

Oberflächen im Visier der Spektroskopie

Die Summenfrequenz-Erzeugung liefert Informationen über die Struktur von Biomolekülen und Monolayern in Perovskit-Solarzellen.

Regimantas Januškevičius, Robertas Kananavičius, Udo Umhofer und Gediminas Niaura

Die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie liefert Informationen über die Struktur, Anordnung und Orientierung von molekularen Gruppen sowie zur Funktion von Monolayern an Oberflächen und internen Grenzflächen, ohne störende Beiträge aus dem Volumen der Probe.

Traditionell kommen die Infrarot- und die Ramanspektroskopie zum Einsatz, um Materialien zu analysieren. Zur Untersuchung von Molekülen an Oberflächen dienen Methoden wie SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) oder RAIRS (Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy). Die in der Folge entwickelte SFG-Spektroskopie (Sum Frequency Generation) hat mehrere Vorteile gegenüber diesen traditionellen Methoden, nämlich die Sensitivität für Oberflächen und Grenzflächen, die Spezifität bezüglich Schwingungsmoden und die Möglichkeit, durch polarisationsabhängige SFG-Spektren Rückschlüsse auf die räumliche Orientierung von molekularen Gruppen an Grenzflächen zu ziehen [1–3].

Als nichtlineare Methode hängt SFG stark von der Qualität der gepulsten Laserstrahlen ab, die das SFG-Signal erzeugen. Klassische Pikosekunden SFG-Systeme benötigen zwei Laserstrahlen: einen mit einer festen Wellenlänge (ω_{VIS}) und höherer Photonenenergie sowie einen abstimmbaren Laserstrahl im mittleren Infrarotbereich (ω_{IR}). Die Größe des Abstimmbereichs von ω_{IR} bestimmt die messbare Breite des Frequenzbereichs der Schwingungsspektren im SFG-Spektrome-

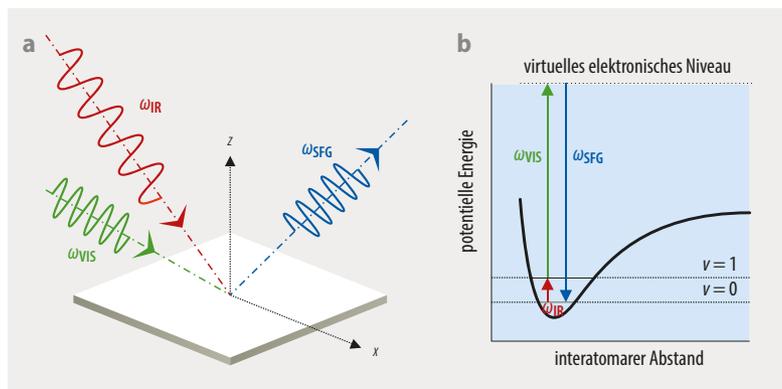


Abb. 1 Bei der SFG-Signalerzeugung überlagern sich die beiden Eingangslaserstrahlen an der zu untersuchenden Grenzfläche in einem bestimmten Winkel (a). Das Termschema dieses Prozesses ist in b) zu sehen.

ter (**Abb. 1**). Beide Eingangslaserstrahlen (ω_{VIS} und ω_{IR}) müssen sich an der zu untersuchenden Grenzfläche im richtigen Winkel überlagern, um das gewünschte SFG-Signal (ω_{SFG}) zu erzeugen. Dessen Intensität steigt, wenn ω_{IR} in die Nähe des Schwingungsübergangs der zu untersuchenden Moleküle kommt.

Als nichtlinearer optischer Effekt zweiter Ordnung kann SFG nur in Medien ohne Inversionssymmetrie auftreten. Die meisten Medien wie Wasser sind inversionssymmetrisch und liefern daher keinen Beitrag zum SFG-Signal. An einer Ober- oder Grenzfläche jedoch wird die Inversionssymmetrie gebrochen. Daher tragen diese zum SFG-Signal bei. Diese spezifische Eigenschaft von Grenz- und Oberflächen, zusammen mit der hohen Sensitivität für Monolayer, macht die SFG-Spektroskopie zu einem herausragenden Werkzeug, um Flüssigkeitsoberflächen oder interne Grenzflächen zu analysieren, ohne störende Beiträge aus dem Volumen der

Probe. Daher ist SFG eine der empfindlichsten und selektivsten Messmethoden, um die Orientierung von Molekülen an Oberflächen zu untersuchen.

Das SFG-Spektrometer

Das SFG-Spektrometer, entwickelt von der Firma EKSPILA, erfordert keine besonderen Kenntnisse im Umgang mit Lasern (**Abb. 2**). Das Messsystem unterstützt den Nutzer bei der Justage und vereinfacht die Messungen in der Schwingungsspektroskopie. Das SFG-Spektrometer ist ein zuverlässiges Instrument für chemische und biochemische Labore und deckt einen breiten Spektralbereich ab mit automatischem Tuning von 1000 bis 4300 cm^{-1} , hoher spektraler Auflösung von 2 oder 6 cm^{-1} und einfacher Polarisationsjustage.

Das System basiert auf einem modengelockten Nd:YAG-Laser mit 29 ps Pulsbreite, 30–40 mJ Pulsenergie bei 1064 nm und 50 Hz Re-

petitionsrate. Der sichtbare Strahl wird mit einem Teil der Laserpulsenergie erzeugt, typisch 5 μJ bis zu 0,5 mJ bei 532 nm (VIS) nach Frequenzverdopplung. Der Hauptteil der Pumplaserstrahlung geht in einen optisch-parametrischen Generator (OPG) mit Differenzfrequenzstufe (DFG). Der erzeugte abstimmbare DFG-Strahl versorgt den IR-Kanal des Spektrometers über einen breiten Wellenlängenbereich von 2,3 bis 6 μm mit Pulsenergien von 40 bis 250 μJ . Die Bandbreite des IR-Strahls (abhängig vom verwendeten OPG-Modell 2 oder 6 cm^{-1}) bestimmt die spektrale Auflösung des SFG-Spektrometers. Der zweite VIS-Strahl ist ebenfalls schmalbandig mit $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Das Detektionssystem ist zur Rauschverminderung zeitlich gegatet und erlaubt dadurch den Betrieb in einem hell beleuchteten Labor. Der diodengepumpte Pumplaser ist sehr leise im Vergleich zu früheren lampengepumpten Systemen. Die Spotgröße des IR-Strahls ist einstellbar, ermöglicht die genaue Anpassung der Energiedichte an der Probe und vermeidet dadurch ihre Beschädigung. Alle wesentlichen Parameter wie Wellenlängenscanning, Polarisationskontrolle und VIS-Strahlabschwächung sind per Computer steuerbar. Das Spektrometer besitzt motorisierte Polarisationschalter für VIS- und IR-Pumpstrahlen und für die erzeugte SFG-Ausgangsstrahlung. Energiemessköpfe kontrollieren die VIS- und IR-Pumpstrahlen kontinuierlich, d. h. die IR-Pumpenergie wird für jeden Messpunkt mit aufgezeichnet und erlaubt die einfache Normalisierung der gemessenen SFG-Spektren.

Eine große Probenkammer bietet die Möglichkeit, verschiedene Erweiterungen und Optionen zu installieren, z. B. für die Kontrolle der Probenbedingungen inkl. Langmuir-Blodgett-Trog für die Untersuchung von Luft/Wasser-

und Lipid/Luft-Grenzflächen sowie für temperatur- und feuchtigkeitsgeregelt Zellen.

Das SFG-Spektrometer erlaubt einen einfachen und sicheren Betrieb, da alle Hochleistungs-Laserstrahlen vollständig verkapselt geführt werden (**Abb. 2**). Zudem ist die Probenkammer geschlossen, sodass keine Laserstrahlung austreten kann. Die automatische Polarisationskontrolle und Abschwächung ermöglichen die Aufnahme von Messreihen, ohne die Probenkammer öffnen zu müssen. Laserschutzmaßnahmen sind lediglich während der Justage notwendig.

Das SFG-Spektrometer ist in mehreren Varianten verfügbar:

■ **SFG-Spektrometer mit erweitertem Messbereich:** Die Grundvariante des SFG-Spektrometers deckt einen Messbereich von 1000 bis 4300 cm^{-1} ab. Mit einem zusätzlichen DFG-Kristall in der OPG-Stufe erweitert sich der Messbereich bis 625 cm^{-1} . Dies erlaubt die Analyse anorganischer Stoffe und die Untersuchung von Vibrationsbanden von Ionen und Biomolekülen.

■ **SFG-Spektrometer mit Erweiterung für phasensensitive Messungen:** Die phasensensitive Erweiterung ermöglicht die Messung der Phase von $\chi^{(2)}$. Dazu werden je eine Referenz- und eine Testprobe verwendet und die SFG-Phasendifferenz zwischen beiden Proben vermessen. Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität zweiter Ordnung leiten sich aus den experimentellen Ergebnissen ab. Damit ist es möglich, die Orientierung molekularer Gruppen an Ober- und Grenzflächen eindeutig zu bestimmen.

■ **SFG-Spektrometer mit SFG-Mikroskop:** Diese Erweiterung erlaubt bildgebende Messungen mit Mikrometer-Auflösung. Für komplette spektral und räumlich aufgelöste Messungen lassen sich Vielfachbilder der Probenoberfläche bei verschiedenen Wellenlängen aufzeichnen.

■ **Doppelresonanz SFG-Spektrometer:** Diese Modifikation ermöglicht den Einsatz eines abstimmbaren VIS-Strahls von 420 bis 680 nm. Sie ist insbesondere dann sinnvoll und notwendig, wenn die Probe bei 532 nm absorbiert.

Biomoleküle an Grenzflächen

Wichtige biokatalytische Reaktionen und biochemische Prozesse finden an Grenzflächen statt. Um diese Prozesse zu verstehen und zu kontrollieren, ist eine detaillierte Kenntnis über die Anordnung und Struktur von Proteinen, Peptiden und Lipiden an der Grenzfläche notwendig. Traditionelle spektroskopische Methoden besitzen nicht die gewünschte molekulare Spezifität (Fluoreszenz- und Elektronenspektroskopie) oder die erforderliche Sensitivität für Grenzflächen (Raman- und Infrarot-Spektroskopie). Die SFG-Spektroskopie vereint dagegen molekulare Spezifität und intrinsische Oberflächensensitivität [1, 4]. In der Molekularbiologie ist der Frequenzbereich von 1000 bis 1800 cm^{-1} besonders interessant, weil dort spezielle Amide-Gruppenmoden (Amide-I, Amide-II und Amide-III) sowie Schwingungen von Seitenketten in Aminosäuren liegen (**Abb. 3**). Die Schwingungsresonanzen von Amide-I-Gruppen adsorbierter Peptide sowie C=O-



Abb. 2 Das SFG-Spektrometer – klassisches und Mikroskopie-Setup in einer Einheit.

Streckschwingungsresonanzen vom DOPG-Monolayer sind gut aufzulösen. Die Analyse der Amide-I-Spektren zeigt das Vorhandensein von adsorbierten Proteinen in zwei unterschiedlichen Sekundärstrukturen an der Grenzfläche, eine ungeordnete Sekundärstruktur verbunden mit einem 1645-cm^{-1} -Band und eine vorherrschende β -Sheet-Sekundärstruktur mit einer Resonanz bei 1675 cm^{-1} . Änderungen in der pD-Lösung verursachen signifikante Veränderungen in der Amide-I-Spektralregion: Die Intensität beider Resonanzen erhöht sich mit steigenden pD-Werten. Die spektralen Effekte sind verbunden mit einer Reorientierung der Dipole der Amide-Gruppe an der DOPG/ D_2O -Grenzfläche.

Diese SFG-Messungen belegen die Bedeutung der hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen für die Adsorption von Lysozym-Aggregaten an Lipid/Wasser- und Luft/Wasser-Grenzflächen. Die Aggregation von Peptiden und Proteinen sowie das Adsorptionsverhalten sol-

cher Strukturen an Grenzflächen ist wichtig bei der Untersuchung der Pathogenese neurogenerativer Krankheiten wie Alzheimer und Parkinson [6]. Die SFG-Spektroskopie kann detaillierte Informationen über die molekulare Aggregation von Biomolekülen und die Adsorption von aggregierten Peptiden und Proteinen an biologischen Grenzflächen liefern [1, 5].

Monolayer für Solarzellen

Die Entwicklungen in der Photovoltaik und Optoelektronik sind eng verbunden mit der Synthese und dem Verständnis der Struktur und Funktion neuartiger Materialien, die auf Halid-Perovskiten basieren. Das sind hybride organisch-anorganische Strukturen mit mehreren aktiven Schichten. Neuere Studien betonen die Bedeutung von Grenzflächen für die Leistungsfähigkeit photovoltaischer Elemente [7]. Die meist materialinternen Grenzflächen sind komplex und schwer zugänglich für spektroskopische Messungen, wenn das Probenvolumen

zum Messsignal beiträgt [3]. Die SFG-Spektroskopie liefert hier Informationen über die molekulare Struktur an diesen Grenzflächen [3, 8]. Zum Lochtransport in hocheffizienten Perovskit-Solarzellen dienen Monolayer auf ITO-Substraten (**Abb. 4**) [8].

Die Funktion der Solarzellen hängt offensichtlich von der Zusammensetzung gemischter Monolayer ab, die aus einer Lösung abgeschieden wurden, die unterschiedliche Verhältnisse von V1036 : C4-Gemischen auf ITO-Substraten beinhalten. FTIR-Spektren deuten auf eine leichte Abnahme der Intensität des C–N-Streckschwingungsbandes $\nu(\text{C–N})$ des V1036-Verbinds und der Mischungslösung V1036 : C4 (0,1:0,9, **Abb. 4b**). Daher ist die Adsorption der größeren molekularen Massenmischung von V1036 auf ITO-Oberflächen durch den phosphonischen Säurerest zu bevorzugen im Vergleich zum C4-Verbind. Im Gegensatz dazu zeigt das SFG-Spektrum eine intensive Resonanz der $\nu(\text{C–N})$ -Schwingung nur für Monolayer, die aus einem reinen V1036-Verbind hergestellt wurden (**Abb. 4c**). Das SFG-Signal verschwindet vollständig im Fall von Monolayern, die mit einer Lösung auf Basis einer Mischung von V1036 und C4 erzeugt wurden. Dies beruht auf spezifischen Auswahlregeln für die SFG-Spektroskopie. Die Intensität von SFG-Resonanzen hängt nicht nur von der Anzahl der Moleküle an der Oberfläche ab, sondern auch von der Ausrichtung der Dipole. Ein intensives Signal ist für Dipole zu erwarten, die an der Grenzfläche gleich orientiert sind. Die Intensität sinkt für ungeordnetere Strukturen, und das Signal verschwindet gar für komplett ungeordnete Monolayer an der Grenzfläche.

Daher zeigen die SFG-Spektren den Anteil der Unordnung der V1036-Moleküle in Monolayern aus Mischungen von V1036 : C4 (0,1:0,9). Diese Unordnung kor-

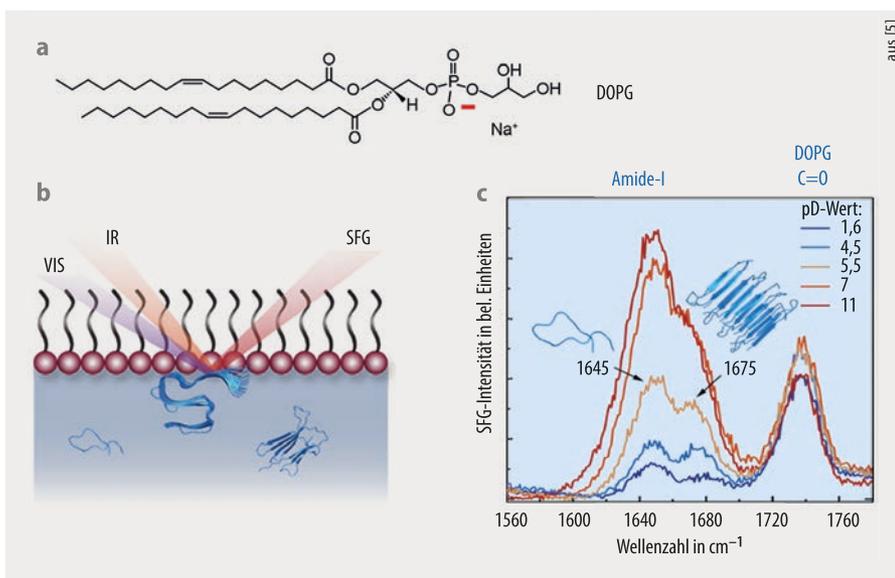


Abb. 3 Für die Erzeugung von Monolayern wird ein spezielles Natriumsalz (DOPG) genutzt (a). Zwei Strahlen im IR- bzw. VIS-Bereich strahlen auf die Grenzfläche ein und erzeugen das SFG-Signal (b). Die SFG-Spektren von Hühnereiweiß-Lysozym-Oligomeren adsorbiert an eine DOPG/ D_2O -Grenzfläche (c) wurden mit SSP-Polarisationskombination (S-SFG, S-532 und P-IR) bei unterschiedlichen pD-Werten aufgenommen.

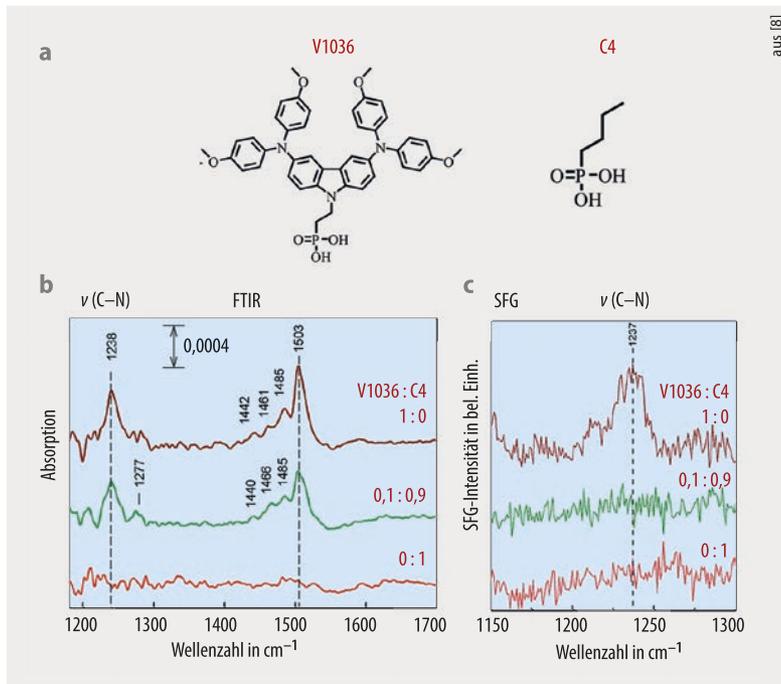


Abb. 4 Die Verbindungen V1036 und C4 werden für die Herstellung von Monolayern an ITO-Oberflächen eingesetzt (a). Für die Untersuchung betrug die Mischungslösung von V1036 : C4 jeweils 1×10^{-3} M. Untersucht wurde mittels FTIR-Absorption (b) und mittels SFG (c). Die Spektren wurden mit SSP-Polarisation aufgenommen.

reliert mit der Funktion der Perovskit-basierten Solarzellen. Für ungeordnete Monolayer steigt die Effizienz bei Solarzellen. Die SFG-Spektroskopie kann in diesen Fällen einzigartige Informationen über die Anordnung von Molekülen in Monolayern liefern, die mit an-

deren spektroskopischen Methoden nicht zu erfassen sind.

Fazit

Moderne Pikosekunden-SFG-Spektrometer, entwickelt von der Firma EKSPLA, sind zuverlässige Instru-

mente, um Schwingungsspektren von Biomolekülen an Oberflächen sowie von Monolayern an internen Grenzflächen von Perovskit-Solarzellen, Polymeren und anderen molekularen Strukturen zu vermessen. Eine Erweiterung des Messbereichs für Schwingungsmoden mit niedrigeren Frequenzen, die phasensensitive Messung und die Möglichkeit, mikroskopische Auflösung zu erreichen, sind nach Bedarf optional verfügbar.

- [1] S. Hosseinpour et al., Chem. Rev. **120**, 3420 (2020)
- [2] A. G. Lember, P. B. Davies und D. J. Neivandt, Appl. Spectrosc. Rev. **40**, 103 (2005)
- [3] M. Xiao et al., Adv. Energy Mater. **1903053** (2019)
- [4] G. Niaura et al., J. Phys. Chem. B **112**, 4094 (2008)
- [5] S. Strazdaite et al., Langmuir **36**, 4766 (2020)
- [6] M. Bucciantini, S. Rigacci und M. Stefani, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 517 (2014)
- [7] P. Schulz, D. Cahen und A. Kahn, Chem. Rev. **119**, 3349 (2019)
- [8] A. Magomedov et al., Adv. Energy Mat. **1801892** (2018)

Die Autoren

Regimantas Januškevičius, Robertas Kananavičius, EKSPLA uab, Vilnius, Litauen
Udo Umhofer, TOPAG Lasertechnik GmbH, Darmstadt, info@topag.de
Prof. Gediminas Niaura, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Litauen

Tausende Produkte auf Lager



und verfügbar mit PhotonSpeed™

- Schnelle Auswahl** – Optimierte Such- und Filterfunktionen
- Schnelle Lieferung** – Gratis Express-Lieferung für Newport Produkte*
- Schnelle Ergebnisse** – Top-Produkte und Service für Ihre Forschung

Jetzt mit Newport auf die Überholspur. An die Forschung, fertig, los!
 Mehr auf www.newport.com



Weitere Informationen über MKS Newport finden Sie unter www.newport.com.

* Weitere Informationen und Bedingungen finden Sie auf www.newport.com/photonspeed.
 Nur gültig für Bestellungen aus und innerhalb den USA und Europa.



Schnelle Auswahl. Schnelle Lieferung. Schnelle Ergebnisse.