



Doctoral Thesis

Orientation in ultrathin self-assembled organic films for functional coatings a NEXAFS study

Author(s):

Zwahlen, Mathias

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004613889> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Mathias Zwahlen

Orientation in Ultrathin Self-Assembled Organic Films for Functional Coatings: A NEXAFS study

A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich for the degree of:
Doctor of Natural Sciences

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. N. D. Spencer, examiner
Prof. Dr. S. Virtanen, co-examiner
Prof. Dr. W. Steurer chair

Mathias Zwahlen
Dipl. Physics, University of Zürich, Switzerland
Born on the 1st of November, 1975
Citizen of Wahlern (BE), Switzerland

Zusammenfassung

Der Begriff "SAM" (Self-Assembled Monolayer) bezeichnet komplexe und hochgeordnete Strukturen, zu welchen sich Moleküle spontan bei der Adsorption auf ein Substrat organisieren können. Dank dieser internen Ordnung und des modularen Aufbaus ist es möglich, mit solchen Filmen, gezielt und flexibel, funktionelle chemische Gruppen auf der Oberfläche eines Substrats anzubringen und damit die Oberflächenchemie relativ unabhängig von derjenigen des Volumens zu beeinflussen. Die Flexibilität und der erzielte Effekt von SAMs, sowie die Einfachheit und Robustheit der Technik, lassen SAMs auch für zahlreiche technische Anwendungen reizvoll erscheinen.

Messungen zu der internen Struktur und Ordnung von monomolekularen Filmen nehmen eine zentrale Rolle für deren Erfolg ein. Prinzipbedingt kann sich das volle Potential einer SAM-Beschichtung nur dann entfalten, wenn tatsächlich eine hochgeordnete Struktur entsteht. Es ist ausserdem besonders bemerkenswert, dass SAMs eine beträchtliche Wirkung auf makroskopisch beobachtbare Eigenschaften (z. Bsp. Benetzbarkeit) haben und dass man die Mechanismen, durch welche diese entsteht auf molekularer Ebene verstehen kann. Aus all diesen Gründen, ist eine genaue Kenntnis über das physikalisch chemische Verhalten im Allgemeinen und die interne Struktur und Ordnung im Besonderen, unabdingbar für eine Entwicklung solcher Filme.

Strukturaufklärungen an selbstorganisierten Filmen ziehen als roter Faden durch diese Arbeit. Dazu habe ich vornehmlich NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure spectroscopy) verwendet, und wo nötig mit anderen oberflächenanalytischen Methoden ergänzt. Diese synchrotron-basierte Photoelektronenspektroskopie ist sensitiv auf interne Ordnung in SAMs und kann damit insbesondere die letzte Phase der Filmbildung, welche für die Definiertheit der Schicht entscheidend ist aber den meisten experimentellen Tech-

niken verschlossen bleibt, quantitativ verfolgen. In dieser Arbeit werden Ergebnisse von SAMs auf Muskovit-Glimmer, Metall- sowie Metalloxydoberflächen präsentiert.

Eine Modifikation der Oberflächenchemie von Muskovit-Glimmer mittels SAMs wird als wertvolles Hilfsmittel für die Herstellung massgeschneiderter Glimmer-Partikelverbundwerkstoffen erachtet. Unsere Studien konnten dabei Präparationsbedingungen und Moleküle identifizieren, mit denen sich hochgeordnete SAMs erzielen lassen.

Die Experimente zu SAMs auf Titanoxid dienen dazu, etablierte Filme genauer zu verstehen. NEXAFS konnte erfolgreich dazu verwendet werden, kleine Unterschiede in der Ordnung von Phosphat-basierenden Filmen zu detektieren, wie sie beispielsweise aus dem Wechsel der Kopf- oder Endgruppe oder des Lösungsmittels erfolgen. Hier erweist sich die bereits angetönte Sensitivität auf den Grad der Ordnung als äusserst wichtig und bringt zum Beispiel die bessere Eignung der Phosphonat- gegenüber der Phosphatgruppe zu Tage.

Schliesslich tragen NEXAFS Experimente auf Oligo(ethylene glycol) terminierten SAMs auf Gold dazu bei, die "makroskopische" Fähigkeit dieser Filme, der nicht-spezifischen Proteinadsorption zu widerstehen, zu enträtseln. Wie in jedem SAM, sind auch hier detaillierte Kenntnisse der Filme nötig um deren "makroskopisch" beobachtbaren Eigenschaften zu erklären. Quantitative NEXAFS-Analysen gepaart mit Simulationen an vorgeschlagenen Modellstrukturen, geben Aufschluss über die Konformation der Moleküle, welcher im heute gängigen Modell grosse Bedeutung zugemessen wird obwohl die Kenntnis darüber immer noch Lücken aufweist.

Summary

The term “SAM” (Self-Assembled Monolayer) describes a class of complex and highly ordered structures, to which molecules can agglomerate upon adsorption onto a substrate. Owing to the internal order, and the modularity of the molecular building blocks provides a possibility to deposit specifically targeted chemical groups at the surface of a substrate and thus changing the surface chemistry (relatively) independent of that in the bulk. The flexibility of this method and well as the effects that can be achieved with SAMs in combination with the simple preparative procedure with which such films can be established, also make them a technique worth transporting to high-technology.

The only way in which the full potential of such films can benefit the researcher, is if they indeed adopt an “ideal” structure. Only then is the position of the functional endgroups guaranteed, can maximal effect be achieved and possibly most notably, can the properties of the modified surfaces be understood on a molecular level. All these reasons imply, that the use of monomolecular films will only bring their desired advances if a lot of effort is undergone in order to investigate their physical chemistry and internal structure respectively order. This explains why the development of SAMs has gone hand in hand with that of experimental techniques with which molecular structures can be proven.

Structural studies on self-assembled films are the common denominator of all the chapters in this thesis. The majority of the work was made possible by the synchrotron-based NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) spectroscopy, which was in some cases complemented by other experimental techniques. NEXAFS is a photo-electron spectroscopy which is highly sensitive to the internal order of organic films and can most notably investigate the final stage of SAM formation, which is crucial for the resulting structure in a quantitative way, thus excelling over most other surface analytical methods.

In this thesis, I will present studies of conformational order and film structure in SAMs on Muscovite mica, metal- and metal-oxide substrates.

The modification of the surface chemistry of muscovite with SAMs is deemed beneficial for the production of tailored (mica) particle-composites. Our experiments focussed on alkylammonium ions and have clarified preparative procedures as well as concrete surfactants, with which highly order SAMs suitable for the intended modification can be established.

Alkanephosphates have been known to form well-ordered SAMs on titanium-oxide surfaces for some time. The NEXAFS results for these films have successfully revealed minor differences in the order of such films such as arise from a change in head- or endgroup or upon changing the solvent. Only with the already mentioned quantitative sensitivity to the internal order of the NEXAFS technique was it possible to detect these differences, which may prove to be crucial for future applications. At this point, the most prominent consequence of the experiments was proving the superiority of the phosphonate- over the phosphate-group as binding headgroup for the resulting order in the films.

Finally, we performed NEXAFS experiments on Oligo(ethylene glycol) terminated SAMs on gold. These films possess the unique (and bio-chemically valuable) ability to resist the non-specific adsorption of proteins. In accordance with the significance of this property, a lot of effort has gone into the investigation of the molecular mechanisms, which underly protein resistance of SAMs. Quantitative NEXAFS analysis combined with simulations of proposed model conformations have led to new insights concerning the internal structures of such films, which are believed to play a decisive role for protein resistance.