (orange) aus dem einfallenden infraroten (rot) und sichtbaren (grün) Strahl, nicht maßstabsgerecht

Eine weitere Rahmenbedingung ist die, dass die einfallenden Strahlen möglichst senkrecht auf die vordere Fläche des Prismas treffen sollen, um Verluste durch Reflexion gering zu halten. Die Einfallswinkel stehen weitestgehend mit ca.  $30^\circ$  bzw. ca.  $35^\circ$  für den infraroten bzw. sichtbaren Strahl fest, da nur mit diesen eine ausreichend hohe SFG-Effizienz erreicht werden kann und gleichzeitig die Strahlen so aus dem Prisma austreten, dass diese nicht vor dem Einkoppeln in die Faser von Teilen des AFM-Kopfes absorbiert werden. Die Bedingung des senkrechten Auftreffens auf das Prisma ist wegen der unausweichlich unterschiedlichen Winkel der einfallenden Strahlen nicht für beide Strahlen gleichermaßen einzuhalten.

Die erzeugbare Energiedichte für den durchstimmbaren infraroten Strahl liegt deutlich unter der des sichtbaren. Folglich wird das senkrechte Auftreffen auf das Prisma für den infraroten Strahl umgesetzt. Die Feineinstellung des Einfallswinkels erfolgt über den Rückreflex vom Prisma, der mit dem einfallenden Strahl zum Überlappen gebracht wird.

Ebenfalls auf Grund der geringeren Energiedichte wird eine möglichst hohe Transparenz des Prismenmaterials für den infraroten Bereich angestrebt, da Verluste durch Absorption so gering wie möglich gehalten werden sollen.

$\text{CaF}_2$  ist durch einen Transmissionsgrad von 95% zwischen 0,3 und 8  $\mu\text{m}$  sowohl im infraroten als auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent und wurde daher als Prismenmaterial gewählt. Beim Übergang von Licht mit der Wellenlänge 532 nm von  $\text{CaF}_2$  ( $n_2 = 1.4152$ ) zu Luft ( $n_1 = 1.003$ ) ergibt sich nach Gl. 55 eine Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von ca. 130 nm.

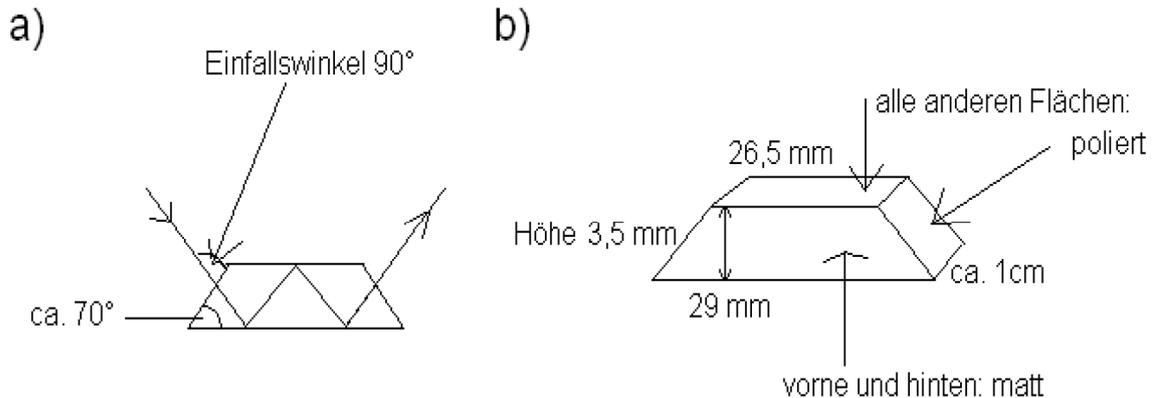


Abbildung 44: a) Skizze des Strahlverlaufs innerhalb des Prismenstumpfes; b) Abmaße des Prismenstumpfes

#### 4.6.2 Justierung des Prismas auf dem AFM-Scanner

Die Position der Strahlen bei dieser Anordnung ist durch die bei der Gestaltung des Prismas beschriebenen äußeren Bedingungen vorgegeben. Die Möglichkeit der Anpassung der x-y-Position der AFM-Spitze liegt in der Größenordnung von 10 mm. In diesem Rahmen liegt somit die Vorgabe für die Position des Prismas.

Eine gewisse Kontrolle des Überlappungspunktes der Strahlen ist durch eine dafür konstruierte Kamera visuell möglich. Ist diese Überlappung hergestellt, wird die weitere Optimierung der Strahlpositionen mit dem Ziel durchgeführt, das SFG-Signal zu maximieren.

Zur Justage geeignet ist es, einen Quarz Einkristall auf das Prisma zu legen, und von diesem ein Signal zu detektieren.

Zur Ermittlung des Ortes, an dem das SFG-Signal aus dem Nahfeld maximal ist, wird die Faser an die Positionen „1“ bzw. „2“ aus Abbildung 45 gebracht.

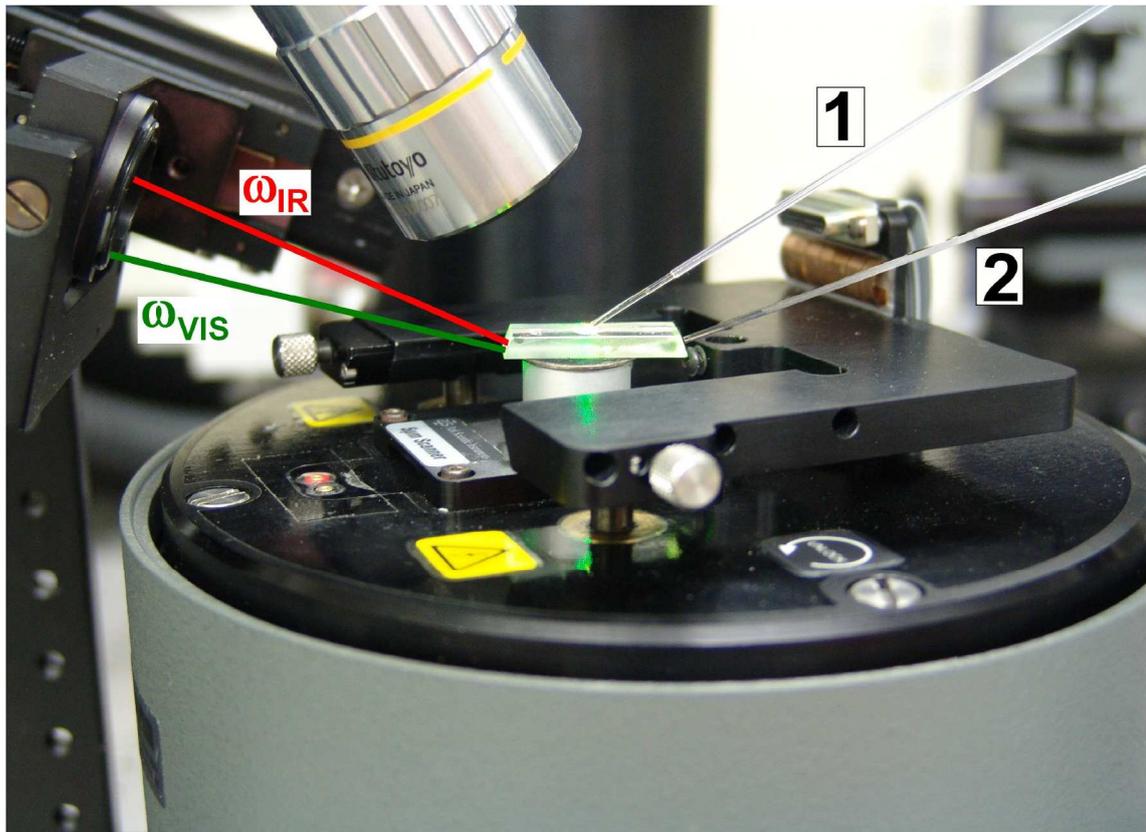


Abbildung 45: Darstellung der Auflagefläche bei abgenommenem AFM-Kopf mit Prisma, einfallenden Strahlen und Faserpositionen 1 und 2. Die leicht von der Mitte des Scanners verschobene Position wird später durch die Möglichkeit des Verschiebens des AFM-Kopfes kompensiert.

#### 4.6.3 Quarz-Partikel in einer Polymethylmethacrylat-Matrix auf dem Prisma

Wie bei der Auswertung der Experimente mit direkter Bestrahlung (Kap. 4.5.4) ausgeführt, konnte ein durch ein Nahfeld an der direkt bestrahlten Metallspitze generiertes SFG-Signal nicht detektiert werden. Das zuletzt verwendete, stark modellhafte Probensystem selbst ist jedoch in seiner Beschaffenheit vielversprechend und wird daher bei den Experimenten, bei denen die Bestrahlung aus einem evaneszenten Feld genutzt wird, weiter verwendet.

#### 4.6.4 Probenpräparation

Die Präparation der Polymerschicht mit den Quarzpartikeln erfolgte direkt auf das Prisma unter den in Kapitel 4.5.3 beschriebenen Bedingungen. Die Spincoating-Parameter werden so gewählt, dass die Dicke der Polymerschicht ca. 75 nm beträgt. Um diese Schichtdicke zu erhalten, verwendet man eine 2,5%ige Lösung PMMA in Cyclohexanon und wählt für die Filmbildung 3000 rpm über einen Zeitraum von 60 s. Das Auftragen der Lösung erfolgt innerhalb von 6 s bei 800 rpm.

Die Verteilung der Partikel in der Polymer-Matrix erweist sich als gleichmäßig. Der aus der Polymerschicht herausragende Teil zweier als charakteristisch für den Probenausschnitt gewählten Partikel hat einen Durchmesser von 227 nm und Höhen von 13,6 nm (Partikel 1 in Abb. 46 b) bzw. 13,4 nm (Partikel 2 in Abb. 46 b).

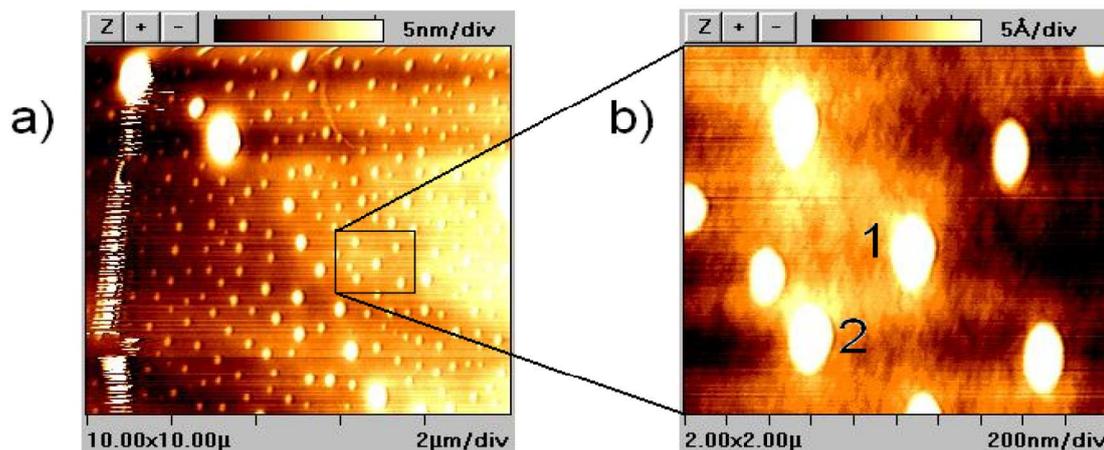


Abbildung 46: AFM-Aufnahme eines charakteristischen Probenausschnitts (a) und Vergrößerung (b)

Bei der ovalen Form der Partikel handelt es sich um ein gewöhnliches Artefakt aufgrund von thermischer Drift des Scanners.

#### 4.6.5 Durchführung der Messung

Um bei der Detektion eines SFG-Signals verlässliche und reproduzierbare Aussagen über eine vorhandene Nahfeldverstärkung treffen zu können, wurde wie folgt vorgegangen.

Die grobe Justage der Prismenposition und der beiden einfallenden Strahlen, die bei deren zweiter Reflexion im Prisma zum Überlappen gebracht werden sollen, erfolgt durch Optimierung des nicht orts aufgelösten SFG-Signals von Quarzpartikeln. Dazu wird ein zweites, baugleiches Prisma verwendet, das auf die gleiche Weise wie das erste präpariert wird, jedoch mit einer deutlich dichteren Schicht an Quarzpartikeln versehen ist.

Aus dem SFG-Spektrum der Partikel über einen weiten Wellenzahlbereich (2600 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) in Abbildung 47 erhält man die größte SFG-Intensität bei einer Wellenzahl von 3080  $\text{cm}^{-1}$ , die bei den weiteren Messungen verwendet wurde.

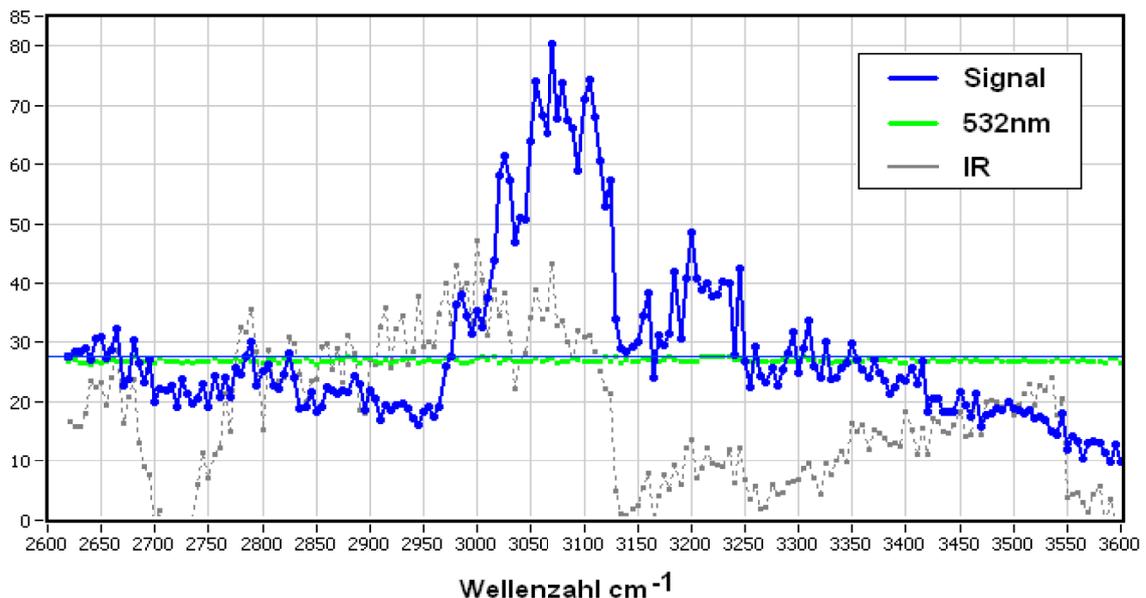


Abbildung 47: SFG-Spektrum von Quarzpartikeln, nicht normiert

Dann wurde unter Beibehaltung der mit der hohen Partikelkonzentration ermittelten Konfiguration auf das mit wenigen Partikeln präparierte Prisma gewechselt. Zuerst wurde von der Quarzpartikel-Schicht wiederum ein zeitabhängiges SFG Signal bei 3080  $\text{cm}^{-1}$  ohne Verwendung der Metallspitze detektiert (siehe Abb. 48).

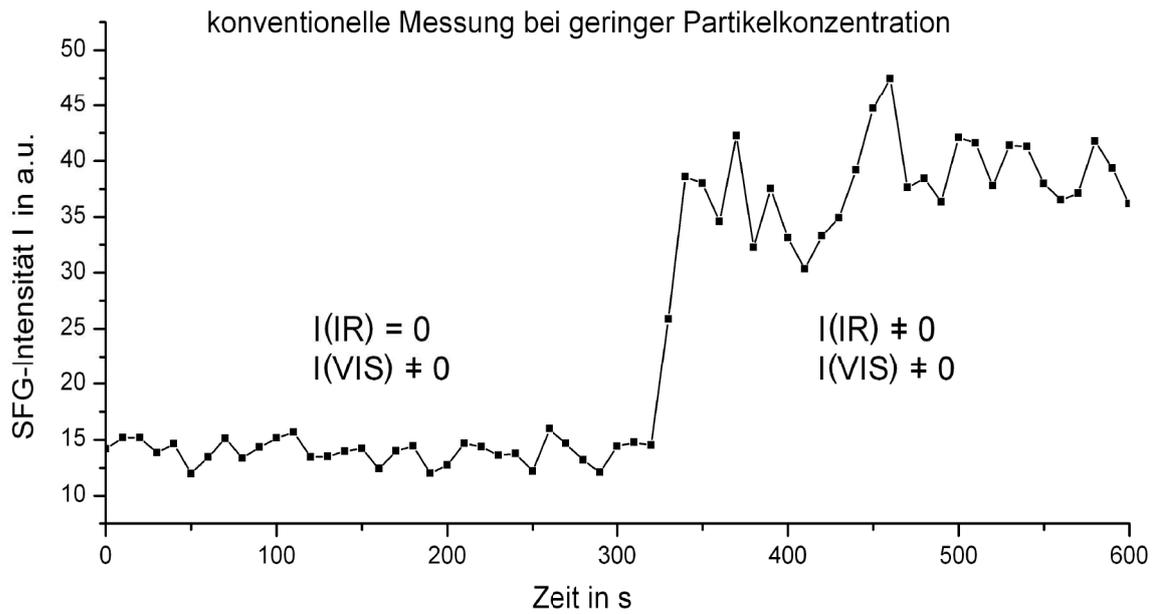


Abbildung 48: Zeitabhängiges SFG Signal bei  $3080\text{ cm}^{-1}$  von Quarzpartikeln in einer PMMA-Matrix (75 nm) in einem evaneszenten Feld. In der linken Hälfte des Spektrums gelangt kein infrarotes Licht zur Probe ( $I(\text{IR})=0$ ) und somit nur sichtbares Streulicht zum Detektor; in der rechten Hälfte wird das SFG Signal zusammen mit dem Streulicht detektiert.

Eine präzise Justage aller optischer Elemente mittels konventioneller SFG ist bedeutend, da damit die Justierung der Einstellungen für die SFG - Mikroskopie ermöglicht wird. Die erfolgreiche Detektion eines Signals auch ohne Einfluß der Spitze bedeutet gleichzeitig, dass die Generierung eines Summenfrequenz-Signals aus sich überlappenden evaneszenten Feldern aus dem infraroten und dem sichtbaren Strahl möglich ist.

Zur Detektion des nahfeldverstärkten Signals wurde wie in Abb. 49 dargestellt, die AFM-Spitze bei den Messungen abwechselnd auf ein Partikel und auf eine Stelle reinen Polymerfilms gesetzt.

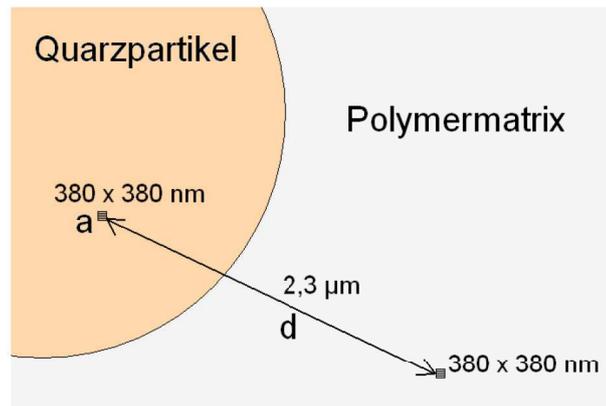


Abbildung 49: Schematische Darstellung der ortsaufgelösten Messung des nahfeldverstärkten SFG-Signals mit typischen Zahlenwerten für die Kantenlänge des gescannten Bereichs ( $a$ ) und den Abstand der Oberflächenmerkmale bei einer Messung ( $d$ ), nicht maßstabsgerecht.

Das SFG-Signal wurde in einer zeitabhängigen Messung über einen Zeitraum von 300 - 500 s pro Oberflächenmerkmal aufgenommen. Für einen Wechsel der Position der Spitze wurde die Aufnahme des SFG-Signals nicht unterbrochen, sondern die einfallenden Strahlen vor der Probe gestoppt, um eine Markierung der Messbereiche zu erhalten.

Die Verschiebung der Probenposition um weniger als  $3 \mu\text{m}$ , durch die die relative Spitzenposition geändert wird, ist zu gering, um das gemittelte Signal über dem von den einfallenden Strahlen bestrahlten Teil der Probe (ca.  $300 \times 400 \mu\text{m}$ ) zu beeinflussen.

#### 4.6.6 Auswertung der Messungen

Das nahfeldverstärkte SFG-Signal hat im Vergleich zu dem umgebenen Teil der Probe eine geringe Stärke, da weniger Partikel dazu beitragen. Dieses erfordert eine aufwändigere Auswertung als etablierte SFG-Messungen.

Die Messung der Intensitäten der einfallenden Laserstrahlen sowie des SFG-Signals erfolgt mit je einem separaten Detektor. Die Detektoren des infraroten Lichts und des SFG-Signals geben Offsets aus, deren Einfluß bei Standard-Auswertungen vernachlässigbar ist, die hier jedoch mit einbezogen werden müssen. Eine verkürzte

Zusammenfassung der folgenden Beschreibung des Vorgehens bei der Auswertung ist in Tabelle 1 gegeben.

Als erstes wird das detektierte Signal um den Offset des SFG-Detektors (Photomultiplier) korrigiert. Zur Ermittlung der jeweiligen Offsets werden die betreffenden Strahlen einzeln blockiert. Durch Blockieren des infraroten Strahls vor der Probe wird kein SFG-Signal mehr generiert. Die Messwerte, die der SFG-Detektor dann noch aufzeichnet, entsprechen der Summe aus dem Anteil des grünen Lichts, das trotz Notch-Filter unvermeidbar zum Detektor gelangt und dem Offset des Photomultipliers aus thermischem Rauschen und Umgebungslicht.

Dann wird davon der Anteil des grünen Strahls, der neben dem Signal zum Detektor gelangt, abgezogen. Dazu wird im zweiten Schritt ein Faktor gebildet als Quotient der Messwerte wenn SFG-Signal und grünes Licht in den Photomultiplier gelangen und wenn nur das grüne Licht detektiert wird. Dazu wird nur das IR-Licht vor der Probe gestoppt.

Die Messwerte des Detektors für den grünen Strahl werden mit dem Faktor multipliziert (Schritt 3). Dieses Vorgehen berücksichtigt, dass bei steigender oder sinkender Intensität des einfallenden grünen Strahls während einer Messung auch mehr oder weniger grünes Licht zum Photomultiplier gelangt.

Die Intensität des SFG-Signals wird erhalten durch Subtraktion des in den SF-Detektor gelangenden sichtbaren Lichts von der Offset-korrigierten Intensität des insgesamt von diesem detektierten Lichts.

In Schritt 5 bestimmt man die Intensität des infraroten Lichts durch Korrektur des detektierten Wertes um den zuvor gemessenen Offset des IR - Detektors.

Da vor allem das infrarote Licht trotz Mittelung zeitlichen Schwankungen unterliegt, wird noch eine Normalisierung durch Division des bereinigten SFG-Signals durch das Produkt aus den um die jeweiligen Offsets korrigierten Intensitäten des sichtbaren und des infraroten Strahls gebildet (Schritt 6).

Zuletzt bildet man den Mittelwert des Signals über den gesamten Zeitraum der

Messung über dem Partikel bzw. über dem Polymer.

Tabelle 1: Zusammenfassung der einzelnen Schritte zur Auswertung der zeitabhängigen Messungen des Nahfeld-SFG-Signals von Quarzpartikeln

Schritt-Nr.	Rechnung	Erläuterung
1	SF Detektor Messwert - SF Detektor Offset	reale Intensität des detektierten Lichts
2	SF Detektor Messwert (VIS + IR) / SF Detektor Messwert (nur VIS)	Faktor VIS
3	VIS Detektor Messwert x Faktor VIS	VIS in SF Detektor
4	Schritt 1 - Schritt 3	reines SFG Signal
5	IR Detektor Messwert - IR Detektor Offset	reale Intensität des einfallenden IR Lichts
6	Schritt 4 / (Schritt 5 x VIS Detektor Messwert)	normalisiertes SFG Signal
7	arithmetischer Mittelwert	zeitlicher Durchschnitt

#### 4.6.7 Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, ppp - Polarisation

Zur Messung des SFG-Signals von Quarzpartikel und Polymer im Nahfeld werden verschiedene Polarisationskombinationen verwendet. Ziel der Variation ist das Ermitteln der Polarisationskombination, bei der die höchste Effizienz der Summenfrequenz-Generierung im Nahfeld gemessen wird. Für die direkte Bestrahlung der AFM-Spitze ist bekannt, dass für die Entstehung eines erhöhten Feldes die Polarisation des einfallenden Lichts parallel zur Spitzenachse liegen muß. Bei den nun vorgestellten Messungen im evaneszenten Feld ist kein solcher Zusammenhang bekannt, daher werden verschiedene Kombinationen angewendet.

Für eine Messung unter ppp Polarisation mit einer Scanrate des AFM-Scanners von 0,7 Zeilen pro Sekunde wird eine zeitabhängige Modulation des SFG-Signals (Abb. 50) erhalten.

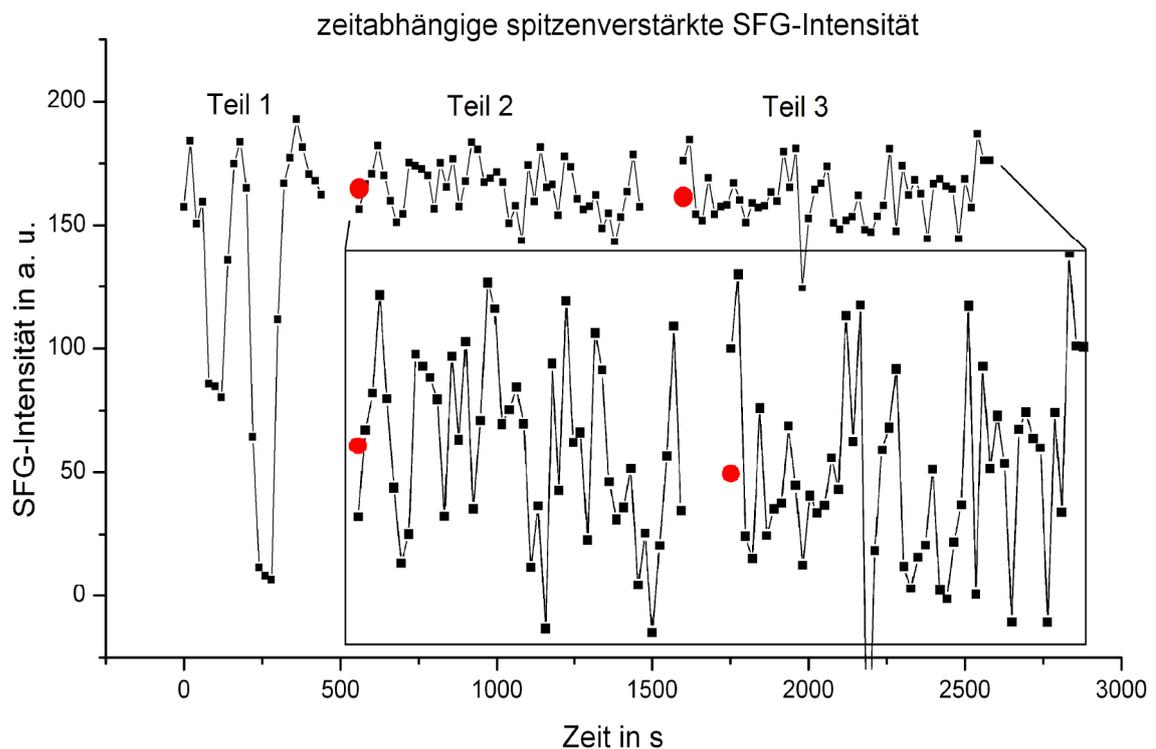


Abbildung 50: SFG-Intensität (ppp-Polarisation) von einem Quarzpartikel (links, Teil 2) und Polymer (rechts, Teil 3). In Teil 1 wurden die einzelnen Offsets gemessen.

Die Werte für die SFG-Intensität entsprechen den nach Tabelle 1 (Schritt 1 – 6)

berechneten Messwerten. Die roten Punkte kennzeichnen den Mittelwert (Schritt 7) der einzelnen Messwerte für das Partikel bzw. Polymer und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit an den Anfang der jeweiligen Reihe der Einzelwerte gesetzt. Die SFG-Intensität ist für die Position der AFM-Spitze auf dem Partikel höher als für die Position über dem Polymer.

Aus den bei der AFM-Messung gespeicherten Positionen des Scanners in x- und y-Richtung erhält man  $2,3 \mu\text{m}$  als Entfernung der Messpunkte voneinander. Die zugehörigen AFM-Bilder in Abb. 51, zeigen, dass die Messungen auf unterschiedlichen Strukturen, nämlich Partikel und Polymer stattfanden.

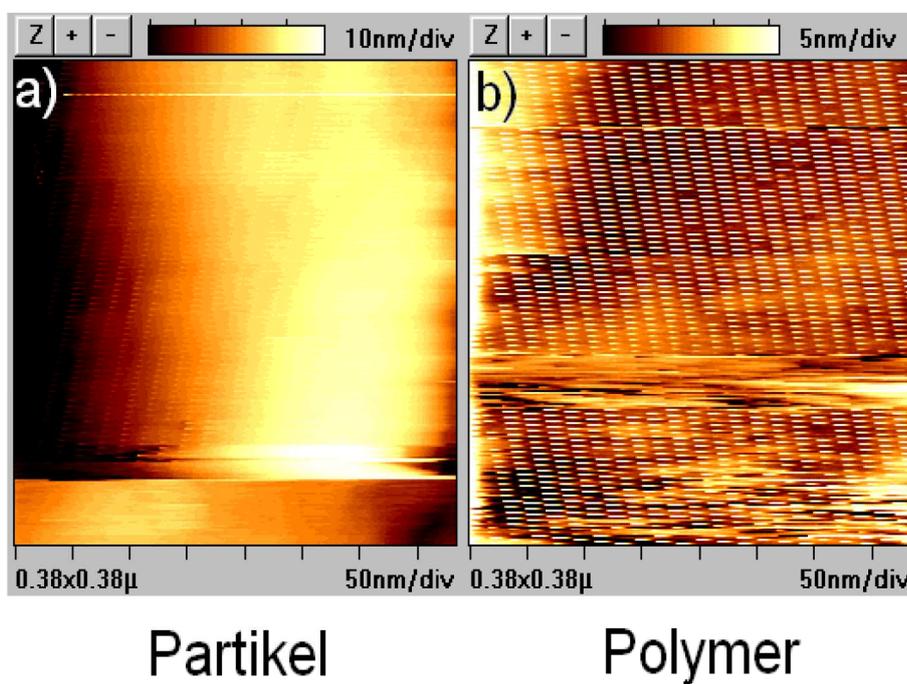


Abbildung 51: Während der Nahfeld SFG-Messung unter ppp-Polarisation aufgenommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers.

Die regelmäßigen Punkte auf den Bildern werden von den auf die Spitze auftreffenden Lichtpulsen verursacht. Sie wirken auf dem Bild des Polymers stärker, was an den unterschiedlichen Höhenskalen (oben im Bild) durch die unterschiedliche Rauigkeit der Mess-Stellen liegt. Die gegenläufigen Richtungen des Musters entspringen unterschiedlichen Scanrichtungen (von rechts nach links / von links nach rechts).

Tabelle 2: Entfernungen der Oberflächenmerkmale der orts aufgelösten SFG-Messung bei ppp Polarisation;  $d$  entspricht der Strecke in Abb. 49

	51a) - 51b) Partikel - Polymer
Entfernung $d$	2,3 $\mu\text{m}$

#### 4.6.8 Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, psp-Polarisation

Um sicherzustellen, dass der gemessene Unterschied in der Intensität des Signals seine Ursache nicht in der Reihenfolge der Auswahl von Partikel und Polymer hat, wurde bei der folgenden Messung nach dem Polymer wieder auf das Partikel zurück gegangen. Die hier verwendeten Parameter sind psp-Polarisation und ansonsten gleiche Bedingungen wie in Kap. 4.6.7. Es wurde die zeitabhängige SFG-Intensität in Abbildung 53 gemessen. Die dazugehörigen, während der Messung aufgezeichneten AFM-Bilder finden sich in Abbildung 52. Die Entfernung zwischen dem Partikel und dem Polymer beträgt bei dem ersten Wechsel zwischen beiden 2,8  $\mu\text{m}$ , beim zweiten 2,3  $\mu\text{m}$  und beim dritten 2,8  $\mu\text{m}$ . Die SFG-Intensitäten für die Position der AFM-Spitze auf dem Partikel sind jeweils höher als für die Position über dem Polymer.

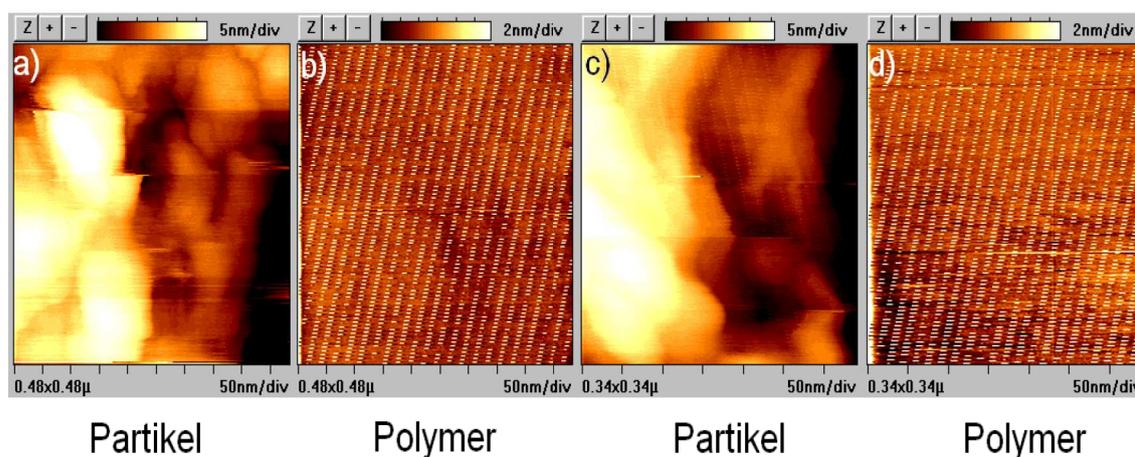


Abbildung 52: Während der Nahfeld SFG-Messung unter psp-Polarisation aufgenommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers

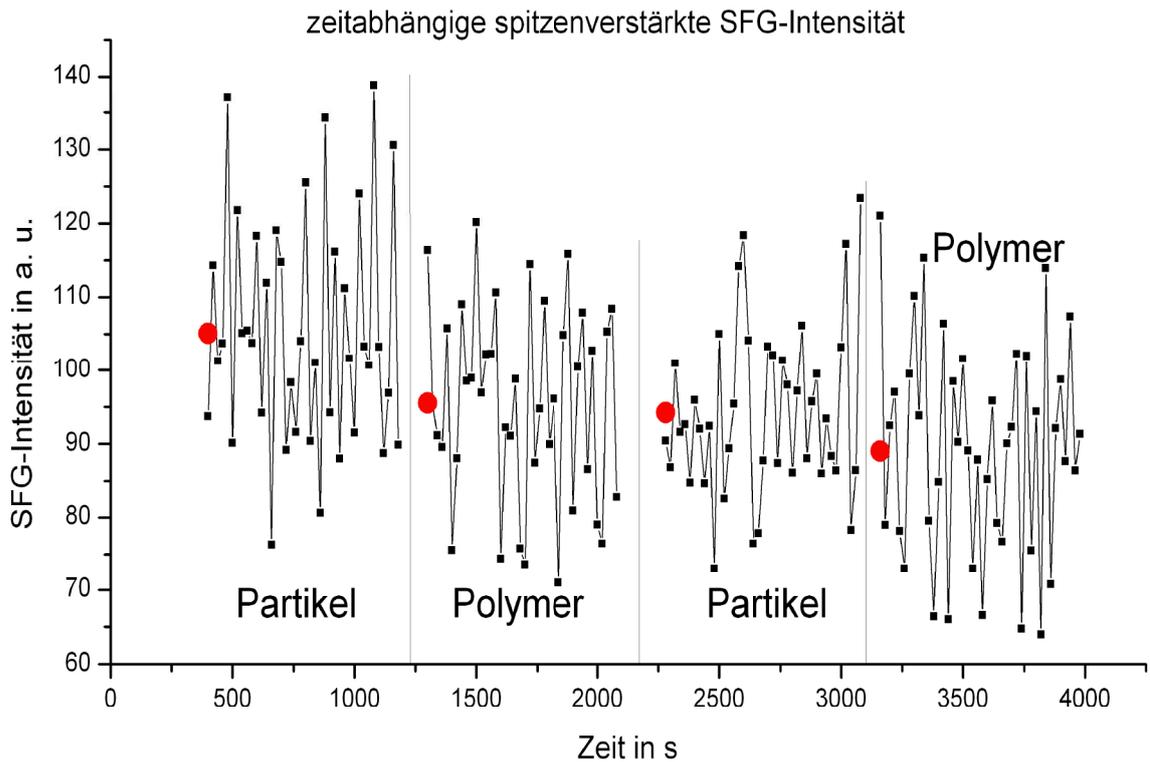


Abbildung 53: SFG-Intensität (psp-Polarisation) von abwechselnd einem Quarzpartikel und Polymer, beginnend links mit dem Partikel

Tabelle 3: Entfernungen der Oberflächenmerkmale der ortsaufgelösten SFG-Messung bei psp Polarisation;  $d$  entspricht der Strecke in Abb. 49

	52a) - 52b) Partikel - Polymer	52b) - 452c) Polymer - Partikel	52c) - 52d) Partikel - Polymer)
Entfernung $d$	2,8 $\mu\text{m}$	2,3 $\mu\text{m}$	2,8 $\mu\text{m}$

#### 4.6.9 Intensitätsmessung an Quarzpartikeln und Polymer, ssp-Polarisation

Bei einer Messung, die unter ssp-Polarisation und wiederum gleichen Bedingungen wie in Kap. 4.6.7 durchgeführt wurde, konnte die zeitabhängige SFG-Intensität in Abbildung 55 gemessen werden. Die dazugehörigen, während der Messung aufgezeichneten AFM-Bilder finden sich in Abbildung 54. Die Entfernung zwischen dem

Partikel und dem Polymer beträgt bei dem ersten Wechsel zwischen beiden  $2,3 \mu\text{m}$ , beim zweiten  $2,7 \mu\text{m}$  und beim dritten  $2,5 \mu\text{m}$ . Die SFG-Intensitäten für die Position der AFM-Spitze sind auch bei ssp-Polarisation jeweils höher auf dem Partikel als für die Position über dem Polymer.

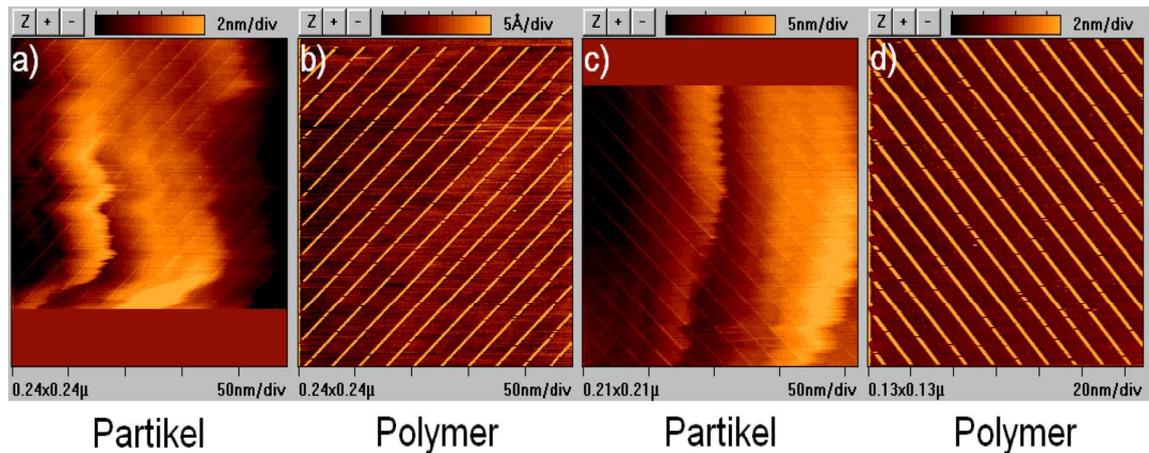


Abbildung 54: Während der Nahfeld SFG-Messung unter ssp-Polarisation aufgenommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers. Die Aufnahmen der Bilder a) und c) wurden manuell unterbrochen. Die Streifen in den Bildern b) und d) bestehen aus den einzelnen Impulsen auf die Spitze durch die Laserpulse und sind eine Folge der verwendeten Scanrate.

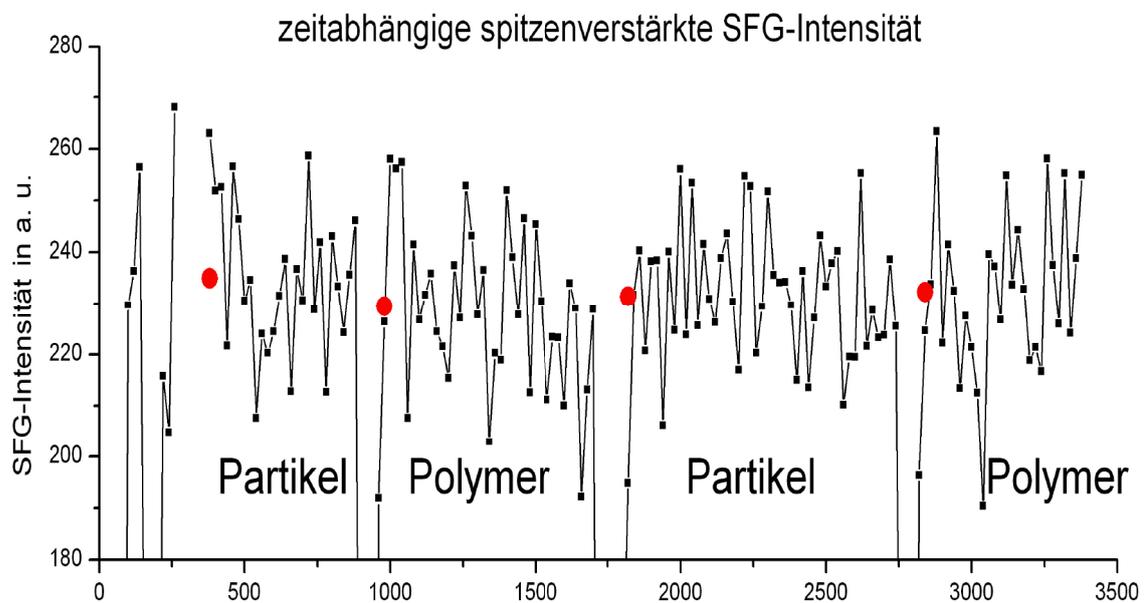


Abbildung 55: SFG-Intensität (ssp-Polarisation) von abwechselnd einem Quarzpartikel und Polymer, beginnend links mit dem Partikel

Tabelle 4: Entfernungen der Oberflächenmerkmale der orts aufgelösten SFG-Messung bei ssp Polarisation;  $d$  entspricht der Strecke in Abb. 49

	54a) - 54b) Partikel - Polymer	54b) - 54c) Polymer - Partikel	54c) - 54d) Partikel - Polymer)
Entfernung $d$	2,3 $\mu\text{m}$	2,7 $\mu\text{m}$	2,5 $\mu\text{m}$

## 4.7 Zusammenfassung der Summenfrequenz-Mikroskopie

In dieser Arbeit gelang es, eine Methode zu entwickeln, mit der ein Summenfrequenzsignal aus dem Nahfeld einer AFM-Metallspitze in einem evaneszenten Feld erhalten wird. Hierfür wird das Signal von einer in einem evaneszenten Feld aus den beiden einfallenden Strahlen befindlichen Probe mittels Feldverstärkung an einer metallischen AFM-Sonde generiert. Die größte Ortsauflösung die erreicht wurde, beträgt  $2,3 \mu\text{m}$ . Die Wellenzahl des infraroten Lichts lag hierbei bei  $3080 \text{ cm}^{-1}$  ( $3247 \text{ nm}$ ). Die erzielte Auflösung liegt damit unter der Wellenlänge des infraroten Lichts, die bei Bedingungen, unter denen das Abbe Diffraktionslimit die Auflösungsgrenze bestimmt, die limitierende Wellenlänge ist. Prinzipiell stellt die ermittelte Auflösung keine Begrenzung dar, da die Positionierung der AFM-Spitze nicht auf  $2,3 \mu\text{m}$  limitiert ist.

Bei allen angewendeten Polarisationskombinationen (ppp, psp, ssp) lag der Unterschied zwischen den Messungen des Partikels und des Polymers in etwa in der gleichen Größenordnung. Möglicherweise hat bei den vorliegenden Messbedingungen die Polarisation des infraroten Strahls, der jeweils p-polarisiert war, den stärksten Einfluß auf das SFG-Signal aus dem Nahfeld.

In der bisherigen Konfiguration können nur sehr begrenzte Variationen von Modellproben untersucht werden, da nur Signale von stark SFG-aktiven Proben eindeutig vom Rauschen unterschieden werden können. Ein verbessertes Signal-zu-Rauschen Verhältnis könnte durch den Einsatz von empfindlicheren Detektoren zusammen mit „Super-Notch“ Filtern, die hoch effizient das grüne Streulicht filtern, erreicht werden; somit würden weitere Zusammensetzungen von Proben zugänglich.

Der detektierte Unterschied zwischen den Messungen mit der Spitze über dem Polymer und der Spitze über einem Partikel ist gering, aber nachweisbar und reproduzierbar

## 5 Zusammenfassung der Dissertation

Untersuchungen von Langmuir-Monoschichten von DPPC mit  $\text{NaBPh}_4$  in der Subphase unter verschiedenen Temperaturen und Oberflächendrücken führten zum besseren Verständnis der Eigenschaften dieses Systems. Aus den Isothermen ist zu entnehmen, dass sich die  $\text{BPh}_4^-$  - Ionen in der kondensierten Phase in der Subphase vorliegen, während sie bei geringeren Oberflächendrücken an der Oberfläche zu finden sind. In der kondensierten Phase unterscheidet sich der Neigungswinkel der Alkylketten mit  $\text{NaBPh}_4$  in der Subphase von dem mit Millipore-Wasser in der Subphase nicht. Jedoch ist aus den Spektren des Alkyl- und Carbonylbereichs zu folgern, dass  $\text{BPh}_4^-$  - Ionen mit der Phosphatidylcholin-Kopfgruppe wechselwirken.

Es wurde die Tendenz zur Kontaktionenpaar-Bildung von dicht gepackten Langmuir-Monoschichten aus Dodecylsulfaten mit unterschiedlichen Gegenionen über den indirekten Weg der Interpretation von Wasserspektren der Probenoberfläche untersucht. Die Spektren mit Wasser als Sonde für den Zwischenraum zwischen den Ladungsträgern weisen keine signifikanten Unterschiede in den Intensitäten der Wasserbanden auf. Es wurde festgestellt, dass für Kaliumdodecylsulfat und Natriumdodecylsulfat an der Wasseroberfläche das Collins-Konzept nicht bestätigt werden kann. Dieses besagt, dass Ionenpaare aus Ionen bei ähnlichen Wasseraktivitäten Kontaktionenpaare bilden, bei unterschiedlichen Wasseraffinitäten nicht.

Eine analoge Studie von anorganischen Salzen in wässriger Lösung zeigte, dass für dieses System an der Wasseroberfläche das Collins-Konzept bestätigt werden kann. Bei den Salzen handelte es sich um Kombinationen der Ionen  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{I}^-$ , die aufgrund ihrer stärker unterschiedlichen Polarisierbarkeiten entsprechend dem Collins-Konzept ein stärker ausgeprägtes Verhalten bezüglich der Kontaktionenpaarbildung aufweisen sollten.

Es gelang ferner, das SFG-Signal von Partikeln aus einkristallinem Quarz mit einer Ortsauflösung von  $2,3 \mu\text{m}$  zu messen. Hierbei wurde die Felderhöhung eines optischen evaneszenten Feldes an einer AFM-Spitze angewandt.

## 6 Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Publikationen hervorgegangen bzw. in Vorbereitung:

- Christiane Stage, Maria Christoforou, Hubert Motschmann, Gerald Brezesinski, Epameinondas Leontidis. Interaction of DPPC in different monolayer phases with NaBPh<sub>4</sub> examined by GIXD and SFG. *in Vorbereitung*
- Christiane Stage, Regina Klein, Hubert Motschmann. Hofmeister effects: the law of matching water affinities. *in Vorbereitung*
- Christiane Stage, Hubert Motschmann. Formation of contact ion pairs at the air-water interface by candidates of the Hofmeister series. *in Vorbereitung*
- Christiane Stage, Peter Karageorgiev, Hubert Motschmann. SFG-Microscopy: chemical imaging of interfaces. *in Vorbereitung*
- Verena Katur, Mirjam Eichler, Erika Deigele, Christiane Stage, Peter Karageorgiev, Jürgen Geis-Gerstorfer, Gottfried Schmalz, Stefan Ruhl, Frank Rupp, Rainer Müller. Surface-immobilized PAMAM-dendrimers modified with cationic or anionic terminal functions: physicochemical surface properties and conformational changes after application of liquid interface stress. *Journal of Colloid and Interface Science*; 336 (2012) 179-190.

## 7 Geräte und Chemikalien

**Summenfrequenz-Spektrometer:** Ekspla; Laser: PL 2143 A/SS, HU/OPG: PG 401/DFG2-10P

**Detektionseinheit:** Acton SpectraPro 2150i (Monochromator)

**DPPC (Kapitel 3.1):** 1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholin, Avanti Polar Lipids, Inc.

**Tensiometer (Kapitel 3.2):** Krüss Processor Tensiometer K100

**Langmuir-Trog (Kapitel 3.1):** Riegler & Kirstein

**Salze (Kapitel 3.3):** CsCl (99,999+%, Aldrich), CsI (99,5%, Merck), LiCl (99,99+%, Aldrich), LiI (99,999%, Aldrich)

**Atom-Kraft-Mikroskop:** Park Scientific Instruments AutoProbe CP, Modell Nr. AP-0100 mit Multi Task Head, Modell Nr. APHM-0190

**AFM Spitze:** ATEC-CONTAu, Nanosensors<sup>TM</sup>(Nano World AG)

**Optische Glasfaser:** BFL48-1000 (Thorlabs, Ort)

**Prismenstumpf:** Korth Kristalle GmbH, Altenholz (Kiel)

**Spin-Coating (Kapitel 4.5.3):** Laurell Technologies WS-400 Lite Series

**Silikonkautschuk (Kapitel 4.5.1):** „Elastosil<sup>®</sup> RT 601“ freundlicherweise als Hochschulspende der Wacker Chemie AG

**Polymethylmethacrylat (PMMA):** Gewichtsmittel der Molmasse  $M_W=286000\text{g/mol}$ , Polydispersitätsindex: 3,5; Brace GmbH, Karlstein am Main

**Natriumdodecylsulfat (SDS):** Reinheit: 99%, Merck KGaA

## Literaturverzeichnis

- [1] Richard P Feynman. *What Do **You** Care What Other People Think?*, page 11. Unwin Hyman Limited, London, 1989.
- [2] A Hartschuh. Spitzenverstärkte optische Nahfeldmikroskopie. *Angewandte Chemie*, 120:8298 – 8312, 2008.
- [3] A Kumar, H A Biebuyck, and G M Whitesides. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Material Science. *Langmuir*, 10:1498–1511, 1994.
- [4] B D Gates, Q Xu, M Stewart, D Ryan, C G Willson, and G M Whitesides. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.*, 105:1171 – 1196, 2005.
- [5] Y Xia, J A Rogers, K E Paul, and G M Whitesides. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chem. Rev.*, 99:1823 – 1848, 1999.
- [6] P Guyot-Sionnest, R Superfine, J H Hunt, and Y R Shen. Vibrational spectroscopy of a silane monolayer at air/solid and liquid/solid interfaces using sum-frequency generation. *Chem Phys Lett*, 144:1 – 5, 1988.
- [7] P Guyot-Sionnest, J H Hunt, and Y R Shen. Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Langmuir Film: Study of Molecular Orientation of a Two-Dimensional System. *Phys Rev Lett*, 59:1597 – 1600, 1987.
- [8] D Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, 2008.
- [9] A G Lambert, P B Davis, and D J Neivandt. Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: A Tutorial Review. *Applied Spectroscopic Reviews*, 40:103 – 145, 2005.
- [10] C D Bain. Sum-frequency Vibrational Spectroscopy of the Solid/Liquid Interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91:1281 – 1296, 1995.
- [11] W Kunz, editor. *Specific Ion Effects*. World Scientific Publishing, 2010.
- [12] H Niedrig, editor. *Bergmann Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik, 10. Auflage*. Walter de Gruyter & Co, 2004.
- [13] II Motschmann, T Penner, N Armstrong, and M Enzenyilimba. Additive second-order nonlinear susceptibilities in Langmuir-Blodgett multibilayers: testing the oriented gas model. *J. Phys Chem.*, 97:3933 – 3936, 1993.
- [14] N Bloembergen and P S Pershan. Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media. *Phys Rev*, 128:606 – 622, 1962.
- [15] I N Bronstein, K A Semendjajew, G Musiol, and H Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik, 7. Auflage*. Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, 2008.

- [16] X Zhuang, P B Miranda, D Kim, and Y R Shen. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B*, 59:12632 – 12640, 1999.
- [17] G Binnig, C F Quate, and C Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, 1986.
- [18] G Binnig, H Rohrer, C Gerber, and E Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, 1982.
- [19] Park Scientific Instruments. User’s guide to AutoProbe CP, part II: Learning to use AutoProbe CP: Advanced Techniques, 1998.
- [20] I Popa, G Gillies, G Papastavrou, and M Borkovec. Attractive Electrostatic Forces between Identical Colloidal Particles Induced by Adsorbed Polyelectrolytes. *J Phys Chem B*, 113:8458 – 8461, 2009.
- [21] I Popa, G Papastavrou, and M Borkovec. Charge regulation effects on electrostatic patch-charge attraction induced by adsorbed dendrimers. *PCCP*, 12:4863 – 4871, 2010.
- [22] A F Oberhauser, P K Hansma, M Carrion-Vazquez, and J M Fernandez. Stepwise unfolding of titin under force-clamp atomic force microscopy. *PNAS*, 98:468 – 472, 2001.
- [23] P Karageorgiev, B Stiller, D Prescher, B Dietzel, B Schulz, and L Brehmer. Modification of the surface Potential of Azobenzene-Containing Langmuir-Blodgett Films in the Near Field of Scanning Kelvin Microscope Tip by Irradiation. *Langmuir*, 16:5515 – 5518, 2000.
- [24] E Abbe. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Arch. Mikrosk. Anat.*, 9:413–468, 1873.
- [25] L Novotny and B Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2008.
- [26] L G Caçando, A Hartschuh, and L Novotny. Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *J. Raman Spectrosc.*, 40:1420 – 1426, 2009.
- [27] D W Pohl, W Denk, and M Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Appl. Phys. Lett.*, 44:651 – 653, 1984.
- [28] A Lewis, M Isaacson, Harootunian, and A Muray. Development of a 500 Å spacial resolution light microscope. *Ultramicroscopy*, 13:227 – 232, 1984.
- [29] E J Sánchez, L Novotny, and X S Xie. Near-Field Fluorescence Microscopy Based on Two-Photon Excitation with Metal Tips. *Phys Rev Lett*, 82:4014 – 4017, 1999.
- [30] P Viswanath, A Aroti, H Motschmann, and E Leontidis. Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopic Investigation of the Interaction of Thiocyanate Ions with Zwitterionic Phospholipid Monolayers at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, 113:14816 – 14823, 2009.

- [31] I Langmuir. Oil Lenses on Water and the Nature Monomolecular Expanded Films. *Journal of Chemical Physics*, 1:756 – 776, 1933.
- [32] G Ma and H C Allen. DPPC Langmuir Monolayer at the Air-Water Interface: Probing the Tail and Head Groups by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Langmuir*, 22:5341 – 5349, 2006.
- [33] C D Bain G R Bell and R N Ward. Sum-frequency vibrational spectroscopy of soluble surfactants at the air/water interface,.
- [34] F Hofmeister. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 24:247 – 260, 1888.
- [35] B A Deyerle and Y Zhang. Effects of Hofmeister Anions on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers. *Langmuir*, 27:9203–9210, 2011.
- [36] Pinna et al. Hydrolytic activity of *Aspergillus Niger* Lipase. *J. Phys. Chem. B*, 109:5406, 2005.
- [37] M Boström, D R M Williams, and B W Ninham. Ion Specificity of Micelles Explained by Ionic Dispersion Forces. *Langmuir*, 18:6010–6014, 2002.
- [38] J M Peula-García, J L Ortega-Vinuesa, and D Bastos-González. Inversion of Hofmeister Series by Changing the Surface of Colloidal Particles from Hydrophobic to Hydrophilic. *J. Phys. Chem. C*, 114:11133–11139, 2010.
- [39] M Boström, D F Parsons, A Salis, B W Ninham, and M Monduzzi. Possible Origin of the Inverse and Direct Hofmeister Series for Lysozyme at Low and High Salt Concentrations. *Langmuir*, 27:9504 – 9511, 2011.
- [40] K D Collins. Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process. *Methods*, 34:300 – 311, 2004.
- [41] W Wachter, W Kunz, R Buchner, and G Hefter. Is There an Anionic Hofmeister Effect on Water Dynamics? Dielectric Spectroscopy of Aqueous Solutions of NaBr, NaI, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> and NaSCN. *J. Phys. Chem. A*, 109:8675 – 8683, 2005.
- [42] M Petrov, B Minofar, L Vrbka, P Jungwirth, P Koelsch, and H Motschmann. Aqueous Ionic and Complementary Zwitterionic Soluble Surfactants: Molecular Dynamics Simulations and Sum Frequency Generation Spectroscopy of the Surfaces. *Langmuir*, 22:2498 – 2505, 2006.
- [43] V B Fainerman and E H Lucassen-Reynders. Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces. *Adv. in Colloid and Interface Science*, 96:295–323, 2002.
- [44] C Stubenrauch, V B Fainerman, E V Aksenenko, and R Miller. Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Air/Water Interface. *J Phys Chem B*, 109:1505–1509, 2005.

- [45] International Union of Pure and Division of Physical Chemistry Applied Chemistry, editors. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Part I*. Butterworths, London, 1971.
- [46] R Klein, M Kellermeier, M Drechsler, D Touraud, and W Kunz. Solubilisation of stearic acid by the organic base choline hydroxide. *Colloids Surf., A*, 338:129 – 134, 2009.
- [47] Y R Shen and V Ostroverkhov. Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy on Water Interfaces: Polar Orientation of Water Molecules at Interfaces. *Chem. Rev.*, 106:1140 – 1154, 2006.
- [48] Q D R Superfine, E Freysz, and Y R Shen. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. *Phys Rev Lett*, 70:2313 – 2316, 1993.
- [49] P Viswanath and H Motschmann. Oriented Thiocyanate Anions at the Air-Electrolyte Interface and Its Implications on Interfacial Water - A Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study. *J Phys Chem C Letters*, 111:4484–4486, 2007.
- [50] K Lunkenheimer, H J Pergande, and H Krüger. Apparatus for programmed high-performance purification of surfactant solutions. *Rev. Sci. Instrum.*, 58:2313 – 2316, 1987.
- [51] P Viswanath and H Motschmann. Effect of Interfacial Presence of Oriented Thiocyanate on Water Structure. *J Phys Chem C*, 112:2099–2103, 2008.
- [52] D Liu, G Ma, L M Levering, and H C Allen. Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air-Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth. *J Phys Chem B*, 108:2252–2260, 2004.
- [53] Frank Demming-Janssen. *Beiträge zum Verständnis nahfeldoptischer Phänomene an Raster-Sonden-Geometrien*. PhD thesis, Technischen Universität Chemnitz, 2001.
- [54] A Hartschuh, M R Beversluis, A Bouhelier, and L Novotny. Tip-enhanced optical spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362:807 – 819, 2004.
- [55] J Jersch, F Demming, LJ Hildenhagen, and K Dickmann. Near-field infrared sum-frequency generation imaging of chemical vapor deposited zinc selenide. *Appl. Phys. A*, 29-34:66, 1997.
- [56] J Jersch and K Dickmann. Field enhancement of optical radiation in the near-field of scanning probe microscope tips. *Appl. Phys. A*, 66:29–34, 1998.
- [57] ISB Ltd. / Web Division / [www.isb.bg.com](http://www.isb.bg.com). TEM Aufnahme des Herstellers.
- [58] J C Love, L A Estroff, J K Kriebel, R G Nuzzo, and G M Whitesides. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 105:1103–1169, 2005.

- 
- [59] A Bouhelier, M Beversluis, A Hartschuh, and L Novotny. Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement. *Phys. Rev. Lett.*, 90:013903–1 – 013903–4, 2003.
- [60] RD Schaller and RJ Saykally. Near-field infrared sum-frequency generation imaging of chemical vapor deposited zinc selenide. *Langmuir*, 17:2055 – 2058, 2001.
- [61] D A Kleinman. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Phys. Rev.*, 126:1977–1979, 1962.
- [62] A Holzwarth, S Leporatti, and H Riegler. Molecular ordering and domain morphology of molecularly thin triacontane films at SiO<sub>2</sub>/air interfaces. *Europhysics Letters*, 52:653 – 659, 2000.
- [63] C W McConlogue and T K Vanderlick. A Close Look at Domain Formation in DPPC Monolayers. *Langmuir*, 13:7159 – 7164, 1997.
- [64] Paras N. Prasad and David J. Williams, editors. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [65] W Demtröder. *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, 5. Auflage*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

## Abbildungsverzeichnis

1	a) Schematische Darstellung der Summenfrequenzspektroskopie, b) SFG-Spektrum bei einer Resonanzfrequenz der Probe $\omega_0$ . . . . .	12
2	Schematische Darstellung des Vorgehens zur Beschreibung der abgestrahlten Felder, unter Verzicht auf mathematisch korrekte Notationen. . . . .	18
3	Energieniveau-Schema für Summenfrequenz-Erzeugung . . . . .	24
4	Schematische Darstellung von a) All-trans und b) Gauche Konformation bei Alkylketten . . . . .	25
5	Schematische Darstellung von nichtlinear optischen Effekten erzeugt durch nichtlineare Kristalle. . . . .	28
6	Strahlführung bei der Erzeugung von frequenzverdoppeltem bzw. frequenzverdreifachtem Licht mittels nichtlinear optischer Kristalle, die Farben kennzeichnen die Lichtwellenlängen wie folgt: rot $\hat{=}$ 1064 nm, grün $\hat{=}$ 532 nm, blau $\hat{=}$ 355 nm. Die Weiterführung des Strahlenganges erfolgt an der Position der * in Abb. 7; Quelle: Ekspla Handbuch, mit eigenen Ergänzungen . . . . .	29
7	Strahlführung bei der Erzeugung von durchstimmbarem Licht mittels nichtlinear optischer Kristalle, die Farben kennzeichnen die Lichtwellenlängen wie folgt: blau $\hat{=}$ 355 nm, cyan $\hat{=}$ variable Wellenlänge nach dem LBO-Kristall, rot $\hat{=}$ 1064 nm, orange $\hat{=}$ variable Wellenlänge im Infraroten. Dickere Linien deuten verstärkte Strahlen an. Zwischem dem Durchmesser der Linien und den relativen Intensitäten besteht keine Proportionalität. Quelle: Ekspla Handbuch, mit eigenen Ergänzungen . . . . .	30
8	Schematische Darstellung der Atom-Kraft-Mikroskopie, nicht maßstabsgerecht . . . . .	31
9	Abzubildende Strukturen können zur korrekten Wiedergabe maximal so groß sein, wie die AFM-Spitze. Angedeutete Spitze und Abbild der Struktur in rot, Partikel und Substrat in schwarz . . . . .	32
10	Darstellung der interatomaren Kraftwirkung in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Quelle: AFM-Handbuch von Park Scientific Instruments <sup>19</sup> . . . . .	34
11	Strukturformel von Dipalmitoylphosphatidylcholin (links) und Natriumtetraphenylborat (rechts, dissoziiert). . . . .	40
12	Die Isothermen bei 12°C zeigen den Oberflächendruck als Funktion von der Fläche pro Molekül für DPPC mit NaBPh <sub>4</sub> bzw. Milliporewasser als Subphase. . . . .	42
13	SFG-Spektrum der Alkyl-Schwingungsbanden, ssp Polarisation, Oberflächendruck = 40mN/m, die Spektren sind durch Achsenskalierung auf die Grundlinie (um 2825 cm <sup>-1</sup> ) und die r <sup>+</sup> -Mode skaliert, die Zuordnung der Achsen folgt dem Farbcode der Legende, geglättet mittels Savitzky-Golay-Fit ( 5 Punkte) . . . . .	44
14	SFG-Alkyl-Schwingungsbanden . . . . .	46
15	SFG-Alkyl-Schwingungsbanden . . . . .	46

16	SFG-Alkyl-Schwingungsbanden, Spektren in Abb. 14 und 15 zusammengefügt. Die SFG Intensität für Wasser als Subphase befindet sich auf der linken Ordinate, die für $10^{-5}$ NaBPh <sub>4</sub> als Subphase auf der rechten. . . . .	47
17	Graphische Darstellung des Neigungswinkels der Alkylketten bei 20 mN/m (rot) und 40 mN/m (blau) mit Milliporewasser in der Subphase . . .	48
18	Graphische Darstellung des Neigungswinkels der Alkylketten bei 20 mN/m (rot) und 40 mN/m (blau) mit $5 \cdot 10^{-5}$ M NaBPh <sub>4</sub> in der Subphase . .	48
19	SFG Carbonyl Schwingungsbanden, ssp Polarisation, Spektren bei einer Konzentration von NaBPh <sub>4</sub> bei unterschiedlichem Oberflächen- druck und Temperatur übereinander gelegt . . . . .	49
20	Typische Hofmeister Reihe von Kationen (oben) und Anionen (un- ten) mit schwach hydratisierten Ionen mit geringer Ladungsdichte links und stark hydratisierten Ionen mit hoher Ladungsdichte rechts, entnommen aus <sup>11</sup> . . . . .	52
21	Strukturformeln von Natriumdodecylsulfat (SDS, links) und Kalium- dodecylsulfat (KDS, rechts), beide dissoziiert . . . . .	54
22	SFG-Wasserbanden von Millipore-Wasser (blau), SDS (schwarz) und KDS(rot). Die SFG Intensität für die Tensid-Monoschichten befindet sich auf der linken Ordinate, die für reines Wasser auf der rechten. . .	58
23	SFG-Spektren bei Salzkonzentrationen von 1 mol/l . . . . .	61
24	SFG-Spektren bei Salzkonzentrationen von 2 mol/l . . . . .	61
25	Schematische Darstellung zweier Anwendungsmöglichkeiten der SFG- Mikroskopie . . . . .	65
26	Gesamtdarstellung der SFG-Mikroskopie, der Teil „Strahlführung zum Detektor“ wurde aus einer günstigeren Perspektive aufgenommen und an dessen realer Stelle im Bild eingefügt . . . . .	66
27	Positionen der Spiegel, mit denen die Strahlen zum Mikroskopie Mess- platz umgelenkt werden. Die gestrichelte Linie gibt den konventionel- len Strahlengang an. Weiterhin ist die motorisierte Drehplatte zur exakten Einstellung der Polarisation des infraroten Strahls bei Um- stellung zwischen s- und p-Licht bezeichnet. . . . .	67
28	Weiterleitung der Strahlen zum Mikroskopie Messplatz, Aufsicht der Verzögerungslinie . . . . .	68
29	Weiterleitung der Strahlen zum Mikroskopie Messplatz und Fokussie- rung . . . . .	68
30	Schematische Darstellung einer Glasfaser mit angedeuteter Lichtlei- tung durch Totalreflexion . . . . .	69
31	Einkopplung des SFG-Signals in die Glasfaser zum Aufbau des De- tektionspfades; mit den beiden einfallenden Strahlen ( $\omega_{IR}$ , $\omega_{VIS}$ ) und dem Summenfrequenz Signal ( $\omega_{SF}$ ). Die gestrichelte Linie deutet den Strahlengang des Signals ohne Faser an. . . . .	70
32	Optisches System zur Leitung und Kollimation des aus der Faser aus- gekoppelten Lichts zum Detektor; der Strahlengang ist in blau ange- deutet . . . . .	71
33	Spektrum des Alkylbereichs von Ethanol am Mikroskopie Messplatz .	72

34	AFM-Messkopf nach Einfügen des Abstandhalters mit Aussparung für die Faser. . . . .	74
35	Schattenwurf bei a) senkrechter Anordnung von Cantilever und Spitzenachse, b) 30°-Winkel zwischen Cantilever und Spitzenachse . . . .	75
36	Aufnahmen des Herstellers <sup>57</sup> der verwendeten „ATEC-CONTAu“ AFM-Spitze, mit eigenen Ergänzungen . . . . .	76
37	Schematische Darstellung der Dimensionen der bestrahlten Flächen mit konventioneller SFG (orange) und als orts aufgelöste SFG (gelb), nicht maßstabsgerecht . . . . .	77
38	Schematische Darstellung der spitzenverstärkten Summenfrequenz-Mikroskopie bei direkter Bestrahlung der Metallspitze . . . . .	79
39	a) Herstellung des Stempels in einem Glasgefäß: PDMS-Masse auf einem AFM-Kalibriergitter b) AFM-Topographieaufnahme des PDMS-Stempels . . . . .	80
40	Schema der Funktionalisierung der Glasoberfläche mit Phenyltrichlor-silan . . . . .	81
41	SFG-Spektrum einer Phenylsilan Monoschicht . . . . .	82
42	AFM-Topographie Bild von Quarzpartikeln in einer PMMA-Matrix .	84
43	Schematische Darstellung der Illuminierung der Spitze mittels ange-deutetem evaneszenten Feld (orange) aus dem einfallenden infraroten (rot) und sichtbaren (grün) Strahl, nicht maßstabsgerecht . . . . .	86
44	a) Skizze des Strahlverlaufs innerhalb des Prismenstumpfes; b) Ab-maße des Prismenstumpfes . . . . .	87
45	Darstellung der Auflagefläche bei abgenommenem AFM-Kopf mit Prisma, einfallenden Strahlen und Faserpositionen 1 und 2. Die leicht von der Mitte des Scanners verschobene Position wird später durch die Möglichkeit des Verschiebens des AFM-Kopfes kompensiert. . . .	88
46	AFM-Aufnahme eines charakteristischen Probenausschnitts (a) und Vergrößerung (b) . . . . .	89
47	SFG-Spektrum von Quarzpartikeln, nicht normiert . . . . .	90
48	Zeitabhängiges SFG Signal bei $3080\text{ cm}^{-1}$ von Quarzpartikeln in einer PMMA-Matrix (75 nm) in einem evaneszenten Feld. In der linken Hälfte des Spektrums gelangt kein infrarotes Licht zur Probe (Intensität(IR)=0) und somit nur sichtbares Streulicht zum Detektor; in der rechten Hälfte wird das SFG Signal zusammen mit dem Streulicht detektiert. . . . .	91
49	Schematische Darstellung der orts aufgelösten Messung des nahfeld-verstärkten SFG-Signals mit typischen Zahlenwerten für die Kanten-länge des gescannten Bereichs ( $a$ ) und den Abstand der Oberflächen-merkmale bei einer Messung ( $d$ ), nicht maßstabsgerecht. . . . .	91
50	SFG-Intensität (ppp-Polarisation) von einem Quarzpartikel (links, Teil 2) und Polymer (rechts, Teil 3). In Teil 1 wurden die einzelnen Offsets gemessen. . . . .	95
51	Während der Nahfeld SFG-Messung unter ppp-Polarisation aufge-nommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers. . . . .	96
52	Während der Nahfeld SFG-Messung unter psp-Polarisation aufge-nommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers . . . . .	97

- 53 SFG-Intensität (psp-Polarisation) von abwechselnd einem Quarzpartikel und Polymer, beginnend links mit dem Partikel . . . . . 98
- 54 Während der Nahfeld SFG-Messung unter ssp-Polarisation aufgenommene AFM-Bilder des Partikels und des Polymers. Die Aufnahmen der Bilder a) und c) wurden manuell unterbrochen. Die Streifen in den Bildern b) und d) bestehen aus den einzelnen Impulsen auf die Spitze durch die Laserpulse und sind eine Folge der verwendeten Scanrate. . . . . 99
- 55 SFG-Intensität (ssp-Polarisation) von abwechselnd einem Quarzpartikel und Polymer, beginnend links mit dem Partikel . . . . . 99

## Tabellenverzeichnis

1	Zusammenfassung der einzelne Schritte zur Auswertung der zeitabhängigen Messungen des Nahfeld-SFG-Signals von Quarzpartikeln . . .	94
2	Entfernungen der Oberflächenmerkmale der orts aufgelösten SFG-Messung bei ppp Polarisation; $d$ entspricht der Strecke in Abb. 49 . . . . .	97
3	Entfernungen der Oberflächenmerkmale der orts aufgelösten SFG-Messung bei psp Polarisation; $d$ entspricht der Strecke in Abb. 49 . . . . .	98
4	Entfernungen der Oberflächenmerkmale der orts aufgelösten SFG-Messung bei ssp Polarisation; $d$ entspricht der Strecke in Abb. 49 . . . . .	100

## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg, den 14. Dezember 2011

Christiane Stage