

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
Kémia Doktori Iskola



Összefrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazása határfelületi rendszerek vizsgálatára

Ph.D. értekezés tézisei

Hakkel Orsolya

Témavezető: Prof. Guzzi László
MTA Doktora

Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet

2010

1. Bevezetés és célkitűzés

A határfelületek, a határfelületen lejátszódó folyamatok, reakciók vizsgálata az egyre korszerűbb, hatékonyabb felületvizsgálati módszereknek köszönhetően folyamatosan fejlődik. Mivel minden anyag határfelületen keresztül érintkezik az azt körülvevő fázisokkal, a határfelületek mind pontosabb megismerése folyamatosan az érdeklődés középpontjában áll. A határfelületek tulajdonságai – amellet, hogy jelentősen eltérhetnek a tömbi anyag tulajdonságaitól – alapvetően meghatározzák az adott anyag felhasználhatósági körét.

Tradicionalis felületanalitikai módszerekkel általában a bonyolult, összetett határfelületeket egyszerűbb modellrendszerek segítségével vizsgálták, ultranagy-vákuum (Ultra High Vacuum, UHV) és alacsony hőmérsékleti körülmények mellett. A modern felületkutatás egyik legfontosabb feladata ismeretek szerzése 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 optikai spektroszkópiai módszerek – például a nemlineáris jelenségen alapuló összefrekvencia-keltési spektroszkópia (Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, SFG/SFS) – felületérzékenységüknek köszönhetően igen hatékony eljárások, akár nagy nyomású gáz környezetben, akár folyadék/szilárd, vagy folyadék/folyadék határfelületek esetén is a határfelületi rétegek molekuláris szintű vizsgálatára.

A felületkéimiai/heterogén katalitikus kutatások területén az összefrekvencia-keltési spektroszkópia más felületanalitikai módszerekkel történő együttes alkalmazása nem csak modell-, hanem komplex rendszerek, határfelületek vizsgálatát is lehetővé teszi. Egyidejűleg jellemezhető a határfelületi réteg kéimiai összetétele, morfológiája, elektronszerkezete, adszorpciós reakciók esetében az adszorbeált molekulák és köztitermékek tulajdonságai, melyek mind hozzájárulhatnak ahhoz, hogy új, hatékonyabb anyagokat (katalizátorokat, bevonatokat stb.) állítsunk elő.

Doktori dolgozatomban három határfelületi rendszer példáján keresztül mutatom be az összefrekvencia-keltési spektroszkópia határfelületi rendszerek és folyamatok jellemzésére való alkalmazását. A kísérletek során párhuzamosan alkalmazva tradicionalis felületanalitikai módszereket (röntgen- és ultrabolya fotoelektron-spektroszkópia (X-Ray-, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, (XPS, UPS), pásztázó alagútmikroszkópia (Scanning Tunneling Microscopy, (STM))

és összefrekvencia-keltési spektroszkópiát a vizsgált határfelületeket, a határfelületi rétegben lejátszódó folyamatokat vizsgáltunk.

Dolgozatom 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.

2. Alkalmazott mérőműszerek és vizsgálati módszerek

A disszertációban bemutatott kísérletekhez felületspektroszkópiai módszereket: összefrekvencia-keltési-, röntgen- és ultrabolya fotoelektron-spektroszkópiát, valamint pásztázó alagútmikroszkópiát alkalmaztam a különböző (levegő/folyadék, levegő/szilárd, és (kontrollált nyomású) gáz/szilárd) határfelületek vizsgálatára.

Az alkalmazott mérőberendezés két részből áll: egy felületmódosítási (ionbombázás, elektronsugaras párologtatás) és -analitikai (XPS, UPS) alkalmazásokat tartalmazó ultranagy-vákuum készülékből és az összefrekvencia-keltési spektrométerből. A két műszert hűthető-fűthető mintatartóval rendelkező, ultranagy-vákuum/nagy nyomású gáz környezetben történő összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekhez speciálisan kialakított kamrán keresztül kapcsoltuk össze.

Laboratóriumunkban az összefrekvencia-keltési spektrométer kétutas kiépítésű, az egyik mérőhely a fentebb ismertetett ultranagy-vákuum rendszer részét képező kamra. A másik az atmoszférikus nyomáson történő mérésekhez kialakított mérőhely. A két felületanalitikai eszköz külön-külön, egymástól függetlenül is alkalmazható mérésekre, de a két műszer összekötése által megvalósult, hogy a mintákat in-situ körülmények mellett mérjük. A minták az előállítástól a mérendő reakcióig a vákuumrendszer megbontása nélkül vizsgálhatóak.

A felületanalitikai műszeregyüttes alkalmazásával egyidejűleg tudtuk megvalósítani a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák rezgési átmeneteinek, a (határ)felületek kémiai összetételének, elektronszerkezetének és a komponensek kémiai állapotának vizsgálatát.

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópia másodrendű nemlineáris, optikai effektuson alapuló, monoréteg érzékenységgű, felületspektroszkópai módszer. Elsősorban a határfelületi rétegben elhelyezkedő molekulák azonosítására (rezgési átmeneteik asszignációjával), konformációs és rendezettségi viszonyaik meghatározására, valamint a spektrumok kiértékelésével a molekulák orientáció-eloszlásának meghatározására alkalmas.

A már hagyományosnak tekinthető fotoelektron-spektroszkópai eljárások alkalmazásával a minták felületének kémiai összetételére, az elemek oxidációs állapotaira, elektronszerkezetére vonatkozó információk nyerhetőek, valamint a határfelületi réteg mennyiségi elemzése valósítható meg.

Pásztázó alagútmikroszkópai leképezésekkel a helyi geometriai viszonyok, és a lokalizált elektronállapotok letapogatásával a vizsgálandó minta felületének szerkezete térképezhető fel akár atomi felbontásban.

3. Kutatási eredmények, az új tudományos eredmények kiemelésével:

3.1. Katanionos tenzidek adszorpciója az oldat felületén

A katanionos felületaktív anyagok amfifil (hidrofíl és hidrofób molekularészt tartalmazó) kation és amfifil anion alkotta sók. Ezek a tenzidmolekulák levegő/folyadék határfelületen adszorpciós réteget képeznek azáltal, hogy vizes oldataikból spontán a folyadék felületére vándorolnak. Kísérleteinkben két katanionos tenzid: oktil-trimetil-ammónium–oktil-szulfát (OTA-OS) és dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát (DTA-DS)) oldatainak adszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk levegő/folyadék határfelületen. Összefrekvencia-keltési spektrométer alkalmazásával növekvő tömbi (oldat) koncentrációk hatására a tenzidoldatok határfelületi rétegében lejátszódó változásokat követtük.

- Összefrekvenciás méréseink alapján azonosítottam – az oldat (tömbi) koncentráció növelés hatására – a határfelületi rétegben kialakuló fázisokat. Alacsony koncentrációk esetében ún. gáz-szerű, míg magasabb tömbi koncentrációknál kondenzált, folyadék-szerű fázist alkotnak a tenzidmolekulák az adszorpciós egyensúlyi rétegben.

- Megállapítottam, hogy egy adott tömbi koncentrációhoz tartozó kémiai potenciálnál a dodecil-trimetil-ammónium–dodecil-szulfát katanionos oldat esetében kétdimenziós, elsőrendű, gáz/folyadék szerkezeti fázisátalakulás történik az egyensúlyi adszorpciós rétegben. A teljes adszorbeált réteg egyszerre alakul át gáz-szerű fázisból folyadék-szerű fázisúvá.

- A rétegek szerkezetére vonatkozóan az összefrekvenciás spektrumok analízisével megállapítottam, hogy az egyensúlyi adszorpciós rétegben a katanionos tenzidmolekulák szénláncai egyik vizsgált anyag esetében sem all-transz konformációjúak, sok gauche-hibahellyel rendelkeznek a vizsgát koncentráció-tartományban.

3.2. Langmuir-Blodgett monorétegek jellemzése

Levegő/szilárd határfelületen: üveg-, réz- és vashordozóra Langmuir-Blodgett (LB) technikával felvitt N-hidroxi-oktadekán-amid (C18N) és 1-oktadecil-foszfonsav (C18P) molekulákból álló rétegek tulajdonságait röntgen fotoelektron- és összefrekvencia-keltési spektroszkópiával vizsgáltuk. Előzetes kísérletek alapján ezek a rétegek mikroorganizmusok megtapadását gátló és korrozióvédő hatásúnak bizonyultak. Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiai mérésekkel a felvitt rétegek szerkezetét, homogenitását, rendezettségét és a láncvégi metilsoportok orientáció-eloszlását határoztuk meg. Az XPS mérések a Langmuir-Blodgett rétegek vastagságáról, valamint az LB rétegeket alkotó molekulák fejcsoportjainak és a hordozók kémiai állapotáról, a kialakuló hordozó-fejcsoport kölcsönhatásról adtak további információkat.

- Összefrekvenciás spektrumok alapján kimutattam, hogy a védőréteget alkotó N-hidroxi-oktadekán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulák homogén, polárisan rendezett réteget alkotnak.

- Az összefrekvenciás spektrumok illesztésével és kiértékelésével meghatároztam a rétegalkotó molekulák láncvégi metilsoportjainak orientáció-eloszlását. A felület normálisa és a metilsoport szimmetriatengelye által bezárt szög végtelen keskeny ($\sigma=0$) eloszlását feltételezve a C18N réteg esetében $\sim 20^\circ$, a C18P réteg esetében $\sim 10^\circ$. Ezen szerkezeti információ ismeretében megállapítottam, a molekulák alkiláncai közel merőlegesek a hordozó felületére.

- Az XPS mérések is alátámasztották, hogy a molekulák fejcsoportjai a hordozók felé fordulnak, valamint, hogy annak ellenére is sikeres volt a rétegek felvitele LB technikával fémhordozókra, hogy a felvitel során az LB rétegek nem szorították le a fémhordozók felületét fedő hidrofób szennyező réteget. Továbbá megállapítottam, hogy a molekulák fejcsoportjai a hordozó felé fordulnak, míg az alkállancok alkotta réteg a hordozótól távolabb helyezkedik el a Langmuir-Blodgett rétegekben.

- XPS spektrumok kiértékelésével meghatároztam az LB rétegek vastagságát (fémoxido, -hidroxid és szennyeződés rétege: ~3,5-4,0 nm, a fejcsoportok rétege: ~0,3-0,35 nm, a C18N és C19P molekulák szénláncai alkotta réteg: 1,9-2,1 nm) és DFT számítások eredményeit felhasználva a molekulák szénláncainak a felület normálisához viszonyított dőlésszögét (~20-30°). A kapott eredmények igen jó egyezést mutattak az összefrekvencia keltési spektroszkópiai mérések eredményeivel.

- A rétegekötő molekulák és a réz- illetve a vashordozó között kialakuló kötésviszonyok vizsgálatára során megállapítottam, hogy a réteg felvitele után a N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulák fejcsoportjai (részben, vagy teljesen) deprotonálódnak. Kimutattam, hogy az LB réteges mintán csökkent a rézhordozó felületi hidroxilcsoportjainak száma a rétegmentes hordozóhoz képest.

- **XPS mérések alapján kimutattam, hogy a Langmuir-Blodgett réteg kialakulása során az N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulák kondenzációs kölcsönhatásba lépnek a fémhordozókkal: a molekulák deprotonált fejcsoportjai a hordozók felületi hidroxilcsoportjaival alakítanak ki kötet, miközben vízmolekulák keletkeznek és távoznak a felületről.**

3.4. Önszerveződő monorétegek (Self Assembled Monolayer, SAM) jellemzése

Gyakorlati szempontból önszerveződéssel a Langmuir-Blodgett technikánál jóval egyszerűbben lehet rétegeket előállítani szilárd hordozókon. Ezért megvizsgáltuk, hogy az N-hidroxi-oktadecán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulák oldataiból spontán, önszerveződéssel hogyan alakulnak ki rétegek réz- és vashordozókon. Összefrekvenciás spektrumok alapján az önszerveződési folyamat időfüggését követtük.

- **Időfüggő összefrekvencia-keltési spektroszkópai mérések segítségével megállapítottam, hogy az N-hidroxi-oktadekán-amid és 1-oktadecil-foszfonsav molekulákból fémhordozók felületén spontán, önszerveződési folyamat során is kialakulnak a Langmuir-Blodgett rétegek rendezettségét nagyon megközelítő rendezett szerkezetű és homogenitású rétegek.**

3.5. CO adszorpciója arany felületeken

Felületkémi/heterogén katalitikus kutatások nagy része modellrendszerek tervezésére és vizsgálatára irányul. A bemutatott kísérletsorozatban a CO oxidáció első elemi lépését, a szén-monoxid molekulák adszorpcióját vizsgáltuk arany modellfelületeken.

- Az irodalmi adatokkal és elméleti számítások eredményeivel megegyezően az összefrekvencia-keltési spektroszkópai mérések is alátámasztották, hogy az alkalmazott nyomás- (10^{-8} -0,1 mbar) és hőmérséklet-tartományban (160-270 K) a rendezett Au(111) egykristály felületen nem adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák.

- Kimutattam, hogy argonion bombázással (3 keV, 300 K, 10 perc) feldurvított Au(111) egykristály felületen széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban történik CO adszorpció. Feltételezhetően az adszorpció az ionbombázás hatására felületen kialakuló alacsony koordinációjú (kevés szomszédos atommal rendelkező) aranyatomokon történik. Ezt a gondolatmenetet az elméleti számítások eredményeként kapott kölcsönhatási energia-értékek is alátámasztják.

- Nyomásfüggő, alacsony hőmérsékletű összefrekvencia-keltési spektroszkópai méréseink 10^{-8} -1 mbar CO parciális nyomás-tartományban a CO borítottság növekedésének hatására – az átmeneti fémeken megfigyelt folyamatokkal szemben – a C–O rezgési átmenethez tartozó hullámszám-értékek csökkenő irányába (gyengébb fém–CO kötés) történő eltolódását mutatták.

- Kimutattam, hogy ionbombázással feldurvított, alacsony koordinációjú aranyatomokkal jellemezhető Au(111) felületen nagy CO parciális nyomásoknál az UHV körülményekre jellemző deszorpciós hőmérséklet (~190-200 K) felett is adszorbeálódnak szén-monoxid molekulák. Az összefrekvenciás spektrumok illesztési eredményei alapján (minden vizsgált hőmérséklet-érték esetében egy csúccsal illeszthető spektrumok) megállapítottam, hogy az adszorpció azonos, vagy egyenértékű adszorpciós helyeken történik.

- Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiai és pásztázó alagút-mikroszkópiai mérésekkel kimutattam, hogy 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. A CO indukált átrendeződés a felület kisimulásával, visszarendeződésével, a rendezett egykristály felületre jellemző felületi- és elektronszerkezeti állapotok megjelenésével jár.

4. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:

1) Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; **Hakkel, O.**; Gilányi, T.; *Observation of a liquid-gas phase transition in monolayers of alkyltrimethylammonium alkyl sulfates adsorbed at the air/water interface*

J. Phys. Chem. B 109 (2005) 872

IF₂₀₁₀: 4,189

2) Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T. **Hakkel, O.**; Telegdi, J.; Guzzi, L.; *Nemlineáris optikai módszer határfelületi jelenségek in-situ vizsgálatára: az összefrekvencia-keltési spektroszkópia és néhány alkalmazása*

Magy. Kém. Foly. 111(2) (2005) 70

IF₂₀₁₀: 0,00

3) Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T.; Hakkel, O.; Telegdi, J.; L. Guzzi, L.; *Investigation of solid surfaces modified by Langmuir-Blodgett monolayers using sum-frequency vibrational spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*

J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8701

IF₂₀₁₀: 4,189

4) **Hakkel, O.**; Pászti, Z.; Keszthelyi, T.; Frey, K.; Guzzi, L.; *Study of FeO_x/Au inverse model catalysts by in situ sum frequency generation vibrational spectroscopy*

Reac. Kin. and Cat. Lett. 96(2) (2009) 345

IF₂₀₁₀: 0,61

5) **Hakkel, O.**; Pászti, Z.; Frey, K.; Keszthelyi, T.; Berkó, A.; Guzzi, L.; *In situ sum frequency generation vibrational spectroscopy study of CO adsorption on Au surfaces promoted by Ar⁺ sputtering and FeO_x additives*

közlésre elfogadva, Cat. Today (2010)

IF₂₀₁₀: 3,00

6) Pásztai, Z.; **Hakkel, O.**; Keszthelyi, T.; Berkó, A.; Balázs, N.; Bakó, I.; Guzzi, L.; *Interaction of carbon monoxide with Au(111) modified by ion bombardment: a surface spectroscopy study under elevated pressure*
közlésre beküldve, Langmuir (2010)

Összesített hatástényező-érték: 11,98

5. Egyéb közlemények:

1) Kiss, E.; Keszthelyi, T.; Kormany, G.; **Hakkel, O.**; *Adsorbed and spread layers of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymers at the air-water interface studied by sum-frequency vibrational spectroscopy and tensiometry*
Macromolecules 39(26) (2006) 9375

IF₂₀₁₀: 4,27

2) Pásztai, Z.; Keszthelyi, T.; **Hakkel, O.**; Guzzi, L.; *Adsorption of amino acids on hydrophilic surfaces*
J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 224014

IF₂₀₁₀: 2,03

6. Előadások:

1) Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; **Hakkel, O.**; Guzzi, L.; *Investigations of interfacial phenomena of biological relevance by sum-frequency vibrational spectroscopy*
12th International Conference on Vibrations at Surfaces, Erice, Olaszország, 2007

2) Pászti, Z.; Keszthelyi, T.; **Hakkel, O.**; Guzzi, L.; *Sum Frequency Generation: An Efficient „in situ” Tool for Interface Characterization*
TÉT Meeting, June 19, Prague, Csehország, 2007

3) **Hakkel, O.**; Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Guzzi L.; *Határfelületek vizsgálata összefrekvenca-keltési spektroszkópiával*
MTA KK Doki Iskola, Mátrafüred, Magyarország, 2007

4) Kiss, É.; Keszthelyi, T.; Kormány, G.; **Hakkel, O.**; *Adsorbed and spread layers of Pluronics studied by sum-frequency vibrational spectroscopy and tensiometry*
20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, Budapest, Magyarország, 2006

5) Varga, I.; Mészáros, R.; Gilányi, T.; Keszthelyi, T.; **Hakkel, O.**; Guzzi, L.; *The 2D Phase Behaviour of Alkyltrimethylammomium Alkylsulfates at the Air/Solution Interface*
11th International Conference on Surface and Colloid Science, Iguassu Falls, Brazilia, 2003

7. Posztterek:

1) **Hakkel, O.**; Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T.; Telegdi, J.; Guzzi, L.; *Spectroscopic investigation of surface modifications*
COST Training School, COST D30 Summer School, Liverpool, Anglia, 2005

2) Pászti, Z.; Keszthelyi, T.; **Hakkel, O.**; Guzzi, L.; *Adsorption of amino acids on hydrophilic surfaces*
12th International Conference on Vibrations at Surfaces, Erice, Olaszország, 2007