

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
Kémia Doktori Iskola



**ÖSSZEGFREKVENCIA-KELTÉSI SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA
HATÁRFELÜLETI RENDSZEREK VIZSGÁLATÁRA**

Ph.D. értekezés

Hakkel Orsolya

Témavezető: Prof. Guzzi László
MTA Doktora

Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet

2010

Tartalomjegyzék:

| | |
|--|-----------|
| 1. Bevezetés a disszertációhoz és célkitűzés..... | 1 |
| 2. Alkalmazott módszerek és műszerek..... | 3 |
| 2.1.1. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazási területei | 5 |
| 2.1.1.1. Orientáció-eloszlás meghatározásának elmélete | 5 |
| 2.1.1.2. Konformációs viszonyok meghatározásának elmélete..... | 8 |
| 2.2. Fotoelektron-spektroszkópia | 9 |
| 2.3. Pásztázó alagútmikroszkópia | 10 |
| 2.3. Az alkalmazott mérőkészülék | 11 |
| 3. Levegő/folyadék határfelületek: Katanionos tenzidek adszorpciója az oldat felületén | 13 |
| 3.1. Irodalmi áttekintés: levegő/folyadék határfelületen adszorbeálódó felületaktív anyagok | 13 |
| 3.2. Katanionos tenzidek adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata levegő/víz határfelületen | 18 |
| 3.3. Összegfrekvencia-keltési spektroszkópiás mérések eredményei és az eredmények kiértékelése | 20 |
| 3.3.1. Az összegfrekvenciás spektrumok értelmezése..... | 20 |
| 3.3.2. A katanionos tenzidek szénláncainak konformációs viszonyaira vonatkozó eredmények | 23 |
| 3.4. Összefoglalás..... | 24 |
| 4. Levegő/szilárd határfelületek: Langmuir-Blodgett és önszerveződő monorétegek jellemzése | 25 |
| 4.1. Irodalmi áttekintés..... | 26 |
| 4.2. Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálata üveg-, vas- és rézhordozón összegfrekvencia keltési spektroszkópiával | 28 |
| 4.2.1. Langmuir-Blodgett rétegek üveghordozón | 28 |
| 4.2.1.1. Langmuir-Blodgett rétegek orientáció-eloszlásának meghatározása | 30 |
| 4.2.2. Langmuir-Blodgett rétegek réz- és vashordozón | 32 |
| 4.2.3. Önszerveződő monorétegek vas- és rézhordozón | 37 |
| 4.2.3.1. Összegfrekvencia-keltési spektroszkópiás mérések eredménye és az eredmények kiértékelése | 37 |
| 4.3. Fémhordozós Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálata röntgen fotoelektron-spektroszkópiával | 40 |
| 4.3.1. A rétegmentes minták röntgen fotoelektron-spektrumai és a mérési eredmények kiértékelése..... | 40 |
| 4.3.2. A C18N/Cu , C18P/Cu, C18N/Fe és C18P/Fe minták röntgen fotoelektron-spektrumai és a mérési eredmények kiértékelése..... | 41 |
| 4.4. Összefoglalás..... | 46 |
| 5. Határfelületek kontrolált gáztérben: szén-monoxid adszorpciója arany felületeken | 47 |
| 5.1. Bevezetés..... | 47 |
| 5.2. Irodalmi áttekintés..... | 49 |
| 5.3. Szén-monoxid adszorpció vizsgálata Fe _x O _y / polikristályos Au/SiO ₂ /Si mintán | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 5.4. Szén-monoxid adszorpció vizsgálata Au(111) egykristály mintákon | 57 |
| 5.4.1. Az Au(111) minták jellemzése..... | 57 |
| 5.4.1.1. Rendezett és feldurvított Au(111) felületű minták jellemzése fotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel..... | 57 |
| 5.4.1.2. Rendezett és feldurvított Au(111) felületű minták jellemzése pásztázó alagútmikroszkópiával..... | 59 |
| 5.4.2. CO adszorpció vizsgálata rendezett és feldurvított Au(111) egykristály felületen | 60 |
| 5.4.2.1. Összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések és a mérések eredményei..... | 60 |
| 5.4.2.2. Fotoelektron-spektroszkópiai mérések és a mérések eredményei..... | 65 |
| 5.4.2.3. STM mérések és az eredmények kiértékelése | 67 |
| 5.4.2.4. Elméleti számítások eredménye | 69 |
| 5.5. Összefoglalás | 70 |
| 6. Összefoglalás | 72 |
| 7. Summary | 74 |
| 8. Köszönetnyilvánítás | 77 |

1. Bevezetés a disszertációhoz és célkitűzés

A határfelületek, illetve a határfelületen lejátszódó folyamatok, reakciók vizsgálatára irányuló kísérletek kiemelkedő jelentőségűek, ugyanis minden anyag határfelületen keresztül érintkezik az azt körülvevő fázisokkal, a közeggel. Az anyag adott felhasználására való alkalmasságát a határfelületi rétege határozza meg. Ezen réteg tulajdonságai sokszor igen jelentősen eltérnek a szomszédos fázisok, a közeg tömbi tulajdonságaitól. A fázishatárokon megváltozhatnak az anyag kémiai, mechanikai, optikai és elektronikai tulajdonságai, legyen szó bármilyen (pl.: folyadék/szilárd, gáz/folyadék, folyadék/folyadék, gőz/szilárd) határfelületről.

A tudományos és a technikai ismeretek fejlődésének következtében napjainkban egyre több és hatékonyabb felületvizsgálati módszer áll rendelkezésre, melyek segítségével új információkat nyerhetünk az eddig nehezen vizsgálható, bonyolult rendszerekre is. Az optikai spektroszkópiai módszerek – például a nemlineáris jelenségen alapuló összegfrekvencia-keltési spektroszkópia – felületérzékenységüknek köszönhetően igen hatékonyak akár levegő/folyadék, akár folyadék/szilárd, vagy folyadék/folyadék határfelületi rendszerek kutatására, valamint nagy nyomású gáz környezetben is lehetőséget nyújtanak a határfelületi rétegek molekuláris szintű vizsgálatára. Hagyományos felületvizsgálati módszerekkel ez utóbbi terület kutatása eddig csak modellrendszerek alkalmazásával volt lehetséges, általában ultranagy-vákuum körülmények mellett, alacsony hőmérsékleten. A modern felületkutatás legfontosabb feladatai közé tartozik ismeretek megszerzése a hagyományosan vizsgált modellrendszereken túl, a működő, üzemi körülményeknek kitett rendszerekről is, legyenek ezek katalizátorok, kopás-, hő-, vagy korrózióálló bevonatok, vagy egyéb funkcionális elemek.

Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia nagyon széles körben alkalmazható kísérleti módszer a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák azonosítására, minősítésére, a konformációs viszonyok meghatározására és a molekulák orientáció-eloszlásának meghatározására, de önmagában sokszor nem elegendő a határfelület és a határfelületen bekövetkező változások teljes jellemzésére. A Kémiai Kutatóközpontban 2001-ben alakult meg a Felületspektroszkópiai Laboratórium két felületanalitikai műszer: egy összegfrekvencia-keltési spektrométer és egy ultranagy-vákuum készülék együttes üzembeállításával. A két berendezés külön-külön, egymástól függetlenül is alkalmazható felületvizsgálatra, de emellett egy speciálisan összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekhez tervezett kamra is része az ultranagy-vákuum készüléknek. Ebben a kamrában 150-900 K hőmérséklet-tartományban, akár ultranagy-vákuum, akár nagy nyomású (atmoszféra) körülmények mellett is végezhetőek összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések. A műszerek összeépítésével megvalósult, hogy a mintát nem kell kivenni a vákuumrendszerből, így in-situ mérhető a minta preparációtól a mérendő reakcióig.

Jelen dolgozat általános célja annak bemutatása, hogy a laboratóriumunkban létrehozott komplex felületanalitikai műszeregyüttes milyen lehetőséget nyújt új információk megszerzésére az eddig nem, vagy nehezen vizsgálható határfelületek esetében is. A disszertációban három különböző témakör esetében mutatom be az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazását a határfelületen lejátszódó folyamatok jellemzésére és a határfelületi rétegek molekuláris szintű vizsgálatára.

A disszertáció első részében levegő/folyadék határfelületen katanionos tenzidoldatok adszorpciós rétegben más mérés technikával nem követhető elsőrendű, szerkezeti, kétdimenziós fázisátalakulás lejátszódásának bizonyítására végeztünk kísérleteket összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával, mint független módszerrel.

A dolgozat következő fejezetében levegő/szilárd határfelületeket vizsgáltunk. Fém felületeken kialakított korrózióvédő hatású Langmuir-Blodgett- és önszerveződő rétegek rendezettségi és konformációs viszonyainak, kémiai kötésállapotainak felderítésére irányultak a kísérleteink. A határfelület vizsgálatára összegfrekvencia-keltési és röntgen fotoelektron-spektroszkópiai méréseket alkalmaztunk.

A harmadik bemutatandó kísérletsorozatban magas nyomáskörülmények mellett alkalmaztuk az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát modellfelületeken/rendszereken történő szén-monoxid adszorpciós folyamatok feltérképezésre, kihasználva, hogy a módszer nagy nyomású gáz környezetben is rendkívül felület-specifikus. Az adszorpciós folyamatok, a felületek szerkezetének és elektronszerkezetének pontos megismerésére – a laboratórium műszerállományának köszönhetően végig

ultranagy-vákuum körülmények mellett – fotoelektron-spektroszkópiával és pásztázó alagút-mikroszkópiával is jellemeztük a mintákat.

Mivel az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia Magyarországon egyedülálló módszer, (és a világon is kevés helyen művelik) a dolgozatban bemutatott kísérletek és eredmények közül az első kísérletsorozat a tanulási periódust szolgálta. A második témakörben, a Langmuir-Blodgett- és önszerveződő rétegek vizsgálatára vonatkozó kísérletek folyamán a kísérleti munka mellett munkatársaim segítségével az eredmények kiértékelése során tanultam meg az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazási területei közül a spektrumok részletes analízisének, illesztésének módszerét, az orientáció-eloszlás meghatározására vonatkozó eljárást, valamint fotoelektron-spektroszkópiai méréseket végzettem. A harmadik, aranyfelületekre vonatkozó kísérletekben mind a kísérletek tervezésében, mind a kivitelezésében, az összegfrekvenciás és a fotoelektron-spektrumok illesztésében, kiértékelésében az eredmények értelmezésében részt vettem.

2. Alkalmazott módszerek és műszerek

2.1. Összefrekvencia-keltési spektroszkópia

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópia (Sum Frequency Generation Spectroscopy, SFG/SFS) egy másodrendű nemlineáris, optikai effektuson alapuló, monoréteg érzékenységgű, felületanalitikai spektroszkópiai módszer. Elsősorban a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák azonosítására (rezgési átmeneteik hozzárendelésével), konformációs és rendezettségi viszonyaik, valamint a spektrumok kiértékelésével a molekulák orientáció-eloszlásának meghatározására alkalmas módszer.

A mérések során – sok más mérési technikával szemben – csak a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák rezgéseiről kapható információ, a tömbi fázis – néhány kivételes esettől eltekintve (nem középponti szimmetriával rendelkező kristályrácsban kristályosodó anyagok pl.: GaAs, ZnSe, kvarc) – az összefrekvencia-keltési spektroszkópia számára láthatatlan. Ugyanis a frekvencia-összegzés folyamata csak középpontos szimmetriával nem rendelkező közegekben játszódik le. Minden egyébként tömbi anyagra jellemző szimmetria nyilvánvalóan megtörik a közegek határfelületén, így válnak a folyadék/folyadék, szilárd/folyadék, folyadék/gáz, szilárd/gáz (gőz) határfelületek és a katalitikus folyamatok vizsgálhatósága szempontjából rendkívül fontos nagynyomású környezetben lejátszódó adszorpciós reakciók – és azok köztitermékei – is összefrekvencia-keltési spektroszkópiával vizsgálhatóvá.

Nemlineáris optikai jelenségek

A nemlinearitás elméleti alapjait Bloembergen (Fizikai Nobel-díj (1981)) és Pershan 1962-ben fektette le¹, de a kísérleti bizonyításhoz ekkor még nem állak rendelkezésre – a jelenség vizsgálatához szükséges – megfelelően nagy energiájú lézerek (nagyobb, mint 2,5 kW/cm² intenzitású lézersugár indukál nemlineáris választ a közegben²). Ezekben az esetekben a polarizáció nem lineárisan függ a fény elektromágneses terétől. Nemlineáris jelenség – többek között – az összeg- és különbség-frekvencia-keltés, nemlineáris kristályokban az optikai parametrikus erősítés és optikai parametrikus generálás.

A nagy térerősséggű elektromágneses hullám és az anyag kölcsönhatása két lépésre bontható. A fény nemlineáris választ indukál a közegben, majd a közeg úgy reagál, hogy nemlineáris úton módosítja a mezőt. Nagy térerősség esetén minden közeg nemlineáris, de az effektus túl kicsi ahhoz, hogy vizsgálni, detektálni tudjuk.

A nemlineáris optikai jelenségekről, az elméleti háttérrel és az alkalmazási területekről Yuen Ron Shen jelentetett meg könyvet.² Az alábbiakban rövid elméleti ismertetés után bemutatom a mérések során alkalmazott összefrekvencia-keltési spektrométert.

Általában az elektromágneses sugárzás forrása valamilyen időben változó polarizáció. A polarizáció (\mathbf{P}) az elektromos térerősség (\mathbf{E}) nemlineáris függvénye.

Lineáris esetben:

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (2.1.)$$

ahol; $\chi^{(1)}$: lineáris szuszceptibilitás, ε_0 : vákuum-permittivitás.

Nagy térerősségek esetében – pl.: lézersugarak elektromágneses tere – a polarizáció kifejezésében magasabb rendű tagokat is figyelembe kell venni:

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots = \varepsilon_0 \chi^{(1)} : \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.2.)$$

ahol : jelölés a tenzoriális szorzat szimbóluma, $\chi^{(2)}$ és $\chi^{(3)}$ a másod- és harmadrendű szuszceptibilitás.

Elektromos-dipól közelítésben összefrekvenciás sugárzást egy közegben másodrendű, nemlineáris polarizáció kelt:

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_{1,j}(\omega_1) \mathbf{E}_{2,k}(\omega_2) \quad (2.3.)$$

¹ Bloembergen, N.; Pershan, P.S.; Phys. Rev. 128(2) (1962) 606

² Yuen Ron Shen; Principles of nonlinear optics (1991) John Wiley & Sons

A térerősségek kifejezése:

$$\mathbf{E}_1(\omega_1) = \mathbf{E}_1^0(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) \text{ és} \quad (2.4.)$$

$$\mathbf{E}_2(\omega_2) = \mathbf{E}_2^0(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})$$

Behelyettesítve a polarizáció (2.3.) egyenletbe:

$$\mathbf{P}_1^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_{1,j} \mathbf{E}_{2,k} (e^{-i(\omega_1+i\omega_2)t} + e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + e^{i(\omega_1+i\omega_2)t} + e^{i(\omega_1-\omega_2)t}) \quad (2.5.)$$

Látható, hogy a polarizáció kifejezés összeg- ($\omega_1 + \omega_2$) és különbségfrekvenciás ($\omega_1 - \omega_2$) tagokat is tartalmaz.

Összefrekvencia keltési spektroszkópia

Összefrekvencia-keltési spektroszkópia esetében a minta felületén időben és térben két (nagy térerősségű) lézersugárzás lapolódik át minta felületén. A mérések során a 2.5. egyenletben szereplő, az oszcilláló dipólus momentum által koherensen emittált összefrekvenciás ($\omega = \omega_1 + \omega_2$) sugárzást detektáljuk (ld.: 2.1. ábra).

A leggyakrabban alkalmazott összefrekvencia-keltési spektrométer típus esetében a két gerjesztő sugárzás közül ez egyik rögzített hullámszámú, látható tartományba eső (ω_{Vis}), a másik pedig egy hangolható infravörös lézersugár (ω_{IR}).

A reflektált irányban mért összefrekvenciás sugárzás intenzitása arányos a két gerjesztő sugárzás intenzitásával, a következő egyenlet szerint:

$$I(\omega_s = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{Vis}}) = \frac{8\pi^3 \omega_s^2 \sec^2 \beta_s}{c^3 n_1(\omega_s) n_1(\omega_{\text{IR}}) n_1(\omega_{\text{Vis}})} \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2 I_{\text{IR}}(\omega_{\text{IR}}) I_{\text{Vis}}(\omega_{\text{Vis}}) (AT)^{-1} \quad (2.6.)$$

Ahol n_i : az adott közeg törésmutatója ω_i frekvenciánál, β_s : a reflektált összefrekvenciás sugárzás felület normálisával bezárt szöge, $I_{\text{IR}}(\omega_{\text{IR}})$, $I_{\text{Vis}}(\omega_{\text{Vis}})$: a gerjesztő lézersugarak intenzitásai, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$: az effektív másodrendű szuszceptibilitás, A : az átlapolódás hatás-keresztmetszete a határfelületen, T : pulzus szélesség.

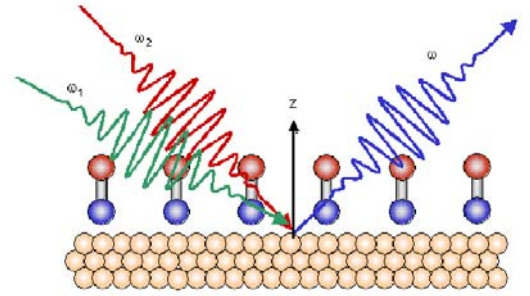
Az effektív szuszceptibilitási tenzor elemei:

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = [\mathbf{e}(\omega) \cdot \mathbf{L}(\omega)] \cdot \chi^{(2)} : [\mathbf{L}(\omega_1) \cdot \mathbf{e}(\omega_1)] [\mathbf{L}(\omega_2) \cdot \mathbf{e}(\omega_2)] \quad (2.7.)$$

ahol $\mathbf{L}(\omega_i)$: a Fresnel koefficiens, $\mathbf{e}(\omega_i)$: a polarizációs egységvektor. A Fresnel-együttható a felület hullámhosszfüggő törésmutatójából származtatott mennyiség (ld.: következő fejezet).

A $\chi^{(2)}$ másodrendű szuszceptibilitás 27 elemű, másodrendű tenzor. Az el nem tűnő, illetve az egymástól független tagok számát a közeg szimmetriája határozza meg. Középpontos szimmetriával rendelkező közeg esetében a tömbi fázist tekintve mind a 27 elem eltűnik, a szuszceptibilitás nulla.

Ugyanis az inverzió operátor (\hat{i}) hatása az egységvektorra: $\hat{i}\mathbf{v} = -\mathbf{v}$. Tehát a térerősség és a polarizáció is előjelet vált ($\hat{i}\mathbf{E} = -\mathbf{E}$ és $\hat{i}\mathbf{P}^{(2)} = -\mathbf{P}^{(2)}$), tehát a szuszceptibilitásnak is előjelet kell váltania ($\hat{i}\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$). A középpontos szimmetria miatt azonban: $\hat{i}\chi^{(2)} = \chi^{(2)}$ szükséges feltétel. Ez a két feltétel akkor teljesülhet egyszerre, ha $\chi^{(2)} = 0$; ekkor a teljes szorzat nullává válik a középpontosan szimmetrikus rendelkező közegekben. De a közeg szimmetriája a felületen szükségszerűen megtörik, a középpontos szimmetriával rendelkező közegben tiltott összefrekvencia-keltési folyamat a határfelületeken megengedetté válnak; molekuláris szinten vizsgálhatóak a felületek és a határfelületek. A módszer a nemlineáris szuszceptibilitási tenzor ezen tulajdonsága miatt felületérzékeny.



2.1. ábra

A felületen átlapoló gerjesztő sugárzások és az általuk keltett detektált összefrekvenciás sugárzás

A szuszceptibilitás egy nemrezonáns és egy rezonáns hozzájárulásra bontható. A határfelület összefrekvenciás spektruma kifejezhető, mint az effektív szuszceptibilitásnak a gerjesztő infravörös sugárzás frekvenciájának függvénye:

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}}) = \chi_{\text{eff,NR}}^{(2)} + \chi_{\text{eff,R}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}}) = \chi_{\text{eff,NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (2.8.)$$

ahol NR index a nemrezonáns háttér, ω_q, Γ_q, A_q sorban: q -ik rezgési átmenet frekvenciája, félérték-szélessége, amplitúdója. Az egyenletben a $\chi_{\text{eff,NR}}^{(2)}$ tag foglal magába minden, az infravörös sugárzástól nem függő tagot.

A 2.6. és a 2.8. egyenletek alapján látható, hogy a detektált összefrekvenciás jel rezonanciaszerűen felerősödik, ha a hango lható infravörös sugárzás frekvenciája egy, a határfelületi rétegben jelen lévő molekulára jellemző rezgési átmenet közelbe esik. Változtatva a gerjesztő infravörös sugárzás frekvenciáját, a vizsgált határfelületi réteg molekuláinak rezgési spektrumát vehetjük fel.

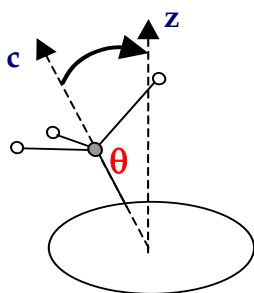
A fentiek alapján a spektrumok illesztésére a következő egyenlet használatos:

$$I_{\text{SFG}} = \left| A_{\text{NR}} e^{i\phi_{\text{NR}}} + \sum_q \frac{A_q e^{i\phi_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (2.9.)$$

A szuszceptibilitás mikroszkópikus értelmezéséről a következő fejezetben lesz szó.

2.1.1. Az összefrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazási területei

2.1.1.1. Orientáció-eloszlás meghatározásának elmélete



2.2. ábra

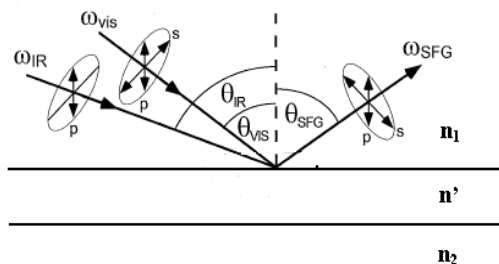
θ , a láncvégi metilcsoport szimmetriatengelye és a felület normálisa által bezárt szög

Az összefrekvenciás spektrumok kiértékelésével a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák orientációja is meghatározható. Az egyik leggyakoribb feladat a hosszú szénláncú molekulák láncvégi metilcsoportjaira vonatkozó orientáció-eloszlásának meghatározása, de többek között levegő/víz határfelületen az *m*-tolunitrile ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$) ciano- és metilcsoportjának, vagy Pd(111), NiO(111), NiO(111)/Ni(111) felületen adszorbeált szén-monoxid és nitrogén-oxid molekulák orientáció-eloszlásának meghatározása tárgyában is jelentek meg publikációk.³⁻⁷ Részletesen a láncvégi metilcsoportok példáján mutatom be, hogy az összefrekvenciás spektrumok hogyan alkalmazhatóak orientáció-eloszlás (pontosabban θ : a felület normálisa (laboratóriumi z tengely) és a láncvégi metilcsoport szimmetriatengelye által bezárt szög felső korlátjának) meghatározására (2.2. ábra)

Az orientáció-eloszlás meghatározása a gerjesztő és a detektált sugarak különböző polarizációjának kombinációjában felvett spektrumok analízisével történik. A polarizáció-kombináció jelölésében hagyományosan energia szerint csökkenő sorrendben jelöljük a sugárzások polarizációját (pl.: *ssp* polarizáció-kombináció esetében az összefrekvenciás és a látható sugárzás *s* (a felülettel párhuzamos), az infravörös sugárzás *p* (a beesési síkba eső) polarizációjú, ld.: 2.3. ábra.)

A detektált összefrekvenciás intenzitás arányos a két gerjesztő sugárzás intenzitásával (ld.: 2.6. egyenlet):

$$I_{\text{SF}} \propto |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{Vis}} \quad (2.10.)$$



2.3. ábra

A gerjesztő és a detektált sugárzások lehetséges polarizációi

³ Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. J.; Chem. Phys. 96 (1992) 997

⁴ Hirose, C.; Yamamoto, H.; Akamatsu, N.; Domen, K. J.; Phys. Chem. 97 (1993) 10064

⁵ Rao, Y.; Comstock, M.; Eisenthal, K. B.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 1727

⁶ Bandara, A.; Dobashi, S.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C.; Kano, S. S.; Surf. Sci. 387 (1997) 312

⁷ Galletto, P.; Unterhalt, H.; Ruppelcher, G.; Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 785

Az arányossági tényező $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$, az effektív másodrendű nemlineáris szuszeptibilitási tenzor, mely a 2.7. egyenlet szerint összefüggésben van a felülethez rögzített koordináta-rendszerben definiált szuszeptibilitási tenzor ($\chi_{ijk}^{(2)}$, (i,j,k =x,y,z)) tenzorelemeivel. Az azimutálisan (felület normálisa körüli forgatást tekintve) izotróp esetekben csak négy tenzorelem marad független és nullától különböző: $\chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)}$, $\chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}$ és $\chi_{zzz}^{(2)}$.

Ezek kifejezései:

$$\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{\text{SF}})L_{yy}(\omega_{\text{Vis}})L_{zz}(\omega_{\text{IR}})\sin\beta_{\text{IR}}\chi_{yyz} \quad (2.11.)$$

$$\chi_{\text{eff,SPS}}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{\text{SF}})L_{zz}(\omega_{\text{Vis}})L_{yy}(\omega_{\text{IR}})\sin\beta_{\text{Vis}}\chi_{yzy} \quad (2.12.)$$

$$\chi_{\text{eff,PSS}}^{(2)} = L_{zz}(\omega_{\text{SF}})L_{yy}(\omega_{\text{Vis}})L_{yy}(\omega_{\text{IR}})\sin\beta_{\text{SF}}\chi_{zyy} \text{ és} \quad (2.13.)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{eff,PPP}}^{(2)} = & -L_{xx}(\omega_{\text{SF}})L_{xx}(\omega_{\text{Vis}})L_{zz}(\omega_{\text{IR}})\cos\beta_{\text{SF}}\cos\beta_{\text{Vis}}\sin\beta_{\text{IR}}\chi_{xxz} \\ & -L_{xx}(\omega_{\text{SF}})L_{zz}(\omega_{\text{Vis}})L_{xx}(\omega_{\text{IR}})\cos\beta_{\text{SF}}\sin\beta_{\text{Vis}}\cos\beta_{\text{IR}}\chi_{xzx} \\ & +L_{zz}(\omega_{\text{SF}})L_{xx}(\omega_{\text{Vis}})L_{xx}(\omega_{\text{IR}})\sin\beta_{\text{SF}}\cos\beta_{\text{Vis}}\cos\beta_{\text{IR}}\chi_{zxx} \\ & +L_{zz}(\omega_{\text{SF}})L_{zz}(\omega_{\text{Vis}})L_{zz}(\omega_{\text{IR}})\sin\beta_{\text{SF}}\sin\beta_{\text{Vis}}\sin\beta_{\text{IR}}\chi_{zzz} \end{aligned} \quad (2.14.)$$

Ahol β_i : az adott sugárzás visszaverődési szöge a felület normálisához képest, valamint L: a Fresnel együttható:

$$L_{xx}(\omega) = \frac{2n_1(\omega)\cos\theta_2}{n_1(\omega)\cos\theta_2 + n_2(\omega)\cos\theta_1}$$

$$L_{yy}(\omega) = \frac{2n_1(\omega)\cos\theta_2}{n_1(\omega)\cos\theta_1 + n_2(\omega)\cos\theta_2} \quad (2.15.-2.17.)$$

$$L_{zz}(\omega) = \frac{2n_1(\omega)\cos\theta_1}{n_1(\omega)\cos\theta_2 + n_2(\omega)\cos\theta_1} \left(\frac{n_1(\omega)}{n'(\omega)} \right)^2$$

ahol n_i , n' : a közeg és a határfelületi réteg törésmutatója, θ_i : a beeső ill. reflektált sugárzás felület normálisával bezárt szöge (ld.: 2.2. ábra)

Így az *ssp* spektrumból a Fresnel-faktorok segítségével $\chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)}$, az *sps* spektrumból a $\chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)}$, a *pss* spektrumból a $\chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}$ a *ppp* spektrumból pedig – az előző három ismeretében – $\chi_{zzz}^{(2)}$ tenzorelem határozható meg.

Az orientációs analízis alapja a molekuláris és a felülethez rögzített koordináta-rendszer közötti kapcsolat. A másodrendű, nemlineáris szuszeptibilitás molekuláris szinten a nemlineáris hiperpolarizálhatósággal ($\alpha^{(2)}$) van kapcsolatban, és a molekulák orientáció-eloszlásától függ.

Ha a határfelület molekulákból épül fel, és élünk azzal a feltevéssel, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható, akkor a két mennyiség közötti összefüggés a 2.18. egyenlettel írható le:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s \sum_{a,b,c} \left((\underline{i} \cdot \underline{a})(\underline{j} \cdot \underline{b})(\underline{k} \cdot \underline{c}) \right) \alpha_{abc}^{(2)} \quad (2.18.)$$

ahol: N_s a molekulák sűrűsége a határfelületi rétegben, \underline{i} , \underline{j} , \underline{k} a felülethez rögzített, \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} pedig a molekuláris koordináta-rendszer egységvektorai. A szögletes zárójel a molekulák orientáció-eloszlás szerint vett átlagolását jelenti.

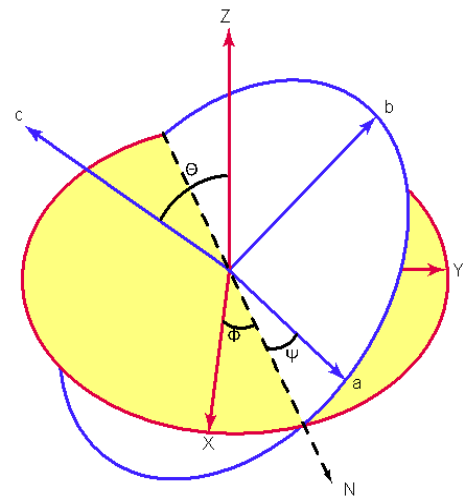
A 2.4. ábra a molekuláris és laboratórium koordináta-rendszer közötti viszonyt mutatja.

Az orientáció-eloszlás meghatározáshoz tehát ismernünk kell a másodrendű szuszeptibilitás molekuláris szintű megfelelőjét, a hiperpolarizálhatóságot (α) is:

$$\alpha^{(2)} = \alpha_{\text{NR}} + \sum_q \frac{\alpha_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q - i\Gamma_q} \quad (2.19.)$$

Ahol $\alpha_{q,abc}$ elemei számolhatóak:

$$\alpha_{q,abc} = -\frac{1}{2\varepsilon_0\omega_q} \left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q} \right) \left(\frac{\partial\mu_c}{\partial Q} \right) \quad (2.20.)$$



2.4. ábra
Koordináta transzformáció Euler szögekkel

és $\frac{\partial \mu_c}{\partial Q}$: q-dik rezgéshez tartozó dipólus-momentum derivált, $\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q}$: Raman-polarizálhatóság normálkoordináta szerinti deriváltja.

Az alkalmazás nyelvére fordítva a fent ismertetett matematikai összefüggéseket: ha ismerjük a molekulásűrűséget (N_s), valamint a hiperpolarizálhatósági tenzor elemeit (α_{abc}), és a megfelelő polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumokból az effektív szuszceptibilitási tenzorelemeket, melyekből a Fresnel-faktorok, törésmutatók ismeretében a szuszceptibilitási tenzor elemei (χ_{ijk}) számolhatóak, akkor a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák orientáció-eloszlása meghatározható.

A hosszú szénláncú molekulák láncvégi metilcsoportjai a C_{3v} szimmetriacsoportba sorolandók. Ebben a szimmetriacsoportban a hiperpolarizálhatósági tenzornak a metilcsoport szimmetrikus nyújtási vegyértékrezgését tekintve csak két független, és nem nulla eleme van: α_{ccc} és $\alpha_{aac} = \alpha_{bbc}$.

Ha élünk azzal a feltételezéssel, hogy a metilcsoportok a szimmetriatengelyük körül szabadon forognak, valamint az összegfrekvenciás spektrumok a felület normálisa körüli forgatásra nem mutatnak anizotrópiát, és a három Euler szögből kettő (Φ és Ψ ld.: 2.4. ábra) egyenletes eloszlású, akkor a metilcsoportok orientációját csak θ szög határozza meg. θ értékeit $f(\theta)$ eloszlásfüggvény adja meg. Általánosan alkalmazott feltételezés, hogy $f(\theta)$ Gauss-függvény;

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.21.)$$

ahol: θ_0 : θ várható értéke, σ : a szórás.

Mindezek ismeretében a láncvégi metilcsoportok szimmetrikus rezgéseit tekintve a 2.18. egyenletet az alábbi kifejezésekké egyszerűsödik:

$$\chi_{yyz,r^+} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos\Theta \rangle (1+r) - \langle \cos^3\Theta \rangle (1-r)] \quad (2.22.)$$

$$\chi_{zyr^+} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos\Theta \rangle - \langle \cos^3\Theta \rangle (1-r)] \quad (2.23.)$$

ahol: $r = \alpha_{aac} / \alpha_{ccc}$ és az r^+ és r^- index a metilcsoport szimmetrikus és antiszimmetrikus rezgési átmenetét jelöli.

Amennyiben a metilcsoport antiszimmetrikus rezgését használjuk fel az orientáció-eloszlás meghatározásához – ahol a hiperpolarizálhatósági tenzor el nem tűnő elemei $\alpha_{aaa} = -\alpha_{bba} = -\alpha_{abb} = -\alpha_{bab}$ és $\alpha_{caa} = \alpha_{cbb} = \alpha_{aca} = \alpha_{bcb}$ – a szuszceptibilitási tenzorelemek:

$$\chi_{yyz,r^-} = -\frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} [\langle \cos\Theta \rangle - \langle \cos^3\Theta \rangle] \quad (2.24.)$$

$$\chi_{zyr^-} = -\frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} \langle \cos^3\Theta \rangle \quad (2.25.)$$

A szuszceptibilitási tenzorelemek az *sps* és *sps* polarizáció-kombinációban felvett összegfrekvencia-keltési spektrumokból a Fresnel-faktorok ismeretében határozhatóak meg (ld.: 2.11.-2.14.).

A fenti egyenletekben is a $\langle \rangle$ szimbólum az orientáció-eloszlás átlagát jelöli. $\langle \cos\Theta \rangle$ és $\langle \cos^3\Theta \rangle$ kiszámítása a Simpson-Rowlen formula alapján törtéhet,⁸ ahol θ eloszlásfüggvénye $f(\theta)$:

$$\langle \cos\theta \rangle = K \int_0^\pi \cos\theta f'(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2.26.-2.27.)$$

$$\langle \cos^3\theta \rangle = K \int_0^\pi \cos^3\theta f'(\theta) \sin\theta d\theta$$

⁸ Simpson, G. J.; Rowlen, K. L.; J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 2635 Supporting Inf.

$$\text{Ahol } f'(\theta) = \sum_{n=-5}^5 f(2\pi n + \theta) + f(2\pi n - \theta) \text{ és} \quad (2.28.)$$

$$K = \left(\int_0^{\pi} f'(\theta) \sin \theta d\theta \right)^{-1} \quad (2.29.)$$

Mivel az adott rezgési átmenethez tartozó illesztett amplitúdó-hányadosok értéke azonos a megfelelő (mért) effektív szuszceptibilitási tenzorelemek hányadosaival, általánosan alkalmazott gyakorlat, hogy a metilcsoportok orientáció-eloszlásának számításakor a spektrumok illesztésével nyert amplitúdó-hányadosok használatosak.⁹ Több lehetőség is adott, hogy a különböző polarizáció-kombinációban felvett összegfrekvenciás spektrumok közül mely polarizáció-kombinációt, és melyik rezgési átmenethez tartozó csúcsokat (illesztett amplitúdókat) alkalmazzuk a számításokhoz az orientáció-eloszlás meghatározása során. Alkalmazható, hogy azonos polarizáció-kombinációban felvett, különböző rezgési átmenetekhez tartozó amplitúdókat (pl.: $A_{ssp,r^+} / A_{ssp,r^-}$), vagy ugyanannak a rezgési átmenetnek a különböző polarizáció-kombinációban mért spektrumának illesztésével kapott amplitúdó-hányadosait (pl.: $A_{sps,r^-} / A_{ssp,r^-}$) alkalmazzuk a szuszceptibilitási tenzorelemek hányadosainak meghatározásához.¹⁰⁻¹⁴

A $\chi_{yyz(r^+)}/\chi_{yyz(r^-)}$ hányados megegyezik az $\chi_{\text{eff},ssp(r^+)}/\chi_{\text{eff},ssp(r^-)} \cong A_{ssp(r^+)}/A_{ssp(r^-)}$ hányadossal: azaz az *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrum metilcsoport szimmetrikus és antiszimmetrikus rezgési átmenetihez tartozó illesztett amplitúdó-hányadosával.

Amennyiben a metilcsoport antiszimmetrikus rezgési átmeneteit alkalmazzuk, akkor a $\chi_{zy(r^-)}/\chi_{yyz(r^-)}$ hányadost az *ssp* és az *sps* polarizáció-kombinációban mért r^- rezgési amplitúdókból ($\chi_{\text{eff},sps(r^-)}/\chi_{\text{eff},ssp(r^-)}$) számoljuk, a Fresnel-együtthatókat felhasználva. Például behelyettesítve $\chi_{zy(r^-)}/\chi_{yyz(r^-)}$ képletbe a 2.22.-2.23. egyenleteket a

$$\frac{\chi_{zy,r^-}}{\chi_{yyz,r^-}} = \frac{\langle \cos^3 \Theta \rangle}{\langle \cos \Theta \rangle - \langle \cos^3 \Theta \rangle} \text{ kifejezést kapjuk.} \quad (2.30.)$$

A vizsgált rendszerre vonatkozóan az orientáció-eloszlást (θ_0 maximális értékét) az amplitúdó-hányados $\sim f(\theta)$ függvényből kapjuk. A 2.21.-2.24. egyenletek alapján adott θ esetén számolt amplitúdó-hányadosokat; $f(\theta)$ függvényében ábrázoljuk, ahol a számolt $f(\theta)$ függvényértékek egy görbesereget alkotnak, a különböző szórás és θ_0 paraméterértékek mellett. Minden különböző (tetszőleges) θ_0 esetén, különböző szórásértékekre számítjuk az $f(\theta)$ függvényt.

A kapott grafikon alapján a mérési adatból meghatározott amplitúdó-hányados értékhez a $\sigma=0$ (delta függvény) szórásérték esetén számolt θ_0 szög lesz θ várható értékének maximuma (ld.: 4.2.1.1. fejezet, 4.4. ábra)

2.1.1.2. Konformációs viszonyok meghatározásának elmélete

Egy hosszú szénláncú molekulákból álló rendszer esetében az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia segítségével a szénláncok konformációs viszonyairól kaphatunk új információkat. Mivel összegfrekvenciás jel csak középponti szimmetriával nem rendelkező rendszerek esetében detektálható, egy all-trasz (teljesen kiegyenesedett, ld.: 2.5. ábra) szénhidrogénláncban a metilencsoportok nem adnak összegfrekvenciás jelet, mert ott lokálisan középpontos szimmetria van: minden egyes C–C kötés felezőpontja szimmetriacentrum. Viszont, ha a szénláncokban eltérés van az all-transz konformációhoz képest, akkor a metilencsoport rezgése összegfrekvencia-keltési spektroszkópia szempontjából aktívvá válik. Ezeket a hibahelyeket, ahol a C–C–C kötés szöge eltér $\sim 109^\circ$ -tól, gauche-hibahelyeknek hívjuk.

⁹ Bell, G. R.; Bain, C. D.; Ward, R. N. J.; Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 515

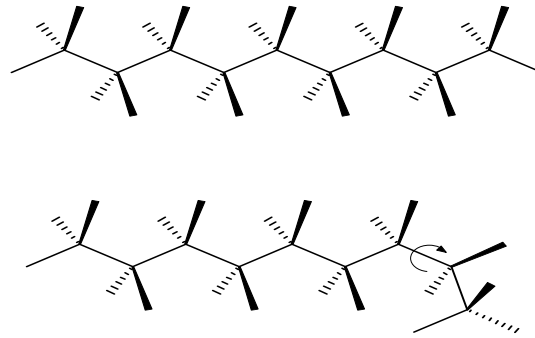
¹⁰ Wang, J.; Pászti, Z.; Even, M. A.; Chen, Z.; J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 7016

¹¹ Rangwalla, H.; Schwab, A. D.; Yurdumakan, B.; Yablon, D. G.; Yeganeh, M. S.; Dhinojwala, A.; Langmuir 20 (2004) 8625

¹² Harp, G. P.; Rangwalla, H.; Yeganeh, M. S.; Dhinojwala, A.; J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 11283

¹³ Ye, S.; Morita, S.; Li, G.; Noda, H.; Tanaka, M.; Uosaki, K.; Osawa, M.; Macromolecules 36 (2003) 5694

¹⁴ Rao, A.; Rangwalla, H.; Varshney, V.; Dhinojwala, A.; Langmuir 20 (2004) 7183



2.5. ábra

All-transz (fenti ábra) és gauche-hibahelyel rendelkező (lenti ábra) alkilláncok

Az *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrumokban a metil- és a metilénecsoport rezgési átmeneteihez tartozó csúcsok arányának analízise általánosan alkalmazott a konformációs viszonyok felderítésére. Amennyiben metilénecsoport rezgésére jellemző hullámszámoknál is detektálunk csúcsot, az egyértelmű jele annak, hogy nem teljesen rendezett, all-transz konformációjúak a szénláncok a határfelületi réteget alkotó molekulákban. A metilén- és metilcsoport szimmetrikus rezgési átmeneteinek illesztett amplitúdóinak arányaiból pedig további információk nyerhetők, pl.: idő-, koncentrációfüggésre vonatkozó kísérletek során (ld.: 4.3. fejezet).

2.2. Fotoelektron-spektroszkópia

A dolgozatban ismertetett kísérletekhez röntgen- és ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiát (X-ray-, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, XPS, UPS) is alkalmaztunk.

A fotoelektron-spektroszkópiai módszerek a vákuumtechnikai eszközök és a jelfeldolgozáshoz szükséges elektronikai egységek rohamos fejlődésének köszönhetően ma már általánosan elterjedt felületvizsgálati eljárásoknak tekinthetők. Az alkalmazás során (gáz/szilárd határfelület esetén) az anyag összetételéről, a felületen adszorbeált részecskék kémiai természetéről és adszorpciós állapotáról nyerhető információ.

A fotoelektron-spektroszkópiai módszerek alapja az elektromágneses sugárzás és a minta kölcsönhatása következtében az anyagból kilépő elektronok kinetikus energia-eloszlásának mérése. A jelenséget fotoionizációs-elv alapján az alábbi egyenlet írja le:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \phi - E_i \quad (2.31.)$$

Ahol: E_{kin} : a fotoelektron kinetikus energiája (eV), ϕ : kilépési munka ($E_v - E_F$, (eV)), E_i : a Fermi szintre vonatkoztatott ionizációs energia (gyakran használatos – eltekintve az emisszió hatására átrendeződő, ezáltal alacsonyabb energiájú elektronpályáktól – a kötési energia (Binding Energy, B.E.) elnevezés), h : Planck állandó (Js), ν : a gerjesztő foton frekvenciája (s^{-1}).

A gerjesztő sugárzás energiájától függően röntgen- és ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiát különböztetünk meg. Az előbbi, nagy energiájú (~1-4,5 eV) sugárzás a vegyérték- és a belső lezárt héjakon elhelyezkedő elektronokat ionizálja, míg ultraibolya gerjesztés esetén (~10 eV) a minta vegyértékelektronjai detektálhatóak.

Mindkét módszer esetében kvalitatív információt a detektált fotoelektron kötési/kinetikus energiája szolgáltat, mely a gerjesztett atomra jellemző érték.

XPS esetében mennyiségi analízis is végezhető a mért csúcs-intenzitások segítségével. Ugyanis a fotoelektron csúcs intenzitása arányos az emittáló atomok számával, az alábbi egyenlet szerint:

$$I(E) = \Phi A \sigma(E, h\nu) L(\gamma) T(E) \int N(z) e^{\frac{-z}{\lambda(E)\cos\theta}} dz \quad (2.32.)$$

Ahol Φ : a gerjesztő sugárzás fluxusa, A : a minta felülete, σ : fotoionizációs-hatáskeresztmetszet, $L(\gamma)$: fotoelektronok szögeloszlására jellemző paraméter, $T(E)$: az elektronok analizátoron történő keresztüljutásának, detektálásának valószínűsége, $\lambda(E)$: az elektron inelasztikus szabad úthossza, θ : az elektronok detektálási szöge a mintafelület normálisához képest.

Munkánk során két elem intenzitásarányát (I_1/I_2) alkalmaztuk a kvalitatív analízis során, mely homogén eloszlást feltételezve egy végtelen vastag rétegben a 2.32. hányadossal írható le:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma(E_1, h\nu)T(E_1)\lambda(E_1) \cdot N_1}{\sigma(E_2, h\nu)T(E_2)\lambda(E_2) \cdot N_2} \quad (2.33.)$$

Az egyenlet alapján a c_1 : az egyes komponens aránya az adott mintában számolható:

$$c_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{I_1(E_1) / \sigma(E_1, h\nu)T(E_1)\lambda(E_1)}{I_1(E_1) / \sigma(E_1, h\nu)T(E_1)\lambda(E_1) + I_2(E_2) / \sigma(E_2, h\nu)T(E_2)\lambda(E_2)} \quad (2.34.)$$

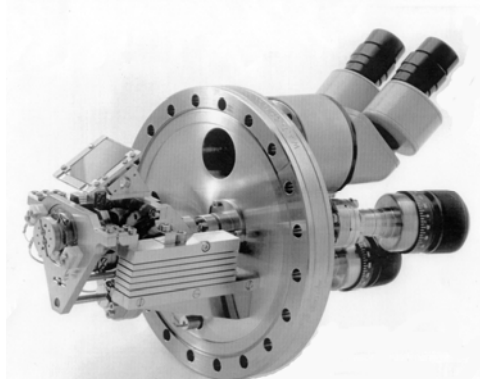
Az XPS és UPS mérések során az analizátor CAE (Constant Analyser Energy) üzemmódban működtettük. XPS mérésekhez gerjesztő röntgen-forrásként 1486,6 eV energiájú $AlK\alpha$ és 1253,6 eV $MgK\alpha$ sugárzást alkalmaztunk, az áttekintő XPS spektrumokban 50 eV, a részletes spektrumokban 20 eV transzmissziós energiával.

Az adatfeldolgozás során az illesztésekhez az Omicron Presents, illetve CasaXPS programot alkalmaztuk, lineáris illetve az általánosan alkalmazott Shirley típusú háttér levonás után a csúcsokat Gauss-Lorentz görbékkel illesztettük.

Az UPS mérések során ultraibolya forrásként a bemutatott kísérletsorozatban minden esetben He(I), 21,1 eV-os (90 mA) hélium gázkisülést alkalmaztunk, a spektrumokat 5 eV transzmissziós energiával vettük fel.

2.3. Pásztázó alagútmikroszkópia

Gerd Binnig és Heinrich Rohrer 1986-ban kapott fizikai Nobel-díjat a pásztázó alagútmikroszkópia kifejlesztéséért.¹⁵ Az alagútmikroszkópiai mérések során egy igen hegyes tű végigpásztázza a vizsgálandó felületet néhány tized nanométer távolságban, miközben a tű és a minta közé kapcsolt feszültség hatására – az ún. alagúteffektus következtében – elektromos áram folyik az alagutazási tartományon keresztül. Ezen elektromos áram erősségét mérve – számítógépes program segítségével – a helyi geometriai viszonyok leképezhetőek, és a lokalizált elektronállapotok letapogatásával akár atomi felbontásban is feltérképezhető a vizsgálandó felület szerkezete.



2.6. ábra

Az alkalmazott STM-mérőfej

Az elektronalagutazás kvantummechanikai jelenség. A részecskék – jelen esetben az elektronok – mozgását, helyzetét és energiáját leíró hullámfüggvények megoldásai azt a végeredményt adják, hogy az elektron a klasszikusan tiltott tartományokban is tartózkodhat, ha átjut azon a véges nagyságú és szélességű potenciálgáton, amely két megengedett energiaállapotot választ el egymástól. Ha a tű és a minta megfelelően közel kerül egymáshoz (<1 nm), akkor elektronjaik hullámfüggvényei átfedik egymást és a közöttük kapcsolt feszültség hatására elektromos áram keletkezik. Az elektronátmenet valószínűsége (az alagútáram nagysága) exponenciálisan függ a potenciálgát magasságától (kilépési munka, a minta és a tű közötti feszültség) és szélességétől (a minta és a tű távolsága). A fémek Fermi-szintje közelében – már

alacsony hőmérsékleten is – mind betöltött, mind betöltetlen elektronállapotok léteznek, ezért kis feszültséggel is (10-100 mV) leképezhetőek STM módszerrel.

Az STM alapvető szerkezeti eleme az érzékelő tű, amelynek görbületi sugara kisebb, mint 10-20 nm. Anyaga általában Pt-Ir ötvözet, vagy W. A fent leírtakból következően az érzékelő tűt nagyon pontosan kell mozgatni, ami három irányból felfüggesztett piezoelektromos kristályokkal valósítható meg. A kristályokra elektródák vannak rögzítve, melyek adott feszültség hatására x, y, z irányba elmozdulást okoznak. Megfelelő piezoelektromos kristályok esetén 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ nagyságrendű pásztázási terület is elérhető. A mechanikai stabilitást az biztosítja, hogy a minta vitonygyűrűből álló párnán áll, illetve az egész műszer egy rugórendszeren és aktív légpárnákon nyugszik.

¹⁵ C. Julian Chen: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Oxford University Press (1993)

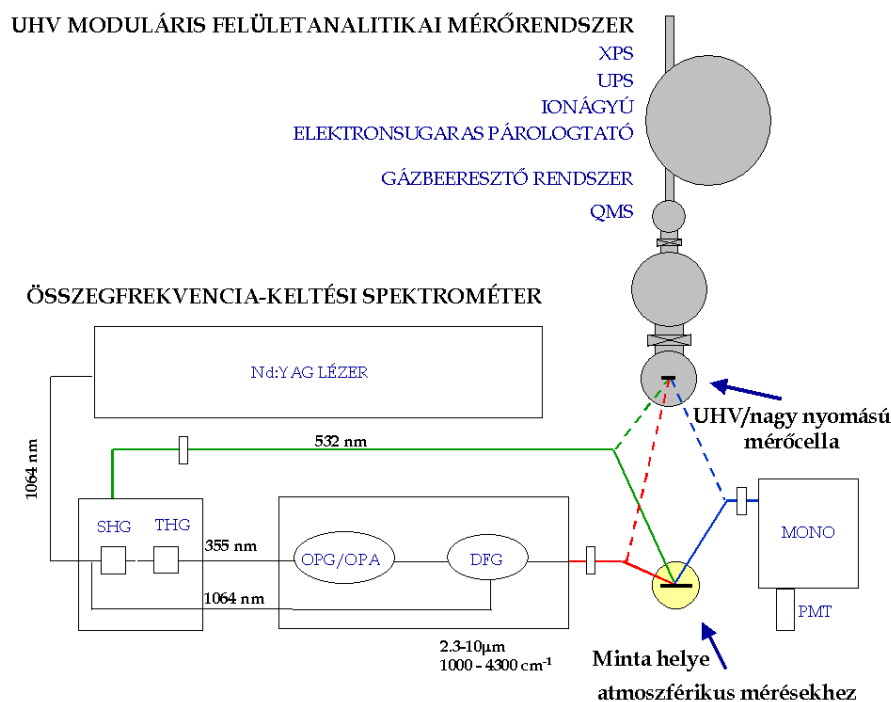
Az STM háromféle üzemmódban működtethető: állandó áramú, állandó magasságú és spektroszkópiai üzemmódban. Az első esetben negatív visszacsatolással biztosítjuk, hogy az áramerősség állandó legyen, miközben a tű és a minta közötti távolság változik a beállított áramértéknek megfelelően. (Az alkalmazott áramerősség néhány tized nA nagyságrendű.) A második esetben – állandó magasság üzemmódban – az STM-tű és a minta közti távolság stabilizálása mellett az alagútáram változását mérjük. A fenti két esetben a vizuális STM felvétel az adott képpontokban mért feszültség, ill. áramértékek digitalizálása révén jön létre. A harmadik, az ún. spektroszkópiai üzemmódban egy adott pont felett (állandó magasság mellett) mérjük az áramerősség változását növekvő feszültség hatására. Ily módon egy feszültség-áramerősség karakterisztikát kapunk az adott helyen, amely a lokális elektronszerkezetre jellemző.

2.3. Az alkalmazott mérőkészülék

A kísérleteket a Kémiai Kutatóközpontban a litván ESKPLA cég által gyártott összegfrekvencia-keltési spektrométeren végeztük.¹⁶

A Laboratórium eszközállománya folyamatosan épült fel, ebből következően jó ideig összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai kísérleteket csak atmoszférikus körülmények mellett tudtunk végezni, ami természetesen meghatározta a vizsgálható határfelületek körét.

A 2.7. ábra a Laboratóriumban üzembe helyezett ultranagy-vákuum (Ultra High Vacuum, UHV) rendszerrel egy UHV/nagynyomású kamrán keresztül összeépített kétutas készülék felépítését mutatja.



2.7. ábra

Az összegfrekvencia-keltési spektrométer és az ultranagy-vákuum készülék vázlata

Az UHV berendezés részei (OMICRON Nanotechnology GmbH): a felületmódosításhoz (tisztítás, párologtatás) szükséges ionágyú és elektronsugaras párologtató forrás, valamint a már hagyományosnak tekinthető felületanalitikai módszerek közül duál-anódos XPS, valamint UPS, melyek segítségével minőségi és mennyiségi információk nyerhetők az adott mintáról. A készüléknek része egy tömegspektrométer (PRISMA, Pfeiffer) is. A készülékek összekapcsolásával olyan egymást kiegészítő módszerek kerültek beépítésre, melyekkel egy komplex felületvizsgáló műszeregyüttes nyújt lehetőséget a felületek összetételének, elektronszerkezetének, kémiai tulajdonságainak, illetve a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák rezgéseinek egyidejű jellemzésére széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban.

¹⁶ <http://www.ekspla.com/en/p/sfg-spectrometer>

Az összegfrekvencia-keltési spektrométer készülékben a rögzített hullámhosszú (532 nm) látható lézersugarat a Nd:YAG lézer 1064 nm-es sugárzásának egy nemlineáris KD*P (KD_2PO_4) kristályban történő frekvencia-kétszerezése révén állítjuk elő. A hangolható infravörös lézersugár előállításához ugyanezen Nd:YAG lézer kilépő sugárzásának harmadik felharmonikusát (355 nm) állítjuk elő, egy második KD*P kristályban, és ezt használjuk egy nemlineáris LBO (LiB_3O_5) kristályon alapuló optikai parametrikus oszcillátor (OPO) pumpálására. Ezt követően az OPO-ból kilépő, közeli infravörös tartományba eső hullámhosszú sugárzást a Nd:YAG lézer fundamentális sugárzásával egy nemlineáris AgGaS_2 kristályban keverve, különbségi frekvencia-keltési folyamat eredményeképpen nyerjük (hangolási tartománya $1000\text{--}4300\text{ cm}^{-1}$) a hangolható infravörös sugárzást.

A Nd:YAG lézer kb. 50 mJ impulzusenergiával rendelkezik, az OPG és DFG egységek pumpálásához 5-10 mJ nyalábenergia szükséges, az összegfrekvenciás méréseknél a látható és az infravörös nyalábok energiája 20-200 μJ között van. A spektrométer optikai asztalra épített, kétutas elrendezését (ld.: 2.8 ábra). A kétutas elrendezés lehetővé teszi, hogy két egymástól függetlenül végezhesünk kísérleteket a két különböző mérőhelyen.



2.8. ábra

Az összegfrekvencia-keltési spektrométer és az ultranagy-vákuum készülék képe, a mellékábrán lent az atmoszférikus mérésekhez kialakított mérőhely.

Fenti mellékábrán az UHV/nagynyomású, összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekhez kialakított kamra

Az első mérőhely atmoszférán történő méréseket tesz lehetővé, illetve kisméretű folyadék- vagy gázcella, Langmuir filmmérleg befogadására is alkalmas. A második mérőhely a moduláris felületanalitikai mérőrendszer UHV/nagynyomású mérőkamrája.

Az IR és látható sugárzások beesési szöge 55° és 60° , az összegfrekvenciás sugárzás 57° -os szöget zár be a felület normálisával. A két gerjesztő sugárzás átlapolódásával lefedett terület $\sim 150\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ nagyságú a minta felületén. Az összegfrekvenciás sugárzást monokromátor és fotoelektron sokszorozó alkalmazásával detektáljuk. A felbontást az IR sugárzás vonalszélessége határozza meg, ami esetünkben 6 cm^{-1} . A spektrumokat általában $3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ lépésközzel, pontonként 30-50 adatponttal, mintától függően néhány 100 cm^{-1} hullámszám-intervallumban vettük fel, így egyetlen spektrum felvétele néhány (3-5) percig tart. Az adatfeldolgozás során az összegfrekvenciás spektrumokat a gerjesztő IR és látható sugárzás intenzitásának szorzatával normalizáljuk.

3. Levegő/folyadék határfelületek: Katanionos tenzidek adszorpciója az oldat felületén

Ebben a fejezetben a kétutas összefrekvencia-keltési spektrométer atmoszférikus körülményekre kialakított mérőhelyen végzett kísérletsorozat leírása következik. Levegő/víz határfelületen katanionos tenzidek adszorpció tulajdonságait vizsgáltunk összefrekvencia-keltési spektroszkópiával.

3.1. Irodalmi áttekintés: levegő/folyadék határfelületen adszorbeálódó felületaktív anyagok

Tenzideknek a vízdoldható felületaktív anyagok amfifil molekulákból álló csoportját nevezzük. Felhasználásuk a háztartásokban és az iparban is igen elterjedt (pl.: mosószerek, tisztítószerek, kozmetikai ipar, textilipar).

A tenzidek vízdékony molekuláinak fejcsoportjai polárisak, míg a fejcsoportokhoz kapcsolódó szénláncok apolárisak. Az apoláris szénláncok között kialakuló kölcsönhatások és a poláris fejcsoportok töltései együttesen biztosítanak elegendő hajtóerőt ahhoz, hogy molekulák az oldatfázisból spontán a határfelületre (levegő/víz, olaj/víz) vándoroljanak, ott feldúsulva egy határfelületi, egyensúlyi adszorpció réteget hoznak létre. Az adszorpció folyamán csökken az oldat felületi feszültsége, innen ered a felületaktív molekula elnevezés. A kialakuló monomolekuláris adszorpció rétegben elhelyezkedő molekulák orientációja, koncentrációja határozza meg a felhasználási területek szempontjából fontos folyamatokat, mint például az emulzió-képződés, habosítás, detergálás. A tenzidmolekulák fejcsoportjainak töltése alapján anionos, kationos, illetve nemionos tenzid elnevezés használatos. (pl.: anionos tenzidek az alkil-szulfátok (pl.: nátrium-dodecil-szulfát ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3\text{Na}$); kationos tenzidek a kvaterner ammónium sók (pl.: dodecil-trimetil-ammónium-bromid $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$); nemionos tenzid például a szorbitán-trisztearát ($\text{C}_{60}\text{H}_{114}\text{O}_8$ (E420, élelmiszeriparban elterjedten használt emulgeáló- és stabilizálószer))

Az ELTE Kolloidkémia Tanszékén Gilányi Tibor kutatócsoportjában régóta foglalkoznak felületaktív anyagok kutatásával. 1990-es évektől különböző szénlánc hosszúságú trimetil-ammónium-bromid ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$) és nátrium-szulfát ($-\text{OSO}_3\text{Na}$) fejcsoportú felületaktív molekulákkal végeztek kísérleteket. Felületi feszültségmérések alkalmazásával, valamint termodinamikai modellekkel, számításokkal a határfelületi rétegben kialakuló adszorpció réteg tulajdonságait vizsgálták.¹⁷

A kísérleteik során nyilvánvalóvá vált, hogy az úgynevezett katanionos tenzidek – melyek amfifil kation és amfifil anion alkotta sók – a többi (csak anionos, csak kationos, nemionos) tenzidhez képest is kiemelkedő felületaktivitást mutatnak. A nagy felületaktivitás mellett azonban egyes katanionos tenzidek felületi feszültség izotermáiban (γ -lg c) érdekes jelenség látható, ugyanis egyes esetekben a felületi feszültség izotermákban egy töréspont tapasztalható (ld.: 3.1. ábra). (A felületi feszültség a felület egységnyi hosszú szakaszára merőlegesen ható erő (N/m). Ezzel egyenértékűen definiálható az energiával, ami ahhoz szükséges, hogy a felületet izoterm, irreverzibilis módon egy négyzetméterrel megnöveljék (J/m^2).

A határfelületi többletre vonatkozó adszorpciót a katanionos tenzidek esetében is a Gibbs egyenlet az írja le:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.1.)$$

ahol γ : a felületi feszültség, Γ_i : az anionos és a kationos tenzid relatív határfelületi többlete (mol/m^2), (vízhez viszonyítva), μ_i : a kation és az anion kémiai potenciálja (J/mol^{-1}).

($\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, ahol R: a gázállandó (J/molK), T: hőmérséklet(K), μ_i° : az i-edik komponens standard kémiai potenciálja, a_i : az i-edik komponens aktivitása.)

Ha figyelembe vesszük, hogy a katanionos tenzidoldat elektromosan semleges, ($\Gamma_1 = \Gamma_2$), akkor:

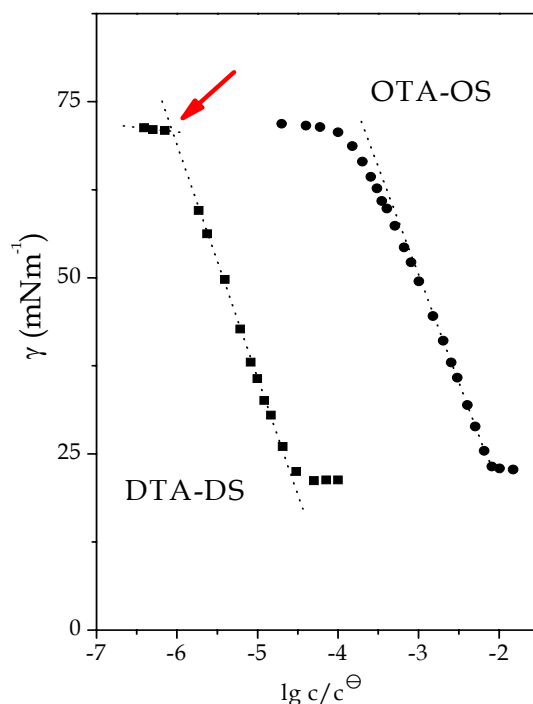
$$-d\gamma = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} (d\mu_1 + d\mu_2) = \Gamma_t RT d \ln a_s \quad (3.3.)$$

Ahol: Γ_t : a teljes adszorbeált mennyiség, a_s : a tenzidoldat aktivitása.

(Híg oldatok estén $a_s \cong c$ (mol/dm^3))

¹⁷ Gilányi, T.; Mészáros, R.; Varga, I.; Langmuir 16(7) (2000) 3200

A 3.1. ábra az általunk is vizsgált két katanionos tenzid (oktil-trimetil-ammónium–oktil-szulfát (OTA-OS) és a dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát (DTA-DS)) felületi feszültség izotermáját mutatja.



3.1. ábra

Oktil-trimetil-ammónium–oktil-szulfát (OTA-OS, ●) és dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát (DTA-DS, ■) katanionos tenzidek egyensúlyi felületi feszültsége (mN/m) az oldatbeli koncentráció logaritmusának függvényében¹⁷

Látható, hogy a hosszabb szénláncú katanionos tenzid (DTA-DS) izotermájában egy törés látható $\sim 10^{-6}$ mol/dm³ koncentrációértéknél, szemben a rövidebb szénláncú katanionos tenzid (OTA-OS) folytonos izotermájával. A nyíllal jelölt jellegzetes letörés más rendszerek esetében is megfigyelt jelenség. A felületvizsgálatra alkalmazható technikák fejlődése és új módszerek megjelenése tette lehetővé, hogy kezdetben a Langmuir-rétegek, majd a későbbiek során – nagyjából tizenöt éve – az adszorpciós határfelületi rétegek is kutatások tárgyává váljanak. Ennek a korszaknak rövid bemutatása következik.

Ha víz felületén egyszerű felcseppentéssel szeretnénk molekularéteg(ek)et létrehozni, a rétegalkotó molekulák sajátosságai – legfőképp a molekula hidrofób-hidrofil jellege – döntőek a kialakuló réteg tulajdonságait tekintve. Ha vízzoldékony a molekula, akkor a felcseppentést követően beleoldódik a folyadékfázisba. Kevésbé hidrofil, vagy nem vízzoldható molekula esetén a rétegalkotó molekulák egy csepp (lencsét) képeznek a felületen (pl.: rövid szénláncú alkoholok) és ezzel egyensúlyban egy, vagy több molekula vastagságú réteg képződik a folyadék felületén. pl.: olajok víz felületén multimolekuláris réteget alkotnak, míg a hosszú szénláncú zsírsavak monomolekulás réteget képeznek. Ez utóbbiakat Langmuir-rétegeknek nevezzük. Langmuir-rétegeket úgy állítanak elő, hogy nem vízzoldható molekulákat illékony szerves oldószerben oldanak, majd a víz felületén cseppentéssel terítik. Az oldószer gyorsan elpárolog, a molekulák pedig egyfajta rendezettséget mutatva filmként a víz felületén maradnak.

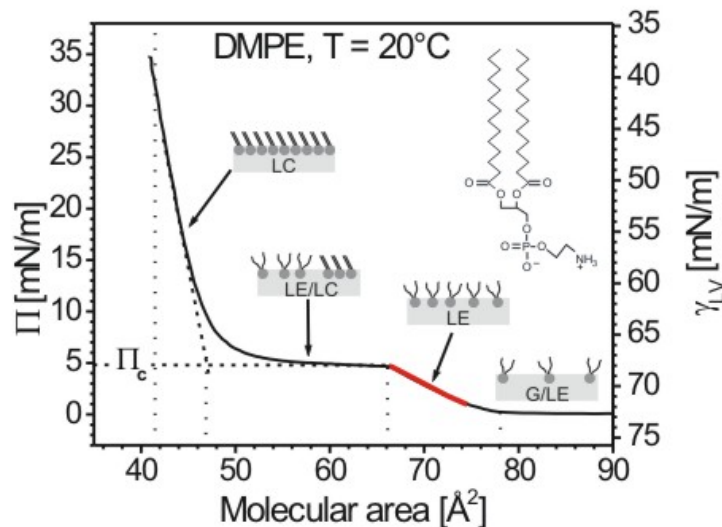
Több, mint száz évvel ezelőtt Agnes Luise Wilhelmine Pockels a Nature-ben megjelent levelében publikált először vízfelületen szétterített vízzoldhatatlan molekulák alkotta rétegek tulajdonságairól.¹⁸ Harminc évvel később, Irving Langmuir a monomolekuláris filmek tanulmányozása közben egy igen érdekes tulajdonságot fedezett fel.¹⁹ Ugyanis a Langmuir-rétegek ugyanúgy összenyomhatóak, mint a gázok: a molekulák oldalnyomást fejtenek ki, viselkedésüket a gázok kétdimenziós analógiájának tekinthetjük. Az oldalnyomást (π , (Nm⁻¹)) a felületi feszültség (γ , (N/m)) értékek segítségével lehet

¹⁸ Pockels, A.; Nature 43 (1891) 437

¹⁹ Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1848

számolni: $\pi = \gamma^0 - \gamma$, ahol γ^0 a tiszta folyadék felületi feszültsége. A Langmuirról elnevezett monomolekulás rétegek összenyomásakor is a gázok komprimálásakor meg tapasztalható fázisokkal analóg fázisok jelennek meg. Általános esetben kis felületi oldálnyomás (\equiv nagy felületi feszültség) értékeknél ún. gáz-szerű a monomolekulás réteg, nagyobb oldálnyomások (\equiv kisebb felületi feszültség) esetében előbb ún. folyadék-szerű, majd szilárd fázis jelenik meg a határfelületi rétegben. (A felületi fázisok elnevezésére a nemzetközi szakirodalomban a folyadék-szerű, és gáz-szerű fázis kifejezés általánosan elfogadott.) Langmuir-filmek esetében a gázok három dimenziós térfogata két dimenzióban a felületnek ($A(m^2)$) felel meg, míg a háromdimenziós nyomás két dimenzióban a felületi oldálnyomás megfelelője.

Az oldálnyomás \sim egységnyi molekulára eső terület diagram ($\pi \sim A$) ugyanolyan lefutású görbékkel jellemezhetőek, mint a gázok diagramjai. A 3.2. ábrán az 1,2-dimiristoil-*sn*-glicero-foszfoetanol-amin (DMPE) lipid felületi feszültség izotermája látható, amin LC (liquid-condensed), LE (liquid-expanded) jelöléssel a kondenzált és az expandált folyadékfázis, G-val a gázfázis van jelölve. A nagyjából vízszintes vonal a fázisátmenet tartományát jelzi a rendezetlen expandált folyadék fázis és a kondenzált folyadék fázis között.



3.2. ábra²⁰

DMPE molekula kétdimenziós állapotgörbéje, a határfelületi fázisok ábrázolásával

Míg Langmuir és munkatársai csak felületi feszültség mérések alapján rajzolhatták meg a fázisdiagramokat, a Langmuir-rétegek összenyomásakor kialakuló fázisok jellemzése a 1980-1990-es években már elérhetővé vált a röntgen- és neutrondiffrakció az ellipszometria és a másodrendű nemlineáris optikai módszerek is.²¹⁻²⁵ A felsorolt módszerek fejlődésével párhuzamosan újabb érdekes tulajdonságokra, analógiákra derült fény. Abban az esetben, ha nem az oldálnyomás változtatásának hatását vizsgáljuk, hanem például egy adott – kritikus micellaképződési koncentráció (c.m.c.) alatti – koncentráció esetében a hőmérséklet függvényében mérjük a felületi feszültséget, akkor is a gázok összenyomására jellemző lefutási görbét kapunk. Azaz más fizikai paramétert változtatva is jól alkalmazható ez a kétdimenziós analógia a kérdéses fázisok jellemzéséhez.

Berge és Renault víz felületére alkoholokat (1-oktanol–1-tetradekanol homológ sorát) cseppentettek, melyek egyszerűen szétterültek, miközben a „maradék” molekulák egy lencsét képeznek a felületen, így alakítva ki az egyensúlyt a Langmuir-réteg és a csepp között. A hőmérsékletet csökkentve a határfelületen elsőrendű fázisátalakulás: egy kétdimenziós kristályosodás következik be. Megállapították, hogy a fázisátalakuláshoz tartozó hőmérséklet a szénlánc hosszúsággal nő.²⁶ A fent említett új módszerek segítségével már a nagy oldálnyomások (vagy alacsony hőmérséklet) esetében kialakuló szilárd fázis elemi cellájának cellaállandója is meghatározható.²⁷

²⁰ http://www.mpip-mainz.mpg.de/~grafk/Monolayer_LB.html

²¹ Engelsen, D.; De Koning, B.; J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 70 (1974) 1603

²² Penfold, J.; Thomas, R.K.; J. Phys. Cond. Matter. 2 (1990) 1369

²³ Casson, B. D.; Bain, C. D.; J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 2615

²⁴ Braun, R.; Casson, B. D.; Bain, C. D.; Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 326

²⁵ Casson, B. D.; Braun, R.; Bain, C. D.; Faraday Discuss. 104 (1996) 209

²⁶ Berge, B.; Renault, A.; Europhys. Lett. 21(7) (1993) 773

²⁷ Renault, A.; Legrand, F. J.; Goldman, M.; Berge, B.; J. Phys. II. 3 (1993) 761

Visszatérve az egyensúlyi Gibbs rétegek tárgyalásához: általánosan használatos, hogy Langmuir-réteget a nem-vízoldható, poláris fejcsoporthoz kapcsolódó alkiláncsal rendelkező szerves molekulák alkotnak. A vízoldható molekulák (pl.: tenzidek) viszont az oldatfázisból a felületre történő spontán adszorpcióval egyensúlyi (Gibbs) réteget alkotnak a víz, vagy egyéb folyadékfázis felületén.

Az első bemutatandó kísérletsorozatunk is ilyen adszorpciós rétegek vizsgálatához kapcsolódik. Az 1980-90-es években ezekre az adszorpciós rétegekre még nem irányult nagy figyelem. Termodinamikai számítások és modellek alapján ugyan feltételezhető volt, hogy a Gibbs rétegek is analógiát mutatnak a Langmuir-rétegekkel (és szintén kétdimenziós modelljei lehetnek a gázoknak), de kísérleti bizonyíték még nem állt rendelkezésre. Egyes szerzők meg is kérdőjelezték az elsőrendű szerkezeti fázisátalakulás létét adszorpciós rétegek esetében.²⁸ De Aranato és munkatársai először dodecil-ammónium-klorid, majd még hét másik felületaktív molekula (decil-ammónium- és dodecil-trimetil-ammónium-klorid, nátrium-dodecil-szulfát, nátrium-oktanoát, oktanol, oktil-szulfonil-etanol és oktánsav) esetében vizsgálták az oldat felületén kialakuló egyensúlyi adszorpciós réteget, szobahőmérsékleten, atmoszférikus körülmények között.^{29,30} Minden vizsgált molekulatípusnál – a termodinamikai számításokkal megegyezően – azt találták, hogy a felületi feszültség koncentrációfüggése nem folytonos, hanem egy töréspont látható az izotermákban, viszonylag alacsony tömbi koncentráció/nagy felületi feszültség értéknél, ugyanúgy, mint a 3.1. ábrán, az ELTE-n vizsgált tenzidek esetében. (A koncentráció a továbbiakban is mindig a tömbi oldatkonzentrációt jelenti, hiszen a határfelületi többlet-anyagmennyiséget nem tudjuk mérni). Ez azt jelenti, hogy a töréspontnál az adszorpciós réteg két „állapota” egyensúlyban van, de nagyon kis koncentrációváltozás esetén is ugrásszerű változás következik be a határfelületi adszorpciós rétegben. Megerősítendő az eredményeket, a felületi oldalmólyomlás függvényében az egységnyi területen lévő molekulák anyagmennyiségét is kiszámolták, melyek ugyancsak megerősítették, hogy fázisátalakulás történik: a gáz-szerű fázisból egy folyadék-szerű fázisba alakul át a határfelületi réteg. A mérési eredmények kétdimenziós, szerkezeti elsőrendű fázisátalakulást tükröznek. 1982-ben pedig a különlegesnek tekinthető víz/hexán határfelületen adszorbeált dioktil-dimetil-ammónium-klorid tenzid adszorpciós tulajdonságait vizsgálva ebben a rendszerben is fázisátalakulást találtak.³¹

Általánosságban a diffúzió sebességétől függően felületaktív anyagok estében az adszorpció során először – kis oldatbeli koncentrációk esetében – egy gáz-szerű fázis alakul ki a molekulákból a határfelületen. Ekkor még a molekulák között nincs kölcsönhatás. Növelve a felületaktív anyag tömbi koncentrációját, egyre több molekula adszorbeálódik a határfelületi rétegben. Itt már a molekulák szénláncjai között ható van der Waals kölcsönhatás is szerepet játszik, ezt a fázist folyadék-szerű fázisnak nevezzük. Ez a fázis nagyobb koncentrációértékek esetében expandált, majd kondenzált folyadékfázissá válik. Elsőrendű fázisátalakulás lejátszódásakor az adszorpciós rétegben a különböző fázisok kialakulása nem folytonos a koncentráció növekedésével, hanem egy adott oldatkonzentrációnál egyensúly alakul ki mindhárom jelenlevő (oldat fázis és az adszorpciós rétegben jelenlevő gáz-szerű és folyadék-szerű fázis) fázis között.³² Ennél a pontnál az egész adszorbeált réteg egyszerre alakul át – nem folyamatosan – gáz-szerű fázisból expandált folyadék-szerű fázissá. Ekkor hirtelen csökken le a felületi feszültség is, törést okozva a felületi feszültség izotermákban. Újabb egyensúly kialakulásakor, nagy tömbi koncentrációk esetén pedig kondenzált, majd szilárd fázissá alakul át az adszorpciós réteg.

Egyes tenzidek esetében, melyek kis mértékben ugyan, de vízoldhatóak, az adszorpció során kialakuló egyensúlyi réteg ugyanilyen tulajdonsággal rendelkezik: letérés látható a felületi feszültség izotermában. Az izotermákban látható törés azonban sok esetben megkérdőjelezhető. Jogosan merülhet fel a kérdés, hogy valóban az oldatnak tulajdonítható fizikai változás következik be, vagy egyszerű mérési hibának tudható be a jelenség. Esetleg annak a ténynek, hogy csak véges koncentrációugrásokat tudunk oldatkészítések során alkalmazni. Másfelől ugyancsak kétkedésre adhat okot, hogy a tenzidekben jelenlévő nyomnyi mennyiségű szennyező anyagok is nagy felületaktivitást mutatnak, ami ugyancsak ugrásszerű változásokat eredményezhet.

Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia különösen jól alkalmazható módszer ilyen rendszerek vizsgálatára. A levegő/folyadék határfelület a mérések kivitelezése szempontjából a könnyen vizsgálható felületek közé tartozik. Emellett fázisátalakuláskor az egyensúlyi állapottól bármely irányba eltérve a határfelületen ugrásszerűen nagy változás következik be, amit összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával

²⁸ Earnshaw, J. C.; Nugent, C. P.; Lunkenheimer, K.; Hirte, R.; Phys. Chem. 100 (1996) 5004

²⁹ Kinsi Motomura; Shin-Ichiro Iwanaga; Yoshiteru Hayami; Shozu Uryu; Ryohei, R.; J. Coll. and Interfaces Sci. 80 (1980) 32

³⁰ Makoto Aranato; Shozu Uryu; Yoshiteru Hayami; Kinsi Motomura; Ryohei Matuura; J. Coll. and Interfaces Sci. 98 (1984) 33

³¹ Makoto Aranato; Makanaka, A.; Motomura, K.; Matuura, R.; Coll. and Polym. Sci. 260 (1982) 632

³² Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; J. Phys. Chem. B 106 (2002) 345

követni lehet. A módszer az adszorpciós rétegek jellemzésére is alkalmas. A következő példák azt mutatják, hogy az ilyen, és ehhez hasonló határfelületek kutatásában milyen új információkat szolgáltatott az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia.

Az első publikációkat levegő/víz határfelületen összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával vizsgált felületaktív anyagokról Colin Bain és munkatársai jelentették meg 1995-ben.³³ Bebizonyították, hogy az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia monomolekuláris rétegvastagság tartományban is érzékeny a borítottságra. Hét felületaktív molekula víz felületén adszorbeált monomolekuláris rétegének konformációját, rendezettségét és a láncvégi metilcsoportok orientációját jellemezték a különböző polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumok alapján. Különböző nemionos felületaktív anyagok homológ sorának, valamint ionos felületaktív anyagok adszorpciós rétegét vizsgálták.³⁴⁻³⁶

Ugyancsak Colin Bain és munkatársai a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező elsőrendű fázisátalakulás meglétét víz felületen terítéssel létrehozott Langmuir-filmek esetében ellipszometriával és összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával már 1995-96-ban bizonyították, a különböző szénlánc-hosszúságú alkoholok esetében levegő/víz határfelületen.^{37,38} (Az ellipszometria és az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia együttes alkalmazása nagyon hasznosnak bizonyult. Mint a későbbiekben látni fogjuk az összegfrekvenciás spektrumokban az intenzitásnövekedés nem egyértelmű jele a koncentráció növekedésének. A vizsgált rétegben egy nagyobb rendezettségű állapot is intenzitásnövekedést eredményezhet a spektrumokban. A vizsgált alkoholok esetében például a fejcsoport által elfoglalt terület csökkenése (koncentráció növekedése) és a felület normálisával bezárt szög csökkenése együttesen, és külön-külön is okozhatja az adott rezgési átmenethez tartozó intenzitás növekedését. A két módszert együtt alkalmazva elválaszthatóvá válnak ezek az intenzitásváltozásban jelentkező hatások.)

Azt, hogy nem csak egyes Langmuir-filmek sajátossága az elsőrendű fázisátalakulás, hanem oldható felületaktív anyagok adszorpciós rétegében is bekövetkezik az oldatok hőmérsékletének változtatása során, több rendszer esetében bizonyították, ugyancsak összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával.^{39,40}

³³ Graham, R. B.; Bain, C. D.; Ward, R. N.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(4) (1996) 515

³⁴ Goates, S. R.; Schofield, A. D.; Bain, C. D.; Langmuir 15(4) (1999) 1400

³⁵ Bell, G. R.; Bain, C. D.; Li, X. Z.; Thomas, R. K.; Duffy, D. C.; Penfold, J.; J. Am. Chem. Soc. 119(42) (1997) 10227

³⁶ Knock, M. M.; Bain, C. D.; Langmuir 16(6) (2000) 2857

³⁷ Braun, R.; Casson, B. D.; Bain, C. D.; Chem. Phys. Lett. 245(4-5) (1995) 326

³⁸ Casson, B. D.; Braun, R.; Bain, C. D.; Farad. Discuss. 104 (1996) 209

³⁹ Casson, B. D.; Bain, C. D.; J. Phys. Chem. B 102(38) (1998) 7434

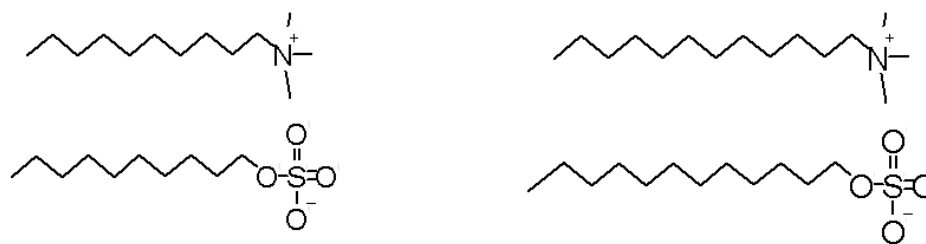
⁴⁰ McKenna, C. E.; Knock, M. M.; Bain, C. D.; Langmuir 16(14) (2000) 5853

3. 2. Katanios tenzidek adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata levegő/víz határfelületen ⁴¹

Kísérleti körülmények

A fentiek alapján, az ELTE-n felületi feszültség méréssel vizsgált tenzidek esetében feltételezett elsőrendű, szerkezeti fázisátalakulás bizonyítására az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia – mint független módszer – alkalmasnak tűnt. A vizsgáltak tárgya két katanionos tenzid (amfifil kation és amfifil anion alkotta só): az oktil-trimetil-ammónium—oktil-szulfát (OTA-OS): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OSO}_3^-$; és a dodecil-trimetil-ammónium—dodecil-szulfát (DTA-DS): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3^-$ adszorpciós rétegének vizsgálata volt, levegő/víz határfelületen.

A két katanionos tenzid az alkilláncok szénatomszámában különbözik egymástól:



3.3. ábra

Oktil-trimetil-ammónium—oktil-szulfát (OTA-OS) és dodecil-trimetil-ammónium—dodecil-szulfát (DTA-DS) katanionos tenzidek szerkezeti képlete

Az oldatokat oktil-trimetil-ammónium-bromid ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$) és nátrium-oktil-szulfát ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OSO}_3\text{Na}$), valamint dodecil-trimetil-ammónium-bromid ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$, DTAB) és nátrium-dodecil-szulfát ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3\text{Na}$, SDS) 1:1 arányú oldatából, alapos tisztítás után állítottuk elő. Azért használtuk ezt az egyszerűbb előállítási módot, mert korábbi kísérletek során bebizonyosodott, hogy az ellenionokat (Br^- , Na^+) tartalmazó elektrolit inertnek tekinthető, és nincs hatása a kétdimenziós fázisátalakulásra a fenti katanionos tenzidek esetében. A méréseket szobahőmérsékleten, külön erre a célra kialakított teflonedényben végeztük. Kezdeti méréseink során kiderült, hogy az addig alkalmazott tefloncellák nem megfelelőek, mert olyan kis anyagmennyiségű katanionos tenzid volt az oldatok adott térfogatában a vizsgált koncentrációtartományban, hogy nem tudott kialakulni az adszorpciós réteg, csak nagyon kevés molekula vándorolt a határfelületi rétegbe, ami teljesen reprodukálhatatlanná tette a méréseinket. Ennek kiküszöbölésére olyan geometriájú teflonedényt kellett választanunk, melynek a térfogathoz viszonyított felülete elegendően kicsi ahhoz, hogy nagyon kis tömbi koncentrációértékeknél is legyen elegendő molekula az oldattérfogatban az egyensúlyi adszorpciós réteg kialakulásához.

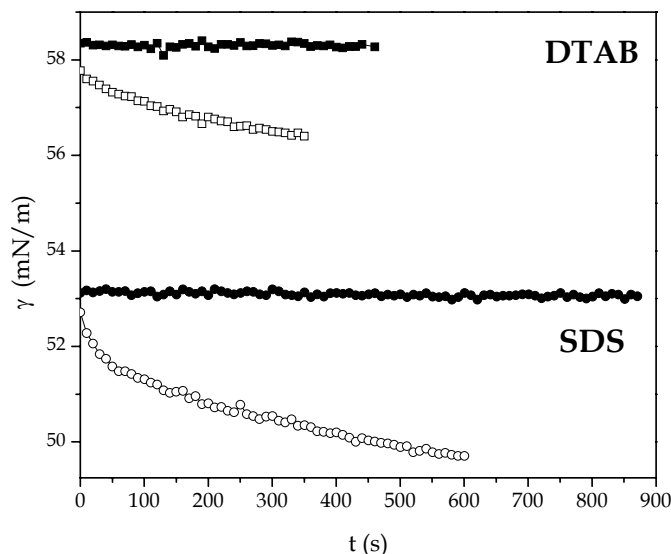
Ilyen jellegű méréseknél mindig kulcsfontosságú, hogy mind a mérés, oldatkészítések során használt eszközök, mind az oldatok nagyon nagy tisztaságúak legyenek. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia felületérzékenysége jellemző, hogy a levegőnek kitett oldat (vagy bármilyen mérhető felület), vagy nem megfelelő tisztaságú eszközök használata során, sok esetben már néhány perc elteltével a levegőből megkötődő szennyeződéseknek (szénhidrogének, zsírok) tulajdonítható csúcsok jelennek meg a spektrumokban. A vizsgálandó tenzidmolekulák rezgési átmeneteihez rendelhető hullámszámok is ugyanabba a tartományba esnek, mint a szennyeződésektől származó rezgési átmeneteké. A tenzidoldatok szennyezettsége (más felületaktív anyagokkal pl.: dodekanol) a másik nagyon fontos kiküszöbölendő probléma. Már nyomnyi mennyiségű dodekanol szennyezés a nátrium-dodecil-szulfátban (ami a SDS hidrolizációja miatt elég általánosnak tekinthető) jelentősen megváltoztatja az oldat felületi feszültségét.^{42,43}

⁴¹ Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkell, O.; Gilányi, T.; J. Phys. Chem. B 109 (2005) 872

⁴² Hines, J. D.; J. Coll. and Interfaces Sci. 180 (1996) 488

⁴³ Mysels, K.; Langmuir 6 (1986) 488

Ezért a törzsoldatokat habfrakcionálással tisztítottuk és a tisztaság ellenőrzésére az idő függvényében mértük a felületi feszültséget.^{44,45} A 3.4. ábra a 4×10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú tisztított és nem tisztított nátrium-dodecil-szulfát és dodecil-trimetil-ammónium-bromid oldatok felületi feszültség értékeit mutatja az idő függvényében.



3.4. ábra

4×10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú nátrium-dodecil-szulfát (SDS, ●) és

dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB, ■) oldatok dinamikus felületi feszültség görbéi

(A teli jelek az átbuborékolattal tisztított, az üres szimbólumok a nem tisztított oldatokra vonatkozó mérési pontok)

A nem tisztított oldatok esetében az időben lassan csökkenő görbére eső mérési pontokat az eredményezi, hogy az oldatban lévő szennyeződések, melyek ugyancsak felületaktívak, lassú diffúzióval jutnak a határfelületi rétegbe, emiatt nem alakulhat ki egyensúlyi adszorpciós réteg, hanem anyagmennyiségük időben folyamatosan nő a határfelületi rétegben, jelentősen csökkentve a felületi feszültséget. A tisztított tenzidoldatok viszont állandó felületi feszültség-értékeket mutatnak a vizsgált időtartományban: vagyis egyensúlyi adszorpciós rétegekről beszélhetünk.

Minden mérés előtt megvártuk azt az időt, mely alatt az adott oldat határfelületén az adszorpciós réteg kialakul, vagyis már nem változtak a spektrumok. Ennek ellenőrzésére jóval később újra megmértük az oldatokat, a megismételt mérések során változatlan spektrumokat kaptunk.

⁴⁴ Gilányi, T.; Stergiopoulos, Chr.; Wolfram, E.; Coll. and Polym. Sci. 254 (1976) 1018

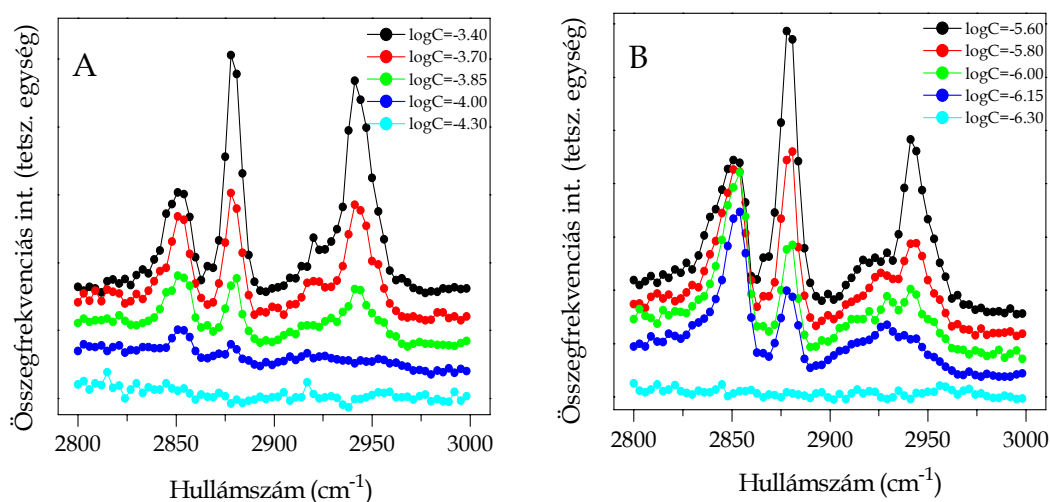
⁴⁵ Gilányi, T.; Varga, I.; Mészáros, R.; Phys. Chem. Chem. Phys. 6(17) (2004) 4338

3.3. Összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések eredményei és az eredmények kiértékelése

A fázisátalakulást leíró modellben¹⁷ az átalakulást követően a kétdimenziós kondenzált fázisban a tenzidmolekulák fejcsoportjai egy elektromosan semleges réteget alkotnak, a szénláncok pedig folyadék-szerű olajfilmet alkotnak. Ezek a szerkezetre vonatkozó feltételezések összefrekvencia-keltési spektroszkópiával jól mérhető sajátságok.

3.3.1. Az összefrekvenciás spektrumok értelmezése

A felületi feszültség izotermák, valamint az adszorpciót a molekulák közötti kölcsönhatás segítségével leíró modell alapján várt fázisátalakulás bizonyításához egyre növekvő tömbi koncentrációjú katanionos tenzidek összefrekvencia-keltési spektrumát vettünk fel, a szénhidrogének vegyértékrezgéseire jellemző 2800-3000 cm^{-1} hullámszám-tartományban, *ssp* polarizáció-kombinációban. A 3.5. A ábra az OTA-OS, a 3.5. B ábra a DTA-DS katanionos tenzidoldatok néhány kiválasztott spektrumát mutatja, a jobb láthatóság kedvéért egymástól eltolva.



3.5. ábra

Különböző tömbi koncentrációjú OTA-OS (3.5. A) és DTA-DS (3.5. B) katanionos tenzidoldatok *ssp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvencia-keltési spektrumai

A spektrumokban mért csúcsok asszignációja – irodalmi adatok alapján⁴⁶ – növekvő hullámszám szerint a következő: a 2852 cm^{-1} és a 2878 cm^{-1} -nél látható csúcsok a metilén- és a metilcsoport szimmetrikus rezgési sávjai (d^+ , r^+). 2925 cm^{-1} -nél a széles csúcs a metilencsoport antiszimmetrikus rezgési átmenetéhez és a metilencsoport szimmetrikus rezgésének Fermi-rezonanciájához rendelhető. A 2940 cm^{-1} -nél mért csúcs a metil szimmetrikus rezgés Fermi rezonanciája (r_{FR}^+), míg $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ -nél a metilcsoport antiszimmetrikus rezgésének sávja található, mely két komponens: egy síkbeli rezgést (in-plane, (r_a^-)) és egy síkra merőleges (out-of plane, (r_b^-)) csúcsot tartalmaz.

A rövidebb alkiláncú: OTA-OS katanionos tenzid esetében szénhidrogéncsoportok rezgéseire rendelhető csúcs 10^{-3,7} mol/dm³ koncentrációjú oldatnál detektálható. A spektrum alapvetően még csak nagyon kis intenzitással megjelenő metilén és metil szimmetrikus rezgésekkel jellemezhető. Tovább növelve a OTA-OS oldatok tömbi koncentrációját az összes csúcs esetében fokozatos intenzitásnövekedés állapítható meg, különbség csak a különböző rezgésekhez rendelhető csúcsok intenzitásarányában figyelhető meg, a hullámszámok nem változnak. Ez alapvetően visszaigazolja a felületi feszültség mérések azon eredményeit, hogy ebben a koncentráció-tartományban, ahogyan nő a tömbi koncentráció egyre nagyobb a határfelületi többlet a rétegben, így felületi feszültség értékek lassan csökkennek. Itt az

⁴⁶ MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A.; J. Phys. Chem. 88 (1984) 334

adszorpciós rétegben kezdetben még nagyon kevés tenzidmolekula helyezkedik el, köztük nincsen kölcsönhatás, s egy gáz-szerű fázist alkotnak az oldat felületén. Aztán folytonosan – ahogy nő a tömbi koncentráció, nő a határfelületi rétegbe vándorló katanionos molekulák száma – egy folyadék-szerű fázissá alakul át, amit a növekvő intenzitású csúcsok is jeleznek.

Összefrekvenciás spektrumok esetében általánosságban egy nagyobb intenzitású csúcsot még azonos komponensű, de eltérő koncentrációjú rendszerek esetében sem rendelhetünk egyértelműen csak a nagyobb koncentrációhoz, mint más spektroszkópai módszerek esetében. Az *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrumok alapján a rendezettséghez és a koncentrációhoz köthető hozzájárulások nem szétválaszthatóak. A határfelületi molekulák rendezettségi viszonyairól, a funkciós csoportok orientáció-eloszlásáról csak a különböző polarizáció-kombinációban felvett spektrumok illesztésével, és kiértékelésével lehetséges információt kapni (ld.: elméleti bevezető és 4.2.1.1. fejezet).

Ebben a kísérletsorozatban viszont csak *ssp* spektrumokat mértünk a katanionos tenzidekről. Folyadék határfelületen – mely azimutálisan izotróp közegnek tekinthető – *ssp* polarizáció-kombinációban a metilcsoport szimmetrikus rezgését tekintve a nemlineáris szuszeptibilitási tenzornak ($\chi_{ijk}^{(2)}$) csak egyetlen eleme: a $\chi_{yyz}^{(2)}$ komponens ad hozzájárulást az effektív nemlineáris szuszeptibilitáshoz.

Ebben az esetben a metilcsoport szimmetrikus rezgéseit tekintve a már fentebb ismertetett egyenlet írja le az el nem tűnő szuszeptibilitási tenzorelemet:

$$\chi_{yyz} = \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} \left[\langle \cos \Theta \rangle (1+r) - \langle \cos^3 \Theta \rangle (1-r) \right] \quad (\cong 2.18.)$$

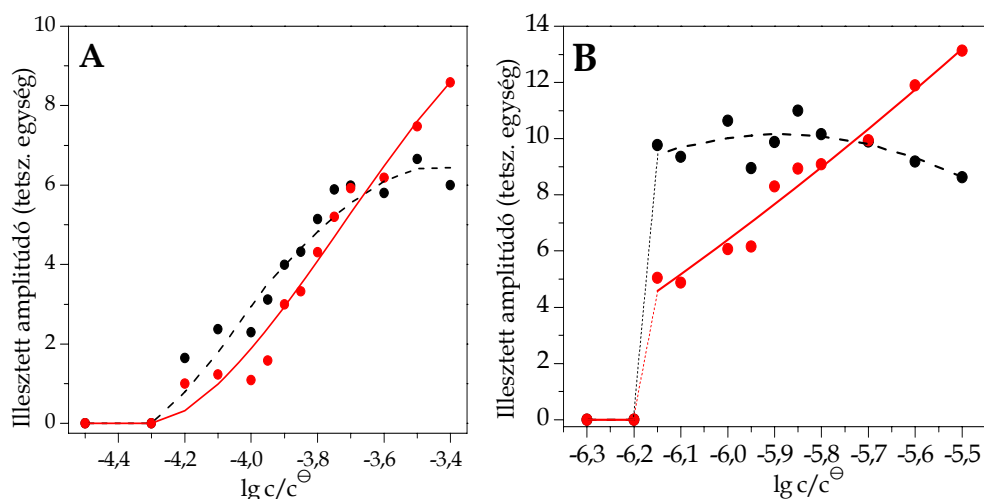
Az egyenletből az következik, hogy a metilcsoport rezgési átmenetének erőssége (a csúcsintenzitás az *ssp* spektrumban) nő, ahogy Θ csökken, $r > 1$ esetekre. Tehát a határfelületi rétegben a katanionos tenzidmolekulák anyagmennyiségének növekedése és a láncvégi metilcsoportok rendezettségének növekedése külön-külön is intenzívebb csúcsokat okoznak a spektrumokban. Azonban ezt számszerűsíteni jelen esetben nem tudjuk.

Visszatérve a katanionos tenzidek összefrekvenciás spektrumainak bemutatásához: a 3.5. B ábra a DTA-DS katanionos tenzid spektrumait ábrázolja egyre nagyobb tömbi koncentrációértékeknél. A rezgési átmenetek frekvenciái megegyeznek a rövidebb szénláncú katanionos tenzid esetében mért adatokkal, azonban két szembevetendő különbség látható. A csúcsok ugrásszerű – nem fokozatos – megjelenése nagyon kis koncentrációnövelés ($\Delta c \sim 2 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$) hatására. Valamint a metilcsoport szimmetrikus rezgési sávjának intenzitása (2852 cm^{-1}) szinte állandónak tekinthető, nem változik lényegesen a nagyobb tömbi koncentrációjú oldatok esetében sem. Azonban a metilcsoport rezgési átmenetéhez tartozó csúcs (2878 cm^{-1}) intenzitása az ugrás után folyamatosan nő a koncentráció növekedésével, ugyan úgy, mint az OTA-OS tenzidoldat esetében.

Ezt a különbséget jól szemlélteti a 3.6. ábra, ahol a fenti spektrumok alapján a metil- illetve metilcsoport rezgéseinek illesztett amplitúdóit ábrázoltuk a koncentráció függvényében, mindkét katanionos tenzid esetében.

A spektrumok illesztését a 2.9. egyenlettel végeztük, Levenberg-Marquardt algoritmussal. Az illesztendő paraméterek a csúcsok amplitúdója (A , (tetsz. egys.)), pozíciója (rezgési hullámszáma) (ω , (cm^{-1})), félérték-szélessége (Γ , (cm^{-1})) és fázisa (ϕ , (rad)), illetve a nemrezonáns háttér amplitúdója (A_{NR} , (tetsz. egys.)) voltak.

Számottevő a különbség a grafikonok között. Egyrészt, hogy a detektálási határt átlépve mekkora az ugrás a DTA-DS tenzidoldat két csúcsának illesztett amplitúdónál (3.6. B ábra) a rövidebb szénláncú katanionos tenzidhez képest (3.6.A ábra). Másfelől míg az OTA-OS katanionos tenzidnél mind a metilén-, mind a metilcsoportokhoz rendelhető csúcsok amplitúdói folyamatosan nőnek, addig a DTA-DS tenzidoldat esetében a nagy intenzitású csúcsok hirtelen megjelenése után hiába nő az oldat tömbi koncentrációja, a metilcsoport antiszimmetrikus rezgéséhez rendelhető csúcsok amplitúdói már nem változnak jelentősen.



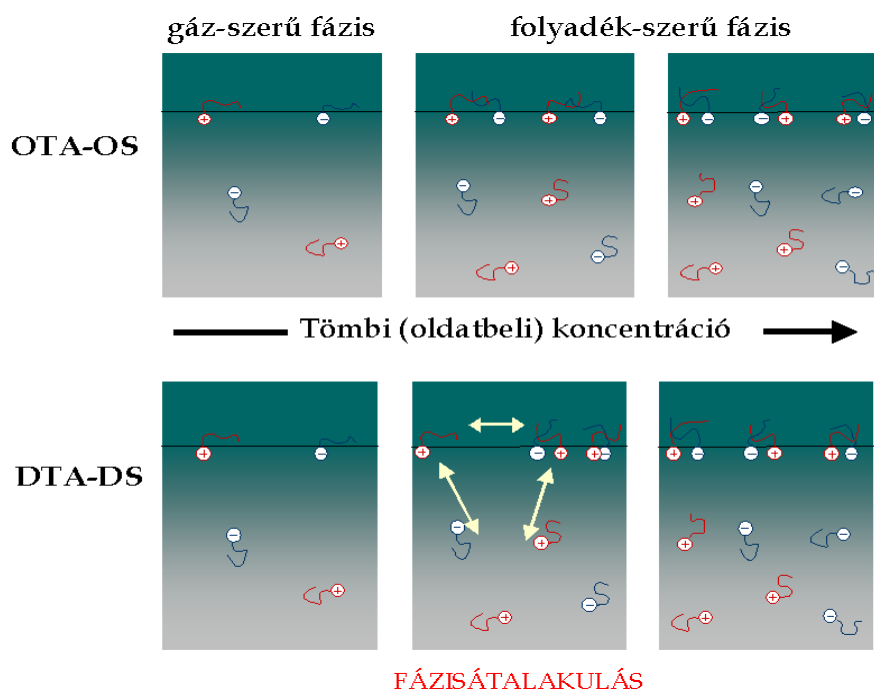
3.6. ábra

Az OTA-OS (3.6. A) és DTA-DS (3.6. B) katanionos tenzidek metil- (r^+ , 2878 cm^{-1} , \bullet) és metilénsoportjai (d^+ , 2852 cm^{-1} , \bullet) rezgési átmeneteinek illesztett amplitúdói *ssp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvenciás spektrumok alapján, az oldatok tömbi koncentrációjának függvényében

A 3.6. B ábrán a csúcsok ugrásszerű megjelenése mindenképp az adszorpciós rétegben történt jelentős változás bekövetkezésére utalnak. Ennek során vagy a molekulák szénláncainak konformációjában és orientációjában történt változás egy nagyjából állandó határfelületi többlet anyagmennyiség értéknél, vagy az adszorpciós réteget tekintve nagyon hirtelen koncentrációnövekedés következett be. Ha a konformáció-változás okozná a hirtelen megjelenő csúcsokat, az azt jelentené, hogy az addig (akár jóval kisebb koncentrációértékeknél) is a határfelületi rétegbe vándorolt tenzidmolekulák mind all-transz konformációjúak voltak és a víz felületével párhuzamosan helyezkedtek el, ugyanis csak ebben az esetben nem aktívak ezek a rezgések az összefrekvencia-keltési spektroszkópia szempontjából. De a molekulák ilyen elrendeződése entrópia szempontjából kizárható, amit Monte-Carlo számítások is megerősítettek; például hexán esetében a gőz/víz határfelületen a molekuláknak csak kis része fekszik a vízen, és all-transz konformációjú.⁴⁷

Így a DTA-DS katanionos tenzid esetében a csúcsok ugrásszerű megjelenését egy elsőrendű, szerkezeti, gáz/kondenzált folyadék fázisátalakulás okozza, amikor is a gáz-szerű fázisú (összefrekvencia-keltési spektroszkópiával nem detektálható) réteg hirtelen egy telítettebb, folyadék-szerű fázissá alakult át. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy az adszorpciós rétegben elhelyezkedő tenzidmolekulák metil- és metilénsoportjaihoz rendelhető rezgési átmenetei ugyanannál a koncentrációértéknél ($10^{-6.2}$ - $10^{-6.1}\text{ mol/dm}^3$) jelentek meg, ahol a felületi feszültség izotermában látható törés alapján vártuk (ld.: 3.1.ábra). Azaz valóban létezik egy olyan tömbi koncentráció, – kémiai potenciálérték – melynél a mindhárom jelenlévő fázis egyensúlyban van egymással. A kisebb ($< 10^{-6.2}\text{ mol/dm}^3$) tömbi koncentrációhoz tartozó gáz-szerű adszorpciós réteg egyensúlyban van mind az oldattal, mind a kialakuló folyadék-szerű fázissal. Az adott kémiai potenciálnál az egész gáz-szerű réteg egyszerre alakul át folyadék-szerű fázissá, melyben már van kölcsönhatás a tenzidmolekulák között, és ez a folyamat nem folytonos, mint az OTA-OS oldat esetében. Ez a folyadék-szerű fázis értelemszerűen egy rendezettebb, tömörebb réteg, mely már összefrekvencia-keltési spektroszkópiával is jól mérhető rendszer. A 3.7. ábra egy sematikus rajz az adszorpciós réteg kialakulásáról a vizsgált koncentráció-tartományban az OTA-OS és DTA-DS katanionos tenzidek esetében. Az ábrán a nyilak az egyensúlyi állapotra utalnak.

⁴⁷ Jedlovsky, P.; Varga, I.; Gilanyi, T.; J. Chem. Phys. 119 (2003) 1731



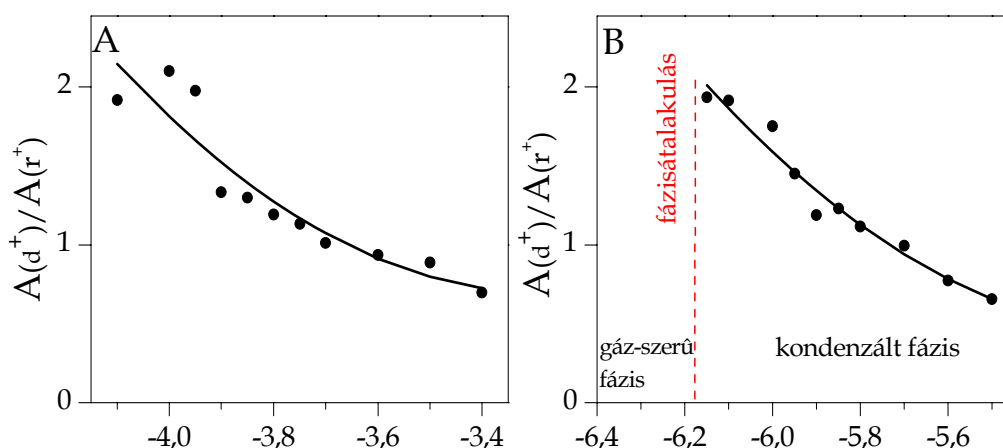
3.7. ábra

Sematikus folyamatábra az OTA-OS és DTA-DS katanionos tenzidek adszorpciós rétegének kialakulása

Természetesen sokkal nagyobb tömbi koncentrációk esetében a határfelületi rétegben a kondenzált folyadék, majd a szilárd fázis is kialakul, de ennek vizsgálata nem volt a kísérleteink tárgya. Az, hogy az adszorpciós réteg valóban expandált folyadék-szerű fázis ezen tömbi koncentráció-rtékeknél, az a metil és a metilénsoport amplitúdó-hányadosainak értékéből következik, amire a következő fejezetben visszatérek.

3.3.2. A katanionos tenzidek szénláncainak konformációs viszonyaira vonatkozó eredmények

A molekulák konformációs viszonyainak felderítésére vonatkozó elméleti bevezetés alapján (ld.: 2.1.1. fejezet) az általunk vizsgált OTA-OS és DTA-DS katanionos tenzidekről is elmondható, hogy minden mért koncentráció esetében a tenzidek szénhidrogénláncai az adszorpciós rétegben sok gauche-hibahellyel rendelkeznek a kiegyenesedett lánchoz viszonyítva, amit az bizonyít, hogy az összes spektrumban mértünk a metilénsoport rezgéseire rendelhető csúcsokat (2852 cm^{-1} , 2925 cm^{-1}). A konformációs viszonyok alaposabb megismerésére a metilén- és a metilsoport szimmetrikus rezgés illesztett amplitúdójának (A_{d^+}/A_{r^+}) hányadosait a tömbi koncentráció függvényében ábrázolva a 3.8. ábrát kaptuk.



3.8. ábra

Az OTA-OS és a DTA-DS tenzid metilén- és metilsoport szimmetrikus rezgések illesztett amplitúdó-hányadosai (A_{d^+}/A_{r^+}) a tömbi koncentráció függvényében

Nyilvánvaló, hogy az A_{d^+}/A_{r^+} amplitúdó-hányados értéke rendezetlen szénláncok esetén nagy lesz, hiszen nagy a gauche-hibahelyek okozta – összefrekvencia-keltési spektroszkópia szempontjából aktív – metilénrezgések intenzitása. Ugyanakkor all-transz alkilánkok esetében ez az amplitúdó-arány a nullához tart, hiszen nagyon kicsi a számlálóban szereplő d^+ csúcs amplitúdója.

Természetesen a számolt amplitúdóknak csak akkor van értelme, amikor a határfelületről összefrekvenciás jelet kapunk, ezért a 3.8. B ábrán a DTA-DS katanionos tenzid esetében az elég nagynek tekinthető a nagyjából 2-nek adódó hányados az első pont, és ez is már a folyadék-szerű fázis jelenlétéhez rendelhető. Az 3.8. A ábrán az OTA-OS tenzidre vonatkozóan is ugyancsak kis tömbi koncentráció-értéknél adódik ez a hányados-érték. Ezekből az adatokból arra lehet következtetni, hogy bár a DTA-DS katanionos tenzidoldat adszorpciója során fázisátalakulás történik, de mindkét tenzidnél az egyensúlyi adszorpciós rétegben a molekulák nagyfokú konformációs rendezetlenséget mutatnak. Ez a kis tömbi koncentrációkra jellemző rendezetlenség viszont csökken (A_{d^+}/A_{r^+} csökken) a koncentrációk növekedésével és ez is mindkét rendszerre jellemző.

Felmerül még a kérdés, – ami az előző fejezetben is említésre került – hogy a határfelületen a molekulák valóban expandált folyadék-szerű fázist alkotnak-e, vagy egy rendezettebb, kondenzált folyadék-szerű, esetleg szilárdnak tekinthető fázist. A vizsgált tenzidoldatok esetében nagy koncentráció-értékeknél számolt $\sim 0,5$ -ös amplitúdó-hányados érték mindenféleképp egy kevésbé rendezett, expandált folyadék-szerű fázisra utal, hiszen például dodekanol³⁹ (ami egy nagyon rendezett réteget alkot víz felületen), valamint a 4.2.1. fejezetben bemutatott Langmuir-Blodgett rétegek esetében is ez a hányados-érték egy nagyságrenddel kisebb érték.

3.4. Összefoglalás

A katanionos tenzidok adszorpciós rétegének vizsgálatára vonatkozó összefrekvencia-keltési spektroszkópiai módszerrel végzett kísérletek alapján azonosítottuk a növekvő tömbi (oldat) koncentrációk esetén a levegő/oldat határfelületen kialakuló fázisokat. Megállapítottuk, hogy kis koncentrációk esetén gáz-szerű, majd nagyobb koncentrációértékeknél expandált folyadék-szerű fázist alkotnak a molekulák a határfelületi adszorpciós rétegben.

A tenzidoldatok adszorpciós, egyensúlyi Gibbs-rétegben a molekulák konformációjára vonatkozóan megállapítottuk, hogy a vizsgált koncentráció-tartományban a katanionos tenzidmolekulák szénláncai sok gauche-hibahellyel rendelkeznek, nem all-transz konformációjúak.

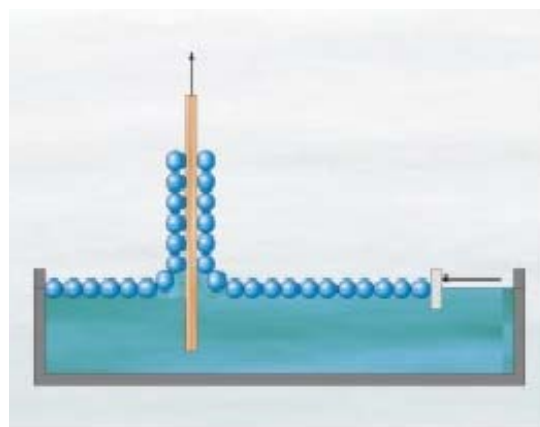
Megállapítottuk, hogy dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát katanionos tenzidoldat esetében, adott tömbi oldatkoncentráció-értéknél kétdimenziós, szerkezeti, elsőrendű fázisátalakulás történik, míg a rövidebb szénláncú oktil-trimetil-ammónium—oktil-szulfát tenzid esetében nincs ilyen fázisátalakulás.

4. Levegő/szilárd határfelületek: Langmuir-Blodgett és önszerveződő monorétegek jellemzése⁴⁸

Ebben a fejezetben a bemutatandó kísérletsorozat levegő/szilárd határfelületek vizsgálatára irányult összefrekvencia-keltési és fotoelektron-spektroszkópiai módszerrel.

A Kémiai Kutatóközpont Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztályán évek óta folynak kutatások azzal a céllal, hogy fémek felületét célirányosan módosítva korrózióknak ellenálló, illetve mikroorganizmusok megtapadását gátló bevonatokat hozzanak létre. Ezen szilárd hordozók felületmódosításának egyik elterjedt módja a különböző filmek, rétegek felvitele fémfelületekre.

Ennek megvalósításához két gyakran használatos módszert alkalmaztak jelen esetben is. Az egyik legelterjedtebb a Langmuir-Blodgett (LB) technika, melynek során amfifil felületaktív – hidrofób és hidrofil részt is tartalmazó – molekulákból álló monoréteget (Langmuir-filmet) visznek át folyamatos oldalirányú összenyomás közben folyadék felületről szilárd, sík hordozóra (4.1. ábra). Az alkalmazott amfifil molekulák egy hosszú szénláncú apoláris, és egy poláris fejcsoportú molekularésszel rendelkeznek. Ennek következtében poláris fejcsoportjuk a vízfázis felé fordul, míg a szénláncok között van der Waals kölcsönhatás lép fel az apoláris levegő felé irányítva a hidrofób molekularészt. Ha ezeket a hosszúszenláncú anyagokat illékony, apoláris oldószerben oldva víz felületén szétterítjük az oldószer elpárolgása után rendezett monoréteg, Langmuir-film keletkezik. Ebbe az amfifil molekulák alkotta monorétegbe egy alkalmas hordozót merőlegesen bemerítve, és kis sebességgel visszahúzva a gáz/folyadék határfelületen a monoréteg a hordozóra vihető át Langmuir-Blodgett réteget alkotva a hordozón. Ezzel a módszerrel akár több réteget is fel lehet vinni a hordozóra (multirétegek), és az így kialakított rétegek általában szorosan pakoltak, jól rendezettek és stabilak.



4.1. ábra
Langmuir-Blodgett rétegek kialakításának technikája

A másik eljárás az ún. önszerveződő monoréteg (Self Assembled Monolayer, SAM) kialakítása a hordozókon. (Ebben az esetben az önszerveződés kifejezés nem a „klasszikus” önszerveződés folyamatát jelöli, amikor oldatfázisban molekulák kisebb részeiből, összetevőikből spontán kapcsolódnak össze hatalmas szupermolekulákká.) Önszerveződő monorétegek esetében valamilyen szilárd hordozót a rétegalkotó molekulák oldatába merítve a molekulák az oldatfázisból rendezett réteget alkotva, spontán, önszerveződéssel adszorbeálódnak a hordozó felületére, jól tervezett esetben (oldószer, pH, idő, hőmérséklet) monomolekulás rétegvastagsággal jellemezhetően. Ezek a rétegek az oldatból történő kivétel után is stabilan a hordozók felületén maradnak.

⁴⁸ Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T.; Hakkel, O.; Telegdi, J.; L. Guzzi, L.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8701

4.1. Irodalmi áttekintés

1934-ben Kathrine Blodgett publikálta először, hogy sikeresen vitt át amfifil molekulák alkotta réteget vízfelületről szilárd (üveg) hordozóra.⁴⁹ Ő, és mentora Irving Langmuir tiszteletére nevezzük az általa használt technikával előállított rétegeket Langmuir-Blodgett rétegeknek/filmeknek. Bár a módszer nagyon ígéretesnek bizonyult, mégis hatvan évnek kellett eltelnie, hogy az alkalmazása elterjedjen a köztudatban. Azóta nagyon széles körben alkalmazzák ezt az eljárást, mert jól kontrollálható szerkezetű és reprodukálható monoréteg előállítására alkalmas. A kialakítandó szerves monoréteg vastagságát is szabályozni lehet, a molekula hossza és orientációja által. A Langmuir-Blodgett filmek előállításáról, szerkezetéről, rendezettségéről, felhasználási területeiről és a rétegek vizsgálati módszereiről Daniel K. Schwartz jelentetett meg részletes közleményt 1997-ben.⁵⁰

Mivel a legkülönbözőbb határfelületeken adszorbeált (mono)rétegek jellemzésére a legalkalmasabb módszerek egyike az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia, a kezdetektől ígéretes technikának bizonyult az önszerveződő és a Langmuir és Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálatára. Felületérzékenységének köszönhetően a tömbi fázis a legtöbb esetben nem ad jelet, így valóban a vizsgálandó adszorbeált rétegről szerezhető információ. Ebben a témában az első publikációk 1986-87-ben jelentek meg. Yuen Ron Shen és munkatársai üveghordozón adszorbeált molekuláris monoréteg (kumarin) IR, Raman és összegfrekvenciás spektrumát jelentették meg, és ebben a cikkben publikálták, hogy a módszer a legkülönbözőbb határfelületi rendszerek vizsgálatára alkalmas.⁵¹ Következő cikkükben pedig már a Langmuir-Blodgett filmek kialakításához feltétlen szükséges első lépést: a víz határfelületén kialakított Langmuir-rétegek létrejöttének folyamatát vizsgálták. Közleményükben metanol és pentadekánsav monorétegeinek spektrumait mutatták be, a rezgési átmenetek hozzárendelésével.⁵² Ezután szintén elsőként publikálták, hogy hogyan változik a víz felületén terítéssel kialakított pentadekánsav alkotta Langmuir-réteg szerkezete a felületi oldalyomás fokozatos növelése közben.⁵³ A spektrumok alapján az összennyomás hatására határfelületi rétegben kialakuló különböző fázisokban (expandált-folyadék, kondenzált-folyadék fázis) megállapították a pentadekánsav réteg szénláncainak rendezettségét és orientációját.

Annak ellenére, hogy valóban hatékony módszer az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia akár monoréteg (alatti) borítottságú határfelületek vizsgálatára, kifejezetten Langmuir-Blodgett monorétegek vizsgálata témában igen kevés publikáció jelent meg.

A hosszú szénláncú molekulák alkotta monorétegek összegfrekvenciás spektrumai alapján a szénláncok konformációjáról és a réteg homogenitásáról, szerkezetéről, rendezettségéről nyerhető információ. LB monorétegek esetében ezeknek a más módszerekkel nehezen, vagy nem megszerzhető információk feltérképezésére Hirose és kutatócsoportja alkalmazta az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát.^{54,55} Kvarcon hordozott kadmium-arachidát ((CH₃(CH₂)₁₈COO)₂Cd) egy- és multi-rétegek szénláncainak és a terminális metilcsoportok orientációját határozták meg. Ugyancsak Langmuir-Blodgett mono- és multiréteget vizsgáltak pár évvel később Shen Ye és munkatársai.⁵⁶⁻⁵⁸ Langmuir-réteget (sztearinsav, oktadekán-tiol, kadmium-arachidát és deuterált származékaik) vittek át nagy nemrezonáns szuszeptibilitású arany, illetve kis nemrezonáns szuszeptibilitású kvarchordozóra.

Vasoxid-hordozóra felvitt sztearinsav, oktadecil-amin és p-oktadecil-fenilecetsav Langmuir-Blodgett monorétegeket, illetve vasoxidra oldataikból adszorbeáltatott különböző rétegek *ppp* polarizáció-kombinációban felvett összegfrekvenciás spektrumait publikálták Klenerman és munkatársai, akik megállapították, hogy a felületaktív anyagok adszorpciós és LB rétegeinek rendezettsége és orientációja jelentősen különbözik egymástól.⁵⁹ Levegőn és nehézvíz alatt is végeztek

⁴⁹ Blodgett, K. B.; Am. Chem. Soc. 56 (1934) 495

⁵⁰ Schwartz, D. K.; Surf. Sci. Rep. 27 (1997) 245

⁵¹ Zhu, X. D.; Suhr, H.; Shen, Y. R.; Phys. Rev. B 35(6) (1987) 3047

⁵² Hunt, J. H.; Guyot-Sionnest, P.; Shen, Y. R.; Chem. Phys. Lett. 133(3) (1987) 189

⁵³ Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R.; Phys. Rev. Lett. 59(14) (1987) 1597

⁵⁴ Akamatsu, N.; Domen, K.; Hirose, C.; Onishi, T.; Chem. Phys. Lett. 181(2-3) (1991) 175

⁵⁵ Akamatsu, N.; Domen, K.; Hirose, C.; J. Phys. Chem. 97 (1993) 10070

⁵⁶ Shen Ye; Hiroyuki Noda; Shigeaki Morita; Kohei Uosaki; Masatoshi Osawa; Langmuir 19 (2002) 2238

⁵⁷ Holman, J.; Davies, P. B.; Takuma Nishida; Shen Ye; Neivandt, D. J.; Phys. Chem. B 109 (2005) 18723

⁵⁸ Shen Ye; Hiroyuki Noda; Shigeaki Morita; Kohei Uosaki; Masatoshi Osawa; Langmuir 20 (2004) 357

⁵⁹ Maechling, C. R.; Kliner, V. A.; Klenerman, D.; Appl. Spectr. 47(2) (1993) 167

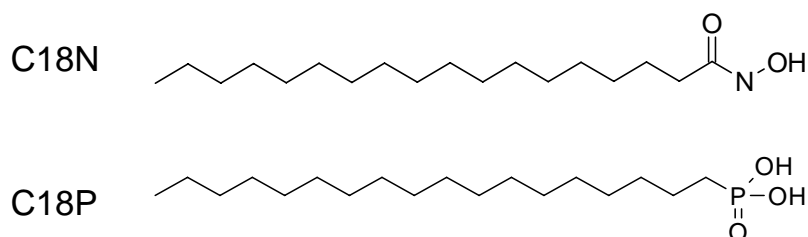
méréseket a mintáikon, bizonyítva ezzel, hogy folyadék/szilárd határfelületen kialakított Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálatára is alkalmas az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia.

Az, hogy vasoxid hordozós minták esetében is alkalmazták már a módszert, ígéretesnek tűnt az Intézetben előállított fémhordozós minták jellemzésének szempontjából is.

4.2. Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálata üveg-, vas- és rézhordozón összegfrekvencia keltési spektroszkópiával

A Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztállyal együttműködve a Laboratóriumunkban történt mérések arra irányultak, hogy védőrétegekkel bevont fém mintákat jellemezzük. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekkel elsősorban a felvitt rétegek szerkezetét, rendezettségét és orientáció-eloszlását tudtuk meghatározni, míg az XPS mérések a rétegvastagságról, szerkezetről, valamint a Langmuir-Blodgett rétegek fejcsoportjainak és a hordozók kémiai állapotáról, az adszorpció mechanizmusára vonatkozóan adtak további információkat.

Munkatársaink két amfifil molekulát: a hidroxámsavak csoportjába tartozó N-hidroxi-oktadekán-amid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHOH}$, továbbiakban: C18N) és 1-oktadecil-foszfonsav ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$, továbbiakban: C18P) molekulákat alkalmaztak a védőrétegek kialakításához a fémek felületén.



4.2. ábra

N-hidroxi-oktadekán-amid (C18N) és 1-oktadecil-foszfonsav (C18P) molekula szerkezeti képlete

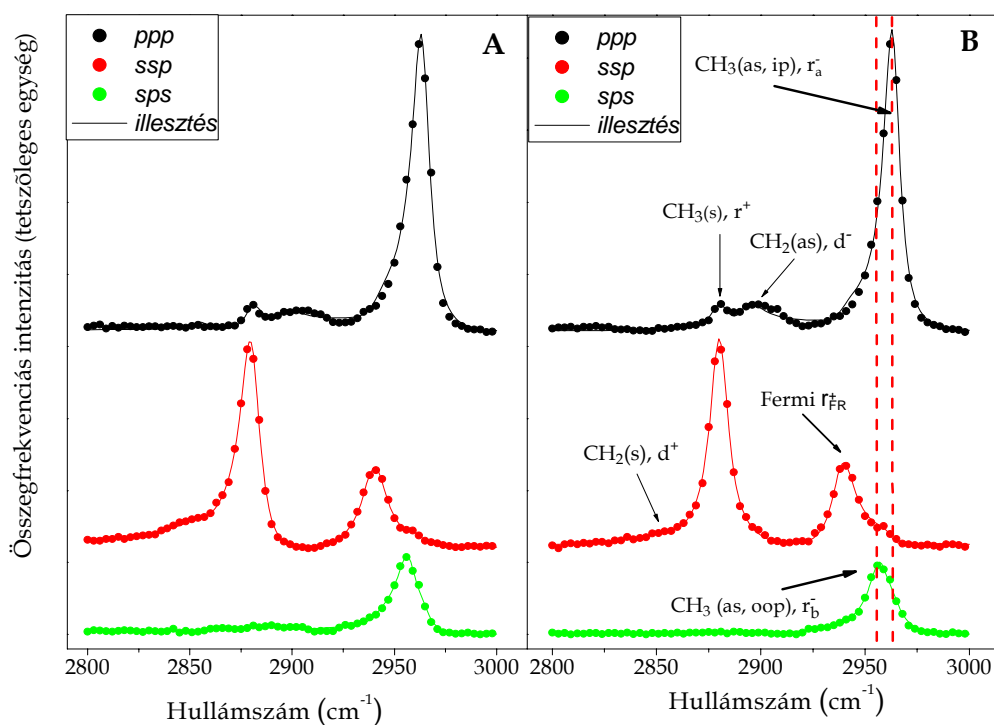
Az előbbi molekulát a megfelelő acil-kloridból, míg utóbbit Michaelis-Arbuzov reakcióval oktadecil-bromidból és trietil-foszfidból állították elő. Az LB technika szubfázisaként használt ultratisztaságú vizet (18,2 M Ω /cm) ioncserélt víz és Millipore tisztító rendszer összekapcsolásával készítették. Oldószerként analitikai tisztaságú kloroformot használtak. A vizsgálatokra az LB rétegeket 10x14mm üveg, armcovas (99,8% Fe) és nagy tisztaságú (99,99%) polikristályos rézhordozókra készítették el. Az üveglapok tisztítására és előkezelésére krómkénsavat használtak, majd a megtisztított üveglapokat H_2O_2 :cc. H_2SO_4 =1:2 arányú elegyében áztatták. A fémhordozók felületének előkészítése csiszolással ill. gyémántpasztás polírozással történt. A Langmuir-filmeket LB készülék (NIMA Technology Ltd., 611D) segítségével készítették. A vizsgált anyagok kloroformos oldatából készített monomolekulás filmek izotermái alapján kiválasztották a Langmuir-Blodgett réteg készítéséhez az optimális körülményeket (pH=5,6; T=300 K). A különböző hordozókra 25 mN/m felületi oldalnyomásnál, 10 mm/perc sebességgel vitték át a rétegeket.

4.2.1. Langmuir-Blodgett rétegek üveghordozón

Az előkísérleteink alapján szükségesnek látszott, hogy a Langmuir-Blodgett technikával előállított rétegeket üveghordozós mintákon vizsgáljuk először, mert ugyanezen rétegek összegfrekvenciás spektrumai – mint a későbbiekben látni fogjuk – a fémhordozós minták esetében a fémek nemrezonáns háttere miatt nehezebben kiértékelhetőek. A modellrendszerként alkalmazott üveghordozós mintákról felvett spektrumok illesztésével kapott paraméterek és eredmények – mint utóbbi bebizonyosodott – felhasználhatóak voltak a fémhordozós minták esetében is.

A spektrumokat három különböző: *ssp*, *sps* és *ppp* polarizáció-kombinációban mértük, ugyanabban a 2800-3000 cm^{-1} hullámszám tartományban, ahol a katanionos tenzidoldatok határfelületét, hiszen ez jellemzően az alkilcsoportok metil- és metilén-csoportjainak vegyértékrezgési tartománya. A 4.3. ábrán üveg felületre felvitt C18N és C18P molekulák alkotta Langmuir-Blodgett rétegek különböző (*ppp*, *ssp*, *sps*) polarizáció-kombinációban felvett összegfrekvenciás spektrumait ábrázoltuk. Minden

esetben tíz-tíz spektrumnak az átlagértékét ábrázoltuk, a spektrumokat a $\sim 1,4 \text{ cm}^2$ területű minta különböző pontjairól vettük fel.



4.3. ábra

Üveg felületen hordozott C18P (4.3.A) és C18N (4.3.B) rétegek *ssp*, *sps* és *ppp* polarizáció-kombinációban mért és illesztett spektrumai

Néhány megállapítást azonnal tehetünk a két minta spektrumainak összehasonlításakor. Az egyik, hogy mindkét rétegalkotó: a C18N és a C18P molekula esetében is, az üveghordozóra felvitt rétegekről különböző pontokban felvett spektrumok egyformának tekinthetők, a rétegek homogének, rendezettek. Továbbá nem csak a különböző mintapontokban mért spektrumok, hanem a két minta spektrumai egymáshoz viszonyítva is nagyon nagy hasonlóságot mutatnak, a két különböző poláris fejcsoportnak (-CONHOH; és -PO(OH)₂) nincs jelentős hatása a rétegek konformációjára, homogenitására és rendezettségére.

A részletes tárgyalás segítéséhez az üveghordozós C18N minta esetében 4.3. B ábrán feltüntettem az öt csúcs asszignációját, melyek az irodalomból jól ismertek.⁴⁶ Az *ssp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumban két nagy intenzitású csúcs látható; 2880 cm^{-1} -nél a metilcsoport szimmetrikus nyújtási rezgése (r^+) és 2940 cm^{-1} -nél egy hajlítási rezgéssel alkotott Fermi rezonancia (r_{FR}^+) jele. Kis intenzitású csúcsként jelenik meg továbbá az *ssp* spektrumban 2855 cm^{-1} -nél a metilencsoport szimmetrikus rezgése (d^+). Viszont az ebben a polarizáció-kombinációban $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ -nél csak egy vállként megjelenő, kis intenzitású – a metilcsoport antiszimmetrikus rezgéséhez rendelhető – csúcs a másik két polarizáció-kombináció (*ppp*, *sps*) spektrumaiban főcsúcsnak tekinthető. Az ábrából is látszik, de az illesztések alapján egyértelmű (ld.: 4.1 táblázat), hogy ez a csúcs két komponensre hasad fel. Egy síkra merőleges (out-of plane ($\text{CH}_3(\text{as}, \text{oop}) r_b^-$)) és egy síkbeli (in-plane, ($\text{CH}_3(\text{as}, \text{ip}) r_a^-$)) rezgésre. Az előbbi $\sim 2957 \text{ cm}^{-1}$, míg utóbbi $\sim 2964 \text{ cm}^{-1}$ -nél ad csúcsot a spektrumokban. Végül a metilencsoport antiszimmetrikus rezgési átmenetéhez tartozó csúcs $\sim 2895 \text{ cm}^{-1}$ -nél található a *ppp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumban.

A 4.1. táblázat a 2.9. egyenlettel történt illesztés paramétereit mutatja a két üveghordozós minta esetében.

4.1. táblázat: Üveghordozós C18N és C18P rétegekről különböző polarizáció-kombinációban mért összefrekvencia-keltési spektrumok illesztési paraméterei

| C18N | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | ω (cm^{-1}) | $A_{q,ssp}$ (tetsz. egys.) | $A_{q,ppp}$ (tetsz. egys.) | $A_{q,sps}$ (tetsz. egys.) | Γ_q (cm^{-1}) |
| $-\text{CH}_2(\text{s}) d^+$ | 2856 | 0,29 | 1,11 | -0,23 | 6,5 |
| $-\text{CH}_3(\text{s}) r^+$ | 2880 | 5,08 | -1,90 | -0,12 | 6,0 |
| $-\text{CH}_2(\text{as}) d^-$ | 2895 | -0,03 | -0,85 | 0,28 | 6,2 |
| Fermi r_{FR}^+ | 2940 | 4,40 | -0,76 | -0,41 | 8,0 |
| $-\text{CH}_3(\text{as, oop}) r_b^-$ | 2957 | 0,35 | 0,24 | 2,54 | 6,0 |
| $-\text{CH}_3(\text{as, ip}) r_a^-$ | 2964 | -0,17 | 5,11 | 0,69 | 5,3 |
| A_{NR} | | -0,08 | 0,08 | 0,10 | |
| φ (rad) | | 0,45 | 2,27 | 3,02 | |
| C18P | | | | | |
| | ω (cm^{-1}) | $A_{q,ssp}$ (tetsz. egys.) | $A_{q,ppp}$ (tetsz. egys.) | $A_{q,sps}$ (tetsz. egys.) | Γ_q (cm^{-1}) |
| $-\text{CH}_2(\text{s}) d^+$ | 2854 | 0,47 | 0,10 | 0,02 | 9,7 |
| $-\text{CH}_3(\text{s}) r^+$ | 2880 | 4,23 | -1,76 | 0,04 | 5,5 |
| $-\text{CH}_2(\text{as}) d^-$ | 2893 | 0,12 | -1,50 | 0,16 | 6,6 |
| Fermi r_{FR}^+ | 2939 | 3,1 | -0,58 | -0,11 | 6,8 |
| $-\text{CH}_3(\text{as oop}) r_b^-$ | 2957 | 0,07 | 0,11 | 2,82 | 6,2 |
| $-\text{CH}_3(\text{as ip}) r_a^-$ | 2963 | -0,46 | 4,56 | 0,51 | 4,7 |
| A_{NR} | | -0,07 | 0,06 | 0,04 | |
| φ (rad) | | -1,60 | 2,35 | -3,04 | |

Jellemzően közel azonosak a rezgési frekvenciák és az amplitúdók. Az illesztések alapján is egyértelmű, hogy az üveghordozó elhanyagolható nemrezonáns hozzájárulást ad a spektrumokhoz mind a két minta esetében. Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések alapján elmondható, hogy a rétegalkotó molekulák fejsoportjának nincs nagy hatása a kialakított rétegre, igen hasonlóak a rétegek spektrumai, valamint, hogy ezzel a technikával nagyon homogén rétegeket lehetett előállítani üvegfelületen. A 2.1.2.2. fejezetben már ismertetett alkalmazási lehetőséggel a spektrumok alapján ezeknek a rétegalkotó molekuláknak a konformációjáról is információt kaptunk. Az előző fejezetben tárgyalt katanionos tenzidek esetével ellentétben, ezekben a spektrumokban nagyon kis intenzitásúak a metilénsoportokhoz rendelhető csúcsok. Így a számolt $A_{ssp,d^+} / A_{ssp,r^+}$ amplitúdó-hányados nagyon kicsi értéke (C18N: 0,05, C18P: 0,11) egyértelműen azt mutatja, hogy ezek nagyon rendezett rétegek, a molekulákban alapvetően kiegyenesedettek – all-transz konformációjúak – a szénláncok, ami azt jelzi, hogy nagyon kevés gauche-hibahellyel rendelkeznek a C18N és C18P molekulák alkiláncai a Langmuir-Blodgett rétegben.

4.2.1.1. Langmuir-Blodgett rétegek orientáció-eloszlásának meghatározása

Az *sps* és *ppp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumok illesztése után nyilvánvalóvá vált, hogy mind a két minta esetében a metilcsoport antiszimmetrikus rezgési átmenetéhez rendelhető csúcs két komponenst tartalmaz ($\text{CH}_3(\text{as, oop}), r_b^-$ és $\text{CH}_3(\text{as, ip}), r_a^-$). Mert a Langmuir-Blodgett rétegben a hosszú

alkillánc a láncvégi metilcsoportok eredeti C_{3v} szimmetriáját C_s szimmetriájává csökkenti. Ezért az üveghordozós C18N és C18P rétegek esetében az összegfrekvenciás spektrumok alapján történő orientáció-eloszlás meghatározására vonatkozó elméletet bemutató bevezetésben (2.1.1.1. fejezet) alkalmazott eljárás egy speciális esete használatos.

Az elméleti bevezetőben az orientáció-eloszlás meghatározásához a metilcsoport szimmetrikus és antiszimmetrikus rezgési átmeneteinek amplitúdóit használtuk fel. Azokban az esetekben, amikor a metilcsoport két komponensre hasad fel – Hirose és munkatársai által publikált cikk alapján – metilcsoport csúcskomponenseinek rezgési átmenetéhez tartozó amplitúdókat (effektív szuszceptibilitási tenzorelemeket) alkalmazva is meghatározható a láncvégi metilcsoportok orientáció-eloszlása.⁶⁰ Langmuir-Blodgett rétegek esetében a metilcsoport ezen komponenseit nem alkalmazták még az orientáció-eloszlás meghatározására.

Az orientáció-eloszlásának meghatározásához szükséges szuszceptibilitási tenzorelemek ebben az esetben: $\chi_{yyz,(r^+)}$, $\chi_{yyz,(r_b^-)}$, $\chi_{zyz,(r_b^-)}$, melyek az alábbi egyenletekkel fejezhetőek ki:

$$\chi_{yyz,(r^+)} = \frac{1}{4} N_s \left((\langle \cos \theta \rangle + \langle \cos^3 \theta \rangle) (\alpha_{aac} + \alpha_{bbc}) + 2 (\langle \cos \theta \rangle + \langle \cos^3 \theta \rangle) (\alpha_{ccc} - \alpha_{aca}) \right) \quad (4.1.)$$

valamint:

$$\chi_{yyz,(r_b^-)} = -\frac{1}{2} N_s \left(\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right) \alpha_{bcb} \quad (4.2.-4.3.)$$

$$\chi_{zyz,(r_b^-)} = \frac{1}{2} N_s \langle \cos^3 \theta \rangle \alpha_{bcb}$$

A hiperpolarizációs tenzor elemei ($\alpha_{q,abc}$) a 2.20. egyenlet alapján számolhatóak.

Az illesztett amplitúdókból (mért effektív szuszceptibilitási tenzorelemekből) a Fresnel-faktorok ismeretében számolt szuszceptibilitási tenzorelemek hányadosai a következők:

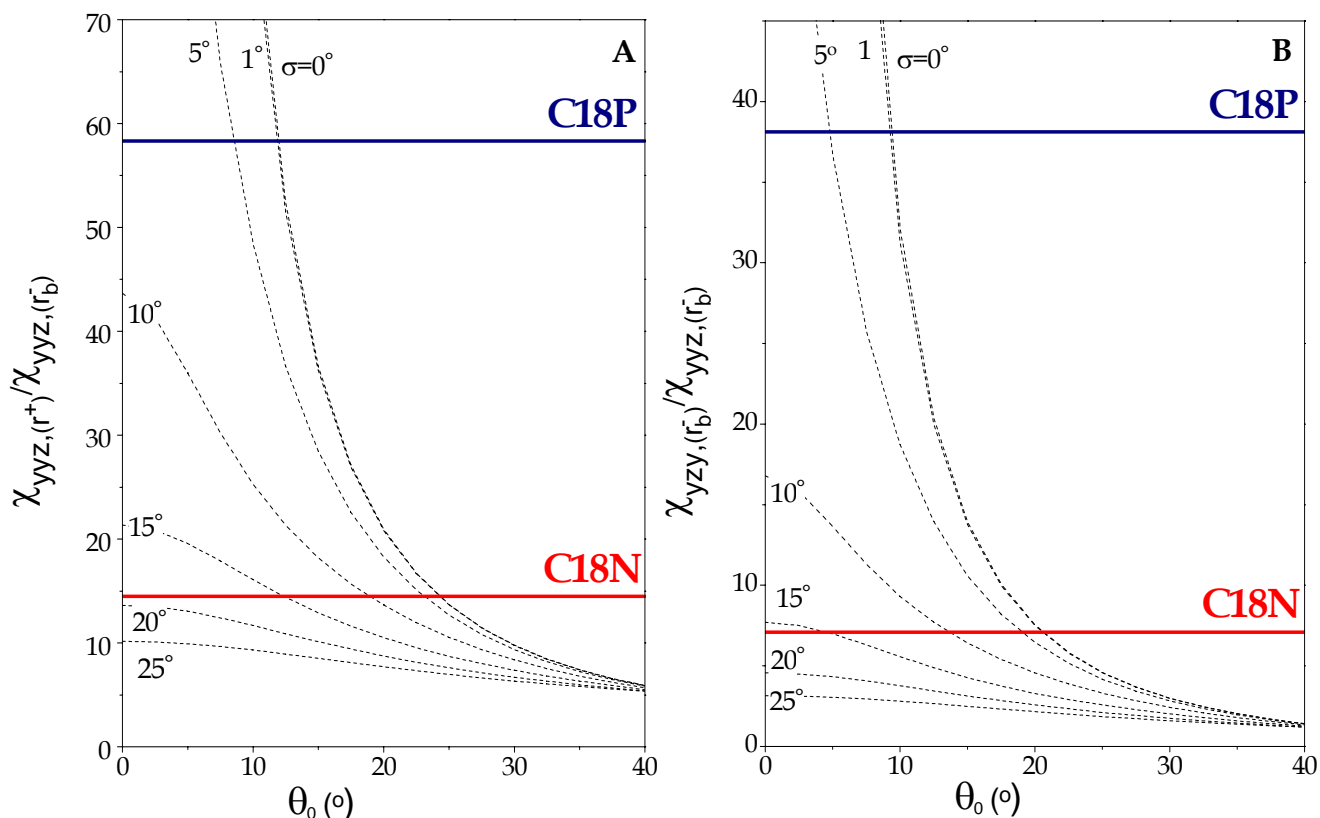
$$\frac{A_{ssp,r^+}}{A_{ssp,r_b^-}} \rightarrow \frac{\chi_{yyz,r^+}}{\chi_{yyz,r_b^-}} = \frac{\frac{1}{4} N_s \left((\langle \cos \theta \rangle + \langle \cos^3 \theta \rangle) (\alpha_{aac} + \alpha_{bbc}) + 2 (\langle \cos \theta \rangle + \langle \cos^3 \theta \rangle) (\alpha_{ccc} - \alpha_{aca}) \right)}{\frac{1}{2} N_s \langle \cos^3 \theta \rangle \alpha_{bcb}}$$

$$\frac{A_{sps,r_b^-}}{A_{ssp,r_b^-}} \rightarrow \frac{\chi_{zyz,r_b^-}}{\chi_{yyz,r_b^-}} = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos^3 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle}$$

A 4.4. ábrán a szuszceptibilitási tenzorelemek számolt hányadosait ábrázoltuk az eloszlásfüggvény várható értékének ($\langle \cos^3 \theta \rangle$) és szórásértékek (σ) függvényében. A 4.4. A ábrán a $\chi_{yyz(s)}/\chi_{yyz(as)}$, a 4.4. B ábrán a $\chi_{zyz(as)}/\chi_{yyz(as)}$ hányadosokat alkalmaztuk. Az ábrán egy-egy görbe az amplitúdó-arány változását mutatja, adott szórású Gauss-eloszlás mellett, az eloszlás várható értékének függvényében. (A szórás $0^\circ < \sigma < 25^\circ$ között változtattuk).

Az ábrákon a két vízszintes (kék, illetve piros) vonal az üveghordozós C18P és C18N minták esetében összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával mért kísérleti eredmények alapján meghatározott amplitúdó-hányados értékeket mutatja.

⁶⁰ Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K.; Appl. Spectr. 46 (1992) 1051



4.4. ábra

Kísérleti és számolt $\chi_{yyz,(r^+)}/\chi_{yyz,(r_b^-)}$ (4.4. A) és $\chi_{zyz,(r_b^-)}/\chi_{yyz,(r_b^-)}$ (4.4.B) értékek

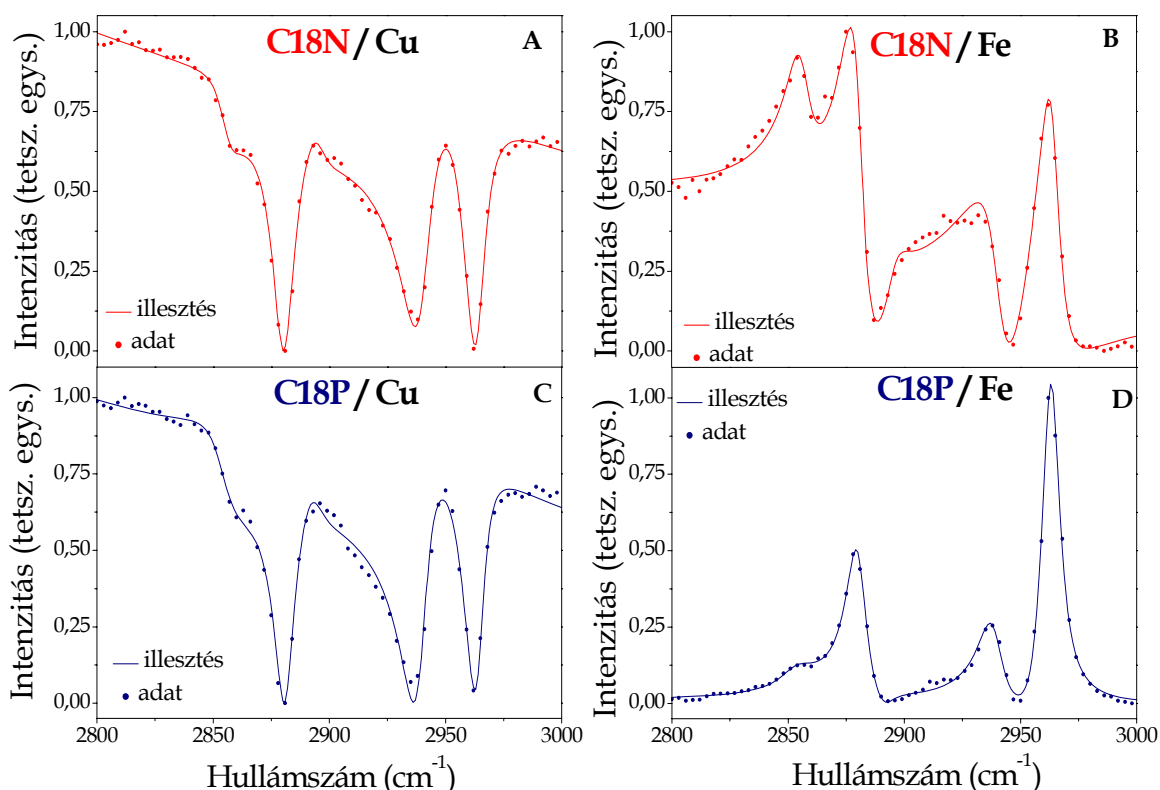
A grafikonról leolvasható (4.4.A), hogy az $A_{ssp,r^+}/A_{ssp,r_b^-}$ arányt alkalmazva a C18N minta esetében θ_0 maximális értéke $\sim 24^\circ$, hiszen ez a $\sigma=0^\circ$ esethez, a végtelen keskeny (delta függvény) eloszláshoz tartozó érték. A C18P minta esetében $\theta_0 \leq 12^\circ$. A másik amplitúdó-hányados értéket ($A_{sps,r_b^-}/A_{ssp,r_b^-}$, 4.4.B ábra) felhasználva a számításokhoz nagyon hasonló értékek adódtak, hiszen C18N minta esetében $\theta_0 \leq 21^\circ$, míg a C18P minta esetében $\theta_0 \leq 10^\circ$ a metilcsoport szimmetriatengelye és a felület normálisa által bezárt szög várható értékének maximuma. A két különböző szuszceptibilitási hányados felhasználva igen közeli eredményeket kaptunk, tehát a Langmuir-Blodgett rétegek láncvégi metilcsoportjának redukált szimmetriája esetében is alkalmasnak mutatkozott ez az eljárás az orientáció-eloszlás meghatározására.

Megállapítottuk, hogy az N-hidroxi-oktadecán-amid esetében θ felső korlátja nagyobb, mint az 1-oktadecil-foszfonsav esetében, illetve mivel az irodalomból ismert, hogy a hosszú szénláncú molekulák esetében a láncvégi metilcsoport és a molekula hossz tengelye által bezárt szög $\sim 34^\circ$, a C18N és C18P molekulák nagyjából merőlegesen helyezkednek el a felület normálisához képest a Langmuir-Blodgett rétegben, a különböző fejcsoportok ellenére is.

4.2.2. Langmuir-Blodgett rétegek réz- és vashordozón

A modellrendszerként alkalmazott üveghordozós minták vizsgálatát követően réz- és vashordozók esetében is megvizsgáltuk ugyanezen molekulák alkotta Langmuir-Blodgett rétegeket. Az már az első kísérleti mérések során nyilvánvalóvá vált, hogy ezeknek a mintáknak az összegfrekvenciás spektrumai sokkal bonyolultabbak. (Ez indokolta a fent ismertetett üveghordozós minták alkalmazását modellrendszerként.) Az üveghordozós minták összegfrekvencia-keltési spektrumainak kiértékelésével nyert illesztési paramétereket és eredményeket reméltük felhasználni a jóval bonyolultabbnak látszó fémhordozós mintákon mért spektrumok kiértékeléséhez.

Ezekről a fémhordozós mintákról *ssp* és *ppp* polarizáció-kombinációban vettünk fel spektrumokat, mert a fémekre vonatkozó kiválasztási szabályok miatt az infravörös sugárzás *s* polarizációban nem indukál dipólusmomentumot a fémek felületén, ezért az *ps*s és a *sps* polarizáció kiesik.⁶¹ A 4.5. ábrán a réz- és vashordozón kialakított N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav LB rétegeinek *ppp* polarizáció-kombinációban mért, és egyre normált összefrekvencia-keltési spektrumait mutatjuk be.



4.5. ábra

Rézen (4.5. A, C) és vason (4.5. B, D) hordozott C18N (4.5. A, B) és C18P (4.5. C, D) rétegek *ppp* polarizáció-kombinációban felvett, egyre normált, illesztett összefrekvenciás spektrumai

A fémhordozók esetében is a minták különböző pontjairól vettük fel a spektrumokat, és megállapítottuk, hogy homogén réteget sikerült kialakítani LB technikával a fémfelületeken –hasonlóan a korábban már bemutatott üveghordozós esethez–, hiszen a különböző pontokról azonos spektrumokat mértünk. Az ábrán itt is tíz-tíz spektrum átlagát ábrázoltuk.

Az üveghordozós mintákon mért spektrumokhoz képest jelentős eltérést egyrészt a fémek különböző törésmutatói, s ezáltal különböző Fresnel-koefficiens értékei (ld.: 2.15.-2.17. egyenlet) okozzák, másfelől a különböző fémeknek különböző a nemrezonáns hozzájárulása az összefrekvencia-keltési spektrumokhoz. Tovább bonyolítja a spektrumokat, hogy *ppp* polarizáció-kombináció esetén a fémek intenzív nemrezonáns hétértékel a Langmuir-Blodgett rétegből származó minden csúcs más fázissal kombinálódik, negatívba menő és derivált csúcsalakokat okozva a spektrumban.

A fémhordozós mintákon mért összefrekvenciás spektrumok érdekes eltéréseket és azonosságokat mutatnak; míg a C18N és a C18P molekula alkotta LB rétegek spektrumai rézhordozó esetében (4.5. A, C) nem mutatnak nagy eltérést, vashordozón a különböző fejcsoportú molekulák alkotta LB rétegek spektrumai (4.5. B, D) egymáshoz képest, és a rézhordozós mintákhoz képest is nagyon különbözőek. Azt, hogy a réz- és vashordozó esetében alapvetően különböznek a spektrumok, a törésmutatók fent ismertetett tulajdonságai, és a különböző erősségű nemrezonáns háttér okozhatja.

A spektrumok illesztéséhez ugyancsak a 2.9. egyenletet alkalmaztuk, de az illesztések során rögzített paraméterként használtuk a két üveghordozós Langmuir-Blodgett réteg esetében kapott rezgési átmenet frekvenciájára (ω) és félérték-szélességre (Γ) vonatkozó értékeket. Szabadon futó paraméter a csúcsok

⁶¹ Somorjai, G. A.; McCrea, K. R.; Adv. Catal. 45 (2000) 385

amplitúdója (A_q) és a rezgési átmenetek fázisa (φ_q), ami *ppp* polarizáció-kombinációban molekularezgésenként eltérő lehet.⁶² Az illesztési paramétereket a 4.2. táblázat tartalmazza.

4.2. táblázat Réz- és vashordozós C18N és C18P rétegekről *ppp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvencia-keltési spektrumok illesztési paraméterei

| | ω (cm^{-1}) | Γ_{q_1} (cm^{-1}) | C18N/Cu | | C18N/Fe | |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | | | $A_{q, ppp}$ (tetsz. egys.) | φ (rad) | $A_{q, ppp}$ (tetsz. egys.) | φ (rad) |
| $\text{CH}_2(\text{s}) d^+$ | 2856 | 6,5 | -0,71 | 2,14 | -1,43 | 3,58 |
| $\text{CH}_3(\text{s}) r^+$ | 2880 | 6,0 | 5,24 | -1,69 | 4,35 | -0,48 |
| $\text{CH}_2(\text{as}) d^-$ | 2895 | 6,2 | 0,55 | 0,87 | 0,97 | 1,66 |
| Fermi r_{FR}^+ | 2940 | 8,0 | 5,16 | -2,96 | 6,78 | -1,69 |
| $\text{CH}_3(\text{as, oop}), r_b^-$ | 2957 | 6,0 | -0,84 | 3,06 | -14,08 | 1,71 |
| $\text{CH}_3(\text{as, ip}), r_a^-$ | 2964 | 5,3 | 3,67 | -1,52 | -11,56 | -2,20 |
| A_{NR} (tetsz. Egys.) | | | -4,48 | | -3,14 | |
| | | | | | | |
| | ω (cm^{-1}) | Γ_{q_1} (cm^{-1}) | C18P/Cu | | C18P/Fe | |
| | | | $A_{q, ppp}$ (tetsz. egys.) | φ (rad) | $A_{q, ppp}$ (tetsz. egys.) | φ (rad) |
| $\text{CH}_2(\text{s}) d^+$ | 2854 | 9,7 | -1,3 | 2,71 | 1,12 | -1,64 |
| $\text{CH}_3(\text{s}) r^+$ | 2880 | 5,5 | 4,67 | -1,76 | 3,70 | -3,02 |
| $\text{CH}_2(\text{as}) d^-$ | 2893 | 6,6 | -0,65 | -1,94 | 1,09 | -0,44 |
| Fermi r_{FR}^+ | 2939 | 6,8 | 6,02 | -2,10 | 3,06 | -3,46 |
| $\text{CH}_3(\text{as oop}), r_b^-$ | 2957 | 6,2 | -0,81 | 2,84 | 1,42 | -1,05 |
| $\text{CH}_3(\text{as ip}), r_a^-$ | 2963 | 4,7 | 2,86 | -1,64 | 4,68 | -3,54 |
| A_{NR} (tetsz. egys.) | | | -4,89 | | 0,004 | |

A rézhordozós C18N és C18P réteges minták (4.5. ábra A és C) spektrumai nagyon hasonlóak, fő komponensük a metilcsoport szimmetrikus rezgéséhez tartozó átmenet ($\sim 2880 \text{ cm}^{-1}$), a Fermi rezonanciához tartozó csúcs ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$), valamint a metilcsoport antiszimmetrikus rezgésének síkbeli (in-plane) komponense ($\sim 2965 \text{ cm}^{-1}$). Ezeknek a csúcsoknak nem csak az amplitúdó-értékei, hanem a fázisai is hasonlóak. A C18P/Fe minta összefrekvencia-keltési spektrumában (4.5. B ábra) is ugyanezek a domináns csúcsok, de az amplitúdó-értékek jóval kisebbek, és a fázisok is eltérnek a rézhordozós mintán mért értékektől. Ennél a mintánál a metilcsoport antiszimmetrikus rezgésének merőleges (out-of-plane) komponenséhez nagyobb amplitúdó tartozik, mint a rézhordozós mintáknál. A vashordozóra felvitt C18N réteg (4.5. D ábra) mindhárom másik mintától jelentősen különbözik. Bár a metilcsoport antiszimmetrikus rezgésének out-of-plane összetevője ebben az esetben is hasonló dominanciájú, mint a C18P/Fe mintánál, de az összes többi csúcs amplitúdója és fázisa nagyon különbözik a többi mintán mért spektrum illesztésekor kapott eredményektől.

Ezt a különbséget okozhatja az az irodalomból ismeretes tény, hogy a hidroxámsav-molekuláknak, és származékaiknak erős a komplex-képző hatása réz- és vasionokkal.⁶³⁻⁶⁷ Ezek a komplexek bizonyos pH- és koncentrációértékeknél elnyeléssel rendelkeznek a látható fénytartományban. A felületi vasionok és a

⁶² Pászti Z.; Wang, J.; Clarke, M.; Chen, Z.; J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7779

⁶³ Yale, H. L.; Chem. Rev. 33 (1943) 209

⁶⁴ Farkas, E.; Csóka, H.; Micera, G.; Dessi, A.; J. Inorg. Biochem. 65 (1997) 281

⁶⁵ Brink, C. P.; Crumbliss, A. L.; Inorg. Chem. 23 (1984) 4708

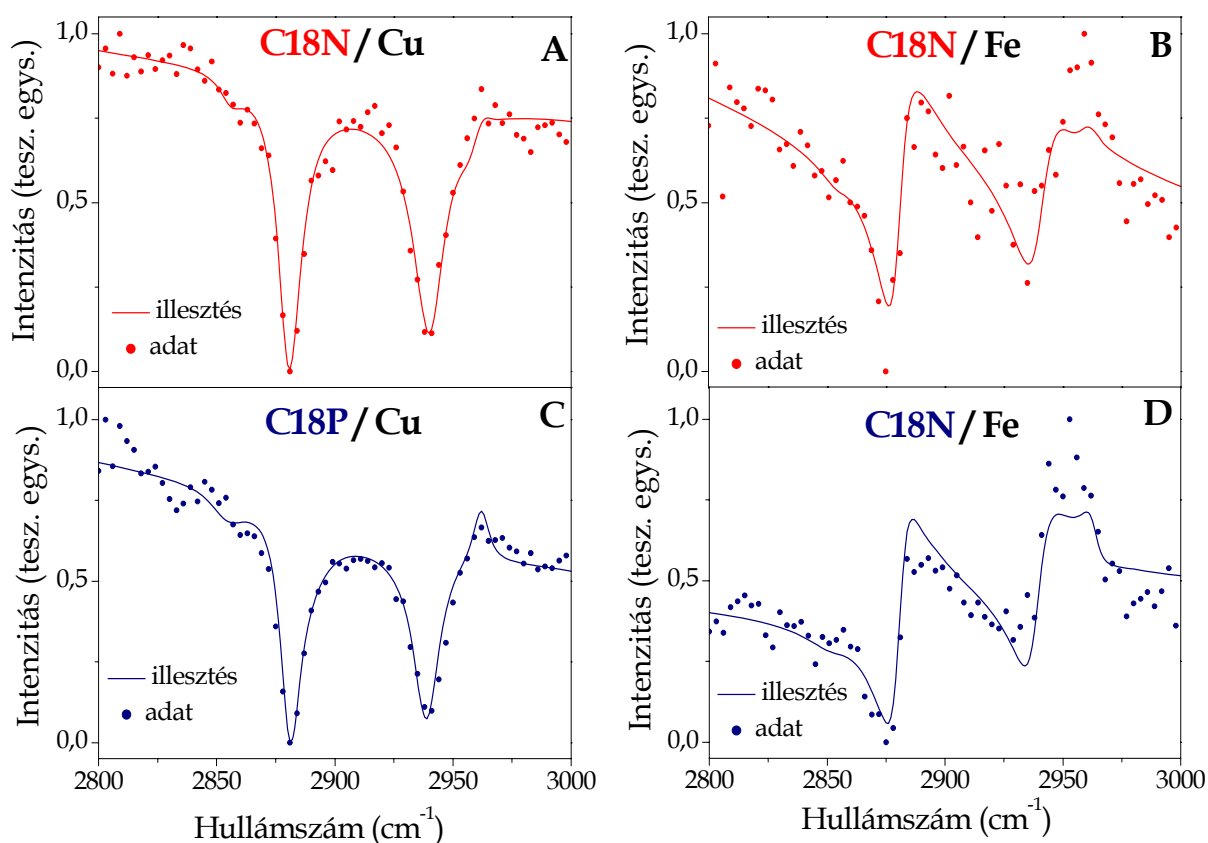
⁶⁶ Evers, A.; Hancock, R. D.; Martell A. E.; Motekaitis, R. J.; Inorg. Chem. 28 (1989) 2189

⁶⁷ Monzyk, B.; Crumbliss, L. A.; J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6203

C18N molekula közötti komplex-képződés, vagy ehhez hasonló kölcsönhatás okozhatja a C18N és C18P réteges minta *ppp* spektrumaiban látható különbséget azáltal, hogy más-más lesz a minták nemrezonáns hozzájárulása.

Az azonban minden minta esetében azonos, hogy a metilénrezgésekhez rendelhető illesztett amplitúdó-értékek nagyon kicsik, jelezve, hogy a rétegekben a szénláncok – ugyan úgy, mint az üveghordozóra felvitt LB rétegeknél – jórészt all-transz konformációjúak.

Mivel a *ppp* spektrumoknál minden molekularezgés más fázissal illesztendő, az orientáció-eloszlás meghatározására nem tudtuk használni az amplitúdó-hányadosok értékét. A láncvégi metilcsoportok orientáció-eloszlásának meghatározáshoz a mintákat *ssp* polarizáció-kombinációban is megmértük és az üveghordozós modellrendszer *ssp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumainak a kiértékelésével kapott paramétereit használtuk ebben az esetben. A mérések eredményeit és az illesztést a 4.6. ábra mutatja.



4.6. ábra

Rézen (4.6. A, C) és vason (4.6. B, D) hordozott C18N (4.6. A, B) és C18P (4.6. C, D) rétegek *ssp* polarizáció-kombinációban felvett és illesztett, egyre normált összegfrekvenciás spektrumai

A *ssp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumoknak sokkal kisebb az intenzitása, mint a *ppp* polarizáció-kombinációban mért spektrumoknak, emiatt jóval rosszabb a jel-zaj viszony is. Illesztésük az üveghordozós minták paramétereinek felhasználásával vált lehetővé. Az amplitúdót (A_q), a féltérk-szélességet (Γ_q) és a rezgési átmenetekhez tartozó frekvenciaértékeket (ω_q) is rögzített paraméterként alkalmaztuk. Szabad, illesztendő paraméter csak a fémek nemrezonáns háttérének amplitúdói (A_{NR}) és frekvenciái (ϕ_{NR}) maradtak. Az illesztésekkor figyelembe vettük a nemrezonáns háttér frekvencia-függését, illetve szorzótényezőt alkalmaztunk az abszolút intenzitás-különbségek kiküszöbölésére. Az ábrán is látható, hogy ezen korlátozó feltételek mellett is nagyon jó illesztéseket kaptunk, az illesztési paramétereket a 4.3. táblázat tartalmazza.

4.3. táblázat Réz- és vashordozós C18N és C18P rétegekről *ssp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvencia-keltési spektrumok illesztési paraméterei

| | C18N/Cu | C18N/Fe | C18P/Cu | C18P/Fe |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| A_{NR} (tetsz. egys.) | 2,5 | 7,84 | 3,11 | 1,25 |
| φ (rad) | -1,58 | -0,67 | -1,66 | 0,60 |

A rézhordozós minták spektrumai (4.6. A, C) nagyon hasonlítanak egymásra, az illesztéskor kapott nemrezonáns amplitúdó és fázis-értékek is közeli értékeket mutatnak. A *ppp* polarizáció-kombinációban mért spektrumokkal ellentétben a két vashordozós minta *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektruma is nagyon hasonló egymáshoz, annak ellenére, hogy a nemrezonáns amplitúdó- és fázisértékekben nagy különbség mutatkozott az illesztés alapján.

Az a tény, hogy az üveghordozós minta *ssp* illesztési paramétereit felhasználva igen jó illesztéseket kaptunk a fémhordozós minták esetében, azt valószínűsíti, hogy az üveghordozós minták alkalmas modellrendszerek voltak. A láncvégi metilcsoportok orientáció-eloszlása is megegyezik az üveghordozós minták esetében kapott eredményekkel, azaz a réz- és a vashordozóra felvitt Langmuir-Blodgett rétegekben is $\sim 10\text{-}20^\circ$ -os szöveget zárnak be a molekulák láncvégi metilcsoportjai a felület normálisával. Továbbá az illesztési eredmények alapján elmondható, hogy a fémhordozós minták esetében is homogén, rendezett a Langmuir-Blodgett technikával előállított C18N és C18P réteg.

4.2.3. Önszerveződő monorétegek vas- és rézhordozón

Miután összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai méréseink alapján bebizonyosodott, hogy Langmuir-Blodgett technikával jól rendezett rétegeket lehet kialakítani N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulákból fém felületeken, megvizsgáltuk, hogy önszerveződéssel – ezzel a sokkal egyszerűbben kivitelezhető módszerrel – milyen bevonat alakítható ki ugyanezek a hordozókon.

Az, hogy a fémek felületén ugyanezekből a molekulákból (C18N, C18P) önszerveződő monorétegeket hozunk létre, egyszerű és könnyen kivitelezhető módszernek tűnik. Az önszerveződő rétegek kialakításához is hosszú szénláncú amfil molekulákat alkalmaznak általában. Amellett, hogy az önszerveződő réteg rendezettségét a szénláncok közötti kölcsönhatások nyilvánvalóan befolyásolják, a rétegek kialakulásához az adszorpció során valamilyen szintű kémiai kölcsönhatás kialakulása – a hordozó és a rétegalkotó molekulák fejcsoportjai között – szükséges feltétel. A rétegek kialakításakor cél, hogy a hordozót az oldatból kivéve a réteg levegőn is rendezett maradjon, ne csak folyadékfázisban.

Az első ilyen rétegek létrehozását fém felületen már 1946-ban publikálták.⁶⁸ Az arany felületen adszorbeáltatott alkántiol molekulák alkotta önszerveződő rétegek kialakításáról és tulajdonságairól szól talán a legtöbb publikáció a témában. Irodalmi adatok alapján fémfelületek módosítására, oxidációjuk megakadályozására kezdetben ezüst és réz esetében alkalmaztak rétegalkotóként különböző amfil molekulák (alkán-tiolok) alkotta önszerveződő rétegét.^{69–72} Később a fémek (Al, Fe, Ni, Ti) korrózió szempontjából aktív helyeit karbonsavakkal, karbonsav-származékokkal, dialkil-tioszulfátokkal blokkolva alakították ki bevonatokat különböző kutatócsoportok.^{73–76} Hidoxámsavak és foszfonsavak ugyancsak alkalmasnak bizonyultak önszerveződő monorétegeket, és ezzel korrozióvédő bevonatot képezni fémfelületeken.^{77,78}

A bevezetőben ismertetett publikációk és a Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálatakor nyert eredményeink birtokában feltételeztük, hogy az összegfrekvenciás spektrumok a SAM rétegek esetében is információt adhatnak a rétegek rendezettségéről, konformációs viszonyokról, amennyiben önszerveződéssel valóban kialakíthatóak rendezett réteget alkotó bevonatok réz- és vashordozón.

A mintakészítés során a fémhordozók kezelése és tisztítása megegyezett a Langmuir-Blodgett rétegek felvitelét megelőző eljárással. A hordozókat a két amfil molekula: N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktil-dodecil-foszfonsav 5×10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú tetrahidrofurános oldatába merítettük különböző időtartamokra. Ezután az oldószerrel lemostuk, majd levegőn megszáritottuk a mintákat.

4.2.3.1. Összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések eredménye és az eredmények kiértékelése

Az összegfrekvencia-keltési spektrumokat az önszerveződéssel előállított minták esetében csak *ppp* polarizáció-kombinációban vettük fel, a mérési eredményeket a 4.7. ábra mutatja. Részletes kiértékelésre ezek a mérések nem alkalmasak, alapvetően azt vizsgáltuk, hogy időben hogyan változnak az önszerveződő rétegek, valamint, a Langmuir-Blodgett rétegekkel hasonlítottuk össze az önszerveződő rétegeket.

⁶⁸ Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A.; J. Coll. Interface Sci. 1 (1946) 513

⁶⁹ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 9022

⁷⁰ Jennings, G. K.; Laibinis, P. E.; Colloid. Surf. A 116 (1996) 105

⁷¹ Nozava, K.; Nishira, H.; Aramaki, K.; Corr. Sci. 39 (1997) 1625

⁷² Jennings, G. K.; Munro, J. C.; Yong, T. H.; Laibinis, E.; Langmuir 14 (1998) 6130

⁷³ Kunitsugu Aramaki; Tadashi Shimura; Corr. Sci. 46 (2004) 313

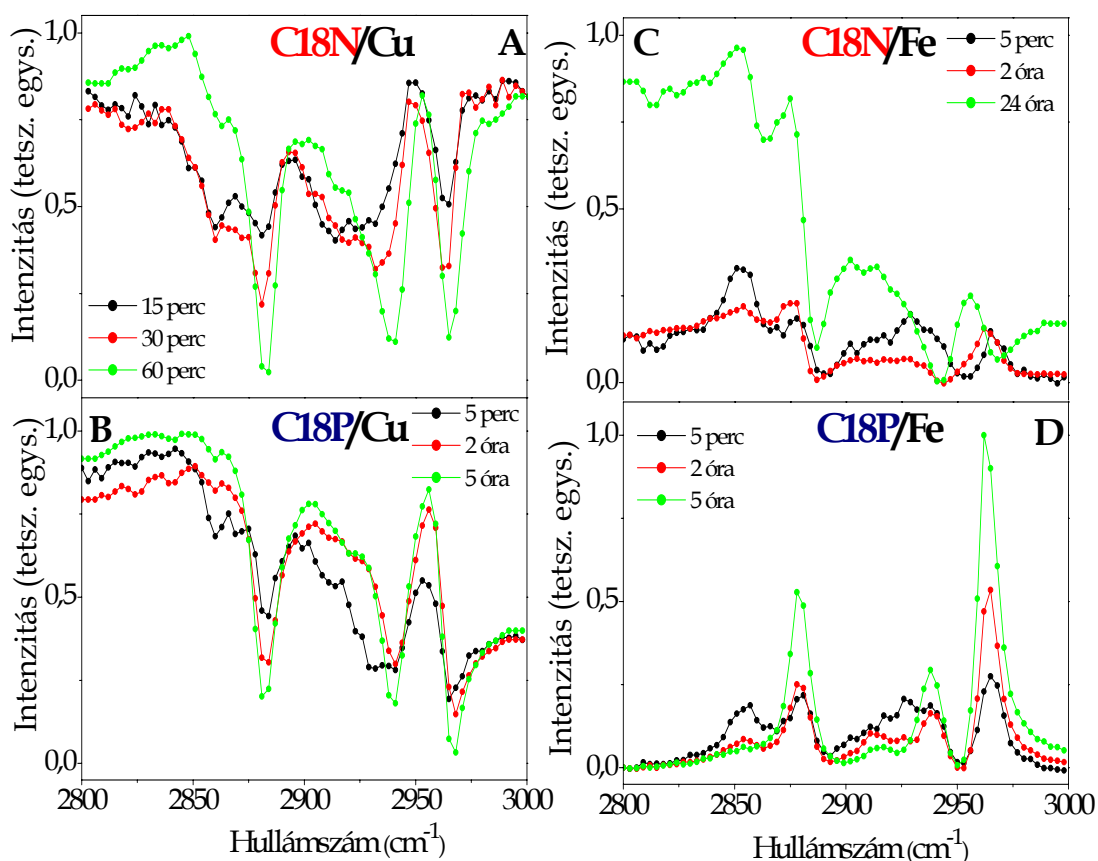
⁷⁴ Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; Langmuir 1(1) (1985) 45

⁷⁵ Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; Langmuir 1(1) (1985) 52

⁷⁶ Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. C.; Langmuir 4(2) (1988) 365

⁷⁷ Folkers, J. P.; Gorman, C. B.; Laibinis, P. E.; Buchholz, S.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R.G.; Langmuir 11 (1995) 813

⁷⁸ Sonnenschein, M. F.; Cheatham, C. M.; Langmuir 18 (2002) 3578

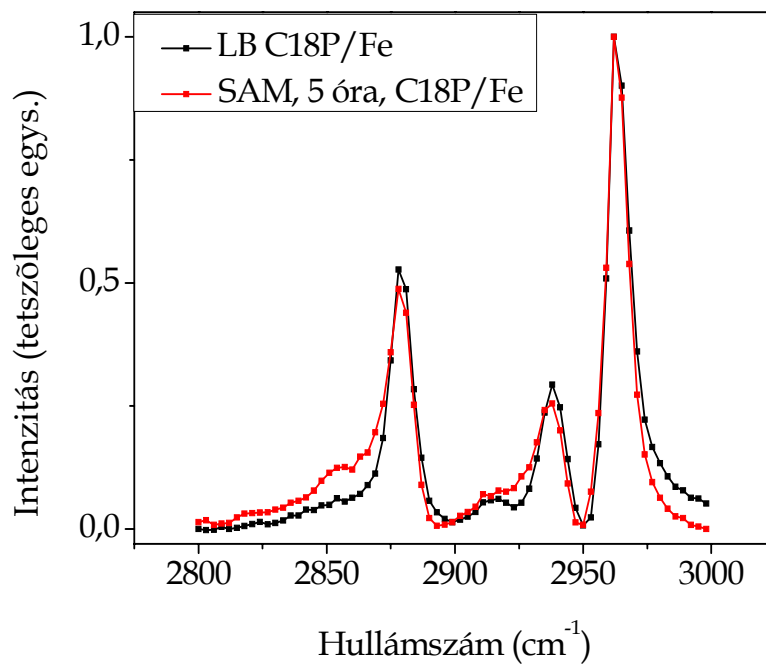


4.7. ábra

Réz- és vasfelületen kialakított C18N (4.7. A, C) és C18P (4.7. B, D) önszerveződő monorétegek *ppp* polarizáció-kombinációban mért és egyre normált összefrekvencia-keltési spektrumai

A mintákról néhány perces adszorpció idő után, egy átmeneti állapotban és az önszerveződő réteg kialakulásához szükséges idő elteltével mért spektrumokat ábráztunk. Már a legelső spektrumokban azonosíthatók az adszorbeálódó molekulák szénhidrogénrezgéseikhez rendelhető csúcsok. Ugyanazokat a metil- és metilénsoportokhoz rendelhető rezgési átmeneteket detektáltuk, mint a Langmuir-Blodgett réteges mintáknál. Az alapján, hogy a csúcsok intenzitása időben hogyan változik a szorpció során, a rétegekben bekövetkező anyagmennyiség- és konformáció-változást követhetjük. A két hatás elkülönítése nem lehetséges ezek alapján a spektrumok alapján, viszont a tendenciákból lehet következtetéseket levonni. Mind a négy mintánál az önszerveződő rétegek esetében a metilénsoport rezgési átmeneteihez rendelhető csúcsok ($\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2895 \text{ cm}^{-1}$) időbeli intenzitáscsökkenése is arra utal, hogy egyre rendezettebbek a rétegek, egyre kiegyenesedettebbek a molekulák szánláncai, egyre kevesebb a gauche-hibahely a rétegben. Ezzel párhuzamosan az összes, láncvégi metilcsoportokhoz tartozó csúcs ($\sim 2880 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$) intenzitása folyamatosan nő, ugyancsak minden minta esetében, ami arra utal, hogy egyre több molekula adszorbeálódik és egyre rendezettebb a határfelületen önszerveződéssel kialakult réteg.

A rétegek a különböző hordozó-rétegalkotó pároknál eltérő idő alatt alakultak ki (1-24 óra). A leghosszabb idő, 24 óra, a vashordozón adszorbeálódó C18N réteg esetében szükséges a réteg kialakulásához, Ugyanezen molekulákból a réteg a rézhordozón a négy eset közül a leghamarabb, 1 óra alatt alakult ki. Az 1-oktadecil-foszfonsav molekulák viszont mind a két hordozón nagyjából azonos idő alatt (5 óra) alkottak önszerveződő réteget. A mechanizmusok felderítése, illetve az időfüggés részletes vizsgálata ebben az esetben nem volt vizsgálatunk tárgya.



4.8. ábra

Vashordozón Langmuir-Blodgett technikával és önszerveződéssel kialakított 1-oktadecil-foszfonsav rétegekről *ppp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvenciás spektrumok

Összefrekvenciás spektrumok alapján azt is megállapítottuk, hogy minden minta esetében a leghosszabb adszorpciós idő alatt már a Langmuir-Blodgett réteg rendezettségét megközelítő réteg alakult ki önszerveződéssel. Ennek bizonyítására a 4.8. ábrán a Langmuir-Blodgett technikával és az önszerveződéssel kialakított 1-oktadecil-foszfonsav rétegről *ppp* polarizáció-kombinációban mért spektrumokat hasonlítottuk össze.

4.3. Fémhordozós Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálata röntgen fotoelektron-spektroszkópiával

A rézen és vason hordozott C18N és C18P Langmuir-Blodgett rétegek további jellemzésére röntgen fotoelektron-spektroszkópiai méréseket is végeztünk, természetesen UHV körülmények mellett. Először a rétegmentes réz- és vashordozókat, majd a hordozólapokra Langmuir-Blodgett technikával felvitt C18N és C18P rétegek szerkezetét vizsgáltuk. A rétegek kötésviszonyainak, a molekulák fejcsoportjainak jellemzésére részletes XPS spektrumokat is mértünk a két különböző fejcsoport atomjait jellemző régiókban (N 1s, P 2p).

Az XPS spektrumokat a bevezetőben ismertetett paraméterekkel vettük fel, és értékeltük ki. A kötési energiákat a rézhordozós minták esetében a 932,7 eV energiájú réz 2p_{3/2} csúchoz, a vashordozós minták esetében a vas Fermi éléhez (0 eV) viszonyítottuk.

4.3.1. A rétegmentes minták röntgen fotoelektron-spektrumai és a mérési eredmények kiértékelése

Először tehát a vak (rétegmentes fémhordozó) mintákat mértük meg. Az LB rétegek felvitele vizes közegből történt, ezért megvizsgáltuk a vizes fázis hatását a rétegmentes hordozóra. Méréseink alapján a vizsgált, réteg nélküli réz- és vashordozók röntgen fotoelektron spektrumai ugyanazokat a sajátosságokat mutatták abban az esetben is, amikor a Langmuir-Blodgett rétegek felvitelekor alkalmazott vizes körülményeknek tettük ki őket, mint amikor csak levegőn történt a tárolásuk.

A rétegmentes réz- és a vashordozó áttekintő XPS spektrumai alapján (nincs ábrázolva) megállapítottuk, hogy a fémkomponenseken kívül a minták felületén – az atmoszférán történő tárolás hatására a felületet néhány perc alatt beborító – szennyező rétegből származó szén és oxigén komponensek találhatóak.

Rétegmentes rézhordozó

A rézhordozó esetében különböző oxidációs állapotú rézatomokhoz rendelhető elektronokat detektáltunk. A Cu 2p régió röntgen fotoelektron-spektrumában (ld.: 4.13. ábra) a főkomponens 932,6-932,8 eV kötési energiánál a réz 2p_{3/2} elektronátmenethez tartozó csúcs. Mivel ez az energiaérték a fémes réz (Cu⁰) és a réz(I)-ion jelenlétére egyaránt utalhat, így a pontos oxidációs állapot meghatározásához az Auger átmenethez (Cu LVV) tartozó csúcsokat is figyelembe vettük (nincs ábrázolva). Ebben a régióban a nagyobb kinetikus energiák (918,2-918,3 eV) oldalán vállként megjelenő csúcs a fémes rézből származó elektronok kötési energiájával azonos, míg ugyanebben a régióban, a 916,6 eV-nál jelentkező csúcs Cu(I)-ionok jelenlétére utal.

Visszatérve a Cu 2p_{3/2} régió tárgyalásához, a fémes állapotú rézatom és a Cu(I)-ion mellett, a Cu(II)-ionok jelenlétét a 2p_{3/2} csúcs kisebb (934,6-934,8 eV) komponense és 943 eV környékén az intenzív szatelit csúcsok jelenléte bizonyítja, ugyanis a zárt héjú (3d¹⁰) Cu(I)-ionok nem okoznak szatelit csúcsokat. Ezek a réz(II)-ionok feltehetően egy felületi Cu(OH)₂ réteg alkotóelemei.⁷⁹⁻⁸¹ Az a tény, hogy a réz mindhárom oxidációs állapotára utaló csúcsokat detektáltunk, azt jelenti, hogy a felületen lévő szénhidrogén és rézoxidok alkotta réteg nem túlságosan vastag, – mindössze néhány nm – a fémes réztől származó elektronok képesek keresztüljutni a hordozót borító rézoxid- és szennyeződés alkotta rétegen.

A rézminta felületén a rézatomok oxidációs állapotai alapján feltételezett oxidos réteg összetételéről további információt kaptunk az oxigénatom 1s elektronátmenetéhez tartozó régiójának analizálásával (nincs ábrázolva). A három komponensű csúcs közül a 530,5-530,7 eV-nál detektált főcsúcs a Cu₂O fázisban lévő oxigénhez, míg az 531,6-532 eV-nál jelentkező széles csúcs a hidroxilcsoportokhoz rendelhető. Összevetve a réz és oxigén esetében kapott kötési energia értékeket megállapítottuk, hogy a réz minta határfelületi rétegében az oxidos réteget (Cu₂O) egy Cu(OH)₂ réteg fedi. Az O 1s régió harmadik komponense, a legkisebb intenzitású csúcs 533,5-533,8 eV-nál az adszorbeált vízre jellemző kötési energiájú komponens.

A 4.4. táblázat a különböző oxigéntartalmú rézvegyületekben megtalálható réz- és oxigénkomponensek jellemző kötési energiáit mutatja.

⁷⁹ Wagner, C. D.; Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Allison, J. W.; Powell, C. J.; Rumble, J. R.; Jr, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2003, <http://srdata.nist.gov/xps/>

⁸⁰ Barr, T. L.; J Phys. Chem. 82 (1978) 1801

⁸¹ Cocke, D. L.; Schennach, R.; Hossain, M. A.; Mencer, D. E.; McWhinney, H.; Parga, J. R.; Kesmez, M.; Gomes, J. A. G.; Mollah, M. Y. A.; Vacuum 79 (2005) 71

4.4. táblázat: Cu 2p és O 1s XPS csúcsok kötési energiaértékek (eV), különböző réz és oxigén tartalmú vegyületek esetében ^{79,82}

| | Kötési energia (eV) | |
|---------------------------|----------------------|-------------|
| | Cu 2p _{3/2} | O 1s |
| Cu (0) | 932,6 | |
| Cu₂O | 932,4-935,6 | 530,4 |
| CuO | 933,8 | 529,5 |
| | 941 | |
| | 943,5 | |
| Cu(OH)₂ | 935 | 531,0 |
| | 941 | |
| | 943 | |
| H₂O | | 532,2-533,8 |

A rétegmentes határfelület jellemzésére a C 1s régiót is tanulmányoztuk (nincs ábrázolva). A rétegmentes réz minta esetében – ugyanúgy, mint a vashordozónál – a széncsúcs főkomponens a C–C illetve C–H kötésben levő szénatomokhoz rendelhető 285,0 eV kötési energiájú csúcs. Jólal kisebb intenzitással 286,5-286,7 eV és 288,2-288,5 eV-nál a —C–O, illetve —C=O csoportra jellemző széncsúcsokat detektáltunk. Ezek a kötési energiák tipikusak a felületi szennyező rétegek esetében, melyek fő összetevői a légkörből megkötött, szorbeált hosszú szénláncú szénhidrogének, zsírsavak.

Rétegmentes vashordozó

A rétegmentes vashordozó Fe 2p elektronátmenetét tartalmazó röntgen fotoelektron-spektrumokban – a rézhordozóhoz hasonlóan – a vas különböző oxidációs állapotaihoz rendelhető csúcsokat detektáltunk (nincs ábrázolva). Az Fe 2p_{3/2} régió 707,0 eV-nál mért komponense a fémes vashoz, míg a széles 710,8-711,0 eV-nál található csúcs az oxidált vashoz (Fe³⁺) rendelhető energiaérték. Figyelembe véve a vashordozón mért O 1s régió kétkomponensű csúcsát is (nincs ábrázolva) – ahol a kisebb kötési energiájú csúcs (~530 eV) a vasoxidhoz, míg a nagyobb kötési energiájú csúcs (531,6-531,9 eV) a hidroxilcsoportokban kötött oxigénatomokhoz rendelhető komponens – elmondható, hogy ebben az esetben is egy vékony oxidos, hidroxidos réteg fedi a tömbi fázisnak tekinthető fémes vasat.

A minta C 1s régiójában (nincs ábrázolva) a vak rézmintával megegyező, szennyező rétegből eredő komponenseket mértünk.

A fentiek alapján megállapítottuk, hogy a vak hordozókat egy néhány nanométer vastagságú fénoxid-hidroxid fázis és szénhidrogén szennyeződés fedi.

Felmerült a kérdés, hogy a szennyező réteg jelenléte miatt az alapvetően hidrofób jellegű fémhordozókon hogyan és milyen kötés alakulhat ki a rétegalkotó molekulákkal, valamint, hogy mi a Langmuir-Blodgett rétegek abszolút orientációja.

4.3.2. A C18N/Cu , C18P/Cu, C18N/Fe és C18P/Fe minták röntgen fotoelektron-spektrumai és a mérési eredmények kiértékelése

Mind a négy Langmuir-Blodgett réteggel fedett minta normál emisszióban felvett áttekintő spektrumában a rézre és vasra vonatkozó csúcsok mellett szén és oxigén vonalak jellemezték az XPS spektrumokat, valamint a C18N LB réteges minta esetében nitrogén, C18P réteges minta esetében foszfor csúcsok voltak kimutathatóak. Más kémiai elemet nem találtunk. A fejcsoportok központi atomjaira (N, P) vonatkozó vonalak megjelenése bizonyította, hogy sikeres volt a réteg át/felvitele a fémhordozókra.

Röntgen fotoelektron-spektrumok alapján meghatároztuk a négy mintára vonatkozó rétegvastagságokat. A spektrumok illesztése után az adatok kiértékeléséhez a MultiQuant programot használtuk.⁸³ A program alkalmas arra, hogy rétegek kémiai összetételének, sűrűségének és vastagságának ismeretében, a programba beépített adatok alapján a fotoionizációs hatáskeresztmetszetet és az elektronok

⁸² Laibinis, P. E.; Whitesides G. M.; J Am. Chem. Soc. 114 (1992) 9020

⁸³ Dr. Mohai Miklós; <http://www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm>

szabad úthosszát behelyettesítve a relatív intenzitásadatokat kiszámolja. A rétegek sűrűsége vonatkozóan a következő értékeket alkalmaztuk: a szénhidrogénlánc $0,8 \text{ g/cm}^3$, a C18N molekulák alkotta fejsoport ($-\text{CONHOH}$) rétege $1,0 \text{ g/cm}^3$, a C18P fejsoport ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) rétege $1,8 \text{ g/cm}^3$, a rézoxid + szénhidrogén szennyeződés rétege $5,0 \text{ g/cm}^3$, a vasoxid + szennyeződés rétege $3,5 \text{ g/cm}^3$.

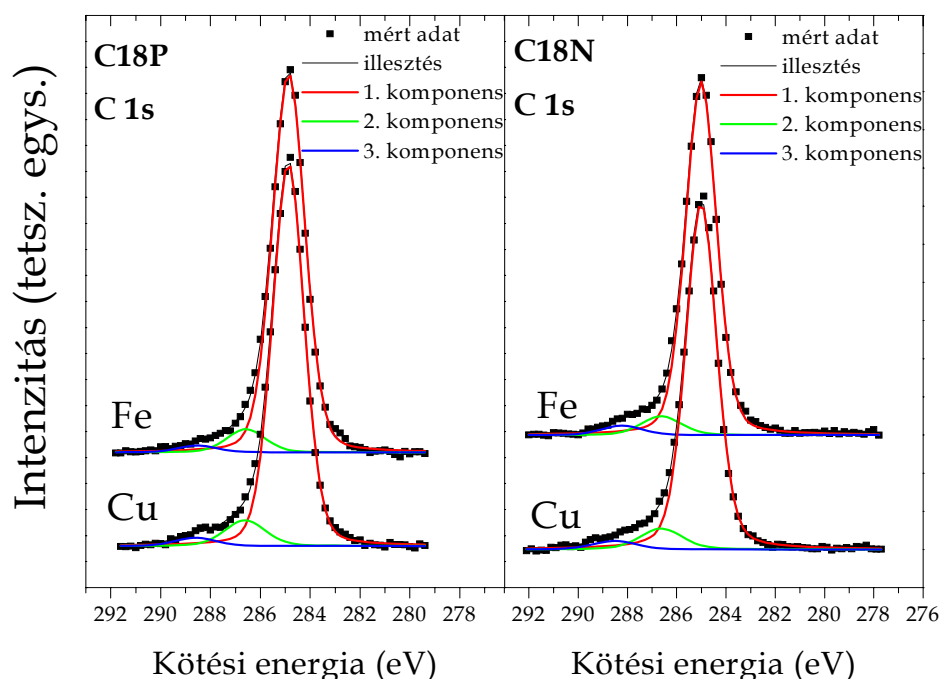
A fenti paraméterekkel történt illesztések eredményeit a 4.5. táblázat tartalmazza.

4.5. táblázat: C18N és C18P LB réteggel fedett réz- és vashordozós minták számolt rétegvastagsága

| | Rétegvastagság (nm) | | | |
|--|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | C18P/Fe | C18N/Fe | C18P/Cu | C18N/Cu |
| Fém-oxid és szennyeződés 'rétege' | 3,4-3,5 | 3,3-3,5 | 3,9-4,0 | 3,5-3,7 |
| Fejcsoportok 'rétege' | 0,27-0,31 | 0,33-0,38 | 0,30-0,35 | 0,30-0,34 |
| C18P és C18N molekula szénhidrogénláncainak 'rétege' | 1,9-2,1 | 1,9-2,1 | 2,0-2,2 | 2,0-2,1 |

Munkatársaink DFT (Density Functional Theory) számításai alapján a C18N és C18P molekulák hossza $2,5 \text{ nm}$ -nek adódott, így a rétegvastagságra vonatkozó adatok alapján a molekulák dőlésszöge a felület normálisához viszonyítva $20\text{-}30^\circ$, ami igen jó egyezést mutat az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések eredményével.

A rétegek szerkezetének felderítésére a rétegvastagságok meghatározása után a mintákról részletes XPS spektrumokat mértünk a C 1s és az O 1s régióban. A 4.9. ábrán a minták (C18N/Fe, C18N/Cu: 4.9. A, és C18P/Fe, C18P/Cu: 4.9. B) C 1s régióinak XPS spektrumait ábrázoltuk. Ebben az esetben (és a továbbiakban is) az összehasonlíthatóság kedvéért a spektrumokat úgy skáláztuk, hogy a csúcsok nagyjából azonos intenzitásúak legyenek.



4.9. ábra

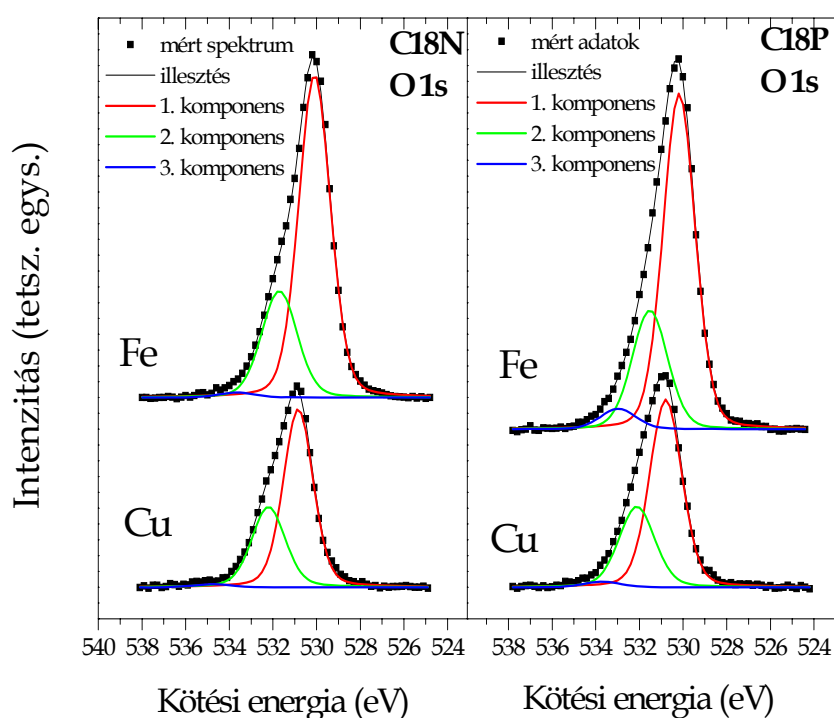
Réz- és vashordozós C18N és C18P rétegek C 1s régiójának röntgen fotoelektron-spektrumai

A C 1s régió legintenzívebb komponense mind a négy minta esetében a $284,8\text{-}285,0 \text{ eV}$ kötési energiánál detektált csúcs (ugyanúgy, mint a rétegmenetes hordozók esetében), ami a C–C illetve C–H kötésekhez rendelhető energia-érték. Egy kisebb hozzájárulást ad a spektrumokhoz a $\sim 288,5 \text{ eV}$ -nél detektált csúcs, ami a karbonilcsoportra jellemző kötési energiaérték. Az 1-oktadecil-foszfonsav alkotta

réteg esetében ez a csúcs egyértelműen csak a szennyeződést okozó szénhidrogének rétegéhez rendelhető, hiszen az C18P LB réteget alkotó molekulák nem tartalmaznak $\text{C}=\text{O}$ csoportot. A harmadik komponens a C 1s régióban a 286,5-286,7 eV kötési energiánál mért csúcs, ami C–O és C–P kötésben lévő szénatomok jelenlétére utal. Azt, hogy a C–O kötésben lévő atom a rétegalkotó molekula fejcsoportjához, vagy szennyeződést okozó molekulához tartozik, XPS spektrumok alapján nem tudjuk megállapítani.

A rétegmentes hordozókon mért spektrumokkal összevetve a rézen és vason hordozott C18N és C18P Langmuir-Blodgett réteges minták spektrumait megállapítottuk, hogy a szennyeződés alkotta réteg az LB rétegek felvitele után is jelen van a réz- és a vashordozón is, az adszorpció során a rétegalkotó molekulák nem szorítják le a felületről a szennyező réteget. (Ezt az eredményt a réteg szerkezetére vonatkozó – a dolgozatban nem ismertetett – szögfüggő méréseink is alátámasztották. A szögfüggő mérési adatok egyértelműen annak a modellnek feleltek meg, ahol a modell szerint a határfelület szerkezete egy oxidos, hidroxidos és szennyező molekulákat tartalmazó, egy, a fejcsoportok alkotta és egy, a molekulák hosszú szénláncait tartalmazó rétegből áll, ebben a sorrendben. Azaz a fejcsoportok a hordozó felé fordulnak, a szénhidrogén láncok pedig hordozótól távolabb helyezkednek el.)

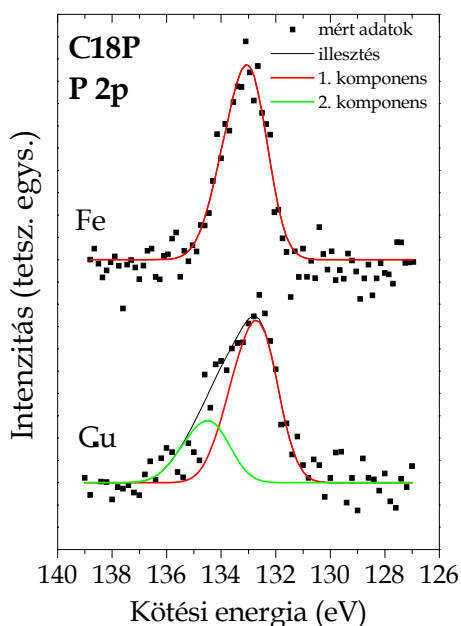
A 4.10. ábrán (C18N/Fe, C18N/Cu: 4.10. A, és C18P/Fe, C18P/Cu: 4.10. B) a négy minta O 1s régiójának XPS spektrumai láthatóak.



4.10. ábra
Réz- és vashordozós C18N és C18P rétegek O 1s régiójának röntgen fotoelektron-spektrumai

A háromkomponensű oxigén csúcsok közül a két kisebb kötési energiánál jelentkező csúcs a különböző fémoxidokhoz, -hidroxidokhoz rendelhető, a legnagyobb kötési energiájú komponens az adszorbeált vízre utal. A minták O 1s régiójában mért spektrumok alapján ugyanaz a probléma merül fel, mint a C 1s régió esetében. A spektrumokból a fejcsoportok kötésállapotaire vonatkozó adatok nem nyerhetők ki, mert ugyanaz a kötési energia tartozik a fémfelülethez, a fejcsoportokhoz és a szennyező rétegben található molekulákhoz rendelhető hidroxilcsoportokhoz.

A C 1s és O 1s régióban mért spektrumok kiértékelése alapján elmondható, hogy a szennyező réteg megmaradt a Langmuir-Blodgett rétegek felvitele után is, de az illesztések során kapott eredmények megerősítették, hogy ez a réteg nincs hatással az LB rétegek felvitelére, csak a hidroxilcsoportokhoz rendelhető oxigén csúcs intenzitása csökkent a rétegmentes hordozókhoz képest az LB rétegek felvitele után.



4.11. ábra

Réz- és vashordozós C18P réteg P 2p régiójának röntgen fotoelektron-spektumai

komponenssel illeszthető, a nagyobb kötési energiájú (134,0-134,4 eV) de kisebb intenzitású csúcs egy teljesen protonált állapotú foszfono fejcsoporthoz rendelhető. A főkomponens 132,6-133,0 eV kötési energiánál található a réz- és a vashordozó esetében is. Ezek az energiaértékek részben és teljesen deprotonált ($-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}_3^-$) fejcsoportok jelenlétére utalnak⁸⁴, valamint a hordozó és a fejcsoportok között olyan kémiai kölcsönhatásra, ami deprotonálódással jár.

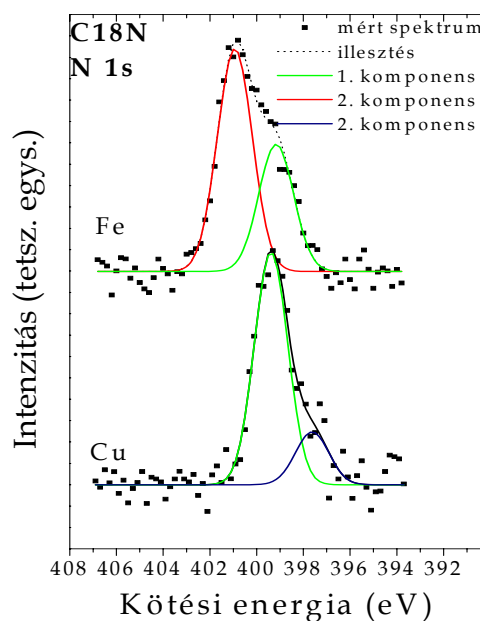
A 4.12. ábrán a réz- illetve a vashordozóra felvitt C18N rétegek N 1s régiójának XPS spektruma látható. Mindkét mintán két komponenssel volt illeszthető a N 1s elektronátmenethez tartozó csúcs, melyek közül az egyik közös komponens: a deprotonált fejcsoportra jellemző ~399 eV kötési energiánál jelentkező csúcs. A rézhordozós mintánál ez a csúcs sokkal nagyobb intenzitású, mint a vashordozón mért spektrumban. A másik, kisebb intenzitású csúcs a rézhordozós minta esetében a kisebb kötési energiák oldalán, 397,0 eV-nál található, és C-N kötésben lévő nitrogénatomok jelenlétére utal.⁸⁵ A vashordozós mintán viszont a nagyobb kötési energiák oldalán (401,0 eV) a nagyobb intenzitású komponens a protonált fejcsoportokra jellemző. Irodalmi adatok 400,9 eV-nál protonált hidroxámsavakra jellemző komponenszt említenek.⁸⁶

Az a tény, hogy mind a négy Langmuir-Blodgett réteggel fedett mintán a fejcsoportok deprotonált formában is megjelentek, valamint, hogy ezzel párhuzamosan az O 1s régióban a hidroxilcsoportokhoz rendelhető oxigén csúcs is mintegy felére csökkent a rétegmentes mintákhoz képest, egyértelműen jelzik, hogy kondenzációval járó kémiai kötés alakul ki a rétegek fejcsoportjai és a fémhordozók között.

A részletes spektrumok kiértékelésével kapott eredmények a szén és az oxigén esetében hasznosak ugyan, de mivel egy-egy kötésiállapothoz tartozó energia több, más kémiai környezetben lévő atomra, atomcsoportra is jellemző lehet, ezért a fémhordozók és a molekulák fejcsoportjai közötti kölcsönhatás pontosabb megértéséhez a fejcsoportokat alkotó fő elemekről is részletes spektrumokat vettünk fel. A foszfonsav esetében a P 2p, a hidroxámsav származék esetében a N 1s régiót tanulmányoztuk.

A C18P molekulák alkotta réteg fejcsoportjainak központi foszfor atomjának részletes 2p régiójának spektrumát ábrázoltuk a 4.11. ábrán.

A P 2p csúcs két, 2:1 intenzitásarányú komponensének csúcstávolsága mindössze 0,8 eV.⁷⁹ A készülékünk ilyen jó felbontású spektrumok felvételére nem alkalmas, ezért ebben az esetben egy (felbontatlan duplett) csúccsal lettek illesztve a spektrumok. A rézhordozós mintán mért foszfor csúcs jóval szélesebb, mint a vashordozós C18P rétegről készült felvétel, ami arra utal, hogy a fejcsoport különböző jellegű kölcsönhatásba lép a réz, illetve a vashordozóval. A rézhordozós mintán mért kiszélesedett csúcs két



4.12. ábra

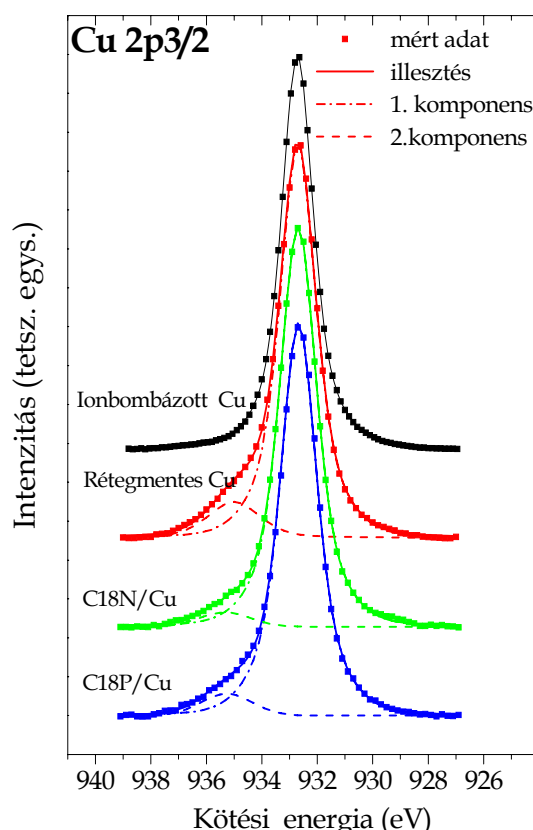
Réz- és vashordozós C18N réteg N 1s régiójának röntgen fotoelektron-spektuma

⁸⁴ Textor, M.; Ruiz, L.; Hofer, R.; Rossi, A.; Feldman, K.; Haner, G.; Spencer, N. D.; Langmuir 16 (1995) 3257

⁸⁵ Miao, Q.; Yie, X.; Xin, X.; Adachi, H.; Tanaka, I.; Appl. Surf. Sci. 171 (2001) 49

⁸⁶ Folkers, J. P.; Gorman, C. B.; Laibins, P. E.; Buccholz, S.; Whiteskides, G. M.; Nuzzo, R.G.; Langmuir 11 (1995) 813

A C18N, valamint a C18P réteg fejcsoportjai és a fémhordozók között kialakuló kölcsönhatás pontos feltérképezéséhez összehasonlítottuk a Cu 2p_{3/2} csúcs komponenseit az ionbombázással tisztított, a rétegmentes és az LB rétegekkel fedett mintákon. A mérési eredményeket a 4.13. ábra mutatja.



4.13. ábra

Réz hordozó Cu 2p 3/2 röntgen fotoelektron-spektumai

-oktadekán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav fejcsoportjai a fémhordozók —OH csoportjain keresztül kötődnek a felülethez, s ezzel egyidejűleg vízmolekulák keletkeznek és távoznak a felületről. Továbbá feltételezzük, hogy a vashordozós mintán egy komplex-képződési folyamat játszódik le a vasionok és a N-hidroxi-oktadekán-amid között.

Az ionbombázással tisztított rézhordozó teljesen oxid- és szennyeződésmentes referenciamintaként szolgált. A főcsúcsot minden spektrumban a fémes rézhez (Cu⁰) és Cu₂O-hoz (Cu(I)) rendelhető kötési energiaértéknél (932,6-932,8 eV) mértük. Ezen kívül a tisztított mintát kivéve minden esetben a felületi Cu(OH)₂ fázisra jellemző, kis intenzitású, vállként jelentkező komponenszt detektáltunk 935,0-935,5 eV-os kötési energiaértéknél. Az illesztések alapján elmondható, hogy ez utóbbi (Cu²⁺), rézhidroxidhoz rendelhető csúcs a Langmuir-Blodgett rétegek felvitele után mért mintákban sokkal kisebb intenzitású, mint a rétegmentes mintákon.

A vashordozó esetében az Fe 2p csúcs összetettsége miatt nem tudtuk ilyen kiértékelést végezni, de mivel a fejcsoportok deprotonálódására vonatkozóan hasonló eredményeket kaptunk, (bár deprotonált komponensek aránya eltérő) mint a rézhordozós minták esetében, így feltételeztük, hogy hasonló mechanizmus alapján történik az LB rétegek és a vashordozó közötti kötés kialakulása, mint a rézhordozós mintákon.

A hordozóra és a fejcsoportokra vonatkozó mérési eredményeink analízisével megállapítottuk a határfelületi rétegben a rétegek vastagságát, valamint, hogy a rétegalkotó C18N és C18P molekulák a fejcsoportjaikon keresztül kötődnek a fémhordozókhoz. Megállapítottuk, hogy a hordozó és a molekulák között kialakuló kölcsönhatások során nagy valószínűséggel a N-hidroxi-

4.4. Összefoglalás

Összefrekvencia-keltési és röntgen fotoelektron-spektroszkópiával elvégzett kísérletek segítségével üveg és fém felületeken Langmuir-Blodgett technikával és önszerveződéssel előállított N-hidroxi-oktadekán-amid és 1-oktil-foszfonsav molekulákból álló rétegek széleskörű jellemzését valósítottuk meg. A két módszer együttes alkalmazása egymást megerősítő és kiegészítő információkat szolgáltatott üveg- és fémhordozókon kialakított rétegek teljes megismeréséhez.

Az XPS mérések megerősítették azt a feltételezést, hogy a rétegalkotó molekulák a fejcsoportjaikon keresztül kötődnek az alapvetően hidrofóbnak tekinthető fénoxidos, -hidroxidos és szennyező réteggel fedett fémhordozókhoz. Az összefrekvencia-keltési és az XPS mérési technikával végzett kísérletek, valamint a mérési eredmények analízise azt az eredményt szolgáltatatta, hogy az Langmuir-Blodgett módszerrel kialakított rétegekben nagyjából a felületre merőlegesen állnak a rétegalkotó molekulák alkilláncai. Ugyancsak a két módszer együttes alkalmazásával megállapítottuk, hogy valószínűsíthetően a hordozó és a molekulák fejcsoportjai között kialakuló kötés kialakulása során a fejcsoportok (részleges) deprotonálódásával párhuzamosan a felületről víz távozik. Megállapítottuk, hogy a vashordozós minták a C18N és a C18P molekula esetében mutatkozó igen különböző nemrezonáns hozzájárulást az összefrekvenciás spektrumokhoz egy komplex-képződéssel járó folyamat eredményének tekinthetjük.

Az összefrekvenciás spektrumok alapján megállapítottuk, hogy az LB rétegek homogének, rendezettek és kevés gauche-hibahellyel jellemezhető az alkilláncok konformációja. Az összefrekvencia-keltési spektrumok alapos kiértékelésével meghatároztuk a láncvégi metilcsoportok orientáció-eloszlását: a metilcsoportok szimmetriatengelye és a felület normálisa által bezárt szög várható értékének maximuma N-hidroxi-oktadekán-amin esetében $\sim 20^\circ$, ugyanez 1-oktil-foszfonsavra $\sim 10^\circ$ -nak adódott.

Az LB és a SAM rétegek összehasonlítása alapján elmondható, hogy az önszerveződéssel kialakuló C18N és C18P rétegek is az LB rétegek szerkezetére vonatkozó tulajdonságokkal rendelkeznek. A különböző hordozó-rétegalkotó párok esetében az önszerveződő rétegek kialakulásához eltérő időtartam szükséges, de mind a négy esetben homogén és polárisan rendezett a réteg, amelyben a molekulák alkilláncai jellemzően all-transz konformációjúak.

5. Határfelületek kontrolált gáztérben: szén-monoxid adszorpciója arany felületeken

5.1. Bevezetés

Szilárdtest felületek, illetve felületeken lejátszódó folyamatok és reakciók atomi szintű vizsgálata a XX. század közepétől vált lehetségessé. A vákuumtechnika fejlődésének köszönhetően valósult meg a felületkutatás egyik legfontosabb lépése: a felületek tisztántartása, amihez mindenképp ultranagy-vákuum ($<10^{-9}$ mbar) körülmények szükségesek. Sok vákuumtechnikai módszer működési feltétele ennél magasabb nyomás is lehet (pl.: XPS méréseket 10^{-5} mbar nyomásban is végeztünk) de a felületvizsgálatok elengedhetetlen feltétele az ultranagy-vákuum körülmények megteremtése.

Felületkémi/heterogén katalitikus kutatások nagy része irányul ún. modellrendszerek tervezésére és vizsgálatára még napjainkban is. Kétdimenziós modellkatalizátorokat alkalmaztak például a heterogén katalízis területén a minél hatékonyabb (szelektívebb, aktívabb és nem utolsó sorban olcsóbb) iparban használatos katalizátorok kifejlesztéséhez. A legegyszerűbb, egyben a legjobban definiált modellkatalizátor az egykristály, de szerepe, mint valódi katalizátor megkérdőjelezhető. Ezt a kérdést feszegeti az ún. bonyolultsági szakadék (material-gap) probléma.⁸⁷ Alapvető ellentmondás az, hogy felületanalitikai módszerekkel egyszerű rendszereket könnyebb vizsgálni, viszont a bonyolultabb, reális rendszerek esetében megkérdőjelezhetően alkalmazhatóak az egyszerű rendszerek esetében kapott információk. Az ellentmondás feloldására a kutatások abba az irányba folynak, hogy az alap kutatások során alkalmazott (egykristály) modellrendszerekkel a valódi katalizátorok tulajdonságait ismerjük meg. Nyilvánvaló, hogy az egykristály sokszor nem képes reprezentálni számos olyan efféktust, amelyek csak a hordozott nanorészecskék sajátja, pl.: méretfüggés geometriája, nanorészecskék elektronszerkezete, hordozóhatás, a fázis-határvonal tulajdonságai. Viszont napjainkban már lehetséges egykristály felületeken is előre megtervezett méretű és területi eloszlású nanorészecskéket létrehozni. Ezek a jól tervezett rendszerek – a vizsgálati módszerek fejlődésének is köszönhetően – ultranagy-vákuum körülmények mellett nagy precizitással vizsgálhatóak, így az egykristály felülete, a nanorészecskék és az adszorbensek is atomi szinten vizsgálhatóak, továbbá információ nyerhető az összetételről, az oxidációs-, kötési állapotokról és az elektronszerkezetről is. Ezek a rendszerek természetesen korlátozottan, de már nagyon jól modellezik pl. a hordozós katalizátorokat. Nyilvánvaló, hogy a felsorolt jellemzők különböző viselkedést mutatnak nyomástól függően, illetve megkérdőjeleződik az is, hogy az ultranagy-vákuum körülmények között kapott eredmények kivetíthetőek-e a tíz nagyságrenddel nagyobb, az ipari folyamatokban valóban alkalmazandó nyomáskörülményekre (pressure-gap⁸⁷) is. Ultranagy-vákuumban történő mérések során általában alacsony hőmérsékleten nagy a borítottság, míg a magas hőmérsékleten lejátszódó katalitikus reakciók esetében nagy borítottság csak nagy nyomáson valósul meg. Továbbá a nagy nyomású gáz környezet és/vagy a magas hőmérséklet a katalitikus reakció közben rekonstruálhatja a felületet, mely változás hatással lehet a felületen lejátszódó folyamatokra. Nem elhanyagolható, hogy a reakciók során létrejöhetnek olyan “nagy nyomású speciészek”, melyek csak nagy nyomáson léteznek, ezért ultranagy-vákuum körülmények esetén nem vizsgálhatóak.

Megoldást az in-situ technikák jelenthetnek, melyek segítségével nagy nyomású gáz környezetben lejátszódó reakciókról is felület-specifikus információ nyerhető. Olyan módszerek alkalmasak áthidalni ezt a “bonyolultsági- és nyomás szakadékot”, melyek mérési feltételei között nincs az ultranagy-vákuum körülmény. Ilyen módszer a diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT), amivel porminták (katalizátorok) esetében, magas nyomásokon is azonosíthatóak a molekulák, funkciócsoportok a vegyértékrezgéseik alapján. A kis fémrészecskékre ($\sim\mu\text{m}$ átmérő) is alkalmazható a fém felületekre vonatkozó kiválasztási szabály, mely alapján csak a dipólus momentum felületre merőleges komponensből származó rezgési módok IR-aktív⁸⁸, így az adszorbeált molekulák orientációjáról nyerhető információ DRIFT mérésekkel.

Jól reflektáló, sík felületű minták (pl.: fém vékonyrétegek) esetében az infravörös reflexiós-abszorpciós spektroszkópia (Reflection Adsorption Infrared Spectroscopy, RAIRS) szintén igen hatékony módszer az adszorbeált molekulák jellemzésére katalitikus körülmények között is.

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések eredményezhetnek az adszorbeált molekulák orientáció-eloszlására vonatkozó információkat, valamint a heterogén katalízis területén

⁸⁷ Phys. Chem. Chem. Phys. 9.-es kötet (2007)

⁸⁸ Hyouk Soo Han; Hwan Kim; Kwan, Kim; Appl. Spectr. 52 (1998) 1046

történő alkalmazás során a fejezet bevezetőjében említett bonyolultsági- és nyomás szakadék áthidalására is. A módszer kísérleti alkalmazása az 1990-es évektől kezdődően valósult meg egy újabb fejezetet nyitva a felületkutatás területén.

5.2. Irodalmi áttekintés

Gáz/szilárd határfelületeken elsősorban adszorpciós és deszorpciós folyamatok, valamint katalitikus reakciók követésére alkalmazzák az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát, mely lehetővé teszi a valódi katalitikus nyomáskörülmények mellett történő méréseket is. Dr. Somorjai Gábor és kutatócsoportja úttörő munkát végzett az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazásában a felületkutatás területén. Modellrendszereket alkalmazva fémfelületeken vizsgáltak adszorpciós, katalitikus hidrogénezési, dehidrogénezési és oxidációs reakciókat. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmasnak bizonyult kis szénatom-számú szerves molekulák (metán, etilén, acetilén, ciklohexa-1,3-dién, ciklohexa-1,4-dién) fém egykristályokon történő adszorpciójának követésére és az adszorbeált specieszek azonosítására.⁸⁹⁻⁹² További kutatások során a szén-monoxid molekula adszorpcióját, illetve oxidációs reakcióját követték Pd és Pt egykristály felületen, nagy nyomáson.⁹³⁻⁹⁷ A spektrumok alapján a nagynyomású környezetben két, UHV körülmények mellett nem megfigyelhető adszorbeált szén-monoxid molekula specieszt azonosítottak. G. Rupprechter és munkatársai egykristály felületek mellett alumínium-oxidon hordozott Pt és Pd nanorészecskéken is vizsgálták a szén-monoxid molekulák adszorpcióját széles nyomás-tartományban. Méréseik rámutattak, milyen szerepet játszik a nanorészecske szerkezete, a felület durvasága a CO molekula megkötődésében és a különböző kötési állapotok kialakulásában, valamint meghatározták az adszorbeált molekulák kötési geometriáját is.⁹⁸⁻¹⁰² Somorjai és munkatársai olefinék (etilén, propilén és cikloolefinék (ciklohexén, 1-metil-ciklohexén) és benzol katalitikus hidrogénezési és dehidrogénezési reakcióit is vizsgáltak jól definiált, modellként alkalmazott Pt és Rh egykristály felületeken.¹⁰³⁻¹¹¹

Ezek a példák is mind alátámasztják, hogy magas (akár atmoszférikus) nyomásértékek esetében is alkalmas az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia a határfelületen lejátszódó folyamatok, reakciók vizsgálatára. A továbbiakban ezt a szén-monoxid adszorpció példáján mutatom be.

Az egyik legtöbbet vizsgált reakció a heterogén katalízis területén a szén-monoxid oxidációja. Általánosan alkalmazott katalizátortípusai a reakciónak az oxidhordozókon különböző módszerekkel (UHV körülmények mellett CVD, párologtatás, egyéb minták esetében pl.: lecsapás, szol-gél módszer stb.) előállított fém nanorészecskék, vagy fém vékonyrétegek alkotta rendszerek. A rengeteg felületkémi kutatás ellenére azonban még mindig vannak nyitott kérdések, ilyen egyszerűnek tűnő reakció esetében is, ugyanis rezgési és fotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel vizsgálva ezt a reakciót, a különböző fémek eltérő tulajdonságokat mutattak a szén-monoxid adszorpcióban.

A reakció első lépése a szén-monoxid molekulák szorpciója a (katalizátor/fém) felületeken. A CO molekula egyszerre elektron-donor és elektron-akceptor is a fémeken történő adszorpció során. A szén nemkötő elektronpárja a fém betöltetlen d pályáira koordinál elektronokat, s ezzel párhuzamosan a fém megfelelő szimmetriájú betöltött d pályáiról elektron visszadonálás történik a CO molekulára, hasonlóan

⁸⁹ Somorjai, G. A.; Cremer, P.; Stanners, C.; Shen, Y. R.; Niemantsverdriet, J.W.; Surf. Sci. 328(1-2) (1995) 111

⁹⁰ Somorjai, G. A.; J. Phys. Chem. B 101 (33) (1997) 6474

⁹¹ Marsh, L. A.; Becraft, K. A.; Somorjai, G.; J. Phys. Chem. B 109 (28) (2005) 13619

⁹² Xingcai, S.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; Chem. Phys. Lett. 280(3-4) (1997) 302

⁹³ Somorjai, G. A.; Rupprechter, G.; J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1623

⁹⁴ Kung, K. Y.; Chen, P.; Wei, F.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; Surf. Sci. 463(2) (2000) L627

⁹⁵ Xingcai Su; Cremer, P. S.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 3994

⁹⁶ Xingcai Su; Cremer, P. S.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; Phys. Rev. Lett. 77(18) (1996) 3858

⁹⁷ McCrea, K.; Parker, J. S.; Chen, P.; Somorjai, G. A.; Surf. Sci. 494(3) (2000) 238

⁹⁸ Unterhalt, H.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J.; J. Phys. Chem. B 106 (2002) 356

⁹⁹ Rupprechter, G.; Phys. Chem. Chem. Phys. 3(21) (2001) 4621

¹⁰⁰ Unterhalt, H.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J.; J. Phys. Chem. B 106(2) (2002) 356

¹⁰¹ Kaichev, V. V.; Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, V. I.; Unterhalt, H.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J.; J. Phys. Chem. B 107(15) (2003) 3522

¹⁰² Rupprechter, G.; H. Unterhalt, H.; Morkel, M.; Galletto, P.; Dellwig, T.; Freund, H.-J.; Vac. 71(1-2) (2003) 83

¹⁰³ Cremer, P.S.; Xingcai Su, Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; J. Am. Chem. Soc. 118(12) (1996) 2942

¹⁰⁴ Somorjai, G.; J. Phys. Chem. 100(40) (1996) 16302

¹⁰⁵ McCrea, K. R.; Somorjai, G. A.; J. Mol. Catal. A 163(1-2) (2000) 43

¹⁰⁶ Xingcai Su, Kung, K. Y.; Lahtinen, J.; Shen, Y. R.; Somorjai, G.A.; J. Mol. Catal. A 141(1-3) (1999) 9

¹⁰⁷ Xingcai Su, Kung, K. Y.; Lahtinen, J.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A.; Cat. Lett. 54 (1-2) (1998) 9

¹⁰⁸ Yang, M.; Somorjai, G. A.; J. Phys. Chem. B 108(14) (2004) 4405

¹⁰⁹ Bratlie, K. M.; Flores, L. D.; Somorjai, G. A.; Surf. Sci. 599(1-3) (2005) 93

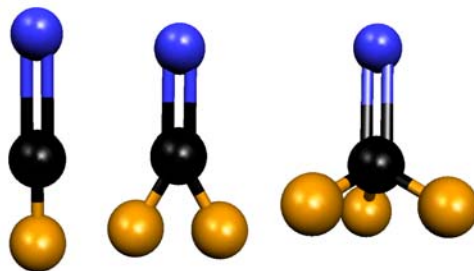
¹¹⁰ Bratlie, K. M.; Kliewer, C. J.; Somorjai, G. A.; J. Phys. Chem. B 110(36) (2006) 17925

¹¹¹ Kliewer, C. J.; Bieri, M.; Somorjai, G. A.; J. Phys. Chem. C 112(30) (2008) 11373

ahhoz a mechanizmushoz, ahogyan a fémkarbonil-komplexek (pl.: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $(\text{Fe}(\text{CO})_5)$ képződnek.¹¹² A kialakuló kötések erőssége, geometriája, az adszorpció szempontjából aktív helyek, az adszorbeált réteg tulajdonságai, mind vizsgálat tárgyát képezik még napjainkban is.

A különböző fémek eltérő elektronszerkezete eltérő sajátságokat okoz a szén-monoxid adszorpció reakciójában is. Például az I/B. csoport (nemesfémek) kivételével az összes átmeneti fémen az adszorpció során a növekvő szén-monoxid borítottság esetében az on-top geometriában adszorbeálódó szén-monoxid molekula C–O kötéshez rendelhető rezgési hullámszáma ($\sim 2110 \text{ cm}^{-1}$) – a C–O kötés erőssége – mindig nő.¹¹³

Az 5.1. ábrán a felületen különböző geometriában adszorbeált CO molekulákat ábrázoltuk.



5.1. ábra

Adszorbeált szén-monoxid molekulák geometriája sorrendben:
on-top, híd (kétfogású szimmetriájú) és hollow (háromfogású szimmetriájú) pozíció

Általánosan elfogadott elmélet, hogy a CO adszorpció folyamán erősebb fém–CO kötés esetén a szénatom és az oxigénatom közötti kötés gyengül, és fordítva: gyengébb adszorpció során a C–O kötés erősebb, ezért a rezgési átmenethez tartozó hullámszám nagyobb értékek felé tolódik el. A periódusos rendszer I/B. csoportjának elemeinél (Cu, Ag, Au) viszont fordított tendencia figyelhető meg: a nagyobb CO borítottság kisebb rezgési hullámszámot von maga után, azaz gyengül a C–O kötés erőssége.

Irodalmi források szerint a szén-monoxid molekulák adszorpció mechanizmusát, a kialakuló kötés erősségét két kölcsönhatás eredője határozza meg.¹¹⁴ Az adszorbeált szén-monoxid molekulák között ható dipól-dipól csatolás és az ún. kémiai eltolódás (chemical shift). A dipól-dipól csatolást az okozza, hogy a CO molekulák, mint rezgő dipólusok kölcsönhatásba lépnek egymással, az individuális CO rezgések helyére a csatolódás miatt egy kollektív rezgés lép, aminek a frekvenciája becsülhető. Dipól-dipól kölcsönhatást leíró modell nem veszi ugyan figyelembe, hogy más típusú kölcsönhatás is előfordulhat a molekulák között az adszorpció során, (pl.: indirekt kölcsönhatás, amit a fém elektronjai, ionjai közvetítenek) de alkalmas a különböző borítottságok estében a szén-monoxid molekulák közötti vibrációs kölcsönhatás vizsgálatára.¹¹⁵ A dipól-dipól csatolás fémhordozótól függetlenül nagyobb szén-monoxid borítottságoknál minden esetben pozitív eltolódást okoz a C–O kötéshez rendelhető hullámszám-értékekben, a kémiai eltolódás viszont pozitív és negatív irányba is befolyásolhatja a hullámszámok eltolódását. A teljes adszorpció folyamatot tekintve tehát a borítottság függvényében alapvetően a kémia eltolódás iránya és nagysága határozza meg, hogy az adott fémen hogyan változik az adszorbeált szén-monoxid molekulák rezgési átmenetéhez tartozó energia (hullámszám).

A kémiai eltolódásra a Blyholder modell ad magyarázatot.¹¹⁶ A Hückel molekulapálya közelítésre alapozott egyszerű modell szerint a szén-monoxid molekulák a szénatomon keresztül kötődnek a fémhordozóhoz, a C–O kötés szimmetriatengelye merőleges a felületre és az adszorpció során elektron(töltés)átmenet történik a hordozó fématom és a szén-monoxid molekula között.

A nitrogénmolekulával izoelektronos szabad szén-monoxid molekulában a szénatom 2s és 2p_x atompályái hibrid pályákat alkotnak. Az egyik sp_x hibridpálya és az oxigénatom p_x atomi pályájának kombinációja alkot σ kötést, valamint az atomok p_y, p_z atompályái alakítanak ki két π kötést. Az oxigénatom 2s atompályája, a szénatomon pedig a másik sp_x hibridpálya két-két elektronja alkot nemkötő elektronpárokat (4 ill. 5 σ molekulapályák).¹¹⁷

¹¹² Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; Az Elemek kémiája I-III. (1999) Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest

¹¹³ Blyholder, G.; J. Phys. Chem. 68 (1968) 2772

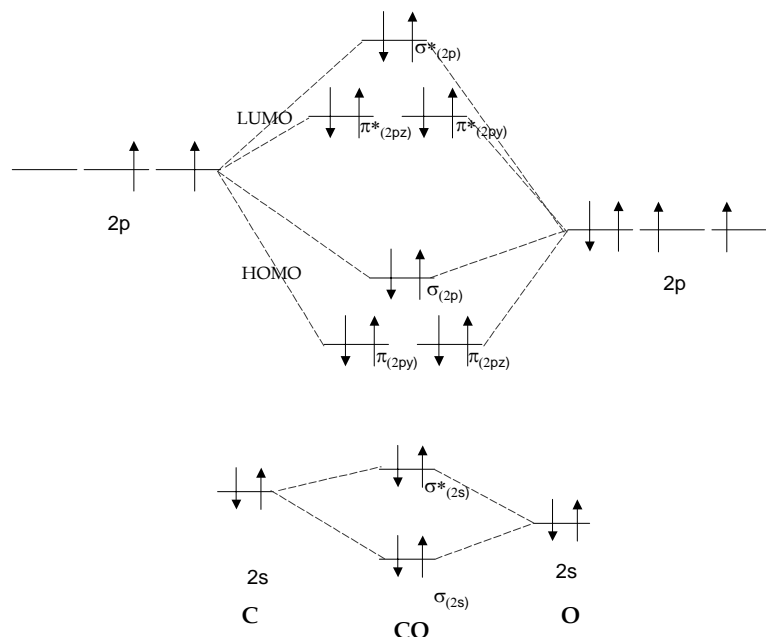
¹¹⁴ Kim, J.; Samano, E.; Koel, B. E.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 17512

¹¹⁵ Persson, B. N. J.; Phys.Rev. B. 24 (1981) 6954

¹¹⁶ Blyholder, G.; I. Phys. Chem. 68 (1968) 2772

¹¹⁷ Coulson, B. A.; Valence, University Press, Oxford (1953)

A CO molekulában kialakuló molekulapályákat az 5.2. ábra mutatja.



5.2. ábra

A szén-monoxid molekulában a Hückel molekulapálya elmélet alapján kialakuló molekulapályák sematikus rajza

A Blyholder modell szerint az adszorpció során ez utóbbiról – mint donor karakterű pálya – a fémek be nem töltött d pályáira történik elektron-átadás, σ kötés kialakításával a fém- és szénatom között. A fématomon így negatív töltésfelesleg jön létre. A fém–szén kötés stabilizálása (töltés kiegyenlítés) egy π kötés kialakításával történik: elektron donálódik a fémről a szén-monoxid molekula $2\pi^*$ pályáira. A rendszerben az 5σ pálya a szénatom körül elhelyezkedő HOMO (a legnagyobb energiájú betöltött) molekulapálya, a $2\pi^*$ pedig a szén-monoxid molekula szimmetriatengelye körül elhelyezkedő LUMO (legkisebb energiájú nem betöltött) pálya. A visszadonálással kialakuló π kötés azért jöhet létre, mert ugyan nemkötő pályára történik az elektronátmenet, de a Hückel molekulapálya modell szerint ezeknek a molekulapályáknak kisebb az energiája, mint a fém d elektronpályáinak.

A modell általánosan alkalmazott a CO adszorpciós kísérletek értelmezésében (és számítások alkalmazásakor is) annak ellenére, hogy a szerző önmaga is egyszerűsített modellként publikálta. Leggyakrabban az a kifogás merül fel, hogy a modell nem veszi figyelembe a 4σ pálya létezését a kölcsönhatás kialakulásakor, illetve egyes szerzők a visszadonálás tényét is megkérdőjelezték.

Hu és munkatársai a 4σ pálya vitatott szerepének tisztázására DFT számításokat végeztek CO/Pd rendszeren.¹¹⁸ Eredményeik alapján a fém–CO kötés kialakulásakor létrejövő molekulapályák három csoportba sorolhatóak. Az első csoportba a szén-monoxid molekula 3σ pályái tartoznak. Ezek alacsony energiájuknak köszönhetően egyáltalán nem vesznek részt az adszorpcióban. A második csoportot 4σ és az 1π pályák alkotják, melyek keverednek a palládium d pályáival, de a kialakult molekulapályák a Fermi szint felett vannak, hozzájárulásuk kicsi a kemisorpcióhoz. A harmadik csoportba az 5σ és az $2\pi^*$ pályák sorolandók. Ezek erősen keverednek a fém be nem töltött, Fermi szint feletti nemkötő állapotokkal.

Az adszorpciós folyamatok vizsgálata során a kémiai eltolódás és a dipól-dipól csatolás mellett nem hagyható figyelmen kívül az adszorpciós hely geometriája sem. Az adszorpció során először a kevésbé koordinált fématomokon alakulhat ki a szorpciós kölcsönhatás, ezekhez a helyekhez rendelhető a legerősebb fém–szén kötés kialakulása, ezzel párhuzamosan a legkisebb energiájú C–O kötés. A növekvő borítottságok esetében az adszorpció a kevésbé favorizált – nagyobb koordinációjú – fématomokon történik, ahol nagyobb lesz a C–O kötés rezgési frekvenciája. Nem elhanyagolható hordozós katalizátorok esetében a periméteren (nanorészecske és a hordozó határfelülete) kialakuló speciális töltés- és

¹¹⁸ Hu, P.; King, D. A.; Lee, M.-H.; Payne, M. C.; Chem Phys. Lett. 246 (1995) 73

elektronállapotok jelenléte sem. Továbbá nem kizárható az adszorpció során történő felületi atomok átrendeződése sem.

Az Au(111) egykristályon történő szén-monoxid adszorpció tekintetében a megjelent tudományos publikációk két, egymásnak ellentmondó csoportra bonthatóak. Egyes kutatók szerint a rendezett felületű (nem feldurvított, ionbombázott) Au(111) orientációjú egykristályon is adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák szobahőmérsékleten.^{119,120} Általánosabban elfogadott, illetve sok kvantumkémiai számítás is azt támasztja alá, hogy nagyon gyenge a kölcsönhatás az Au(111) felületen elhelyezkedő, magas koordinációjú aranyatomok és a szén-monoxid molekula között. (110)×(1×2) Au egykristály felületen viszont szobahőmérsékleten, 0,1-100 Torr nyomás-tartományban RAIRS módszerrel on-top geometriájú (ld.: 5.1. ábra) adszorbeált szén-monoxid molekulákhoz rendelhető rezgést detektáltak (~2110 cm⁻¹) ebben a nyomást-tartományban, hullámszám-eltolódás nélkül. Ami meglepő annak az eredménynek a tudatában, hogy nagy nyomások esetében az adszorpciós folyamat jelentős felületi átrendeződéssel jár az eredeti 1×2-es (missing row) szerkezet 1×1-es felületi rekonstrukciójává válik.¹²¹ Azonos felületen, de alacsony hőmérsékleten (32 K) különböző felületanalitikai módszerekkel Gottfried és munkatársai megerősítették a CO adszorpciót, de más kutatók eredményeitől eltérően – polarizáció-függő UPS méréseik alapján – felülettel párhuzamosan kemisorbeáló szén-monoxid molekulák jelenlétét állapították meg.¹²² Elméleti számítások mindkét adszorpciós geometria létezését megerősítik a borítottság (nyomás, hőmérséklet) függvényében.¹²³ Bár a termodinamikai eredmények alapján a lineáris (on-top) adszorpciós geometria a legfavorizáltabb, a rekonstruált felületen a sorok mentén történik a CO molekulák adszorpciója. Mindeközben a kötés erőssége (rezgési átmenet hullámszáma) egészen a nagy nyomásokig nem változik meg. Az alacsony koordinációjú aranyatomokkal jellemezhető Au(332) és Au(211) egykristályok esetében – az elméleti számítások eredményeinek ellentmondva – viszont mindig on-top geometriájúak az alacsony hőmérsékleteken (85-105 K) adszorbeált CO molekulák, és a CO borítottság növekedtével csökkenő C–O rezgési átmenethez rendelhető hullámszám-értékeket detektáltak a szerzők.^{114,124,125}

Az irodalomban ismertett kísérleti eredmények összehasonlításakor és értelmezésekor felmerül a kérdés, hogy mi a pontos hatása a kémiai eltolódásnak és a dipól-dipól csatolásnak a CO adszorpcióra. A két kölcsönhatás elkülönítése és kvantifikálása – a témában megjelent publikációk alapján is – bonyolult kérdéseket vetnek fel, főleg, ha figyelembe vesszük, hogy a kísérletek során nem zárható ki a többi paraméter (adszorpciós hely geometriája, elektronszerkezete stb.) sem. Izotópjelzett szén-monoxid molekulákkal végzett adszorpciós kísérletek jó módszernek bizonyultak a két eltolódást okozó tényező elválasztására. A dipól-dipól csatolás feltétele az azonos erőállandójú és fázisú rezgések. Nagy arányban ¹³CO izotóppal hígítva a szén-monoxid gázkeveréket, az adszorpciós rétegben a ¹²CO molekulákat ¹³CO molekulák veszik körül, ezáltal a dipól-dipól csatolás gyengül/megszűnik, a növekvő borítottságok esetében megfigyelhető hullámszám-eltolódásért csak a kémiai eltolódás felelős.¹²⁶ Hollins és munkatársai az izotópjelzett CO molekulákkal végzett kísérletek segítségével több publikációban ismertették, hogy az aranyon történő CO adszorpcióban megfigyelt negatív eltolódást számszerűsíteni lehet, ha elválasztják egymástól a dipól-dipól csatolás és a kémiai eltolódás okozta hullámszám eltolódást. Eredményeik alapján a dipól-dipól csatolás eredményez pl.: a Cu(111) esetében 53, Pd esetében 35 cm⁻¹-es eltolódást nagy szén-monoxid borítottságok esetében, míg a hordozott Au nanorészecskék esetében 11 cm⁻¹ a dipól-dipól csatolás okozta eltolódás, igaz kisebb CO borítottságnál.^{127,124}

Munkánk szempontjából az igen széles körűen vizsgált szén-monoxid adszorpciós és oxidációs reakcióra vonatkozó kutatások jelentős pontja volt, mikor Masatake Haruta a kilencvenes években publikálta, hogy megfelelő fém-oxid (TiO₂, α-Fe₂O₃, Co₃O₄) hordozón előállított arany nanorészecskés katalizátorok kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatnak többek között szén-monoxid szobahőmérsékleten lejátszódó oxidációjában.¹²⁸ Felhasználhatóság szempontjából a vasoxid kiemelkedik a felsorolt változó

¹¹⁹ Peters, K. F.; Steadman, P.; Alvarez, J.; Ferrer, S.; Surf. Sci. 467 (2000) 10

¹²⁰ Piccolo, L.; Loffreda, D.; Cadete Santos Aires, F. J.; Deranlot, C.; Jugnet, Y.; Sautet, P.; Bertolini, J. C.; Surf. Sci. 566-568 (2004) 995

¹²¹ Jugnet, Y.; Cadete Santos Aires, F. J.; Deranlot, C.; Piccolo, L.; Bertolini, J. C.; Surf. Sci. 521 (2002) L639

¹²² Gottfried, J. M.; Schmidt, K. J.; Schroeder, S. L. M.; Christmann, K.; Surf. Sci. 536 (2003) 206

¹²³ Loffreda, D.; Sautet, P.; J. Phys. Chem. B 109 (2005) 9596

¹²⁴ Hollins, P.; Rugeiro, C.; Surf. Sci. 377-379 (1997) 583

¹²⁵ Yim, W. L.; Nowitzki, T.; Necke, M.; Shnars, H.; Nickut, P.; Biener, J.; Biener, M. M.; Zielasek, V.; Al-Shamery, K.; Klüner, T.;

Baumer, M.; J. Phys. Chem. C 111 (2007) 445

¹²⁶ Lyons, K. J.; Xie, J.; Mitchell, W. J.; Weinberg, W. H.; Surf. Sci. 325 (1995) 85

¹²⁷ France, J.; Hollins, P.; J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 64/65 (1993) 251

¹²⁸ Haruta, M.; Catal. Today 36 (1997) 153

vegyértékű fénoxid hordozók sorából, mert viszonylag könnyen elérhető és olcsó, ráadásul más oxidációs reakciókban is hatékonyak mutatkoztak.¹²⁹ A szén-monoxid molekula és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatás vizsgálata folyamán a különböző paraméterek (a hordozó tulajdonságai, a hordozó és a nanorészecskék kölcsönhatása, a nanorészecskék mérete, elektronszerkezete, stabilitása) hatásának elkülönítése bonyolult feladat. Több publikációban megjelent, hogy az arany nanorészecskék méretének csökkentésével a szén-monoxid oxidációjának reakciójában aktívabb katalizátorokat lehet előállítani akár inert hordozón is.^{130,131} Az aktivitásnövekedés összefüggésben áll az arany nanorészecske méretcsökkenésével járó elektronszerkezet változásával, amit XPS és UPS mérési eredménynek támasztanak alá.¹³² Érdekes módon igen aktív az arany nanorészecskés katalizátor abban az esetben is, ha ún. inverz katalizátorként, inert SiO₂/Si hordozóra felvitt arany nanorészecskéket vasoxid réteggel fedünk be.^{133,134}

Kísérleteink arra irányultak, hogy pontosabban megértsük az FeO_x/Au/SiO₂/Si inverz katalizátor elektronszerkezetét, az adszorpciós helyek és a CO adszorpció során kialakuló kölcsönhatások mechanizmusát. Előkísérletként az ultranagy-vákuum készülékben Au/Si/SiO₂ felületen vasoxid rétegeket állítottunk elő, különböző rétegvastagságban. Ezekkel az előkísérletekkel az volt a célunk, hogy a rendelkezésre álló műszerállománnyal jól definiált szerkezetű- és összetételű katalizátorokat tudjunk előállítani, jellemezni, és a kialakított FeO_x/Au/SiO₂/Si felületen CO adszorpcióra vonatkozó előkísérleteket végezzünk. Későbbi kísérleteinkben jól definiált, reprodukálhatóan előállítható felülettel rendelkező Au(111) egykristályt alkalmaztunk mintaként CO adszorpciós kísérleteinkhez.

¹²⁹ Haruta, M.; Date, M.; Appl. Catal. A 222 (2001) 427

¹³⁰ Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Noskov, J. K.; J. Catal. 223 (2004) 232

¹³¹ Guzzi, L.; Pethő, G.; Beck, A.; Geszti, O.; Molnár, Gy.; Daróczy, Cs. S.; J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 4332

¹³² Guzzi, L.; Horváth, D.; Pászti, Z.; Tóth, L.; Horvát, E. Z.; Karacs, A.; Pethő, G.; J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3183

¹³³ Pethő, G.; Geszti, O.; Molnár, Gy.; Daróczy, Cs. S.; Karacs, A.; Guzzi, L.; Beck, A.; Frey, K.; Mater. Sci. Eng. C 23 (2003) 733

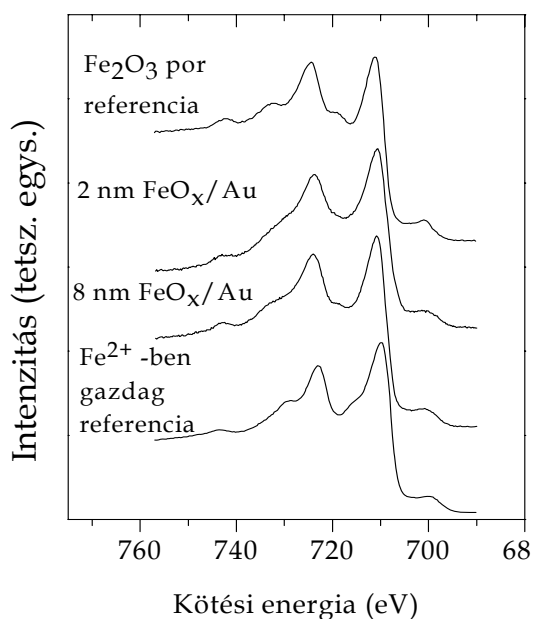
¹³⁴ Guzzi, L.; Frey, K.; Beck, A.; Pethő, G.; Daróczy, Cs. S.; Kruse, N.; Chenakin, S.; Appl. Catal. 291 (2005) 116

5.3. Szén-monoxid adszorpció vizsgálata Fe_xO_y / polikristályos Au/SiO₂/Si mintán¹³⁵

Első lépésként – mint viszonylag könnyen előállítható és vizsgálható rendszer – oxidréteggel fedett szilícium (Si(100)) hordozóra párologtatott ~100 nm vastagságú polikristályos aranyréteget, majd erre párologtatott vas és vasoxid rétegekkel fedett mintákat vizsgáltunk. (Az oxidált szilíciumhordozóra először CrO₂-t párologtattunk, ami megakadályozta, hogy a párologtatott aranyréteg leperegjen a hordozóról.) Hordozóként azért Si/SiO₂ lapkát választottunk, mert stabil és inert hordozónak bizonyult CO adszorpció/oxidációs kísérletek során, valamint könnyen párologtatható rá arany réteg.

Vákuumrendszerbe helyezve a párologtatott aranyréteges mintát – szokásosnak mondható – argonion bombázási (1-3 keV, 10 mA) és felfűtési ciklusokkal (600-900 K) tisztítottuk. A párologtató-forrásban 99,99% tisztaságú, 2 mm átmérőjű vasrúdból történt a párologtatás néhány tized monoréteg/perc leválasztási sebességgel. A minták tisztaságát ultraibolya- és röntgen fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel ellenőriztük. A hordozón elektronsugaras párologtatással alakítottunk ki vas, majd vasoxid rétegeket.

Az aranyréteges Si/SiO₂ minta az igen hosszás tisztítási folyamat ellenére is nagyjából állandó felületi koncentrációban (homogén eloszlást feltételezve ~10 atomszázalék) tartalmazott szenet. A szén szennyeződést a nem elegendően tiszta körülmények mellett történt párologtatás okozta, a széntartalom meghatározását pedig XPS spektrumok alapján ebben az esetben is a Multiquant program segítségével végeztük el. Az eleve szennyezett aranyfelület nyilvánvalóan befolyásolta a későbbi szén-monoxid adszorpcióra vonatkozó kísérleteinket, – illetve valószínű hatása nem teljesen elhanyagolható a vas és vasoxid rétegek kialakulására sem – de arra a célra megfelelt, hogy a vákuum-készülékünkben kontrollálhatóan és reprodukálhatóan tudjunk vas- és vasoxid rétegeket elektronsugaras párologtatással előállítani és vizsgálni.



5.3. ábra

A 2 nm és a 8 nm vastagságú FeO_x réteggel fedett aranyhordozó és referencia (Fe₂O₃, Fe₃O₄) minták Fe 2p régiójának röntgen fotoelektron-spektrumai

spektroszkópiával (ld.: 5.3. ábra). Az XPS spektrumok vas 2p régiójának illesztéséhez és a különböző oxidációs állapotú vaskomponensek arányainak megállapításához referenciaként Fe₂O₃ és Fe₃O₄ minták spektrumait használtuk fel. Az illesztések eredményeként megállapítottuk, hogy az Fe:O arány a

Az Au/SiO₂/Si mintára történő vasoxid réteg leválasztására két eljárást próbáltunk ki. UHV körülmények mellett párologtattunk a vasat, majd utólag $1-5 \times 10^{-7}$ mbar oxigén környezetben oxidáltuk szobahőmérsékleten 4-500 K-en a párologtatott vasréteget. Ezeknek a kezeléseknél az eredményeként a vasréteg részben oxidálódott. A másik eljárás során szobahőmérsékleten $\sim 10^{-8}-10^{-7}$ mbar oxigén parciális nyomásnál párologtattunk vasat.

A párologtatással előállított vasoxid réteg folt átmérője a nagyjából 1,0 cm×1,5 cm-es mintán ~1 cm.

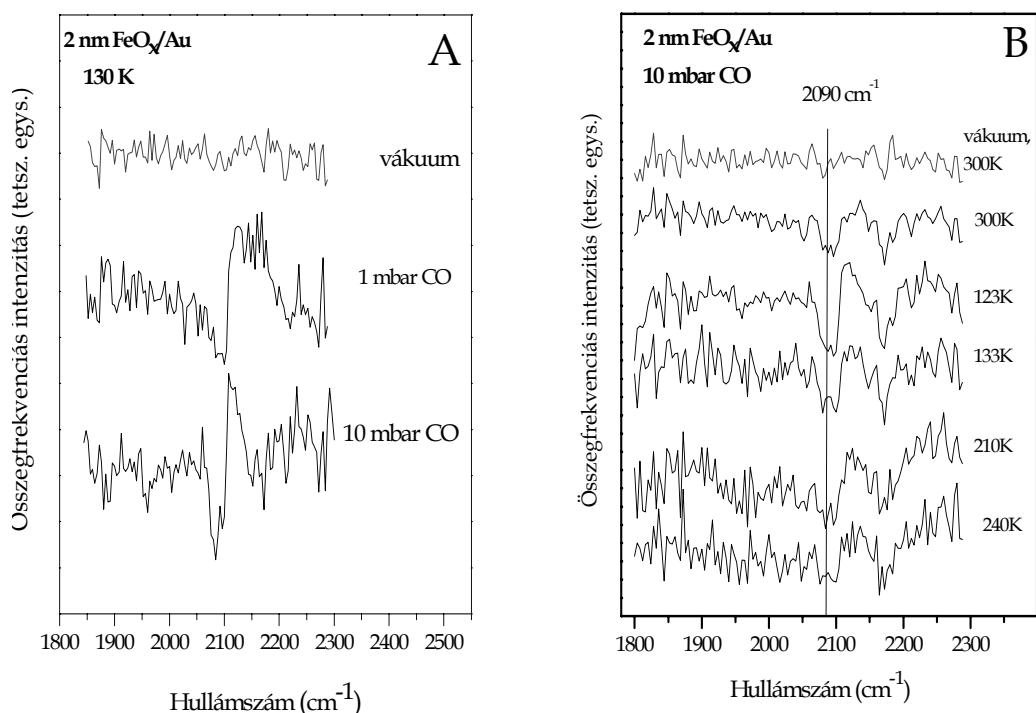
Munkánk eredményeként kalibrált párologtatási sebesség mellett, különböző oxigén parciális nyomásokat alkalmazva sikerült kontrollálhatóan előállítani kívánt vastagságú- és összetételű vasoxid rétegeket.

Szén-monoxid adszorpciójának vizsgálatára előkísérleteket a két inverz katalizátoron: 2 nm és 10 nm vasoxid réteggel borított, Si/SiO₂ hordozós, polikristályos arany felületen végeztünk. (A rétegvastagságokat röntgen fotoelektron-spektroszkópiai mérések kiértékelésével határoztuk meg, MultiQuant program felhasználásával). Az inverz modellkatalizátor felületén – különböző arányban – Fe²⁺ és Fe³⁺ komponenseket is detektáltunk röntgen fotoelektron-

¹³⁵ Hakkel, O.; Pászti, Z.; Keszthelyi, T.; Frey, K.; Guzzi, L.; React. Kin. Lett. 96 (2009) 345

vékonyabb mintán 1:0,8, a vastagabb – 8 nm FeO_x réteges – mintán 1:1,1 azaz mindkét mintán oxigénhiányos a párologtatott vasoxid réteg. A vasoxid rétegek szerkezetének megismerésére röntgendiffrakciós méréseket végeztünk, mely alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a párologtatás során mindkét rétegvastagságú minta esetében amorf réteg alakult ki az aranyhordozón.

Az XPS mérésekkel jellemzett FeO_x/Au/SiO₂/Si minták felületén a szén-monoxid molekulák adszorpcióját összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai módszerrel vizsgáltuk 1-10 mbar CO nyomás-, és 120-250 K hőmérséklet-tartományban. Méréseink alapján megállapítottuk, hogy a vékonyabb (2 nm) vasoxid réteggel fedett aranyhordozós mintán nagy CO nyomás esetében (1-10 mbar) adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák (5.4. ábra).



5.4. ábra

FeO_x/Au felületen adszorbeált CO molekulák
ppp polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumai
 5.4. A: nyomás-, 5.4. B hőmérsékletfüggés

Az 5.4. A ábra a vákuumban lehűtött (130 K) mintán 1 mbar és 10 mbar CO nyomásnál mért összegfrekvenciás spektrumokat az 5.4. B ábra pedig 10 mbar CO nyomás esetében a hőmérséklet növelésének az adszorpcióra gyakorolt hatását mutatja be. Mindkét sorozat spektrumaiban két negatív/derivált alakú csúcsot detektáltunk. (A nem megszokott csúcsalakot ebben az esetben is az okozza, hogy a vasoxid/arany hordozó nemrezonáns háttérrel így kombinálódik a C–O rezgés fázisa.) ~2090-2100 cm⁻¹ és 2170 cm⁻¹-nél a szén-monoxid gázfázisú elnyelése miatt detektáltunk csúcsokat. Nagy CO nyomás esetében a gerjesztő IR sugárzás egy része elnyelődik a gázfázisban. A spektrumok normálása során a detektált összegfrekvenciás jelet a két gerjesztő sugárzás intenzitásának szorzatával osztjuk. Ennek eredményeként gázfázisú elnyeléshez rendelendő hullámszámoknál csúcs jelenik meg az összegfrekvenciás spektrumban. De a mindkét ábrán 2090 cm⁻¹-nél látható csúcs mindenképp tartalmaz a felületen adszorbeált CO molekulák rezgési átmenetétől származó hozzájárulást is – a hullámszám-értékek kevéssel alacsonyabbak a tiszta aranyfelületre vonatkozó irodalmi adatoknál – hiszen a nyomásfüggő mérések esetében 1 mbar CO nyomás mellett a gázfázisú elnyelés elhanyagolható.

A hőmérsékletfüggő kísérleteink azt mutatják, hogy 10 mbar CO nyomásnál FeO_x/Au határfelületen igen széles hőmérséklet-tartományban (120-250 K) adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák. Ez a tiszta arany felületen történő adszorpcióhoz képest valószínűsíthetően egy erősebb kölcsönhatás eredménye, hiszen TPD (Temperature Programmed Desorption) mérések alapján az arany

felületen a deszorpciós hőmérséklet ~ 200 K. (A témában megjelent publikációk TPD görbék eredményei alapján arany felületen két hőmérsékleten detektáltak deszorpciós csúcsokat: ~ 130 - 150 K és ~ 170 - 185 K körül.^{125,136})

A vastagabb (8 nm) vasoxid réteges mintán viszont nem detektáltunk C–O rezgési átmenethez tartozó összegfrekvenciás jelet a vizsgált nyomás- és hőmérséklet-tartományban. A két mintán az adszorpcióra vonatkozó eltérő eredmények visszavezetnek ahhoz a kérdéshez, hogy mi a hordozó hatása, mi a szerepe a vasoxid réteg vastagságának és a különböző rendszerekben milyen az adszorpciós helyek geometriája, elektronszerkezete. De mindenestre előremutatóak abban a tekintetben, hogy a rendelkezésre álló eszközállomány alkalmas nagy gáz nyomások esetében is a felületen történő CO adszorpciós reakciók vizsgálatára. A további kutatásaink során inverz hordozós katalizátorok modellezésére arany egykristályt alkalmaztunk, amely jól definiált felülettel rendelkezik, valamint könnyen és reprodukálhatóan tisztítható hordozó.

¹³⁶ Nowitzki T.; Nickut, P.; Deiter C.; Wollschlager, B.; Al-Shamery, K.; Baumer, M.; Sur. Sci. 600 (2006) 3595

5.4. Szén-monoxid adszorpció vizsgálata Au(111) egykristály mintákon

A kísérletsorozat elején először az atomosan rendezett, hőkezelt, majd a későbbiekben argonion bombázással feldurvított felületű Au(111) egykristály tulajdonságait vizsgáltuk különböző felületanalitikai módszerek (röntgen- és ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia és pásztázó alagútmikroszkópia) segítségével.

Vizsgálataink a rendezett és a feldurvított felület jellemzésére, és CO adszorpcióra vonatkozó kísérletekre irányultak. A laboratóriumunkban kiépített felületanalitikai műszeregyüttes lehetőséget nyújtott szén-monoxid adszorpcióra vonatkozó kísérletek elvégzésére úgy, hogy a mintakészítéstől az adszorpció mérésekig nem kellett kitenni a mintát légköri körülményeknek, ezzel kiküszöbölhettük azt a problémát, amit az atmoszférikus körülmények okoznak (szennyeződés, felületi rekonstrukció).

5.4.1. Az Au(111) minták jellemzése

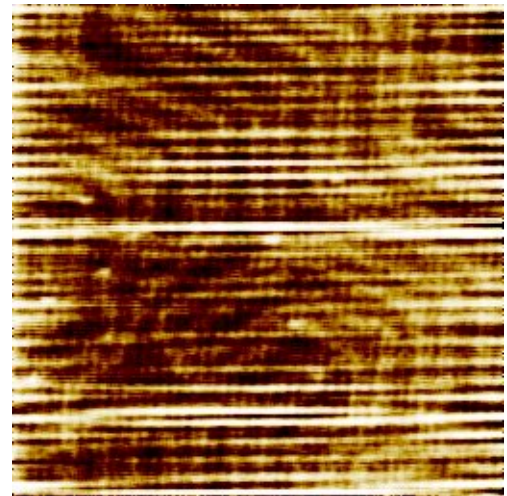
5.4.1.1. Rendezett és feldurvított Au(111) felületű minták jellemzése fotoelektron-spektroszkópai módszerekkel

Az arany az egyetlen olyan lapcentrált köbös (face-centered-cubic, fcc) rácsban kristályosodó fém, amely ún. szorosan pakolt 111 felületi rekonstrukciót mutat. (Felületi rekonstrukció esetén a kristály határfelületi rétegében a tömbi atomkoncentrációtól való eltérés miatt atomi szintű átrendeződés történik.) A $63 \text{ \AA} \times 4,7 \text{ \AA}$ területű elemi cella oldalai $22 \times a$ és $\sqrt{3} \times a$ (a : rácsvektor hossza). Ez a különlegesnek tekinthető rekonstrukció egy felületi szuperstruktúrát hoz létre: 23 aranyatom jut 22 tömbi atom lyuk (hollow) pozícióra. Az így kialakuló fcc és hcp régiókat nagy korrugációjú vonalak (incommensuration lines) választják el egymástól.¹³⁷ A felület úgy relaxálódik, hogy a régiókat elválasztó vonalak ~ 250 Ångströmönként 120 fokban elhajlanak, emiatt a felületi atomok ún. halszálkás elrendeződést mutatnak az atomilag sima, nagy teraszokon.^{138,139} A halszálkás struktúra kialakulásával $\sim 4,5$ százalékkal nő meg a felületi atomok száma a tömbi atomok számához képest, nő a felületi aranyatomok koordinátsága és csökken a felületi szabadenergia. Ez a struktúra csak a tiszta, hőkezelt egykristály felület sajátja, amit a levegőnek kitett mintán már a felületre adszorbeálódó szennyeződések is megváltoztathatnak, megszüntetnek.

Ezt a felületi rekonstrukciót mutatja be az 5.5. ábrán az általunk alkalmazott Au(111) mintáról pásztázó alagútmikroszkópiai leképezéssel készült felvétel. Az alkalmazott STM készülékkel (lásd később) nem sikerült teljes atomi felbontású kép készítése, de az ábrán egyértelműen látszanak a hőkezelés, tisztítás folyamán fokozatosan kialakuló halszálkás elrendeződés vonalai.

(A képen még nem a teljesen rekonstruált felületre jellemző felületi szerkezet látható, ez a felvétel még a hosszútávú rendezettséget mutató, periodikus szuperstruktúra kialakulása közbeni átmeneti állapotot tükrözi.) A leképezési paraméterek: +1,0 V feszültség, 1,0 nA alagútáram.

Az Au(111) egykristály szerkezetében a Brillouin-zóna Γ -L iránya mentén a Fermi energia tiltott sávot metsz át. Ennek az a következménye, hogy az (111) felületen kialakul egy potenciálgödör, amelyet az egykristály belseje felé a tiltott sáv, a felület felett pedig vákuum határol. Ebben a potenciálgödörben speciális elektron-állapot, az ún. Shockley-féle felületi állapot jelenik meg, ami keskeny, erős csúcsként



5.5. ábra
STM felvétel az Au(111) egykristály felületéről (50 nm×50 nm)

¹³⁷ Burgi, L., Brune, H.; Kern, K.; Phys. Rev. Lett. 89(17) (2002) 176801

¹³⁸ Barth, V. J.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J.; Phys. Rev. B 42(15) (1990) 9307

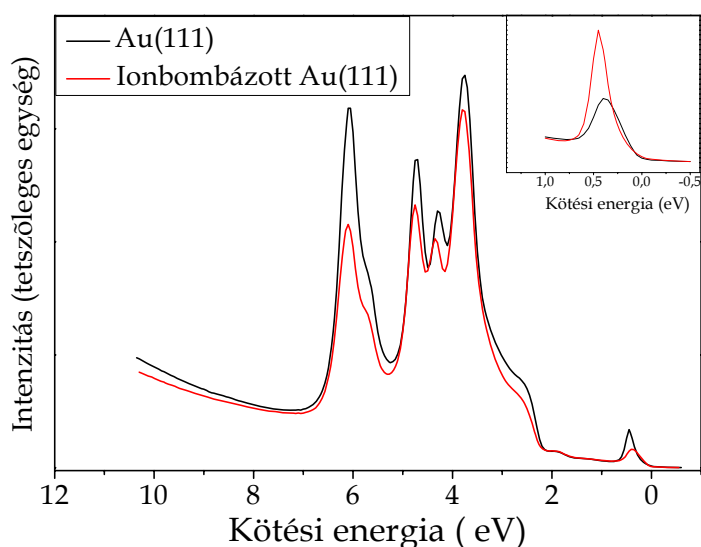
¹³⁹ Wöll, Ch.; Chiang, S.; Wilson, R. J.; Phys. Rev. B 39 (1989) 7988

nyilvánul meg az Au(111) felület normál emissziós (a felület normálisa az analizátor irányával párhuzamos) ultraibolya fotoelektron-spektrumában.

Ez a kvázi kétdimenziós, „rendezett”, periodikus elektronállapot pl.: pásztázó alagútmikroszkópiával, szögfelbontásos ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiával ideálisan vizsgálható.^{140,141} UPS spektrumokban a felületi állapothoz rendelhető csúcs intenzitásának és alakjának változása egyértelműen információt szolgáltat az egykristály felület megváltozásáról és a felületen lejátszódó adszorpció és kémiai folyamatokról is.¹⁴² Az Au(111) egykristály UPS spektrumaiban a Fermi nívelő alatt $\sim 0,5$ eV kötési energiánál található a Shockley-féle felületi állapotra jellemző éles csúcs (ld.: 5.6. ábra).

Az alkalmazott Au(111) mintát (MaTech) is – a párologtatott aranyréteges mintához hasonlóan – argonion bombázással (1-3 keV) és magas hőmérsékletű (900-1000 K) felfűtési sorozatokkal tisztítottuk meg. Először a tiszta, hőkezelt, rekonstruált Au(111) egykristály felületet vizsgáltunk, majd másik modellfelületként argonion bombázással (15 perc, 3 keV) durvítottuk fel az arany egykristály felületét. A tisztítás eredményességét minden esetben röntgen fotoelektron-spektroszkópiával ellenőriztük. Az előállított minták elektronszerkezetének megismerésére ultraibolya gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiai méréseket végeztünk, a felületek szerkezetét pedig pásztázó alagútmikroszkópiai leképezésekkel vizsgáltuk. Méréseink során az ultranagy-vákuum készülék alapnyomása $1-2 \times 10^{-10}$ mbar volt.

A két minta felületéről szobahőmérsékleten, normál emisszióban mért He(I) ultraibolya fotoelektron-spektrumokat az 5.6. ábra mutatja. Az ábrán feketével jelölt rendezett felületű mintáról mért UPS spektrumok esetében igen jó egyezést kaptunk az irodalomból ismert eredményekkel.¹⁴³⁻¹⁴⁶



5.6. ábra

A rendezett és ionbombázással durvított Au(111) felület ultraibolya fotoelektron-spektruma
A mellékábrán az 1...-0,5 eV tartomány látható kinagyítva

A rendezett felületű Au(111) mintán a tisztítás és a hőkezelések hatására láthatóan kialakult az Au(111) egykristályra jellemző Shockley-féle felületi állapot, amit a Fermi szint alatt $\sim 0,48$ eV kötési energiánál látható éles csúcs megléte bizonyít (5.6. mellékábra). A 2-6 eV kötési energia tartományba eső csúcsok az arany d sávjaihoz rendelhetőek. A feldurvított Au(111) felület pirossal rajzolt UPS spektrumában jelentős eltérések mutatkoznak ugyan az atomosan sík felületű mintához képest, de a két spektrum jellegét tekintve igen hasonló. Az ionbombázás hatására a felületi állapothoz rendelhető csúcs

¹⁴⁰ LaShell, S.; McDougall, B. A.; Jensen, E.; *Phy. Rev. Lett.* 77(16) (1976) 3409

¹⁴¹ Petersen, L.; Sprunger, P. T.; Hofmann, P.; Laegsgaard, E.; Briner, B. G.; Doering, M.; Rust, H.-P.; Bradshaw, A. M.; Besenbacher, F.; Plummer, E. W.; *Phys. Rev. B* 57 (1998) R6858

¹⁴² Foster, F.; Bendounan, A.; Reinert, R.; Grigoryan, V. G.; Spingborg, M.; *Surf. Sci.* 601 (2007) 5595

¹⁴³ Kevan, S. D.; Gaylord, R. H.; *Phys. Rev. B* 36 (1987) 5809

¹⁴⁴ Zimmer, H.-G.; Goldmann, A.; *Surf. Sci.* 176 (1986) 115

¹⁴⁵ Kowalczyk, P. J.; Puchalski, M.; Kozłowski, W.; Dabrowski, P.; Klusek, Z.; Olijniczak, W.; *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4572

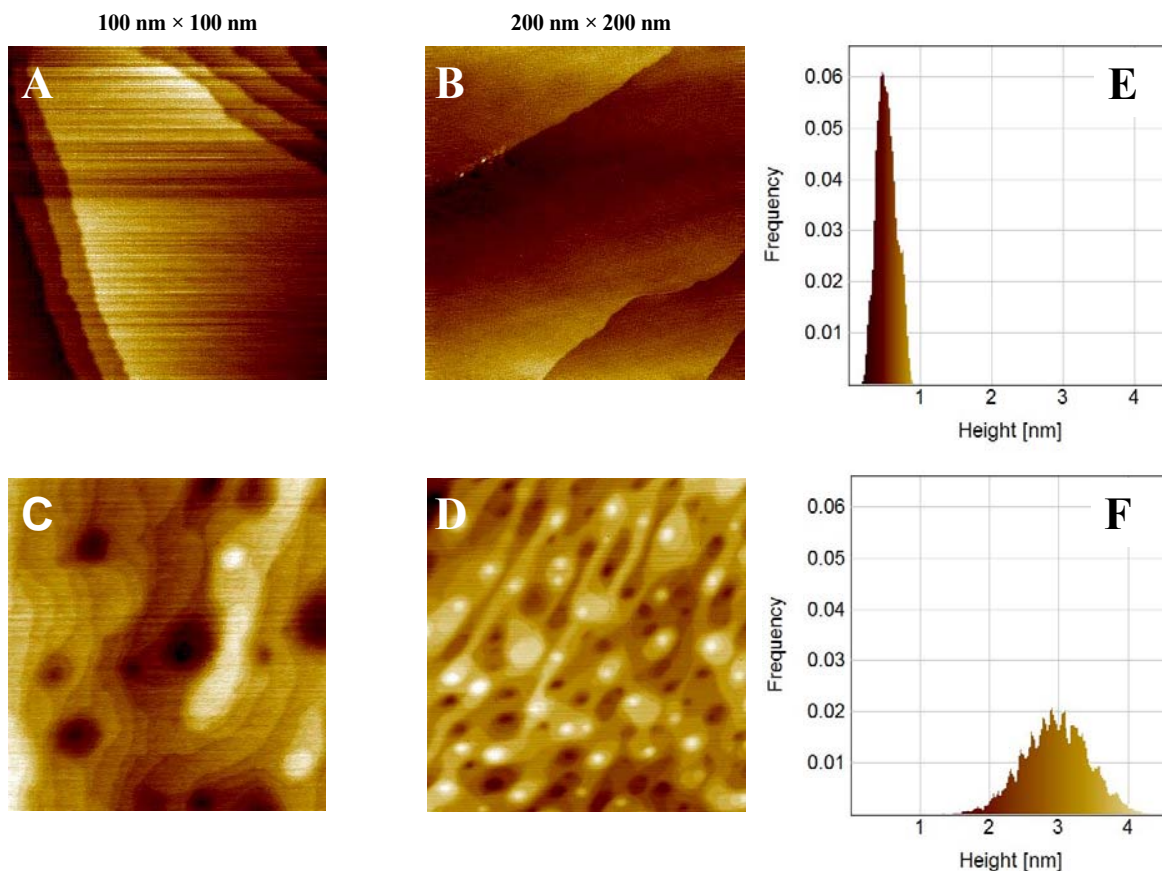
¹⁴⁶ Rieley, H.; Price, N. J.; White, R. G.; Blyth, R. I. R.; Robinson, A. W.; *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 189

jelentősen kiszélesedett és a csúcs kötési energiája csökkent ($\sim 0,43$ eV, ld.: 5.6. mellékábra), és ezzel párhuzamosan a d sávok intenzitása is jelentősen csökkent, főleg a legnagyobb (6,2 eV) és a $\sim 4,3$ eV kötési energiájú csúcs esetében (ami valószínűleg szintén egy felületi állapothoz rendelhető csúcs), valamint a csúcsok intenzitásaránya is megváltozott.

5.4.1.2. Rendezett és feldurvított Au(111) felületű minták jellemzése pásztázó alagútmikroszkópiával

A minták felületének szerkezetére vonatkozó vizsgálatokat a laboratóriumunkban rendelkezésre álló módszerekkel nem tudtunk elvégezni. Bár az ionbombázás hatására az elektronszerkezetben bekövetkező változást ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel tudtuk követni, mindenképp előnyösnek tűnt a durvítás hatására a minta morfológiában történő változásokat is megismerni. Ehhez pásztázó alagútmikroszkópiai leképezést alkalmaztunk, még akkor is, ha ezért a mintát a szállítás során atmoszférikus körülményeknek kellett kitenni. Az STM méréseket Dr. Berkó András (MTA KK NKI) szegedi laboratóriumában végeztük. Az alkalmazott készülék egy WA-Technology gyártmányú STM, amely egy CMA típusú Auger elektron-spektrométerrel (STAIB) és tömegspektrométerrel (BALZERS) társítva ultranagy-vákuum rendszerben működik. Az UHV készülék része egy megfelelő gőz- és gázbeeresztő rendszerrel ellátott, adszorpciós reakciók elvégzésére kialakított kamra is. Az egykristály minták tisztítása és hőkezelése az STM mérések előtt is ugyan olyan ionbombázási, felfűtési paraméterekkel történt, mint a mi laboratóriumunkban az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai, az XPS és az UPS mérések előtt. Az Au(111) minta tisztaságát Auger spektroszkópiával ellenőriztük. Az STM mérések során alkalmazott leképezés paraméterei (a további STM képek esetében is): 0,1 V feszültség és 10,0 nA alagútáram.

Az 5.7. ábra a rendezett és az ionbombázással feldurvított Au(111) felület pásztázó alagútmikroszkóppal készített képét mutatja be.



5.7. ábra

Rendezett (5.7. A, B) és ionbombázott (5.7. C, D) Au(111) felületről készült STM képek (100 nm×100 nm (A, C) és 200 nm×200 nm (B, D) méretben) és a 200 nm×200 nm-es képek magasság-eloszlás hisztogramjai (E, F)

Az 5.7. A (100 nm×100 nm) és az 5.7. B ábra (200 nm×200 nm) az Au(111) felület tisztítás és hőkezelés utáni állapotát mutatja be, két különböző nagyításban. Az ábrákon jellegzetesen atomosan simának tekinthető, igen nagy teraszok láthatóak. A korrugáció értéke 1,1 nm és 0,8 nm ami megerősíti a kisimult felület képét. (Korrugáció alatt az adott struktúrában a legmélyebb és a legmagasabb pont közötti magasságkülönbséget értjük.) A felület ilyen nagymértékű változása magával vonta, hogy átrendeződtek a felületi atomok és megnőtt a kevésbé koordinált aranyatomok száma a lépcsők élein, sarkain, az arany kiemelkedéseken.

Az 5.7. C (100 nm×100 nm) és 5.7. D kép (200 nm×200 nm) 10 percig tartó (3 keV, 300 K), szobahőmérsékleten végzett argonion bombázás után készült a feldurvított felületről. Látható, hogy az egykristály felület szerkezete drasztikusan megváltozott az ionbombázás hatására: nagy – 6-9 réteg – mélységű lyukak, leszakadások és árkok keletkeztek. (az STM képeinken a világosabb árnyalatok a magasabb, a sötét árnyalatok a mélyebben fekvő helyeket jelölik.) A lyukak szélén, a kis teraszokon látható kisebb-nagyobb fényes pontok az ionbombázás hatására felhalmozódott arany 'nanorészecskék'. (Auger elektron-spektroszkópiával nem detektáltunk más elemet a felületen.) Érdekes, hogy nem csak a legfelső rétegen, hanem az árkokban, az árkok alján és belső falán is megfigyelhető ez a felhalmozódás. Az ionbombázás hatására a korrugáció is jelentősen; 4,6 nm (5.7. C) és 2,8 nm-re (5.7. D) nőtt meg. Az 5.7. ábra jobboldali oszlopában a 200 nm×200 nm-es képek magasság-eloszlás hisztogramjait tüntettük fel. Egyértelműen látszik, hogy a rendezett Au(111) felület esetében nagyon keskeny, míg az ionbombázott felületről készített hisztogram sokkal szélesebb eloszlású. Míg a rendezett felület esetén 0,5 nm-nél van a hisztogram maximuma és ~1 nm-nél nincs nagyobb eltérés a legalacsonyabb ponthoz képest, addig a feldurvított felület esetében jóval nagyobb magasság-értéknél (3 nm) van a maximum.

Az STM képek alapján a felület szerkezetében bekövetkező változások alátámasztják az UPS mérések eredményeit arra vonatkozóan, hogy ionbombázás hatására a morfológiával együtt a hőkezelt, rekonstruált Au(111) egykristály felületre jellemző speciális (Shockley-féle) elektronállapot megváltozik.

5.4.2. CO adszorpció vizsgálata rendezett és feldurvított Au(111) egykristály felületen

5.4.2.1. Összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések és a mérések eredményei

A rendezett és az ionbombázással durvított felületű Au(111) egykristályon az ultranagy-vákuum rendszerünk analízis kamrájában történt tisztítás, hőkezelés és a felületek jellemzése után szén-monoxid adszorpciós méréseket végeztünk az összefrekvenciás mérésekhez kialakított UHV/nagynyomású kamrában. A kísérletorozat folyamán széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk a szén-monoxid molekulák adszorpcióját.

A párolgatott, polikristályos aranyrétegen végzett előkísérleteink során kiderült (ld.: 5.3. fejezet), hogy nagy CO nyomás esetén (> 1 mbar) vizsgált adszorpció során, a gázbeeresztő rendszerből származó nikkeltetrakarbonil ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) klaszterek szennyezték el az arany (vasoxid/arany) felületet, amit sem kifagyasztással, sem különböző reduktorok alkalmazásával nem sikerült megakadályoznunk. A jelenségre az összefrekvencia-keltési spektrumokban 2060 cm^{-1} -nél detektált intenzív csúcs utalt, ami a nikkelatomokhoz kötődő szén-monoxid molekulákra jellemző hullámszám-érték (nincs ábrázolva). Ugyanakkor az előkísérletek során röntgen fotoelektron-spektroszkópiával is detektáltunk nikkelt a $\text{FeO}_x/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ minta felületén. (Az XPS spektrumokat ebben az esetben is MultiQuant programmal értékeltük ki az illesztések után.) A kiértékelés alapján a nagy nyomáson (5-10 mbar) vizsgált szén-monoxid adszorpciós kísérletek után a nikkelatomok mennyisége ~1 atomszázalék volt a felületen (ami egy jó mutató az összefrekvencia-keltési spektroszkópiai érzékenységének bemutatására). Kisebb (< 1 mbar CO) nyomások esetében viszont hosszú időtartamú mérések esetében sem találtunk nikkelt CO expozíció után a felületen, sem röntgen fotoelektron-, sem összefrekvencia-keltési spektroszkópiával. A további kísérleteink során viszont, az alkalmazható CO nyomás-tartományt nyilvánvalóan korlátozta ez a tény, emiatt a CO adszorpciós kísérleteket egykristály felületeken 1 mbar CO parciális nyomásnál kisebb nyomásértékeknél végeztük.

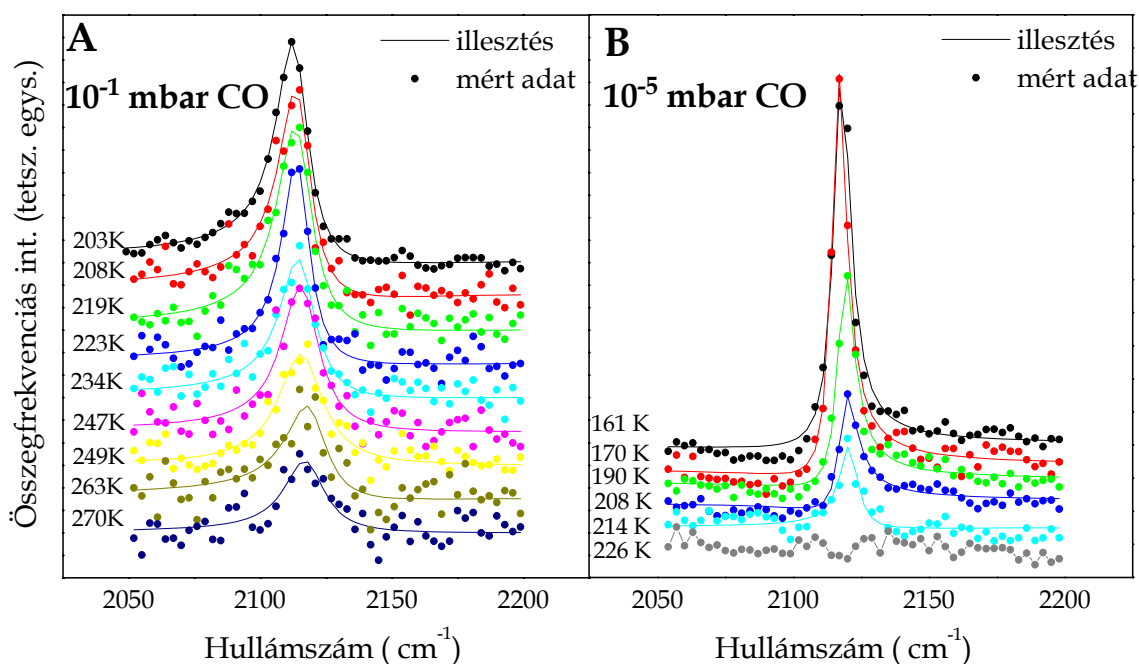
Ezen korlátok mellett – az irodalmi eredmények döntő részével megegyezően – összefrekvencia-keltési spektroszkópiával alacsony hőmérsékleteken, és maximálisan 1 mbar szén-monoxid parciális nyomásnál végzett szén-monoxid adszorpciós kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a rendezett Au(111) felületen nem adszorbeálódik szén-monoxid. Irodalmi adatok, számítások, valamint későbbi kísérleteink alapján valószínűsíthető, hogy a felületnek ezt a CO adszorpcióban mutatott inert viselkedését az okozza, hogy a jellemezően atomosan sík, nagy teraszokon nagy (9) a felületi aranyatomok szomszédos atomjainak száma, és a nagy koordináltsággal rendelkező

aranyatomok nem aktívak a szén-monoxid adszorpciója szempontjából. Sőt a teraszok élein – kevesebb szomszédos atomszámú helyeken – elhelyezkedő aranyatomokon sem történik adszorpció ilyen körülmények között.

Az ionbombázott Au(111) felületen viszont alacsonyabb koordinációjú aranyatomok is vannak a felületen (ld.: 5.7. ábra), ezért szén-monoxid adszorpciók kísérleteinket megismételtük a másik mintán: az ionbombázással feldurvított Au(111) felületen is. A mintakezelések azonosak voltak, mint a rendezett Au(111) felület esetében. A szén-monoxid adszorpció nyomás- és hőmérsékletfüggését követtük összefrekvencia-keltési spektroszkópiával. Az alacsony hőmérsékletű mérésekhez a mintatartót folyékony nitrogén alkalmazásával hűtöttük, a hőmérsékletet a mintatartóhoz csatlakoztatott termoelemmel mértük. A kísérlet folyamán a minta lehűtése után engedték be a szén-monoxid gázt a kamrába, és a mintát fokozatosan engedték felmelegedni.

Az 5.8. ábrán az ionbombázott felületen, különböző CO parciális nyomásoknál (0,1 mbar és 10^{-5} mbar CO) növekvő hőmérsékleteken, *ppp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvenciás spektrumokat ábrázoltuk. Az illesztésekhez ebben az esetben is a 2.9. egyenletet használtuk fel, a Lorentz alakú illesztett csúcsok látszólagos aszimmetriáját a C–O rezgésnek – az aranytól származó – a nemrezonáns háttérrel történő interferenciája okozza. A normált spektrumokat egymáshoz képest eltolva mutatjuk be.

A fémeken általában, de különösen az aranyon történő összefrekvenciás mérések esetében mindig nehézséget okoz, hogy a mérések során az alkalmazott rögzített hullámszámú gerjesztő lézersugárzás a látható (esetünkben zöld, $\lambda=532$ nm) tartományba esik. Ennek az energiája (2,33 eV) nagyon közel van az arany 5d-6s sávátmenetéhez tartozó energia küszöb-értékhez (2,35 eV),¹⁴⁷ ami nagyon intenzív nemrezonáns háttérrel okoz a spektrumokban.



5.8. ábra

Feldurvított Au(111) felületen adszorbeált szén-monoxid molekulák különböző hőmérsékleteken (~203-270 K ill. 161-226 K), *ppp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvencia-keltési spektrumai: 0,1 mbar (5.8. A) és 10^{-5} mbar (5.8. B) parciális CO nyomásnál

Irodalmi adatok alapján a detektált rezgési hullámszám (~ 2115 cm^{-1}) a különböző arany felületeken (párologtatott polikristály, különböző ((211), (332), ionbombázott) egykristály) adszorbeált szén-monoxid molekulák rezgési átmenetéhez rendelhető.^{114,124,125} Különböző oxidhordozós arany nanorészecskék esetében is ez a rezgési hullámszám jellemző az adszorbeált CO molekulákra.¹⁴⁸

¹⁴⁷ Le Rille, A.; Tadjeddine, A.; Zheng, W. Q.; Peremans, A.; Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 95

¹⁴⁸ Vinndigni, F.; Manzoli, M.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; Gold Bull. 42(2) (2009) 106

A kísérletsorozatban a fokozatos felfűtések nyomástól függően ~160 K-ról ~270 K-re történtek. Ennél magasabb hőmérsékleten egyik nyomásérték esetében sem detektáltunk rezonáns összefrekvenciás jelet, valószínűsíthetően a szén-monoxid molekulák deszorbeálódtak a felületről. Irodalmi adatok alapján (ld.: 5.3. fejezet) ~200 K körüli hőmérsékleten teljesen deszorbeálódik az ionbombázott Au(111), és a különböző lépcsős struktúrájú aranyfelületről. Méréseink során viszont szobahőmérséklet közelében is detektáltunk összefrekvenciás jelet 0,1 mbar nyomásnál, amit az irodalomban nem publikáltak eddig.

Alacsony hőmérsékleten mind a két CO nyomás esetében intenzívek az összefrekvenciás csúcsok, melyek intenzitása a hőmérséklet csökkenésével fokozatosan csökkent. Az illesztési paramétereket az 5.1. táblázat tartalmazza.

A minden esetben egy csúccsal illeszthető összefrekvenciás spektrumok arra utalnak, hogy ilyen nyomásértékeknél közel azonosak lehetnek az adszorpciós helyek a felületen. A hőmérséklet növelés hatására bekövetkező fokozatos intenzitáscsökkenés alátámasztja azt a képet, hogy magasabb hőmérsékleteken egyre kevesebb a felületen adszorbeált szén-monoxid molekula, fokozatos a deszorpció a felületről. Ebben az esetben az összefrekvenciás intenzitás csökkenése inkább rendelhető határfelületi rétegben a csökkenő szén-monoxid molekulák számához, mint a molekulák rendezettségének csökkenéséhez.

Méréseink alapján a különböző hőmérsékleteken mért szén-monoxid rezgésekhez rendelhető hullámszámértékek viszont csak nagyon kis mértékben ($3-4 \text{ cm}^{-1}$) változnak a melegeedés közben, mind a két vizsgált CO parciális nyomásértéknél. Jóval alacsonyabb, 0,005 L CO (1 Langmuir= 10^{-6} mbar×s)

5.1. táblázat: Argon-ion bombázással feldurvított Au(111) felületen 0,1 mbar és 10^{-5} mbar CO nyomástartományban adszorbeált szén-monoxid molekulák, különböző hőmérsékleteken *ppp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvenciás spektrumainak illesztési paraméterei

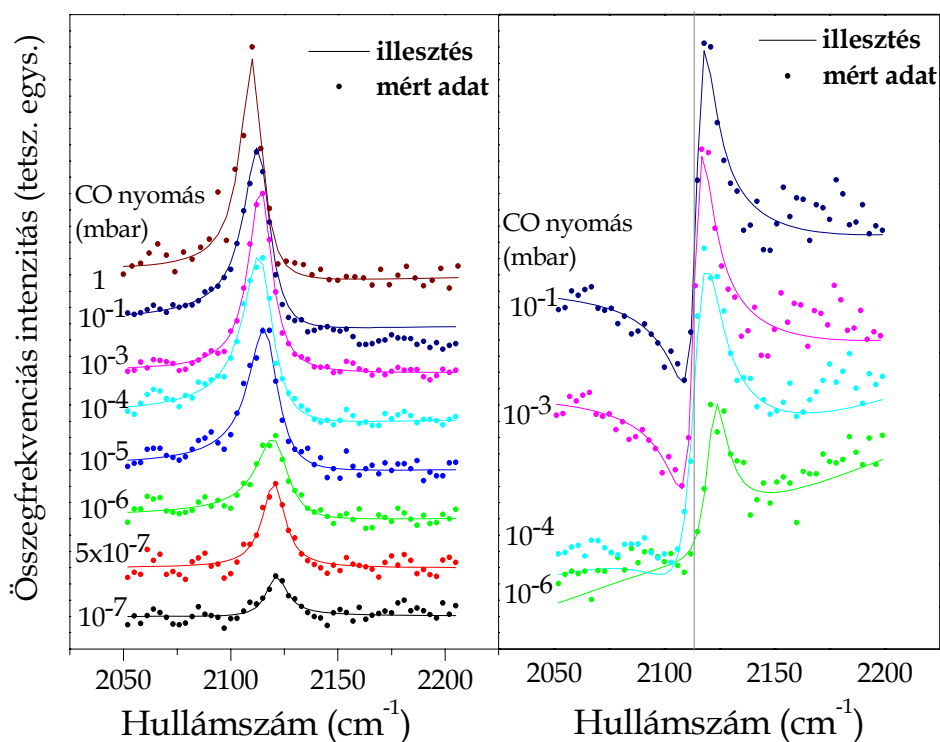
| 10^{-1} mbar CO | | | | 10^{-5} mbar CO | | | |
|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| T (K) | A (tetsz. egys.) | ω (cm^{-1}) | Γ (cm^{-1}) | T (K) | A (tetsz. egys.) | ω (cm^{-1}) | Γ (cm^{-1}) |
| 203 | 7,3 | 2113 | 7,0 | 161 | 0,57 | 2116 | 3,8 |
| 208 | 5,9 | 2114 | 6,4 | 170 | 0,51 | 2117 | 3,4 |
| 219 | 5,8 | 2114 | 6,6 | 190 | 0,45 | 2118 | 3,6 |
| 223 | 5,7 | 2114 | 6,5 | 208 | 0,13 | 2118 | 3,4 |
| 234 | 5,0 | 2114 | 6,4 | 214 | 0,10 | 2120 | 4,1 |
| 247 | 4,8 | 2115 | 5,7 | | | | |
| 259 | 4,6 | 2116 | 6,4 | | | | |
| 263 | 4,0 | 2117 | 6,2 | | | | |
| 270 | 3,7 | 2116 | 6,3 | | | | |

borítottság értékénél Au(211) felületen, 85 K-ről 200 K-re történő felmelegítés során viszont jelentős (-14 cm^{-1}) eltolódás mutatkozott az IRAS spektrumokban. Ugyanilyen hullámszám-eltolódásra vonatkozó eredményeket publikáltak Goodman és munkatársai rekonstruált Au(110)×(1×2) felületen 10^{-8} Torr és 10^{-4} Torr CO nyomás esetében.¹⁴⁹ Bár több hatás befolyásolja a szén-monoxid adszorpcióját a fémfelületeken (lásd bevezető), de a szerzők ebben az esetben a hőmérsékletfüggő rezgési hullámszám-eltolódását Au(211) felületen a különböző geometriájú adszorpciós helyekhez rendelték. Ez megerősíti azt a feltételezést, hogy esetünkben ezen a felületen esetleg csak egyfajta adszorpciós geometriájú aranyatomok aktívak a CO adszorpcióban. Laboratóriumunkban nem végeztünk ilyen széles hőmérséklet-tartományban méréseket, de a mérési eredményeink alapján arra lehet következtetni, hogy az általunk alkalmazott $0,1-10^{-5}$ mbar CO nyomáskörülmények mellett ekvivalensek az adszorpciós helyek, ezért nem tapasztaltunk hullámszám-eltolódást. Ezt a gondolatmenetet támasztja alá az az összevetés is, hogy ha alapvetően teraszon, éleken, az élek találkozásánál található atomokat és ún. adatomokat (atomosan sík teraszon egy atom) tekintjük az adszorpciós helyeknek, akkor a rendezett (nem feldurvított felületű) Au(111) mintán mért kísérletekkel összevetve az eredményeket, a felsorolt adszorpciós helyek közül néhány valószínűleg kizárható. Ugyanis a rendezett Au(111) felületen alacsony hőmérsékleten és nagy nyomáson sem detektáltunk adszorbeált CO molekulákat összefrekvencia-keltési spektroszkópiával (az irodalmi adatokkal megegyezően). Pedig a rendezett egykristály felület is több lépcsővel és éllel rendelkezik (ld.: 5.7. A, B ábra), de a mérések alapján ezek nem megfelelő adszorpciós helyek a

¹⁴⁹ Meier, C. D.; Bukhtiyarov, V.; Goodman, D. W.; J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12668

szén-monoxid molekulák számára ebben a hőmérséklet- és nyomás-tartományban. Az ionbombázással történt feldurvítás hatására viszont megnő az alacsony koordinációs számú aranyatomok száma (ld.: 5.7. C, D ábra). Nemcsak a lyukak belsejében a lépcsős falak éleinek a találkozásánál, hanem a felhalmozódott „aranykupacok” éleinél is kialakulnak az adszorpció szempontjából valószínűleg igen fontos, kevés szomszédos atommal rendelkező könyök (kink) és adatomok. Ez a felület tekinthető egy aranyhordozós arany nanorészecskés „modellkatalizátornak”. Ebben az esetben a hordozó hatását kizárhatjuk, ezzel a hordozó és a nanorészecske közötti kölcsönhatásokat is. Az adszorpciós helyek pontosabb feltérképezéséhez még több nyomásértéknél kellene hőmérsékletfüggő méréseket végezni, hiszen a legstabilabb adszorpciós helyeken valószínűleg már kis nyomásértéknél is kölcsönhatásba lépnek az aranyatomok a szén-monoxid molekulákkal. Ha geometriailag több típusú adszorpciós hellyel rendelkezik a felület, akkor nagyobb nyomásértékek esetében eltérés mutatkozhat a rezgési hullámszámban a hőmérséklet függvényében. Ezeknek a kérdéseknek a tisztázására további kísérletek szükségesek.

A következő mérésorozatban az ionbombázással feldurvított Au(111) felületen ~180 K-en különböző CO nyomáskörülmények mellett a felületen adszorbeálódó szén-monoxid molekulák összegfrekvencia-keltési spektrumait mértük különböző polarizáció-kombinációban (5.9. A ábra: *ppp*, 5.9. B ábra: *ssp*). A kísérletek folyamán minden esetben a lehűtött mintára engedték a szén-monoxidot, majd minden nyomásértéknél történt mérés után eltávolítottuk a kamrából a szén-monoxid gázt.



5.9. ábra

Ionbombázott Au(111) felületen 10^{-7} -1,0 mbar CO nyomás-tartományban adszorbeált szén-monoxid molekulák *ppp* (5.9. A) és *ssp* (5.9. B) polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumai ($T = \sim 180$ K)

Az összegfrekvenciás spektrumok alapján megállapítható, hogy nagyon széles az a nyomás-tartomány (több, mint hét nagyságrend), ahol szén-monoxid molekulák alacsony hőmérsékleten adszorbeálódnak a feldurvított Au(111) felületen. A szorpció erősségét jelzi, hogy a CO gáz kiszivattyúzása után ezeknél a méréseknél sem detektáltunk rezonáns összegfrekvenciás jelet ezen a hőmérsékleten, tehát valamilyen gyenge kölcsönhatás alakul ki a felületi aranyatomok és a szén-monoxid molekulák között.

A *ppp* polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumsorozat illesztése alapján nyilvánvalóan megállapítható, hogy a nagyobb szén-monoxid parciális nyomások esetében az adszorbeált szén-monoxid molekulákhoz rendelhető rezgési hullámszámok csökkennek. Míg 10^{-7} mbar CO nyomás

esetén 2121 cm^{-1} , addig 1 mbar CO nyomás esetében 2110 cm^{-1} a csúcspozíciókhoz rendelhető hullámszám. Az illesztési paramétereket az 5.2. táblázat tartalmazza.

5.2. táblázat: Ionbombázott Au(111) felületen 10^{-7} -1,0 mbar CO nyomás-tartományban adszorbeált szén-monoxid molekulák *ppp* és *ssp* polarizáció-kombinációban mért összefrekvenciás spektrumainak illesztési paraméterei

| | | Polarizáció-kombináció | | |
|---------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------|
| | | <i>ppp</i> | | <i>ssp</i> |
| p_{CO} (mbar) | ω (cm^{-1}) | A (tetsz.egys.) | Γ (cm^{-1}) | |
| 1 | 2110,5 | 7,0 | 6,0 | |
| 10^{-1} | 2113,6 | 7,0 | 7,3 | 5,5 |
| 10^{-3} | 2114,2 | 7,1 | 6,4 | 4,3 |
| 10^{-4} | 2114,4 | 7,3 | 8,2 | 7,6 |
| 10^{-5} | 2116,5 | 7,6 | 8,3 | |
| 10^{-6} | 2120,9 | 6,2 | 8,8 | 5,5 |
| 5×10^{-7} | 2120,1 | 3,2 | 6,3 | |
| 10^{-7} | 2120,8 | 2,9 | 5,8 | |

Az *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrumok esetében derivált alakúak a csúcsok. Ezt az arany nemrezonáns héttre és az adszorbeált szén-monoxid molekulák rezgésének fáziskülönbsége okozza (ugyanúgy, ahogyan a fémhordozós Langmuir-Blodgett mintákról mért összefrekvenciás spektrumok esetében, ld.: 4.2.2. fejezet). Az *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrumok illesztésekor rögzített paraméterként alkalmaztuk a *ppp* polarizáció-kombinációban mért spektrumok illesztésekor kapott hullámszám-értékeket. Az 5.9. ábrán szürke vonallal van jelölve a legnagyobb (1 mbar) CO nyomás esetében adszorbeált szén-monoxid molekula rezgési átmenetéhez tartozó illesztett hullámszám-érték (2113 cm^{-1}). A derivált csúcsalak miatt nem látszik egyértelműen az összefrekvenciás spektrumokból, de ez *ssp* polarizáció-kombinációban mért spektrumban is ugyanaz – az átmeneti fémekre jellemző eltolódással ellentétes irányú – a hullámszám-eltolódás mutatkozik a csökkenő hullámszámok felé a nagyobb nyomások esetében, mint a *ppp* polarizáció-kombinációban felvett spektrumokban.

A CO adszorpcióban mutatott – a fejezet bevezetőjében említett – eltérő viselkedést az átmeneti fémek és a I./B. főcsoport elemei (Cu, Ag, Au) között általánosan ugyancsak a Blyholder modellel magyarázzák. A C-O rezgési átmenethez tartozó hullámszám-értékek csökkenését a növekvő CO borítottságok esetében arra vezetik vissza, hogy a szén-monoxid molekula 5σ pályája datív kötést alakít ki az aranyatom betöltetlen d pályáival, de az aranyról a $2\pi^*$ nemkötő pályára történő visszadonálás nem jelentős mértékű, a töltésvándorlást alapvetően a CO 5σ pályájáról történik a fémre. Viszont, ahogy nő a borítottság, az adszorpció egyre kevésbé favorizált energetikailag, így egyre kisebb a donáció mértéke is, egyre gyengébb lesz a C–O kötés, csökken a rezgési hullámszám, negatívvá válik a kémiai eltolódás.¹²⁷ Azonban vannak arra mutató jelek, hogy Au(110) felületen a CO molekulák a felülettel párhuzamosan kötődnek gyenge kemisorpcióval, és erre a kölcsönhatásra a Blyholder modellel eltérő mechanizmus adhat magyarázatot. A szerzők szerint nem történik a CO 5σ és az arany d pályái között elektronátadás, a fém d elektronjai és az a CO molekula π pályái között alakul ki kölcsönhatás, hasonlóan az arany felületen adszorbeálódó etilénmolekulák esetéhez.¹²²

A negatív kémiai eltolódás mellett egy másik magyarázata lehet a hullámszám-értékek ilyen jellegű eltolódásának: az adszorpció helyek geometriájának szerepe. Alacsony borítottság-értékeknél az adszorpció hibahelyeken történik, ahol erősebb kötés alakul ki, mint a magasan koordinált adszorpció helyekhez kötődő szén-monoxid molekulák esetében. Ahogy nő a borítottság, a kevésbé favorizált helyeken is adszorbeálódnak a molekulák, természetesen ott gyengébb a fématomok és a szén-monoxid molekulák között kialakuló kötés, és a kisebb hullámszámok felé történik az eltolódás. Ez az elmélet viszont minden fémhordozó esetére igaz, nem csak az aranyhordozóra. Továbbá valószínű, hogy kísérleteinkben sokkal kiszélesedettebb csúcsokat detektáltunk volna, hiszen valószínűleg a felületen több típusú adszorpció helyhez kötött CO molekula van egyszerre jelen, melyekhez különböző

hullámszám-értékek tartoznak. Például átmeneti fémek esetében a különböző geometriában adszorbeálódó CO molekulákhoz rendelhető hullámszám-értékek néhány száz cm^{-1} -rel térnek el. Pd(111) egykristályon a hollow, a híd és a top geometriával rendelkező (ld.: 5.1. ábra) adszorbeált CO molekulák rezgési átmenetei $\sim 1895 \text{ cm}^{-1}$, 1955 cm^{-1} és 2100 cm^{-1} -nél detektálhatóak.¹⁵⁰ Pt(111) egykristály esetében az utóbbi két geometriájú adszorpciós helyhez $\sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ és $\sim 2090 \text{ cm}^{-1}$ rendelhető.¹⁵⁰ Pd nanorészecskéken is – ahol a nanorészecske alakjából adódóan sokféle kötődési hely (élek, sarkok, hibahelyek, teraszok) van – $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ az eltérés az adszorbeált molekulák kötéseiről tekintve.^{151,152}

A fenti magyarázatok és elméletek sorát még egy folyamat bővítheti, ugyanis a szén-monoxid adszorpció a felület átrendeződésével járhat.

Az arany felület átrendeződését az adszorpció hatására többen publikálták, nagyobb CO parciális nyomásnál. Szobahőmérsékleten, 0,1-500 mbar nyomás-tartományban Ferrer és munkatársai vizsgálták a CO adszorpció indukálta felületi átrendeződést. Eredményeik alapján kisebb nyomásoknál, és más gázok (argon) esetében nem megfigyelhető az aranyatomok átrendeződése.¹¹⁹ Ugyancsak Au(111) egykristály esetében, szobahőmérsékleten 1-250 Torr CO nyomásnál STM felvételekkel igazolták Piccolo és munkatársai a felület átstrukturálódást.¹²⁰ RAIRS méréseket is végeztek hasonló körülmények közt, ahol 2060 cm^{-1} -nél detektált csúcsot a lineárisan kötött CO molekulákhoz rendelik. Méréseink alapján valószínűsíthető, hogy ez a hullámszám-érték nikkel-karbonilhoz rendelhető inkább, így a felület átrendeződésére vonatkozó eredményekért nem biztos, hogy egyértelműen csak a szén-monoxid molekulák adszorpciója felelős. Au(110) felületen viszont ugyanez a kutatócsoport publikált 0,1-100 Torr nyomásnál, 2110 cm^{-1} -nél detektált rezgési átmenet mellett CO molekulák okozta nagyon jelentős felületi átrendeződést szobahőmérsékleten.¹²¹ Ezt a lehetőséget fotoelektron-spektroszkópiai és pásztázó alagútmikroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk.

5.4.2.2. Fotoelektron-spektroszkópiai mérések és a mérések eredményei

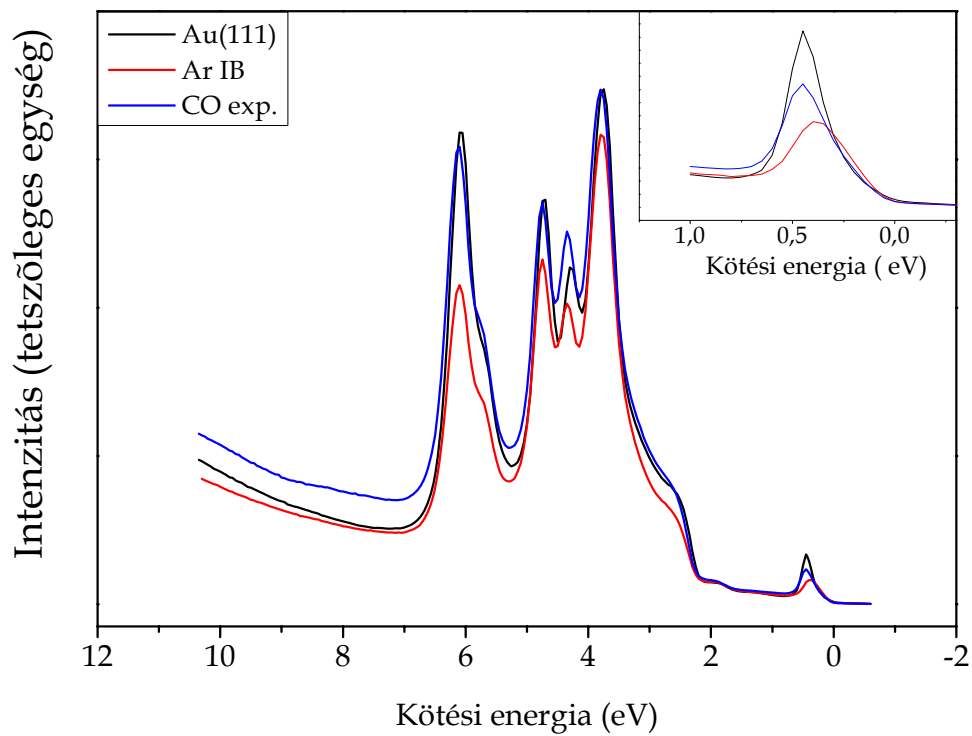
Szén-monoxid adszorpciós mérések után a mintát UHV körülmények mellett visszahelyeztük a vákuumrendszer analíziskamrájába, ahol fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk az adszorpció hatására bekövetkező változásokat. Az összegfrekvenciás mérések után az XPS spektrumokban nem tudtunk azonosítani szén-monoxid molekulához rendelhető szén és oxigén csúcsokat. A minta a vákuumrendszer kamrái közötti mozgatás közben felmelegedett (nem hűthető a mintamozgató rendszer). Figyelembe véve, hogy az adszorpciós kísérletekben az összegfrekvencia-keltési spektrumok alapján kiderült, hogy CO adszorpció jellemzően alacsony hőmérsékleten valósul meg a felületen, az XPS mérésekkel már deszorbeálódott a felületről a szén-monoxid. Az UPS (He(I)) spektrumokban viszont eltérés mutatkozott a minta adszorpció előtti és az adszorpció utáni elektronállapotaiban. Ennek bemutatására az 5.10. ábrán a CO adszorpció után mért spektrum mellett feltüntettük a rendezett és az argonion bombázással feldurvított Au(111) felület – már bemutatott – UPS spektrumait is az összehasonlítás miatt.

Az 5.10. ábrán késsel jelölve az ionbombázott felületről CO adszorpció után készült, feketével a hőkezelt, rekonstruált, rendezett Au(111) felületről készült UPS spektrumot ábrázoltuk. A piros spektrum a szobahőmérsékleten történt ionbombázás hatására kialakult felület elektronszerkezetét mutatja. Az adszorpció hatására a Shockley-féle felületi állapothoz rendelhető csúcs meglepő módon sokkal inkább hasonlít a rendezett, nem ionbombázott Au(111) felületen mért csúcsra, mint az ionbombázás után mért spektrum (v.ö.: 5.10. mellékábra). A kötési energia és a csúcsalak is inkább a nem ionbombázott felület spektrumára hasonlít, mint az adszorpció előtti ionbombázott felületre. A d sávokhoz rendelhető csúcsok is a rekonstruált felülettel mutatnak nagyobb egyezést, főleg a legnagyobb kötési energiánál detektált csúcs esetében.

¹⁵⁰ Ruppachter, G.; Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 4621

¹⁵¹ Unterhalt, H.; Galetto, P.; Morkel, M.; Ruppachter, G.; Freund, H.-J.; Phys. Stat. Sol. (4) (2001)1495

¹⁵² Unterhalt, H.; Ruppachter, G.; Freund, H.-J.; J. Phys. Chem. B 106 (2002) 365



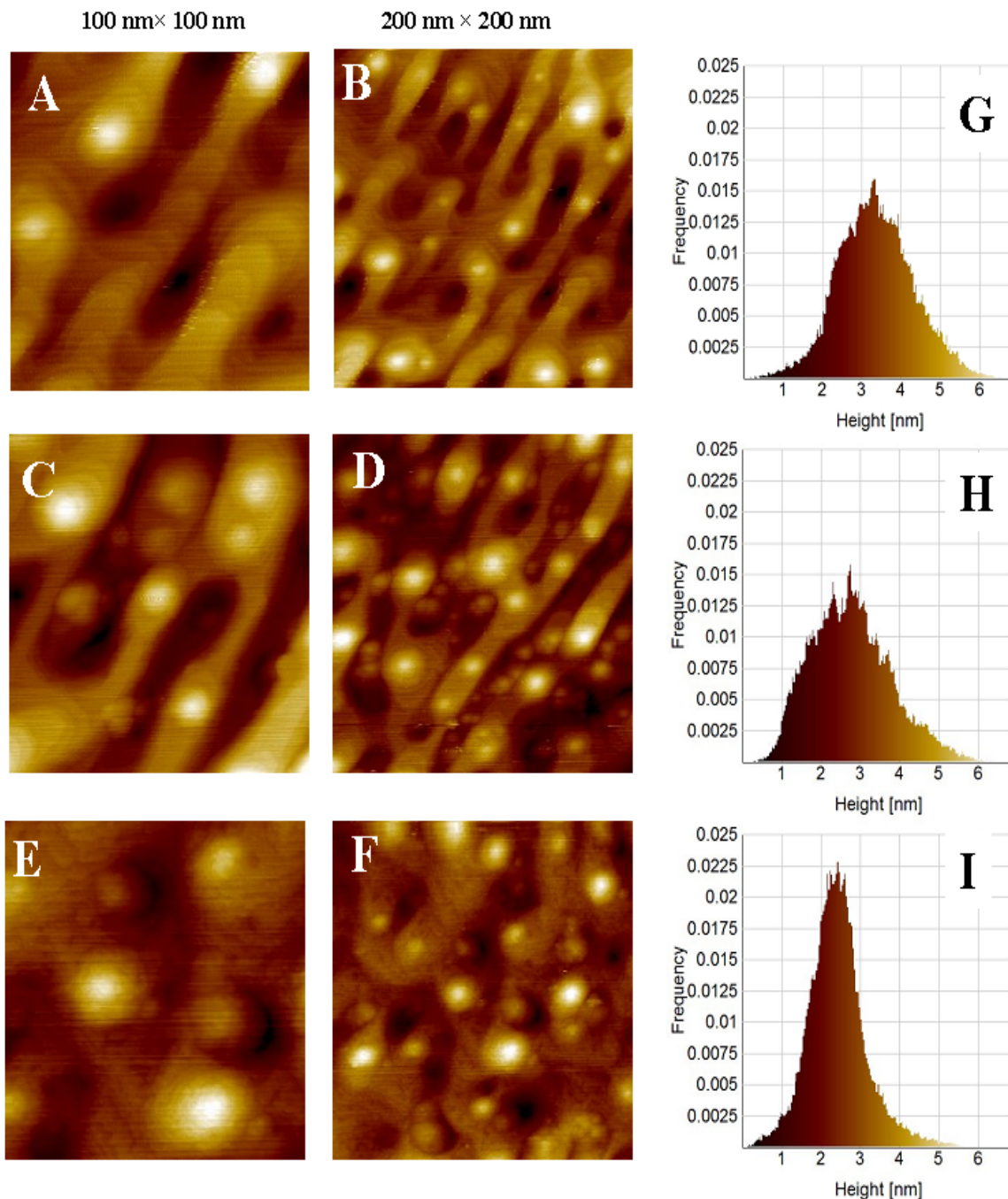
5.10. ábra

Rendezett, ionbombázott és CO expozíciónak kitett Au(111) felület
ultraibolya fotoelektron-spektruma (He(I))
A mellékábrán az 1...-0,5 eV tartomány látható kinagyítva

Az elektronszerkezet ilyen mértékű „visszaváltozására” egy lehetséges magyarázat, hogy a CO molekulák az adszorpció során átrendezik az ionbombázással feldurvított Au(111) felületet. A másik lehetőség, hogy a feldurvított felület akár magától is rendeződhetett idővel. Az idő, és a CO adszorpció hatásának elkülönítésére STM méréseket is végeztünk.

5.4.2.3. STM mérések és az eredmények kiértékelése

Pásztázó alagútmikroszkópiai vizsgálatokkal a CO adszorpció felület szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltuk szobahőmérsékleten. A megtisztítás után szokásos módon ionbombázással feldurvított Au(111) felületről STM felvételeket készítettünk a szén-monoxid adszorpció előtt, majd az adszorpciót követően.



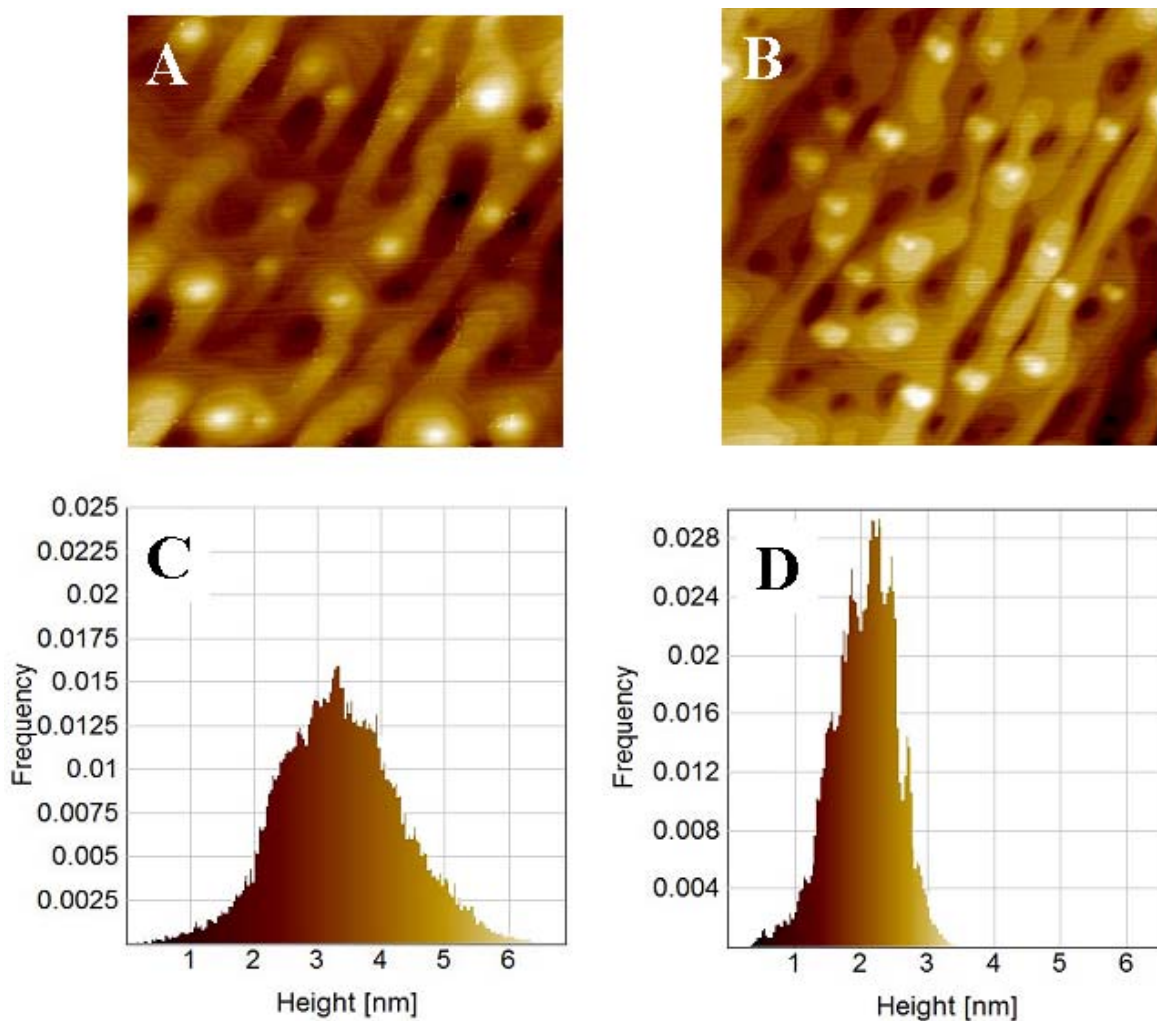
5. 11. ábra

Au(111) felületről ionbombázás (A-B) és CO expozíció után (C-D: 10^{-4} mbar, E-F: 1,0 mbar) készült STM képek (100 nm×100 nm (A, C, E) és 200 nm×200 nm-es képek magasság-eloszlás histogramjai (G, H, I)

Az 5.11. A és 5.11. B ábrán ionbombázás (10 perc, 300 K, 3 keV) hatására kialakuló, korábban már bemutatott szerkezetű felület látható két különböző nagyításban. Az 5. 11. C és D ábrán látható, hogy 10^{-4} mbar CO expozíció hatására nagyon megnő a világos foltként látszó arany halmok száma – az árkok mélyén is, nem csak a legfelső „rétegben” – és átrendeződni látszik az ionbombázott felületre jellemző szerkezet. A nagyobb nagyítású 5.11. D ábrán is jól látszik, hogy az árkokban is jelentős változás történt. Nagyobb nyomáson (1 mbar) végzett szén-monoxid expozíció után (5.11. E és F ábra) az eredetileg éles sorok és mély árkok szinte eltűntek, felöltődtek, ezáltal kisimultabbnak tűnik a felület. A felületen az arany szemcsék mérete és száma is jelentősen megnőtt és méret-eloszlásuk kevésbé homogén.

A felület szerkezetére drasztikus hatást gyakorolt a szobahőmérsékleten végzett CO expozíció. Valószínűsíthető, hogy 300 K-en a CO molekulák elősegítik, hogy az aranyatomok elmozogjanak eredeti helyükről.

Annak vizsgálatára, hogy az aranyatomok CO molekulák jelenléte nélkül is átrendeződnek-e az ionbombázott felületen – végig UHV körülmények közt tartva a mintát – 15 óra elteltével készítettünk leképezéseket. Az 5.12. A ábrán az ionbombázás után, az 5.12. B ábrán a 15 órán át vákuumban, kezelés nélkül tartott minta STM képeit, valamint a képek magasság-eloszlás hisztogramjait mutatjuk be.



5.12. ábra

Au(111) felületről ionbombázás (5.12. A) és 15 óra után (5.12. B) készült STM képek (200 nm×200 nm) és a képek magasság-eloszlás hisztogramjai (5.12. C, D)

A 200 nm×200 nm nagyságú területről készült pásztázó alagútmikroszkópiai felvételek alapján megállapítható, hogy a 15 órán át vákuumban tartott mintán bekövetkező felületváltozás nem összemérhető a szén-monoxid expozíció hatására bekövetkező szerkezetváltozással. Kisebbs mértékű változás következik be: a keskeny, éles szakadékokat elválasztó falak szélesednek, sorokba rendeződnek, miközben az éles pontként látszó arany szemcsék száma megnőtt. Ezek a szemcsék jellemzően nem a

lyukak, árkok mélyén helyezkednek el, mint a CO expozíció hatására kialakuló felületen (ld.: 5.11. C-F ábra). Bár az ionbombázott felület vákuumban spontán is átrendeződik idővel, az STM képek azt mutatják, hogy szén-monoxid expozíció hatására sokkal nagyobb a felületen mozgó/elvándorló aranyatomok száma, nagyobb a szerkezetben bekövetkező változás. Emellett a magasság-eloszlás hisztogramok rámutatnak arra, hogy az ultranagy-vákuumban tartott mintán is a rendezett Au(111) felületre jellemző szerkezet kezd kialakulni: az ionbombázott felületre jellemző széles hisztogram igen keskenyvé válik és ~2 nm-nél található maximuma, míg a kiindulási felület esetében ez az érték ~3,5 nm volt. Ezt az eredményt adták az UPS spektrumok is, ugyanis mind az időben, mind a CO expozíció hatására megvalósuló átrendeződés a rendezett Au(111) egykristályra jellemző elektronállapot kialakulása (visszaalakulása) irányába történik.

Az irodalmi adatok, valamint a saját mérési eredményeink alapján valószínű, hogy ugyan fiziszorpciós kölcsönhatás alakul ki az aranyatomok és a szén-monoxid molekulák közt, de a szorpció hatására a felület nagymértékű átrendeződése már szobahőmérsékleten bekövetkezik, sokkal gyorsabban, és jelentősebb mértékben, mint vákuumkörülmények mellett. Az átrendeződés hajtóereje valószínűleg az, hogy a feldurvított felület nem tekinthető egyensúlyi rendszernek, valamint a rendezett Au(111) felület felületi szabadenergiája kisebb. Feltételezhető, hogy az ionbombázott felület visszarendeződése kinetikailag gátolt (UHV-ban nagyon lassú a visszarendeződés), de a felületi aranyatomok szén-monoxid molekulákkal kialakított gyenge kötése (adszorpciós hő) elegendő aktiválási energiát biztosít ahhoz, hogy a kinetikai gátat „átlépve” a felület visszarendeződjön.

5.4.2.4. Elméleti számítások eredménye

A kísérleti munkával párhuzamosan munkatársaink elméleti számításokat is végeztek az Au(111) felületen történő CO adszorpció vizsgálatára. A számításokat VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) programcsomaggal hajtották végre, amely a kölcsönhatásokat GGA sűrűségfüggvény-funkcionál, síkhullám bázis alkalmazásával írja le. A fémfelület leírására 3×4-es cellát alkalmaztak.

A rendezett Au(111) felületen az irodalmi adatokkal és a kísérleti eredményekkel egyezően nagyon kicsi: ~0,2 eV a számolt kölcsönhatási energia. Ezen a felületen ionbombázás hatására kialakuló adszorpciós helyek modellezésére a rendezett egykristály felületre tettek 1-4 aranyatomot különböző geometriájú elrendezésben. Legnagyobb kölcsönhatási energiát (~1,0 eV) azok a modelleken végzett számítások eredménye adta, amikor az adszorbeálódó CO molekula egy ún. 'adatomhoz' (a felületen egyetlen plusz atom) kapcsolódik. Ilyen geometriát a rendezett felületre helyezett egy aranyatomhoz, illetve a felületen négy aranyatom alkotta piramis felső atomjához kötődő szén-monoxid rendszerrel is modellezték, és mindkét esetben ez az eredmény adódott. Kisebb energiaértéket (~0,8 eV) eredményezett az egyatomos lépcső éleken történő CO molekula adszorpciójának modellezésekor, amikor az 111 felülettel párhuzamosan három aranyatomot elhelyezve, s ezen a fekvő háromszögon egy, illetve két szén-monoxid molekula esetében számolták a kölcsönhatási energiát. Megemlítendő, hogy az általános elvárásokkal ellentétben a kölcsönhatási energia nagyobb értékei ellenére a számítások eredményeként a C–O rezgési átmenethez tartozó hullámszám-értékek kismértékű pozitív eltolódást mutattak a rendezett Au(111) felületen adszorbeálódó értékhez képest. Igaz, csak az adatomokkal modellezett geometriájú helyek esetében mutattak jelentős, ~+13 cm⁻¹-es eltolódást, míg a többi modellnél csak néhány cm⁻¹ az eltérés. A kísérleti eredményekkel összevetve a számítások eredményeit, feltételezhető, hogy adszorpció a feldurvított felületen alapvetően az adatomokon történhet. Ezekhez a helyekhez rendelhető a számítások alapján a legnagyobb kölcsönhatási energia. Az egy atom magasságú lépcsők élei, a sarokatomok kisebb kölcsönhatási energiájú helyek, valószínűsíthetően itt történik adszorpció a nagyobb borítottságok esetében. A számítások is alátámasztják az összefrekvenciás spektrumok azon eredményeit, hogy ezekhez a kisebb kölcsönhatási energiájú helyekhez nagyobb C–O rezgési hullámszám-értékek tartoznak.

5.5. Összefoglalás

Az 5. fejezetben az arany felületeken lejátszódó szén-monoxid adszorpcióra vonatkozó, összefrekvencia-keltési és fotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel, valamint pásztázó alagútmikroszkópiával végzett kísérleteket ismertettük, valamint elméleti számítások eredményeit is felhasználtuk az eredmények kiértékeléséhez, értelmezéséhez.

Méréseink alapján – irodalmi adatokkal megegyezően – párologtatott polikristályos, és rendezett Au(111) egykristály felületen nem adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák még alacsony hőmérséklet- és magas nyomásértékek mellett sem. Viszont ionbombázással feldurvított Au(111) felületen összefrekvencia-keltési spektroszkópiával adszorbeált CO molekulákhoz rendelhető csúcsot detektáltunk.

Megvizsgáltuk a CO adszorpció hőmérséklet-függését ~200-270 K hőmérséklet-tartományban. Az irodalmi adatokkal szemben ~200 K-es deszorpciós hőmérséklet felett (~270 K-en) is detektáltunk összefrekvencia-keltési spektroszkópiával CO rezgési átmenethez rendelhető csúcsot a határfelületről. A mérésorozatban nagyon kicsi (2 cm^{-1}) hullámszám-eltolódást mértünk egy adott nyomásérték esetében.

Kihhasználva az összefrekvencia-keltési spektroszkópia felületérzékenységet, valamint, hogy magas nyomásnál is lehetőséget nyújt a határfelületen adszorbeált molekulák rezgési átmeneteinek detektálására, széles CO parciális nyomás-tartományban (10^{-7} -1,0 mbar) vizsgáltuk a CO adszorpciós folyamat nyomás-függését. A spektrumok illesztése azt az eredményt adta, hogy a nagyobb borítottságok esetén a C–O rezgés erőssége egyre gyengébb, kisebb hullámszámoknál detektáltuk az összefrekvenciás jelet. Ezt a nyomás-tartományt tekintve kb.: -10 cm^{-1} az eltolódás, ami ellentétes előjelű, mint az átmeneti fémek esetében detektált hullámszám-eltolódásra vonatkozó tendencia. Minden esetben egy csúccsal illeszthetőek a spektrumok, ami arra utal, hogy bár a feldurvított felületen többféle geometriájú helyeken történhetne adszorpció, mégis valószínűsíthető, egy-egy nyomásérték esetében egyenértékűek az adszorpciós helyek, vagy csak egyfajta, az adott körülmények közt legstabilabb, legkisebb koordinációjú aranyatomokon történik adszorpció.

A negatív irányba történő hullámszám-eltolódást az irodalomban fellelhető elméletek nem egyértelműen magyarázzák. A Blyholder modell által leírt kémiai eltolódás: miszerint a fém és a szén-monoxid molekula közötti donálás-visszadonálás egyensúlya határozná meg az adszorpció erősségét, megkérdőjeleződik. A modell szerint a visszadonálás erősíti a C–O kötést, gyengítve a fém és a szén-monoxid molekula közötti kölcsönhatást. Az általánosan elfogadott, hogy az adszorpció a legstabilabb, legjobb kötődő helyeken játszódik le először. A borítottság növekedésével egyre gyengébben kötő helyek maradnak a felületen, ahol a fém–CO kötés erőssége gyengébb, a C–O rezgési átmenet hullámszáma nő. Még ha modell szerint kisebb is a visszadonálás mértéke, és csak a CO 5σ és a fém d pályái közötti kölcsönhatás mérvadó, ez a folyamat is a C–O rezgés hullámszámának csökkenését okozná.

Nyilvánvaló, hogy a szén-monoxid molekulák közötti dipól-dipól csatolás mellett a kötődési helyek, az elektronszerkezet is hatással van az adszorpcióra. Az elektronszerkezetben bekövetkező változások követésére mély hőmérsékletű CO nyomásban történő XPS és UPS méréseket tervezünk végezni. A ultraibolya fotoelektron-spektrumok választ adhatnak arra a kérdésre, hogy az adszorpció során hogyan változik a vegyértéksáv elektronszerkezete, az XPS mérések alapján pedig meghatározható, hogy mennyi szén-monoxid molekula adszorbeálódik a felületen, illetve esetleg az arany, vagy a szén oxidációs állapotai változnak-e.

Szobahőmérsékletű UPS méréseket a szén-monoxid adszorpciót megelőzően és az adszorpció után már végeztünk és megállapítottuk, hogy a rendezett felülethez képest az ionbombázás hatására a felületi állapot, valamint a legnagyobb kötési energiájú d sáv betöltöttsége is jelentősen megváltozik. Az expozíció után viszont a felület visszarendeződését detektáltuk az UPS spektrumok alapján. A felületi állapothoz rendelhető csúcs kötési energiája és intenzitása sokkal inkább hasonlított a rendezett, hőkezelt Au(111) egykristály felülethez, mint a CO adszorpció előtt ionbombázással feldurvított felülethez. Az adszorpció során a felület struktúrájában bekövetkező változások követésére szobahőmérsékletű pásztázó alagútmikroszkópiai mérések álltak rendelkezésünkre. A leképezések során megállapítottuk, hogy igen jelentős felületi átrendeződést okoz a CO adszorpció az ionbombázott Au(111) felületen. A felületi aranyatomok nagy része átrendeződik, a felület kisimul. Ezt a folyamatot a CO molekulák indukálják, (UHV körülmények közt nem tapasztaltunk ilyen jelentős változást), annak ellenére, hogy az elméleti

számítások eredményével megegyezően valószínűsíthetően csak kis kölcsönhatási energiával jellemezhető adszorpció folyamat játszódik le. Feltételezhető, hogy – pont az aranyatomok átrendeződése miatt – alacsony CO nyomásnál szobahőmérsékleten nem adszorbeálódnak a molekulák a felületen, mert a kisimult felületen már nincsenek a feldurvított felületre jellemző él, könyök és adatomok, melyek ebben a rendszerben az adszorpció szempontjából aktív helyek. Szobahőmérsékleten CO gáz jelenlétében olyan kölcsönhatás alakul ki a feldurvított felületű Au(111) egykristály és a szén-monoxid molekulák között, melynek során a felületi aranyatomok jelentős része átrendeződik, de a CO molekulák tartósan nem adszorbeálódnak a felületen.

6. Összefoglalás

Doktori dolgozatomban az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia határfelületi rendszerek és folyamatok jellemzésére való alkalmazását mutattam be három példán keresztül. A kísérletek során más felületanalitikai módszereket (XPS, UPS, STM) párhuzamosan alkalmazva a vizsgált határfelületeket, a határfelületi rétegben lejátszódó folyamatokat tudtuk széleskörűen jellemezni. Egyidejűleg megvalósítottuk a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák rezgési átmeneteinek, a (határ)felületek kémiai összetételének, elektronszerkezetének és a komponensek kémiai állapotának vizsgálatát. A felületanalitikai műszeregyüttes kétutas kialakításnak köszönhetően atmoszférikus környezetben, vagy akár kontrollált gáztérben (ultravákuumtól atmoszférikus nyomásig terjedő tartományban) is tudtunk összegfrekvenciás méréseket végezni.

A disszertáció első fejeztében – melyben katanionos felületaktív anyagok (tenzidek) adszorpciós tulajdonságait követtük – az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazását levegő/folyadék határfelület esetében mutattam be. A határfelületi rétegben adszorbeált molekulák mennyiségéről, rendezettségéről és a konformációs állapotukról az összegfrekvenciás spektrumok adtak új információt. A mérési eredmények alapján a határfelületen növekvő tömbi koncentrációk esetén azonosítottuk az egyensúlyi adszorpciós rétegben kialakuló gáz- és expandált folyadék-szerű fázisokat. Megállapítottuk, hogy a tenzidek tömbi (oldatbeli) koncentrációját növelve a vizsgált tenzidek közül a dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát katanionos oldat esetében kétdimenziós, elsőrendű-, szerkezeti fázisátalakulás történik. A teljes adszorbeált réteg egyszerre – egy adott tömbi koncentrációhoz tartozó kémiai potenciálnál – alakul át gáz-szerű fázisból kondenzált folyadékfázisúvá. A rövidebb szénláncú, oktil-trimetil-ammónium–oktil szulfát katanionos tenzid esetében viszont nincs fázisátalakulás szobahőmérsékleten a vizsgált koncentráció-tartományban, hanem folytonos az átmenet a különböző fázisok között.

Az értekezés második részében levegő/szilárd határfelületen: üveg-, réz- és vashordozóra Langmuir-Blodgett és önszerveződő SAM (Self Assembled Monolayer) technikával felvitt N-hidroxi-oktadekanamid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulák alkotta rétegek vizsgálatát mutattam be. A mintákat röntgen fotoelektron- és összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával is vizsgáltuk. A különböző polarizáció-kombinációban mért összegfrekvenciás spektrumok illesztésével és analízisével demonstráltuk, hogy védőréteget alkotó hosszú szénláncú molekulák homogén, rendezett réteget alkotnak. Meghatároztuk az LB réteget alkotó molekulák láncvégi metil-csoportjainak orientáció-eloszlását (a metilcsoport szimmetriatengelye és felületi normálisa által bezárt szög várható értékét a szórásértékek függvényében): végtelen keskeny ($\sigma=0$) eloszlását feltételezve a C18N réteg esetében $\sim 20^\circ$, a C18P réteg esetében $\sim 10^\circ$. Ezen adat felhasználásával megmutattuk, hogy az alkilcsoportok közel merőlegesek a hordozó felületére. Az XPS mérések megerősítették ezt az eredményt: a spektrumok kiértékelésével megállapítottuk, hogy a molekulák a fejcsoportjaikon keresztül kötődnek a hordozókhoz. A rétegmentes hordozók felületén azonosított alapvetően hidrofób fémoxid, -hidroxid és szennyeződés alkotta réteget az LB technikával felvitt molekulák nem szorítják le a felületről.

Meghatároztuk, hogy ennek a szennyező rétegnek $\sim 3,3\text{--}4,0$ nm a vastagsága, a fejcsoportok alkotta réteg vastagsága $\sim 0,30\text{--}0,35$ nm, a minta felületének normálisához viszonyítva $20\text{--}30^\circ$ -os szöget bezáró szénhidrogénláncok alkotta réteg vastagsága pedig $1,9\text{--}2,1$ nm. A kötésállapotok vizsgálatára részletes minőségi analízist is végeztünk. Az eredmények a fémhordozók és a molekulák közötti kölcsönhatás mechanizmusáról szolgáltatottak információt. Az LB rétegek deprotonált fejcsoportjai a hordozó felületi hidroxilcsoportjaival alakítanak ki kötést, s ezzel egyidejűleg vízmolekulák keletkeznek és távoznak a felületről.

A Langmuir-Blodgett technikával kialakított rétegek vizsgálata során szerzett információkra alapozva, ugyanezekből a hosszúszenláncú molekulákból az előállítás szempontjából jóval egyszerűbb módszerrel, önszerveződéssel is előállítottunk a fémhordozókon a rétegeket. Az önszerveződési folyamat időfüggését ugyancsak összegfrekvenciás spektrumokkal követtük. Megállapítottuk, hogy eltérő idő alatt, de mind a négy minta esetében (C18N/Cu, C18P/Cu, C18N/Fe, C18P/Fe) homogén és polárisan rendezett az önszerveződéssel kialakuló réteg, amelyben a molekulák alkiláncai jellemzően all-transz konformációjúak. A rétegek szerkezete igen hasonló a Langmuir-Blodgett rétegekéhez.

A harmadik leírt kísérletsorozatban szén-monoxid molekulák adszorpcióját vizsgáltuk különböző arany felületeken. A laboratórium eszközállományával megvalósíthatóvá vált a felületkémiai kutatások

egyik legfontosabb követelménye, hogy a minta a készítéstől a karakterizáláson át az adszorpciós kísérletekig ultranagy-vákuum körülmények között maradjon. A gázadszorpciós kísérleteket az erre a célra kialakított UHV/nagynyomású, összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekhez kialakított kamrában végeztük. A minták előállítására, tisztítására és vizsgálatára az UHV rendszer analiziskamrájában került sor.

Kísérletek eredményeként megállapítottuk, hogy Au(111) felületen ionbombázással alacsony koordinációs számú aranyatomokat létrehozva – a rendezett, hőkezelt Au(111) egykristály felülettel ellentétben – adszorbeálódnak a CO molekulák. Hőmérsékletfüggő méréseink során megállapítottuk, hogy ezen a felületen 0,1 mbar CO parciális nyomásnál ~270 K-en – az irodalomban ismertett deszorpciós hőmérséklet felett – deszorbeálódik a szén-monoxid, és az adszorpció az egyenértékű adszorpciós helyeken történik. A nyomásfüggő kísérleteink alapján elmondható, hogy növekvő CO borítottság mellett csökkennek a C–O rezgési átmenethez rendelhető hullámszámok. Az adszorpció teljesebb megértéséhez az adszorpciós helyek geometriájának, az elektronszerkezetnek, a kémiai eltolódást okozó kötés jellegének, és az adszorbeált molekulák közötti (dipól-dipól) kölcsönhatás ismerete szükséges. Fotoelektron-spektroszkópiai módszereket alkalmazva nyilvánvalóvá vált, hogy szobahőmérsékleten végzett mérések folyamán teljesen deszorbeálódnak a szén-monoxid molekulák a felületről, viszont az adszorpció hatására az ionbombázott Au(111) minta elektronszerkezete megváltozik, a rendezett Au(111) egykristály felületre jellemző elektronállapotokat detektáltunk UPS-sel.

A CO expozíció hatását a felület szerkezetére pásztázó alagútmikroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk. A leképezések azt mutatják, hogy nagyon jelentős az aranyatomok átrendeződése, az ionbombázott felület kisimul.

További fotoelektron-spektroszkópiai kísérleteket tervezünk végezni alacsony hőmérsékleteken, 10^{-9} - 10^{-5} mbar CO nyomás-tartományban, hogy feltérképezzük az elektronszerkezet az oxidációs állapotok változását, ezzel kvantitatív és kvalitatív információt kapjunk az adszorbeált CO molekulákról, valamint az adszorpció folyamatáról.

A kísérletsorozat folytatásaként FeO_x/Au inverz katalizátort állítunk elő, a mostani kísérleteink alapján jellemzett Au(111) felületen, vasoxid vékonyréteget kialakítva elektronsugaras párologtatással. A bemutatott felületanalitikai műszerállománnyal az inverz katalizátor felületén lejátszódó szén-monoxid adszorpciót és annak a felületre (elektronszerkezetre, szerkezetre) gyakorolt hatását tervezzük követni. Ezekkel a tervezett kísérletekkel reményeink szerint választ kaphatunk az oxidhordozós arany nanorészecskés katalizátorok katalitikus reakciókban mutatott kiemelkedő aktivitásának okára.

7. Summary

In the Ph.D. dissertation I demonstrated the great applicability of Sum Frequency Generation Spectroscopy (SFG) via three examples.

Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy is a second order nonlinear optical spectroscopic technique with submonolayer sensitivity. The method is surface/interface specific, as second order nonlinear optical processes are forbidden in the bulk of centrosymmetric media (e.g. metals, liquids, gases, etc.), therefore the sum frequency signal is generated only at interfaces where the centrosymmetry is necessarily broken. The Sum-Frequency Generation Spectroscopy provides the characteristic vibration frequencies of the interfacial species, while band intensities are connected to their number densities as well as orientation distribution.

During the experiments complementary traditional surface analytical techniques (X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (XPS, UPS), Scanning Tunneling Microscopy (STM)) are employed together with SFG we have studied surfaces and the processes at the interfaces.

We developed an experimental setup by connecting the Sum-Frequency Generation spectrometer to a surface analysis system via an appropriately designed chamber capable of experiments in a broad pressure (from ultra high vacuum to atmospheric) and temperature range. Owing to this complex instrument (and to its two-way configuration) we could perform Sum Frequency Generation Spectroscopy measurements either atmospheric pressure or under controlled gas conditions in the UHV system.

This complex instrument allows sample preparation and characterization according to the long standing traditional surface science as well as in situ determination of the gas adsorption and transformation properties of the sample at ambient pressure.

In the first part of the Ph.D. dissertation I investigated the adsorption features of cationic surfactants at the air/water interface by Sum Frequency Generation Spectroscopy. The octyltrimethylammonium octyl sulfates and dodecyltrimethylammonium dodecyl sulfates are water-soluble surfactant molecules that are migrating spontaneously from their own water solution onto the air/water interface, thus creating an adsorbed equilibrium layer at the surface. Based on the Sum Frequency Generation spectra I obtained information about the ordering of the adsorbed layer, the conformation of the alkyl chains of the surfactant in the adsorbed layer and the orientation-distribution of the terminal methyl groups of adsorbed C18N and C18P molecules. I also identified the different (gaslike, liquidlike) phases that are formed in the adsorbed equilibrium layer, in the function of the bulk surfactant concentration. It was established that by increasing the bulk concentration of the dodecyltrimethylammonium dodecyl sulfate cationic surfactant the monolayer turns from a gaslike phase to a liquidlike phase at a constant chemical potential, which means that a two-dimensional first-order phase transition takes place in the adsorption layer. While in case of the shorter chain length – octyltrimethylammonium octyl sulfate – cationic surfactant there is no phase transition in the examined concentration range at room temperature.

In the second part I characterized glass, copper, and iron supported octadecanoylhydroxamic acid (C18N) and octadecylphosphonic acid (C18P) layers, which were prepared by Langmuir-Blodgett and Self Assembly techniques. Besides Sum Frequency Generation Spectroscopy I used surface analytical photoelectron spectroscopy technique (XPS) in order to carry out the complex analysis of the samples. With the help of the fitting and evaluation of the Sum Frequency spectra taken in different polarization combinations I demonstrated that the long alkyl chain molecules have formed a homogenous and well-ordered coating layer. In addition I determined the orientational distribution of the terminal methyl groups (the upper limits for the mean tilt angle, Θ : the polar tilt between symmetry axis of terminal methyl group and surface normal). Applying this information I got that the alkyl chains of C18N, C18P molecules are nearly perpendicular to the substrate surface. This result agreed well with the XPS measurements: from the fitting and evaluation of the XPS spectra I established that the molecules bonding to the substrate

through their headgroups. And a contamination layer – in case of both copper and iron substrate – is still present at the surface after the completion of the Langmuir-Blodgett layer deposition process. The thickness of this layer which contains metal oxide, hydroxide and hydrocarbon contamination is ~3.3-4.0 nm. I obtained ~0.30-0.35 nm for the thickness of the layer of the headgroups, and 1.9-2.1 nm for the hydrocarbon chain layer – which consist of the alkyl chains of the molecules, and the tilt angle for the latter is around 20-30° with respect to the sample surface normal. To understand the bonding process between the hidoxamic and phosponic acid molecules of the LB layer and metal substrate I performed the detailed quantitative analysis of XPS spectra. The suggested mechanism is that binding of the headgroups to the surface occurs via condensation. The deprotonated headgroups form bonds with the surface hydroxyl groups of the substrate, which is accompanied by the formation and elimination of water molecules.

On the basis of the new information we have gained during the investigation of Langmuir-Blodgett layers, we created samples from the same long-chain molecules by self assembly process on copper and iron substrates. With this method it is much easier to produce layers than with the Langmuir-Blodgett technique. I followed the time dependence of the self assembly process again with the help of Sum-Frequency Spectra. I demonstrated that in case of all the four samples (C18N/Cu, C18P/Cu, C18N/Fe, C18P/Fe) in the course of a spontaneous self assembly process homogeneous and polarly ordered layers are formed in which the alkyl chains of the molecules are dominantly in all-trans conformation and the structure of the layers are very similar to LB's.

In the third described series of experiments we have investigated carbon monoxide adsorption on various gold surfaces. With the complex experimental setup of our laboratory – which was developed by connecting an ultra-high vacuum multi-technique (X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) surface analysis system to the Sum Frequency Generation Vibrational Spectrometer – one of the most important requirements of surface chemistry research became realizable, namely that the sample remains under ultra high vacuum (UHV) conditions from the sample preparation, through characterization and also during the adsorption experiments. The gas adsorption experiments were performed in an UHV/high pressure chamber, designed for Sum Frequency Generation Spectroscopic measurements. The preparation, cleaning and characterization of the samples was done in the analysis chamber of the UHV system.

As a result of the experiments I proved that the carbon monoxide molecules – in contrast to the intact Au(111) surface – have adsorbed on Ar ion bombardment modified Au(111) surface. The adsorption sites are the gold atoms with low coordination number (these are generated by the bombardment). With temperature dependent Sum Frequency Generation measurements I found on this surface, at 0,1 mbar partial CO pressure, at ~270 K (above the desorption temperature stated by the literature) the carbon monoxide desorbs, and the adsorption sites are equivalent or having the same geometry type. According to the pressure dependent experiments, the peak positions belonging to the C-O vibrational transition shift towards lower wave numbers as the CO coverage is increasing. To understand the complex process of the carbon monoxide adsorption, we need to know the features of the adsorption sites, the electron structure, the nature/character of the bond which causes the chemical shift and the dipole-dipole interaction between the adsorbed molecules.

The results of Photoelectron Spectroscopy measurements confirmed that at room temperature all of the carbon monoxide molecules desorbed from the sputtered Au(111) surface, but the electron structure of the gold support has been changed due to the effect of this adsorption process. I detected electron structural states characteristic to the ordered Au(111) single crystal with UPS.

I examined the effect of the CO adsorption to the surface structure by Scanning Tunneling Microscopy at room temperature. The STM images are showing that the most part of the surface gold atoms has rearranged: the sputtered surface has relaxed, smoothed.

In order to get a more detailed picture about the changes in the electron structure during the adsorption we are planning to do photoelectron spectroscopy measurements at low temperature, in the 10^{-9} - 10^{-5} mbar CO partial pressure range. These experiments also can provide us both quantitative and qualitative information about the adsorbed carbon monoxide molecules.

As the continuation of this research we have prepared an inverse catalyst: using electron beam evaporation we have developed an iron-oxide thin film on Au(111) single crystal surface. With the introduced surface analytical system we plan to follow the CO adsorption and its effect onto the surface, namely the changes in the electronic structure and in the structure of the surface. The results of this planned experiments might furnish an answer about the reason of the high catalytic activity of the (metal)oxide supported gold nanoparticle catalyst in the reaction of carbon monoxide oxidation.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Pálinkás Gábornak az MTA rendes tagjának, a Kémiai Kutatóintézet főigazgatójának a támogatását, hogy ezt a kutatási technikát megvalósíthattuk Magyarországon.

A dolgozat elkészítéséhez nyújtott segítségért köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőmnek Prof. Guczi Lászlónak, az MTA Doktorának.

Köszönöm két munkatársamnak Dr. Pásztai Zoltánnak és Dr. Keszthelyi Tamásnak, hogy az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai módszer elsajátítása során végig türelemmel és figyelemmel támogattak, irányították munkám és megjegyzéseikkel, észrevételeikkel segítették a dolgozatom elkészítését.

A kísérletek során nyújtott segítségért a Kémiai Kutatóközpont dolgozóinak is szeretnék köszönetet mondani. Elsősorban Dr. Berkó Andrásnak a pásztázó alagútmikroszkópiai mérésekért, Dr. Bakó Imrének és Dr. Pápai Imrének az elméleti számításokért, Sajó Istvánnak a röntgen diffrakciós mérések elvégzéséért.

Köszönet illeti a cikkek társszerzőit Dr. Varga Imrét, Dr. Mészáros Róbertet, Dr. Gilányi Tibort, Dr. Telegdi Juditot és Dr. Rigó Tímeát.