

**VSG-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN
VON ORGANISCHEN FILMEN
UND IHRER OXIDATIONSKINETIK
AN DER LUFT-WASSER-GRENZFLÄCHE**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Joscha Kleber

Institut für Physikalische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kiel 2015

Erster Gutacher:

Prof. Dr. Gernot Friedrichs

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Tag der mündlichen Prüfung:

04.05.2015

Zum Druck genehmigt:

17.11.2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl,

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Für
die schrägen Funken
und meine Familie.

Abstract

Environmental air-water interfaces like the ocean with its sea surface microlayer (SML) and sea-borne aqueous aerosols are often covered by thin films of surface-active organic substances that play an important role in air-sea gas exchange and for aerosol aging by oxidative processes.

In this thesis the surface-sensitive vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy was used for quantitative measurements on model systems for natural films represented by eight different surface-active agents forming Langmuir monolayers. Three saturated surfactants, (Stearic acid - SA, Arachidic acid - AA, and the phospholipid DPPC) and five mono-unsaturated fatty acids (Oleic acid - OA, Elaidic acid - EA, Methyloleat - MeOA, 2E-Hexadecenoic acid - HenA, and 21-Docosenoic acid - Doen), three of them 9-Octadecenoic acid derivatives and two with different positions of the double bond, served as model systems for a systematic approach.

Surface vibrational spectra were measured in two different polarization combinations for all molecules. Detailed and consistent spectra simulations have been generated for DPPC, OA, EA and MeOA. VSFG signal intensity-surface concentration relationships have been obtained for selected molecular vibrations. Simultaneous recording of pressure-area isotherms and VSFG intensity measurements were performed in a Langmuir trough experiment. This combination allowed us to analyse the monolayer specific 2D phase behavior with respect to varying molecular surface orientations. Such relationships have to be properly taken into account for the quantitative application of VSFG spectroscopy. Using calibration curve, kinetic analysis of the ozonolysis of monolayers of the unsaturated octadecenoic acid derivatives becomes possible by calculating surface concentration time profiles from time-resolved VSFG signal intensities. To establish this new quantitative VSFG method, the well-known oleic acid ozone heterogeneous reaction system (OA-O₃-HRS) has been used as test case.^[1] Subsequently, the oxidation kinetics of two additional OA derivatives, EA and MeOA have been studied and significant differences have been detected in comparison with OA. Similar analysis was not possible for HenA und Doen. In case of Doen, however, an alternative analysis procedure relying on time-resolved VSFG signal intensities of the terminal double bond, was still possible.

Pseudo first-order kinetic analyses of the time-resolved data for monounsaturated monolayer oxidation yielded the following bimolecular rate constants k_2 and the corresponding reactive ozone uptake coefficients γ .

	OA	EA	MeOA	Doen
$k_2 / (10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1})$	5.2 ± 0.2	6.8 ± 0.2	10.1 ± 0.2	16.6 ± 1.9
$\gamma / 10^{-5}$	1.4	2.0	2.2	9.6

Kurzzusammenfassung

Luft-Wasser-Grenzflächen in der Umwelt, z.B. die Meeresoberfläche und die von wässrigen Aerosolen, sind oft mit dünnen Filmen von oberflächenaktiven, organischen Substanzen bedeckt. Diese spielen eine wichtige Rolle bei Prozessen wie dem Gasaustausch und der Alterung von Aerosolen durch Oxidation.

In dieser Arbeit wurde die oberflächensensitive Schwingungs-Summenfrequenz-(VSFG-)Spektroskopie für quantitative Messungen an Film-Modellsystemen angewendet. Es wurden acht Langmuir-Monolayer-bildende, oberflächenaktive Substanzen untersucht: drei gesättigte Substanzen (Stearinsäure - SA, Arachidinsäure - AA und das Phospholipid DPPC) und fünf einfach-ungesättigte Fettsäuren unterteilt in drei 9-Octadecensäurederivate (Ölsäure - OA, Elaidinsäure - EA und Methylester der Ölsäure - MeOA) und zwei Fettsäuren mit einer veränderten Position der Doppelbindung (2E-Hexadecensäure - HenA und 21-Docosensäure - Doen).

Es wurden Schwingungsspektren von Oberflächen in zwei verschiedenen Polarisationskombinationen gemessen und die Spektren von DPPC, OA, EA und MeOA konsistent simuliert. Des Weiteren wurden VSFG-Signalintensitätstrends ausgewählter molekularer Schwingungen als Funktion der Monolayer-Oberflächenkonzentration untersucht. Dazu wurden simultane Oberflächendruck-Flächen-Isothermen und VSFG-Intensität-Flächen-Isothermen mittels eines Langmuir-Trog-Experiments aufgenommen. Diese Kombination erlaubte es, das molekül-spezifische 2D-Phasenverhalten mit der molekularen Oberflächenausrichtung für alle Substanzen zu analysieren. Die erhaltenen VSFG-Intensitätstrends können als Kalibrierkurve zur Bestimmung der Monolayer-Oberflächenkonzentration herangezogen werden und ermöglichen so eine quantitative kinetische Auswertung der Ozonolyse der unterschiedlichen Octadecensäurederivat-Monolayer. Für die Etablierung dieser neuen quantitativen VSFG-Methode wurde zuerst das gut bekannte heterogene OA-O₃-Reaktionssystem ausgewählt,^[1] um anschließend dessen Oxidationskinetik mit der von EA und MeOA zu vergleichen. Hierbei wurden signifikante Unterschiede der Oxidationskinetik gefunden. Eine entsprechende Auswertung für die zwei Substanzen HenA und Doen stellte sich als nicht gangbar heraus. Trotzdem gelang im Fall des Doens anhand des Signals der terminalen Doppelbindung eine modifizierte Analyse vorzunehmen.

Für die Ozonolyse der einfach-ungesättigten Monolayer wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung folgende bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 bestimmt und die entsprechenden reaktiven Aufnahmekoeffizienten berechnet.

	OA	EA	MeOA	Doen
$k_2 / (10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ s}^{-1})$	5.2 ± 0.2	6.8 ± 0.2	10.1 ± 0.2	16.6 ± 1.9
$\gamma / 10^{-5}$	1.4	2.0	2.2	9.6

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Meerwasseroberfläche, wässrige Aerosole und organische Filme	2
1.2	Ungesättigte Modellsysteme und deren Ozonolyse	4
1.3	Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie an Monolayern	7
1.4	Gliederung dieser Arbeit	9
2	Theoretischer Hintergrund	11
2.1	Luft-Wasser-Grenzfläche und Monolayer	11
2.1.1	Wasseroberfläche	12
2.1.2	Oberflächenaktive Substanzen	13
2.1.3	Langmuir-Monolayer und ihr Phasenverhalten	14
2.1.4	Adsorptionslayer	19
2.2	Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie	20
2.2.1	Summenfrequenzerzeugung	20
2.2.2	VSFG-Spektren und deren Simulation	24
2.2.3	VSFG-Signalintensität und molekulare Ausrichtung	26
2.3	Heterogene Reaktionen an flüssigen Oberflächen	30
2.3.1	Gasadsorption	30
2.3.2	Oberflächenkinetik	31
2.3.3	Reaktive Aufnahme eines Gases	33
3	Experimenteller Teil	35
3.1	Materialien und Probenpräparation	35
3.1.1	Modellsubstanzen	35
3.1.2	Spreitungslösungen	38
3.1.3	Wässrige Subphasen	39
3.1.4	Monolayererzeugung	40
3.2	Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen	42
3.2.1	VSFG-Spektrometer und VSFG-Spektren	42
3.2.2	VSFG-Langmuir-Trog-Filmwaagen-Experimente	45

3.2.3	VSFG-Oxidations-Experimente	47
4	Ergebnisse	53
4.1	Standards und Referenzen	54
4.1.1	VSFG-Spektren von Reinstwasser und Ionenlösungen	54
4.1.2	VSFG-Monolayermessungen der Referenzsubstanz DPPC	60
4.2	Gesättigte Substanzen - Phospholipid DPPC und Fettsäuren SA & AA	71
4.2.1	VSFG-Spektren der dichten Monolayer	71
4.2.2	VSFG-LT-Messungen der Monolayer	73
4.3	Ungesättigte Modellsubstanzen I - Octadecensäurederivate	76
4.3.1	VSFG-Spektren der dichten Monolayer	76
4.3.2	VSFG-LT-Messungen der Monolayer	83
4.3.3	VSFG-Analyse der Ozon-Monolayer-Oxidation	89
4.4	Ungesättigte Modellsubstanzen II - C=C-Positionsveränderung	100
4.4.1	VSFG-Spektren der dichten Monolayer	100
4.4.2	VSFG-LT-Messungen der Monolayer	104
4.4.3	VSFG-Analyse der Ozon-Monolayer-Oxidation	108
5	Diskussion	115
5.1	VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode	115
5.1.1	Reproduzierbarkeit der VSFG-Spektren	115
5.1.2	VSFG-Kalibrierkurven und molekulare Ausrichtung	117
5.2	Oxidationsmechanismus und -produkte	120
5.2.1	Ozonolyse der Octadecensäurederivate	120
5.2.2	Ozonolyse von 2E-Hexadecensäure	124
5.2.3	Ozonolyse von 21-Docosensäure	127
5.3	Heterogene Ozon-Monolayer-Oxidationskinetik	129
5.3.1	Konzentrationsbestimmung	129
5.3.2	Reaktionsgeschwindigkeit und reaktiver Aufnahmekoeffizient	134
6	Zusammenfassung	145
7	Literaturverzeichnis	151
Anhang		171
1	Reinstwasser-Standard	171
2	Referenzsubstanz DPPC	173
3	Octadecensäurederivate	175

4	Natürliche Meeresoberfläche	183
4.1	SML-Probenentnahme	183
4.2	VSFG-Spektren der SML-Proben	183
4.3	VSFG-LT-Messungen der SML-Proben	185
4.4	VSFG-Analyse der Ozon-SML-Proben-Oxidation	186

Abbildungsverzeichnis

1.1	Meeresoberfläche und wässrige Aerosole	3
1.2	Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von Ölsäure	5
2.1	Idealisierte Oberflächendruck-Molekülflächen-Isotherme	17
2.2	SFG-Strahlengang an der Oberfläche	22
2.3	Energieschema der SFG-Prozesse	23
2.4	VSFG-Intensitätsabhängigkeit zum molekularen Neigungswinkel	28
2.5	Mechanismen der heterogenen Gas-Oberflächen-Reaktionen	32
3.1	Stukturformeln der untersuchten Modellsubstanzen	37
3.2	Aufbau des verwendeten SFG-Spektrometers	43
3.3	Aufbau der VSFG-Langmuir-Trog-Wilhelmy-Messkombination	46
3.4	Aufbau des VSFG-Oxidationsreaktor-Messkombination	48
3.5	Aufbau der zweiten Gas-Strömungsapparatur des Oxidationsreaktors	49
3.6	Aufbau der ersten Gas-Strömungsapparatur des Oxidationsreaktors	50
4.1	VSFG-Spektren der Standardmessungen der Reinstwasseroberfläche	55
4.2	VSFG-Spektren der NaX-Lösungen und bei Veränderung des pH-Wertes	58
4.3	VSFG-Spektren des dichten Monolayers der DPPC-Referenz	61
4.4	Simulation der VSFG-CH-Schwingungsspektren von DPPC	63
4.5	VSFG-LT-Messungen des DPPC-Monolayers	66
4.6	VSFG-Intensitätsverlust durch den Aufbau des Oxidationsreaktors	68
4.7	VSFG-Signalintensitätsverlauf während der DPPC-Monolayer-Oxidation	69
4.8	VSFG-Spektren der dichten Monolayer der gesättigten Substanzen	71
4.9	VSFG-LT-Messungen der Monolayer der gesättigten Substanzen	75
4.10	VSFG-Spektren des dichten OA-Monolayers	77
4.11	VSFG-Spektren der dichten Monolayer der Octadecensäurederivate	79
4.12	Simulation der VSFG-CH-Schwingungen der Octadecensäurederivate	81
4.13	VSFG-LT-Messungen des OA-Monolayers	84
4.14	VSFG-LT-Messungen der Octadecensäurederivate	86

4.15	Oberflächendruck, Ozonkonzentration und VSFG-Intensitätsverlauf während der OA-Monolayer-Oxidation	90
4.16	VSFG-Spektren vor und nach der O ₃ -OA-Monolayer-Oxidation	93
4.17	VSFG-Untersuchung der Ozonolyse des OA-Monolayers	95
4.18	Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion OA+O ₃	97
4.19	Auftragung pseudo-erste Ordnung der drei Octadecensäurederivate	98
4.20	VSFG-Spektren des dichten HenA-Monolayers	101
4.21	VSFG-Spektren des dichten Doen-Monolayers	102
4.22	VSFG-LT-Messung des HenA-Monolayers	105
4.23	VSFG-LT-Messung des Doen-Monolayers	106
4.24	VSFG-Intensitätsverlauf während der O ₃ -HenA-Monolayer-Oxidation	108
4.25	Oberflächendruck, Ozonkonzentration und VSFG-Intensitätsverlauf während der O ₃ -Doen-Monolayer-Oxidation	109
4.26	VSFG-Spektren vor und nach der Ozon-Doen-Monolayer-Oxidation	111
4.27	VSFG-Untersuchung der Ozonolyse des Doen-Monolayers	112
4.28	Auftragung pseudo-ersten Ordnung für die Reaktion Doen+O ₃	113
5.1	Auftragung pseudo-erster Ordnung von OA+O ₃ mit Literaturdaten	136
5.2	Auftragung pseudo-erster Ordnung von MeOA+O ₃ mit Literaturdaten	138
A1	Mittelung der VSFG-Standardmessungen der Reinstwasseroberfläche im Zeitraum von einem Jahr	171
A2	Vergleich der VSFG-Standardmessung der Reinstwasseroberfläche mit Literaturdaten	172
B3	Π-A-Isothermen eines DPPC-Monolayers	173
B4	Intensitätstrend des r^+ -Peaks der DPPC-Referenz über mehrere Jahre	173
B5	Ablation eines DPPC-Monolayers bei einer VSFG-Messung	174
C6	Π-A-Isothermen der Octadecensäurederivate im Vergleich mit Litera- turdaten	175
C7	Kompression eines OA-Monolayers und einer OA-NA-Cospreitung	177
C8	VSFG-Spektren vor und nach der O ₃ -EA-Monolayer-Oxidation.	178
C9	VSFG-Spektren vor und nach der O ₃ -MeOA-Monolayer-Oxidation.	178
C10	Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion EA+O ₃	180
C11	Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion MeOA+O ₃	180
C12	Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Zwei-Punkt-Auswertung der drei Octadecensäurederivate	182
D13	VSFG-Spektren der SML-Proben	184
D14	VSFG-LT-Messungen der SML-Proben	185

D15 VSFG-Spektren vor und nach der O ₃ -SML-Proben-Oxidation.	186
D16 VSFG-Signalintensitätsverlauf während der O ₃ -SML-Proben-Oxidation	187

1 Einleitung

Luft-Wasser-Grenzflächen wie die Oberfläche von Meeren, Seen, Flüssen und wässrigen Aerosolen spielen in vielerlei Hinsicht eine wichtige Rolle für die in der Atmosphäre stattfindenden Prozesse und das Klima.^[2] Die in der Natur vorkommenden Wasseroberflächen sind häufig von organischen oberflächenaktiven Stoffen bedeckt, welche biologische oder anthropogene Quellen haben können. Diese organischen Filme verändern die Eigenschaften der wässrigen Oberfläche und beeinflussen die dort stattfindenden Prozesse.^[2] Die organischen Moleküle auf den Wasseroberflächen sind einem atmosphärischen, oxidativen Alterungsprozess (engl. *aging*) ausgesetzt, welcher die natürliche Lebensdauer dieser organischen Filme bestimmt sowie deren physikochemischen Eigenschaften und dessen Einfluss auf unterschiedliche Grenzflächenprozesse verändert.

Um diese heterogenen Oxidationsprozesse der organischen Oberflächenfilme mit den oxidativen Bestandteilen der Atmosphäre, wie z.B. OH-Radikale und Ozon, auf molekularer Ebene zu verstehen ist es sinnvoll, zunächst die Kinetik vereinfachter Modellsysteme zu untersuchen.^[3,4] Als Modell für ungesättigte Substanzen eignet sich zum Beispiel das heterogene Ölsäure-Ozon-Reaktionssystem (engl. *oleic acid-ozone heterogeneous reaction system* - OA-O₃ HRS).^[5]

Die Untersuchung von Reaktionen der Oberflächenfilme an der Luft-Wasser-Grenzfläche ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die spezielle Analysemethoden erfordert. Diese Methoden müssen Herausforderungen lösen, welche in der geringen vertikalen Ausdehnung des Films und den geringen, beteiligten Substanzmengen liegen. Dabei können Oberflächenfilme aus lediglich einer monomolekularen Schicht (engl. *monomolecular layer* - Monolayer) bestehen. Hierzu ist die in dieser Arbeit verwendete oberflächensensitive Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie (engl. *vibrational sum frequency generation* - VSFG) besonders geeignet. Mit dieser Methode können Erkenntnisse über die molekulare Struktur der Oberfläche gewonnen werden und es ist möglich, quantitative Rückschlüsse auf die Oxidationskinetik zu ziehen.^[1]

1.1 Meerwasseroberfläche, wässrige Aerosole und organische Oberflächenfilme

Die Luft-Wasser-Grenzfläche ist eine der ausgedehntesten Oberflächen unseres Planeten. Dazu zählen die Meeresoberflächen, aber auch Oberflächen von Seen und Flüssen sowie die Oberfläche von wässrigen Aerosolen in der Atmosphäre, welche z.B. durch Gischt der Meeresbrandung oder das *bubbel bursting* an der Wasseroberfläche entstehen.^[6] An diesen Wasseroberflächen finden wichtige Prozesse statt, welche direkten Einfluss auf den Kreislauf und den Austausch von Energie und Materie in der Atmosphäre und zwischen Atmosphäre und den Meeren haben. Sie sind daher wichtig für die Atmosphärenchemie und beeinflussen das globale Klima. So genannte gekoppelte Klimamodelle (engl. *coupled climate models*) berücksichtigen explizit Austauschprozesse zwischen den unterschiedlichen Kompartimenten der Erdsphäre (Atmosphäre, Ozean, Erdoberfläche). Dazu zählen der Gasaustausch an der Luft-Wasser-Grenzfläche (engl. *air-sea gas exchange*) ebenso wie der Einfluss der Aerosole auf das Absorptions- und Reflexionsverhalten der Atmosphäre für Sonnenlicht oder deren Fähigkeit, als Kondensationskeime zur Wolkenbildung (engl. *cloud condensation nuclei*) zu fungieren.^[7]

Die in der Natur vorkommenden Wasseroberflächen sind häufig bedeckt von dünnen, organischen Filmen. Diese setzen sich aus vielen verschiedenen, meist oberflächenaktiven oder nicht wasserlöslichen organischen Substanzen zusammen (siehe Abb. 1.1 a). Ursprung dieser Substanzen sind sowohl biologische Quellen, z.B. absterbende und sich zersetzende Wasserorganismen, als auch anthropogene Quellen, z.B. die Abwässer von Industrieanlagen oder Ausspülungen der Landwirtschaft.^[8,9]

Mit einer Vielzahl von Methoden, wie z.B. der hochauflösenden Massenspektrometrie, der NMR-Spektroskopie, den kolometrischen und chromatographischen Analyseprotokollen und letztendlich auch der nichtlinearen Laserspektroskopie, wurden Erkenntnisse über die Zusammensetzung sowie regionale und saisonale Trends der gelösten organischen Stoffe (engl. *dissolved organic matter* - DOM), die Microlayer auf Meeresoberfläche (engl. *sea surface microlayer* - SML) sowie primäre und sekundäre Aerosole gesammelt.^[10-13] Die Messdaten zeigen, dass in den Filmen gesättigte und ungesättigte Substanzen vorkommen und diese insgesamt einen hohen Kohlenhydratanteil aufweisen.^[14,15]

Die Zusammensetzung und Oberflächenkonzentration der Filme haben Einfluss auf die Eigenschaften der Oberfläche und somit auch auf die Prozesse an der Oberfläche. So reduziert die Anwesenheit von dünnen organischen Filmen aus oberflächenaktiven Substanzen die Oberflächenspannung und mindert den Gasaustausch mit der At-

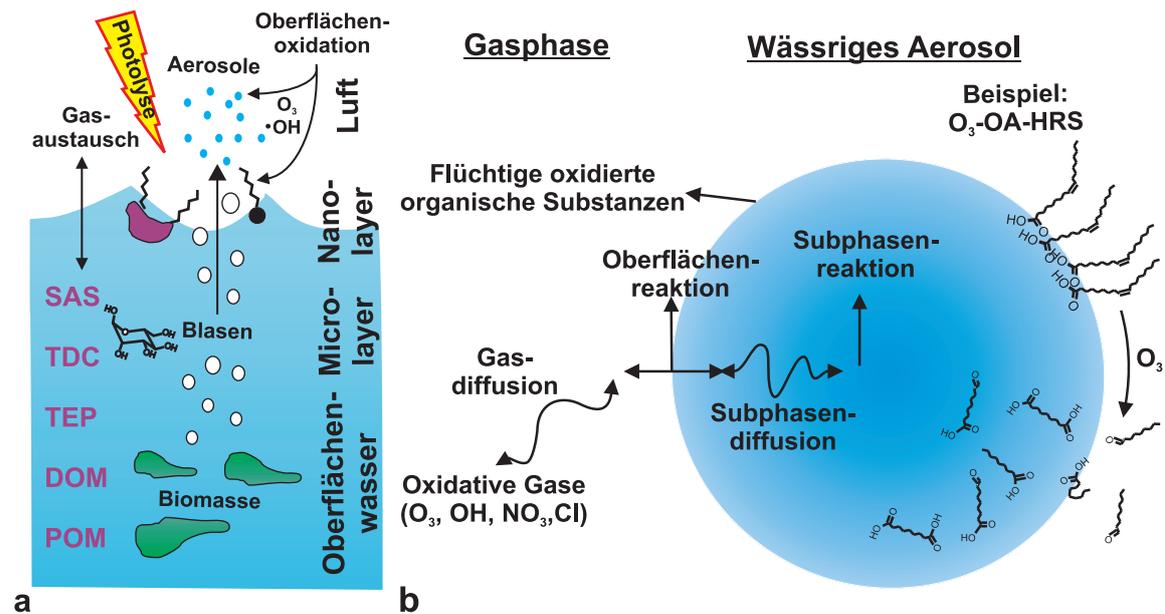


Abbildung 1.1: (a) Zusammensetzung, Prozesse und Unterteilung der Meeressurface. SAS - *surface active substances*, TDC - *total dissolved carbohydrates*, TEP - *transparent exopolymer particles*, DOM - *dissolved organic matter* und POM - *particulate organic matter* (b) Abbildung von Austauschprozessen und der Reaktivität wässriger Aerosole, modifiziert nach Ref. [16]. Als Modellsystem für reaktive Prozesse an der Grenzfläche dient die heterogene Ozonolyse von Ölsäure (engl. *oleic acid-ozone heterogeneous reaction system* - OA-O₃ HRS).

mosphäre. Hierbei wird zwischen einem direkten und einem indirekten Effekt unterschieden. Der direkte Effekt wird durch die zusätzliche Diffusionsbarriere des Filmes bedingt. Der indirekte Effekt ist auf die durch den Film veränderte Viskoelastizität der Wasseroberfläche zurückzuführen, wodurch es zu einer stärkeren Dämpfung von Wellen und zu einer Abnahme von oberflächennahen Turbulenzen kommt.^[2] Außerdem ändern die organischen Filme die Hydrophobizität, die Streu-, Reflexions- sowie die Absorptionseigenschaften von atmosphärischen Partikeln, wie z.B. wässrigen Aerosolen.^[17] Um die Einflüsse besser zu verstehen, werden diese unter anderem anhand von Modellsubstanzen, wie z.B. dem Methylester der Ölsäure untersucht.^[18]

Die organischen Filme sind ständig chemischen Reaktionen ausgesetzt, welche die Zusammensetzung der organischen Substanzen kontinuierlich verändern (siehe Abb. 1.1). So induziert Sonneneinstrahlung Photoreaktionen auf der Oberfläche und in der darunter liegenden Subphase.^[16] Des Weiteren kann es zu Oxidationsreaktionen mit Gasmolekülen wie z.B. OH-Radikale, Ozon oder NO_3 -Radikale aus der Atmosphäre kommen. Die Reaktionen haben durch die chemische Veränderung der Filme direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Grenzfläche und somit auch auf die dort stattfindenden Prozesse. Die Reaktionswahrscheinlichkeit der oxidativen Gasmole-

küle an Oberflächen wird häufig in Form des reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ_{reak} angegeben und wird im Folgenden nur noch als γ bezeichnet. Die Größe wurde anhand verschiedener Modellsysteme bei Zimmertemperatur bestimmt. Sie liegt in der Größenordnung von $\gamma = 0.1 - 1.0$ ^[19,20] für OH-Radikale, $\gamma = 10^{-3} - 1.0$ ^[21,22] für NO₃ und $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3}$ ^[17,23] für Ozon. Die Konzentrationen liegen in der Troposphäre für Ozon bei $0.25 - 9.8 \times 10^{12}$ Moleküle cm⁻³ (10 - 400 ppb), für NO₃-Radikale bei $0.25 - 8.6 \times 10^9$ Moleküle cm⁻³ (10 - 350 ppt) und für OH-Radikale bei $0.7 - 7.0 \times 10^6$ Moleküle cm⁻³ (30 - 280 ppq).^[24]

Den heterogenen Reaktionen an der Oberfläche kommt also eine bedeutende Rolle zu. Die Komplexität der Stoffgemische, deren Einfluss auf die tatsächliche Reaktionswahrscheinlichkeit sowie die spezielle Reaktionsumgebung der Oberfläche sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Generell ist es experimentell schwierig, Oberflächenreaktionen getrennt von Gas- und Subphasenreaktionen zu detektieren. Zunächst ist es also wichtig, ein grundlegendes Verständnis heterogener Reaktionssysteme anhand einfacher Modellsysteme zu erlangen.

1.2 Ungesättigte Modellsysteme und deren Ozonolyse

Bei der Analyse von organischen Filmen und organischer Aerosole sind ungesättigte und damit an sich reaktive Verbindungen detektiert worden.^[25,26] Um der Fragestellung der Lebensdauer dieser ungesättigten Substanzen in der Atmosphäre nachzugehen, wurde in einer Vielzahl von Veröffentlichungen^[5] das einfache Modellsystem der Ozonolyse der Ölsäure (engl. *oleic acid* - OA) als Bezugssystem für oxidative Prozesse verwendet. Es wurde im Vergleich zu Laborexperimenten eine verlängerte Lebensdauer von OA von mehreren Tagen in der Atmosphäre festgestellt.^[27,28] Die Gründe für diese Unterschiede sind nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Diskussion.^[5,29-32]

Einen sehr guten Überblick über die bisher veröffentlichten Arbeiten zum OA-O₃-Reaktionssystem und Schlussfolgerungen für die Troposphärenchemie geben Zahardis und Petrucci.^[5] Es werden sowohl Quellen für Fettsäuren genannt, ihre Rolle in der Troposphäre thematisiert und der Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von OA inklusive möglicher Sekundärreaktionen aufgelistet und erläutert. Ebenso wird die reaktive Aufnahmewahrscheinlichkeit von Ozon durch reine OA-Filme und -Partikel sowie gemischte organische oder bedeckte wässrige Aerosole beleuchtet.^[5] Zum besseren Verständnis und zur Einordnung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen an dieser Stelle einige wichtige Aspekte hervorgehoben werden.

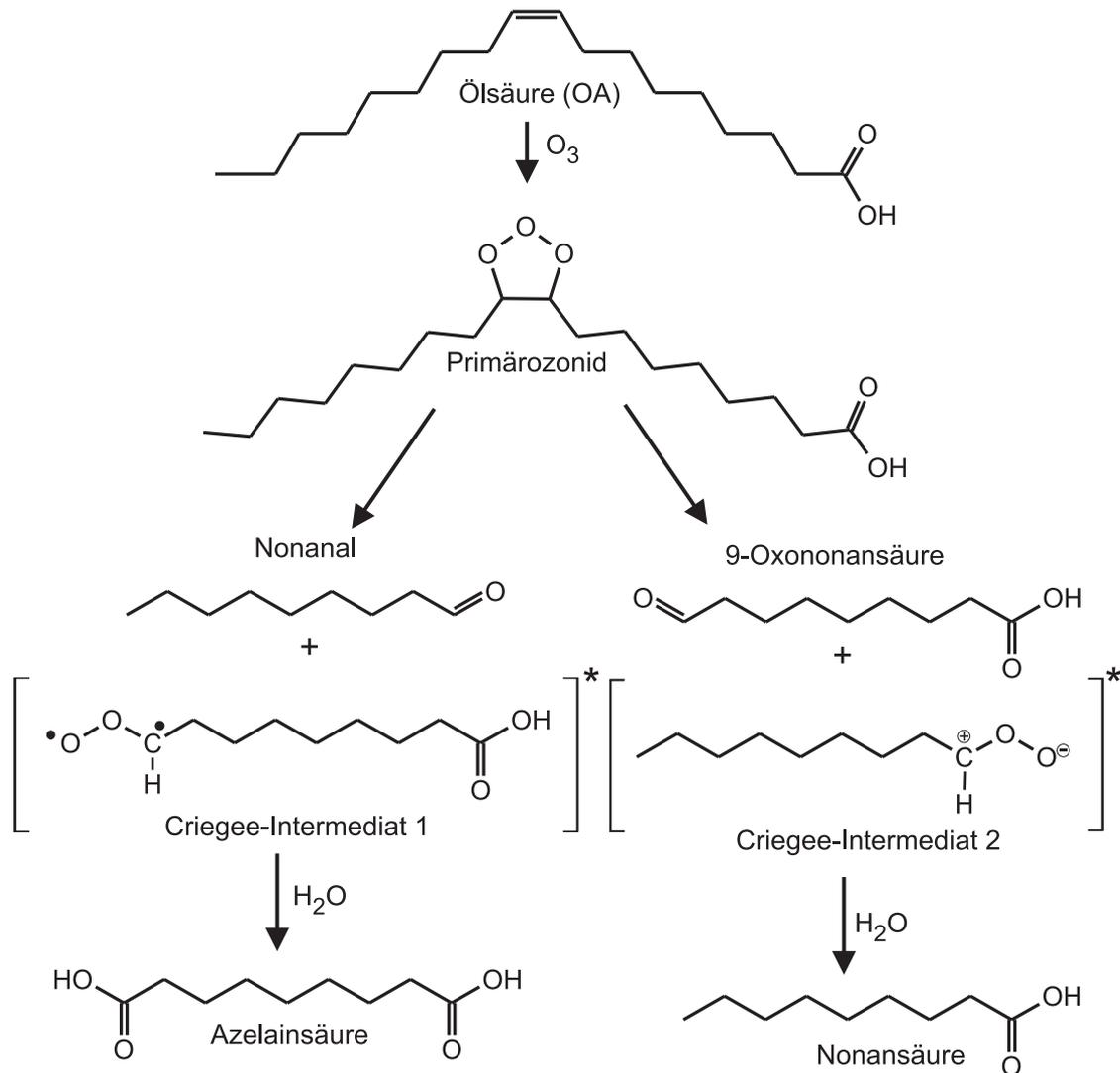


Abbildung 1.2: Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von Ölsäure (OA) modifiziert nach Ref. [5,33,34].

OA, (9Z)-Octadecensäure, wurde in atmosphärischen Aerosolen^[26] und in natürlichen Wasserproben^[25] gefunden. Es ist zu dem Bestandteil von Palmöl sowie von tierischen Fetten und ist somit in beim Kochen entstandenen Aerosolen vorhanden.^[28] OA ist wasserunlöslich und bildet einen Monolayer auf der Wasseroberfläche aus.^[35] In Abbildung 1.2 ist der Mechanismus der Ozonolyse von OA abgebildet. Hierbei reagiert Ozon im ersten Schritt mit der Doppelbindung zum Primärozonid, welches zu Nonanal oder 9-Oxononansäure und dem dazu passenden Carbonyloxid, das als Criegee-Intermediat^[36] bezeichnet wird, zerfällt. Der OA-Monolayer an der Luft-Wasser-Grenzfläche befindet sich in einer protischen Umgebung und die Criegee-Intermediate reagieren daher schnell mit Wasser und es bilden sich kaum Sekundärozonide. Die entstehenden Hydroxylhydroperoxide sind nicht stabil und zer-

fallen in die Aldehyde.^[34] Außerdem bilden sich über die Reaktion mit Wasser die entsprechenden Säuren. In Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Ergebnissen sind Nonanal und 9-Oxononansäure die Hauptprodukte der OA-Ozonolyse. Ebenso wurden aber Azelainsäure (Nonandisäure), Nonansäure und einige Oligo- oder Polymere mit höherem Molekulargewicht als Produkte identifiziert.^[5,29,32,37] Das leicht flüchtige Nonanal verdampft in die Gasphase.^[32] Bei allen Produkten ist durch die kürzeren Alkylketten und die zusätzlichen polaren Gruppen die Oberflächenaktivität stark reduziert, so dass sie sich in der wässrigen Subphase lösen. Es lässt sich zusammenfassen, dass die Ozonoxidation eines OA-Monolayers zu flüchtigen und besser wasserlöslichen Produkten führt. Somit nimmt die Hydrophilie der Oberfläche zu und steigert die Fähigkeit, als Wolkenbildungskeim (engl. *cloud condensation nuclei* - CCN) zu fungieren.^[31,38] Die O₃-Oxidation von OA-bedeckten Salz-Aerosolen (NaCl oder Na₂SO₄ mit OA, Modell für Meersalz-Aerosolen) im Vergleich zu den reinen Natriumsalz-Aerosolen zeigte hingegen eine kaum veränderte oder eher abnehmende CCN-Aktivität.^[39]

Um reaktiven Aufnahmekoeffizient von O₃ an einer OA-Oberfläche zu bestimmen, finden sich eine Vielzahl von Experimenten in der Literatur. Es ergibt sich ein reaktiver Aufnahmekoeffizient von $\gamma = (8.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ für die flüssige und von $\gamma = (5.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ für die gefrorene Oberfläche von reinem OA.^[23] Für reine OA-Tröpfchen wurde sogar ein noch höherer Wert von $\gamma = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ bestimmt.^[27] Bei OA-Aerosolen ist ein mit der flüssigen OA-Oberfläche vergleichbarer Wert von $\gamma = (7.5 \pm 1.2) \times 10^{-4}$ ^[29] gefunden worden. Diese hohen Werte sind aber generell nicht in der Lage, die lange atmosphärische Lebensdauer von OA zu erklären. Es liegt nahe anzunehmen, dass O₃ nicht nur an der Oberfläche reagiert, sondern auch durch Diffusion und Reaktion in der OA-Subphase verloren geht. Es wurde daher mittels Modellierungen versucht, näherungsweise die Oberflächen- und Subphasen-Reaktion getrennt zu berechnen.^[30,40-42] Tatsächlich werden in dieser Arbeiten für die reine Oberflächenreaktion Werte angegeben, die deutlich unter den experimentell bestimmten Gesamt-Aufnahmekoeffizient liegen. Um die reine Oberflächenoxidation und dessen reaktiver Aufnahmekoeffizient experimentell zu bestimmen, wurde die O₃-Oxidation von OA-Monolayern an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht. Diese Experimente führten wie erwartet zu niedrigeren Aufnahmekoeffizienten im Bereich von $\gamma \approx 2.7 - 4.0 \times 10^{-6}$.^[31,43] Erstaunlicherweise berichteten Pfrang et al. aber für die Ozonolyse eines Monolayers des Methylesters von OA (MeOA) über einen deutlich höheren reaktiven O₃-Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \approx 3 \times 10^{-5}$.^[44] Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass strukturelle Unterschiede der Oberfläche einen großen Einfluss haben.

Trotz der oben genannten Veröffentlichungen ist die Kinetik der Ozonolyse eines OA-Monolayers an der Luft-Wasser-Grenzfläche nicht vollständig verstanden. Es sind insbesondere widersprüchliche Aussagen über den Verbleib von Oxidations-Produkten an der Wasseroberfläche zu finden.^[1,31,43,45] Außerdem streuen die für Monolayer experimentell bestimmten reaktiven Aufnahmekoeffizienten in einem weiten Bereich von $\gamma \approx 3 \times 10^{-5}$ ^[44] bis $\gamma \approx 2.6 \times 10^{-6}$,^[43] wobei die γ -Werte für die OA-Monolayer deutlich niedriger liegen als die der reinen OA-Oberfläche oder OA-Aerosolen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, mit der VSFG-Spektroskopie eine quantitative Methode zur zeitaufgelösten Untersuchung der Oxidation organischer Filme zu etablieren. Ein erster, erfolgreicher Schritt wurde anhand des OA-O₃-HRS gemacht und bereits publiziert.^[1] Mit Hilfe der spezifischen Vorteile der VSFG-Messmethode sollte zudem ein molekularer Einblick in komplexe, weitgehend unverstandene heterogene Reaktionssysteme von ungesättigten Monolayern und deren strukturellen Anordnung an der Luft-Wasser-Grenzfläche gegeben werden. Mit Hilfe von Langmuir-Monolayern verschiedener Octadecensäurederivate sollte die vorliegende Arbeit die Methodik verbessern und erweitern sowie neue Erkenntnisse zur Kinetik und zu den auf der Oberfläche verbleibenden Produkten liefern.

Abschließend sei an dieser Stelle vermerkt, dass in der Literatur einige Untersuchungen zur O₃-Oxidation von selbstorganisierten Monolayern (engl. *self-assembled monolayer* - SAM) mit terminaler Doppelbindungsposition zu finden sind. Die detektierten Oxidationsverhalten folgen einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik und es wurden recht unterschiedliche reaktive Aufnahmekoeffizienten im Bereich von 0.5×10^{-5} ^[46] bis 1×10^{-3} ^[47] berichtet.

Angeregt durch diese Publikationen sollte in dieser Arbeit die Methode der quantitativen zeitaufgelösten VSFG-Spektroskopie auch auf die O₃-Oxidation von Langmuir-Monolayern mit veränderter Position der Doppelbindung angewendet werden. Ziel ist es dabei, die Einfluss der Doppelbindungsposition auf die Reaktivität des Monolayers zu untersuchen.

1.3 Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie an Monolayern

Die Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie (VSFG-Spektroskopie) ist eine nichtlineare laserspektroskopische Methode, welche durch den zugrundeliegenden nichtlinearen optischen Prozess zweiter Ordnung eine intrinsische Oberflächenselektivität besitzt. Sie ermöglicht die Aufnahme von Oberflächenschwingungsspek-

tren. Dies qualifiziert die Methode, genau wie andere Oberflächen-Methoden (z.B. SHG-Spektroskopie (engl. *second harmonic generation* - SHG), Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS), Brewster-Angel-Mikroskopie (BAM) und Neutronenreflektometrie), zur Untersuchung von Grenzflächen und der an diesen stattfindenden Prozessen. Die Grundlagen der SFG-Spektroskopie wurden erstmals von Bloembergen und Pershan^[48] sowie Shen^[49] beschrieben und die der Spektroskopie zugrundeliegende Theorie wurde seitdem kontinuierlich weiterentwickelt.^[50] Im Jahr 1987 wurden von Shen und Mitarbeitern die ersten VSFG-Spektren verschiedener mit Monolayern bedeckten Grenzfläche veröffentlicht.^[51] Mit Hilfe der VSFG-Spektren können Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche auf Submonolayerebene getroffen werden. Darüber hinaus gibt die VSFG-Intensität der Schwingungssignale Auskunft über Oberflächenkonzentration (Oberflächenbedeckung) sowie die Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche (Oberflächenstruktur). Durch diese Vorteile der Methode hat die VSFG-Spektroskopie in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung gefunden. Hierzu zählen die Untersuchung der Oberflächendynamik und der Katalyse an Oberflächen,^[52] der Luft-Wasser-Grenzfläche^[53] sowie die Analyse von natürlichen Oberflächen und biologischen Grenzflächen.^[54–56] Sehr umfangreiche Untersuchungen liegen beispielsweise zur Struktur der obersten Molekülschichten der Wasseroberfläche, deren Wasserstoffbrückennetzwerk und der darauf wirkende Einfluss von gelösten Ionen vor.^[53,56]

Organische Monolayer an der Luft-Wasser-Grenzfläche, sogenannte Langmuir-Monolayer, weisen ein molekularspezifisches 2D-Phasenverhalten auf. Die Phasen unterscheiden sich anhand der unterschiedlichen Oberflächenausrichtung der Alkylketten.^[57–59] Mittels statischer VSFG-Spektroskopie konnte die Ausrichtung der Alkylketten in Langmuir-Monolayern bestimmt^[50,60] und der Einfluss der Kopfgruppen auf die Struktur der ersten Wasserschichten interpretiert werden.^[53] Hierbei zeigte sich, dass bei steigender Oberflächenkonzentration und verbesserter Ausrichtung der Alkylketten auf der Oberfläche die VSFG-Intensität ebenfalls stark ansteigt.^[61]

Zur Analyse der Monolayer-Oxidation an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde die VSFG-Spektroskopie bisher nur qualitativ eingesetzt. Voss et al.^[45] haben mittels VSFG-Spektren vor und nach einer Ozon-Oxidation eines OA-Monolayers gezeigt, dass keine Produkte auf der Oberfläche verbleiben.^[45,62] Des Weiteren wurde in VSFG-Messungen von mehrfach-ungesättigten Fettsäure-Monolayern von Liljeblad^[63] die molekulare Ausrichtung und Stabilität gegenüber Laborluft untersucht.^[63–66] Bemerkenswerterweise wurde von Tyrode et al.^[67] berichtet, dass die O₃-Oxidation dieser mehrfach-ungesättigten Fettsäure-Monolayer durch hohen

Oberflächendruck und damit hoher Packungsdichte gehemmt werden kann.^[67] Quantitative VSFG-Messungen der O₃-Oxidationskinetik von Monolayern an festen Glasoberflächen wurden von Geiger und Mitarbeitern durchgeführt.^[47,68–70] Hierbei konnten bei verschiedenen ungesättigten Verbindungen^[69] sowie durch deren Stereochemie an der Oberfläche^[70] und die damit verbundene Veränderung der Position der Doppelbindung Reaktivitätsunterschiede festgestellt werden.

1.4 Gliederung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, die VSFG-Spektroskopie als neue quantitative Methode zur kinetischen Untersuchung der Oxidation von organischen Monolayern an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu etablieren. Erste Ergebnisse zur Methode und zur Kinetik der OA-Monolayer-Oxidation wurden bereits im Jahr 2013 publiziert.^[1] Darüber hinaus sollte anhand weiterer einfach-ungesättigter Modellsubstanzen der Einfluss struktureller Änderungen und der Einfluss der Doppelbindungsposition im Monolayer auf die heterogene Oxidationskinetik analysiert werden.

In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Luft-Wasser-Grenzfläche, der Langmuir-Monolayer und ihr 2D-Phasenverhalten, der VSFG-Spektroskopie, der VSFG-Schwingungssignale sowie ihre Intensitätsabhängigkeiten erläutert. Das letzte Unterkapitel des Theorieteils erklärt die Betrachtungsweise von heterogenen Reaktionen an Oberflächen.

In Kapitel 3 werden die ausgewählten Modellsubstanzen vorgestellt sowie die verwendeten Aufbauten und Geräte erklärt. Die Durchführung der VSFG-Messungen, VSFG-Langmuir-Trog(LT)-Kombinationsmessungen und die Oxidationsexperimente werden beschrieben.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt. Zur systematischen Untersuchung von Monolayern mittels VSFG-Spektroskopie war es zunächst notwendig, die VSFG-Spektren der Subphasen zu untersuchen sowie experimentelle Einflüsse und die Reproduzierbarkeit der Methode mit Hilfe von Messungen des DPPC-Referenzmonolayers zu charakterisieren (Unterkapitel 4.1). Die Ergebnisse der gesättigten (Unterkapitel 4.2) und der zwei Gruppen von einfach-ungesättigten Modellsubstanzen (Unterkapitel 4.2.2 und 4.3.2) unterteilen sich wie folgt: 1. VSFG-Spektren, 2. VSFG-LT Kombinationsmessungen und 3. Oxidationsexperimente. Die Ergebnisse werden dokumentiert und hinsichtlich spezieller Aspekte der VSFG-Spektroskopie und der 2D-Phasenverhalten diskutiert.

Im eigentlichen Diskussionsteil (Kapitel 5) werden hingegen übergeordnete Fragestellungen thematisiert. Folgende Hauptaspekte stehen dabei im Fokus: die Ein-

setzbarkeit der VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode, der Mechanismus der Monolayer-Ozonolyse und der abschließende Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und der reaktiven Aufnahmekoeffizienten mit Literaturdaten.

Im Anhang finden sich weitere Ergebnisse des Reinstwasser-Standards, der DPPC-Referenz sowie der Octadecensäurederivate. Zusätzlich werden hier vorläufige Ergebnisse zu filmbedeckten, natürlichen Meerwasserproben vorgestellt, die an der Zeitserienstation Boknis Eck in der Eckerförder Bucht entnommen wurden.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Experimente sowie für die Interpretation und Diskussion der Ergebnisse benötigten weiterführenden Theorien erläutert. Es gliedert sich in die folgenden drei Abschnitte: Die Luft-Wasser-Grenzfläche und deren Bedeckung mit monomolekularen Schichten (engl. *monomolecular layer - Monolayer*), den theoretischen Hintergrund und seine Bedeutung für die Anwendung der Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie als quantitative Methode und die Beschreibung heterogener Reaktionen an der Wasseroberfläche.

2.1 Luft-Wasser-Grenzfläche und Monolayer

Eine Grenzfläche ist die Kontaktebene zweier nicht mischbarer Phasen, welche eine vertikale Ausdehnung von mindestens einer Molekülschicht besitzt. Erstreckt sich die Grenzfläche über mehrere Molekülschichten, was mit einem Konzentrations- und Kraftgradienten einhergeht, wird gegebenenfalls von einer Grenzphase gesprochen. Die Grenzfläche zwischen einem Gas und einem Feststoff oder einer Flüssigkeit, wie zum Beispiel die Luft-Wasser-Grenzfläche, wird häufig auch als Oberfläche bezeichnet.

Im Unterkapitel 2.1.1 werden die wichtigsten Eigenschaften, Messgrößen und Betrachtungsweisen einer reinen Wasseroberfläche vorgestellt. Der Aufbau von oberflächenaktiven Substanzen, zu denen die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zählen, sowie deren Einfluss und Verhalten auf die Wasseroberfläche werden nachfolgend in Unterkapitel 2.1.2 beschrieben. Bei schlechter Wasserlöslichkeit der oberflächenaktiven Substanzen bilden die Moleküle sogenannte Langmuir-Monolayer, welche in Unterkapitel 2.1.3 vorgestellt werden. Bei löslichen oberflächenaktiven Substanzen wird ein Adsorptionslayer (2.1.4), der sogenannte Gibbs-Monolayer, ausgebildet, welcher bei der Betrachtung der Reaktionsprodukte der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen eine bedeutende Rolle einnimmt.

2.1.1 Wasseroberfläche

An der Luft-Wasser-Grenzfläche treten starke Konzentrations- und Wechselwirkungsgradienten auf. Die Wassermoleküle an der Oberfläche erfahren durch ihre Position eine ins Innere der Flüssigkeit wirkende Kraft. Sie besitzen im Unterschied zu den Molekülen in der Subphase der Flüssigkeit keine in alle Richtungen ausgleichenden molekularen Wechselwirkungen. An der Oberfläche sind die molekularen Wechselwirkungen mit den Molekülen der Subphasen stärker als die mit den gasförmigen Luft- oder Wassermolekülen oberhalb der Oberfläche. Diese nach innen wirkende Kraft kann durch die Oberflächenspannung σ gemessen werden. Diese entspricht der für die Erzeugung einer Oberfläche benötigten Energie (SI-Einheit $\text{J/m}^2 = \text{Nm/m}^2 = \text{N/m}$). Die Tendenz von Flüssigkeiten eine möglichst kleine Oberfläche auszubilden, resultiert aus einer Minimierung der Oberflächenenergie. Die günstigste geometrische Form bei einem minimalen Verhältnis von Oberfläche zu Flüssigkeitsvolumen ist die eines kugelförmigen Wassertropfens. Um die Oberfläche zu vergrößern, also Moleküle aus der Subphase an die Oberfläche zu bringen, muss Arbeit verrichtet werden. Durch die geänderte Wechselwirkungsumgebung befinden sich die Moleküle an der Oberfläche in einem Zustand höherer freier Energie. Die Energie, die benötigt wird um eine neue Oberfläche zu erzeugen, wird generell als Oberflächenenergie γ bezeichnet (J/m^2). Oberflächenenergie γ und Oberflächenspannung σ sind im Gleichgewicht von reinem Wasser mit gasförmigen Wasserdampf gleich.

Die Konvention von Gibbs besagt, dass die ideale Oberfläche kein eigenes Volumen besitzt, $V_S = 0$ (Index S für engl. *surface*). Die Oberflächenspannung σ kann unter dieser idealen Betrachtungsweise mit folgenden thermodynamischen Definitionen angegeben werden.^[71]

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (2.1)$$

Somit entspricht die Änderung der freien Enthalpie ∂G oder der freien Energie ∂F zur Änderung der Oberfläche ∂A unter konstanten Bedingungen der Temperatur, der Stoffmenge und des Druckes bzw. des Volumens der Oberflächenspannung σ .

Die Entropie S_S einer reinen Wasseroberfläche ist unter der Konvention von Gibbs über die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur definiert.

$$S_S = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A,p,n} \quad (2.2)$$

Die annähernd lineare Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur wurde unter anderem von Eötvös und von Ramsay und Shield beschrieben.^[72]

Die Formel lautet für die Beschreibung dieses linearen Verhaltens

$$\sigma = \frac{K_E}{(N_A)^{1/3}(V_m)^{2/3}} (T_k - T - 6\text{K}). \quad (2.3)$$

Hierbei ist K_E die Eötvös-Konstante, V_m das molare Volumen, T die absolute Temperatur und T_k die stoffspezifische kritische Temperatur, bei welcher die Oberflächenspannung einen Wert von Null annimmt. Der Ausdruck $(V_m)^{2/3}$ entspricht der Molwürfel­fläche, also der Fläche eines Würfels, welcher ein Mol Teilchen enthält. Diese ist proportional zur Molfläche A_m , die der Oberfläche entspricht, welche sich aus einem Mol zusammensetzt.

$$A_m = (V_m)^{2/3} N_A^{1/3} \quad (2.4)$$

Wasser besitzt einen Dampfdruck von 2333 Pa bei 20°C. Unter Gleichgewichtsbedingungen verdampfen und kondensieren auf einer Fläche von einem Quadratzen­ti­meter 8.5×10^{21} Moleküle pro Sekunde. Mit Hilfe der Molfläche lässt sich berechnen, dass ungefähr 10^{15} Moleküle diese Fläche ausfüllen und daraus ergibt sich eine ungefähre mittlere Aufenthaltszeit von 100 ns für ein Molekül an der Oberfläche. Die wirkliche Verweilzeit eines Moleküls an der Oberfläche ist wahrscheinlich noch kürzer, da die Moleküle an der Wasseroberfläche im permanenten Austausch mit den ersten Molekülschichten der Subphase stehen. Die Wasseroberfläche kann also als eine sehr unruhige und bewegliche Oberfläche angesehen werden, welche direkt über der Wasseroberfläche eine angereicherte Schicht mit Wasserdampf bildet.^[71]

2.1.2 Oberflächenaktive Substanzen

Moleküle werden als oberflächenaktiv oder grenzflächenaktiv bezeichnet, wenn sie sich aus zwei voneinander räumlich getrennten Molekülteilen, einem hydrophilen (polaren) und einem lipophilen (apolaren), zusammensetzen. Durch ihre Beschaffenheit und den daraus resultierenden Gradienten des Wechselwirkungspotentials werden die Moleküle auch als Amphiphile bezeichnet. Sie reichern sich an Orten mit ähnlichem Gradienten, wie z.B. an der Luft-Wasser-Grenzfläche, an. Der hydrophile Molekülteil wird als Kopfgruppe bezeichnet, zum Beispiel eine Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppe, und steht häufig einer langen Alkylkette gegenüber. Beispiele für oberflächenaktive Amphiphile sind: langkettige Alkohole, Fettsäuren, Phospholipide und Tenside. Sie werden in ionische (anonische, kationische und zwitterionische) und nicht-ionische grenzflächenaktive Substanzen (engl. *surface active agents* - *surfactants*) unterteilt.

Eine Anreicherung dieser Moleküle an der Wasseroberfläche bewirkt die Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie. Die Wechselwirkung der hydrophilen Kopfgruppen mit den Wassermolekülen an der Oberfläche wirkt der nach innen gerichteten Kraft entgegen und führt zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Der Zusammenhang zwischen der molekularen Oberflächenbedeckung Γ (auch als Oberflächenkonzentration bezeichnet, SI-Einheit Moleküle/m²) und der Änderung der Oberflächenspannung wird durch die Gibbs'sche Gleichung beschrieben.

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \quad (2.5)$$

Hierbei ist a die Aktivität der oberflächenaktiven Moleküle, welche aus der Lösungskonzentration c und dem Aktivitätskoeffizient f berechnet wird ($a = c/c^\circ \cdot f$).

Die Oberflächenanreicherung kann bis zu einer molekülspezifischen, maximalen Oberflächenkonzentration ansteigen. Ab diesem molekülcharakteristischen Punkt, welcher als kritische Mizellenbildungskonzentration c_k (engl. *critical micell concentration* - CMC) bezeichnet wird, bleibt die Oberflächenspannung annähernd konstant und es werden verschiedene Aggregatzustände in der Subphase gebildet. Die Mizellenbildung sowie die Oberflächenaktivität der Amphiphile ist vor allem abhängig von der chemischen Struktur der hydrophilen Kopfgruppe, sowie den sterischen Verhältnissen und der Länge der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette. Die Traubesche Regel besagt, dass bei Alkalisalzen von Fettsäuren ein Drittel der Menge der nächsthöheren Fettsäure reicht, um die gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erreichen.^[73] Bei den n -Fettsäuren ist die Wasserlöslichkeit ab einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen deutlich reduziert. Folglich findet ab dieser Kettenlänge eine Anreicherung direkt an der Wasseroberfläche statt. Mit dieser Grenze der Kettenlänge, die natürlich auch von anderen Faktoren beeinflusst wird, kann grob zwischen löslichen (engl. *wet surfactants*) und unlöslichen (engl. *dry surfactants*) Amphiphilen unterschieden werden.^[10]

Andere Substanzen meiden hingegen die Wasseroberfläche. Dies führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung. Dazu gehören z.B. bestimmte Salze, die durch Ausbildung von Hydrathüllen zu einer Stärkung der kontrahierenden Kräfte der Oberfläche führen.^[74]

2.1.3 Langmuir-Monolayer und ihr Phasenverhalten

Eine monomolekulare Schicht von Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche, welche aus nicht oder nur schlecht löslichen Amphiphilen besteht, wird als Langmuir-Monolayer bezeichnet. Diese Monolayer werden mittels Spreitung erzeugt.

Die maßgebende Größe für die Benetzung ist der Spreitungsdruck Π_{Sp} , welcher sich mit der neu gebildeten Grenzflächenspannung γ_{12} und den beiden Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten gegen Luft σ_1 und σ_2 berechnen lässt: ^[72]

$$\Pi_{Sp} = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}). \quad (2.6)$$

Für das Beispiel einer Wasseroberfläche ist $\sigma_1 = 72 \text{ mN m}^{-1}$. σ_2 entspricht der Oberflächenspannung der flüssigen oberflächenaktiven Substanz oder der des Lösungsmittels, in welchem die oberflächenaktiven Moleküle gelöst sind. Durch die Hilfe eines Spreitungslösungsmittels können Oberflächen mit Substanzen benetzt werden, welche durch eine zu hohe eigene Oberflächenspannung einen negativen Spreitungsdruck besitzen und somit von sich aus keine Monolayer auf der Wasseroberfläche ausbilden oder nur sehr langsam spreiten würden. Die in der Praxis verwendeten Spreitungslösungsmittel besitzen einen hohen Dampfdruck und verdunsten daher nahezu vollständig. Die gelösten oberflächenaktiven Moleküle bleiben auf der Oberfläche zurück und bilden einen Monolayer aus.

Der gespreitete Monolayer kann, je nach verwendeter Spreitungskonzentration und der Größe der vorhandenen Oberfläche, eine unterschiedliche Oberflächenkonzentration aufweisen. Das führt dazu, dass die Moleküle sich mehr oder weniger frei über die zweidimensionale Oberfläche bewegen können und diese komplett ausfüllen.

Eine Charakterisierungsmethode für diese zweidimensionalen Systeme der Langmuir-Monolayer sind Π -A-Isothermen. Hierbei wird der Oberflächendruck Π als Funktion der mittleren Fläche A pro Molekül (engl. *mean area per molecule* - A) bei konstanter Temperatur gemessen. Der Oberflächendruck, welcher auch als lateraler Druck oder als zweidimensionaler Druck verstanden werden kann, ist wie folgt definiert:

$$\Pi = \sigma_{\text{Wasser}} - \sigma_{\text{Monolayer}}. \quad (2.7)$$

Hierbei spiegelt der positive Wert von Π , angegeben in N m^{-1} , den erniedrigenden Einfluss der oberflächenaktiven Substanz auf σ wider. $\sigma_{\text{Monolayer}}$ entspricht also der Oberflächenspannung der mit dem Monolayer bedeckten Oberfläche. Die Fläche A pro Molekül wird üblicherweise in der Einheit $\text{\AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ angegeben und entspricht dem Kehrwert der Oberflächenbedeckung oder Oberflächenkonzentration Γ . Eine idealisierte Π -A-Isotherme eines Langmuir-Monolayers ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Veränderung der Steigung des Oberflächendruckes als Funktion der Fläche pro Molekül zeigt die veränderte Wechselwirkung der Moleküle innerhalb des Mo-

nolayers an. Das beobachtete Verhalten lässt sich mit dem Modell der 2D-Phasen beschreiben und ähnelt dem 3D-Phasenverhalten der Volumenphase. Diese Polymorphie der Moleküle bei einer Kompression des Monolayers zu geringen Molekülflächen geht mit steigenden Wechselwirkungen der Alkylketten sowie mit deren gegenseitigen Ausrichtung auf der Oberfläche einher (siehe in Abb. 2.1 integrierte schematische Darstellungen). Die Länge, der Sättigungsgrad und die Verzweigung der Alkylketten des lipophilen Teils der Amphiphile haben dabei einen direkten Einfluss auf die gebildeten Oberflächenphasen. Des Weiteren nehmen pH-Wert und gelöste Ionen sowie deren Konzentration in der wässrigen Subphase Einfluss auf die 2D-Phasen und die Form der Π -A-Isotherme. In der Abbildung werden die 2D-Phasen nach der Nomenklatur von Harkins^[75] benannt. Diese ist nur eine mögliche Benennung und in dieser Arbeit wird teilweise eine andere Nomenklatur verwendet, welche dem Übersichtsartikel von Kaganer et al.^[58] entnommen wurde. Beginnend bei großen Flächen pro Molekül werden die einzelnen 2D-Phasen der Langmuir-Monolayer wie folgt beschrieben.

Zu Beginn bei großen Molekülflächen findet keine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den oberflächenaktiven Molekülen statt. Der Monolayer befindet sich in einem gasanalogen Zustand (gasähnliche Phase - **G**). Die Alkylketten sind über intramolekulare Van-der-Waals Kräfte zufällig gefaltet und liegen annähernd flach sowie als Knäuel auf der Wasseroberfläche. In diesem Zustand hat die geringe Oberflächenbedeckung kaum Einfluss auf die Oberflächenspannung und die geringen Änderungen können nur mit empfindlichen Messmethoden detektiert werden ($\Pi_V \sim 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ ^[76]). Durch die geringe Wechselwirkung der Moleküle auf der Oberfläche kann dieser gasanaloge Zustand mit einem 2D idealen Gasgesetz beschrieben werden.

Bei einem molekülspezifischen Flächenbedarf geht der Monolayer mittels eines Phasenübergangs (**LE+G**) erster Ordnung in den flüssig-expandierten Zustand (engl. *liquid expanded* - **LE** oder L_1) über. Während des Phasenübergangs liegen beide Phasen koexistierend nebeneinander vor und der Oberflächendruck ändert sich nicht. Die flüssig-expandierte Phase ist gekennzeichnet durch nun auftretende intermolekulare Wechselwirkungen. Die Alkylketten heben sich von der Oberfläche ab und beginnen sich zueinander auszurichten. Dabei sind die Moleküle immer noch sehr beweglich und die Alkylketten besitzen noch einige CH_2 -gauche-Konformationen. Die hydrophile Kopfgruppe der Moleküle ist vollständig hydratisiert und nicht mit benachbarten Molekülen in Kontakt. Die Extrapolation des Endes des LE-Zustands auf die Abszisse (A_{K1}), erkennbar durch eine plötzliche Steigungsänderung, ist temperatur- und molekülcharakteristisch und wird als LE-Übergang bezeichnet.

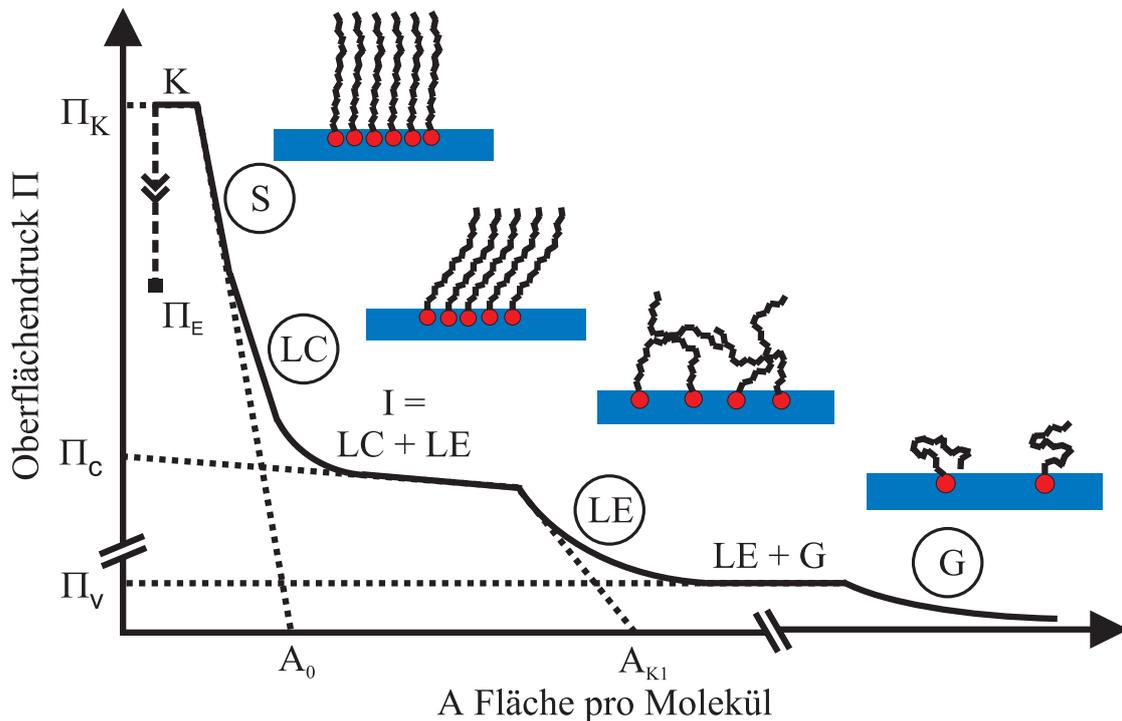


Abbildung 2.1: Idealisierte Oberflächenendruck-Flächen-Isotherme (Π - A -Isotherme) modifiziert nach Ref. [58,74,76–78] mit den molekularen Ausrichtungseffekten der verschiedenen 2D-Phasen des Langmuir-Monolayers, benannt nach der Nomenklatur nach Harkins^[75]: G - gasähnliche Phase, LE - flüssigexpandierte Phase (engl. *liquid expanded*), LC - flüssigkondensierte Phase (engl. *liquid condensed*), S - feste Phase (engl. *solid*) und K - Kollaps des Monolayers. A_{K1} entspricht Molekülfläche am Ende der LE-Phase, A_0 entspricht der Querschnittsfläche eines Moleküls, Π_V der Oberflächenendruck des Koexistenzphase zwischen G+LE, Π_C der Oberflächenendruck des Koexistenzphase zwischen LE+LC, Π_K der Oberflächenendruck des Monolayerkollaps und Π_E der Gleichgewichtsflächenendruck.

Ab diesem Punkt vollzieht sich nach weiterer Kompression der Übergang (LC + LE) in den als flüssig-kondensiert^[75] oder gewinkelt-fest^[58] bezeichneten Zustand (engl. *liquid condensed* - LC oder Unterteilung in weitere Subphasen L_{2d} , L_{2h} , O_v , L'_2 , L''_2 nach Ref. [58]). Die Koexistenzphase ist durch einen reduzierten Druckanstieg gekennzeichnet. Die Domänenstruktur der Koexistenzphase ist von Kompressionsgeschwindigkeit und Temperatur abhängig und kann mittels Fluoreszenz-Mikroskopie^[79] oder Brewster-Winkel-Mikroskopie^[80] detektiert werden. Im gewinkelt-festen Zustand (LC) sind die Alkylketten im Monolayer nahe zu vollständig all-trans ausgerichtet und deren Ausrichtung lässt sich über einen spezifischen Winkel zur Oberflächennormalen beschreiben. Zwischen den Kopfgruppen sind in dieser Phase nur noch wenige Wassermoleküle vorhanden. Da das Kompressionsvermögen dieser molekularen Anordnung klein ist, steigt der Oberflächenendruck in dieser 2D-Phase sehr schnell an. Ein abrupter Anstieg der Steigung und ein weiterer linearer Verlauf des

Oberflächendrucks kennzeichnet den Übergang in die feste^[75] oder nicht-gewinkelt-feste^[58] 2D-Phase (engl. *solid* - **S** oder LS, CS). Der Neigungswinkel der Alkylketten zur Oberflächennormalen hat sich zum vorherigen Zustand verkleinert. Der Winkel muss aber nicht zwingend 0° sein und somit ist nicht-gewinkelt die Bezeichnung für den Zustand mit dem geringstmöglichen Winkel.^[58] Die CH_2 -Gruppen sind alle all-trans ausgerichtet und die Kopfgruppen sind größtenteils dehydriert. Die Extrapolation des linearen Abschnitts auf die Abszisse entspricht dem molekularen Oberflächenbedarf A_0 (Querschnittsfläche eines Moleküls). Bei einer unverzweigten gesättigten Alkylkette liegt dieser typischerweise bei einem Wert von $A_0 = 20 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ (siehe in Ref. [72] Abb. 3-15).

Wenn die höchste Packungsdichte erreicht ist, kommt es zum Filmkollaps (**K**). Dabei schieben sich die Monoschichten übereinander und es entsteht ein unregelmäßiger Multilayer, dessen Kompressionsverhalten nicht mehr reproduzierbar ist. Ebenso kann es bei einem maximalen Oberflächendruck dazu kommen, dass Mizellen gebildet werden, die in der Subphase in Lösung gehen. Unter Gleichgewichtsbedingungen, d.h. bei ausreichend geringer Kompressionsgeschwindigkeit, sind der Kurvenverlauf der Π -A-Isotherme und der Kollapspunkt des Monolayers charakteristisch für die filmbildende Substanz.

Eine weitere wichtige Größe bei Langmuir-Monolayern ist der molekülspezifische Gleichgewichtsoberflächendruck Π_E (engl. *equilibrium spreading surface pressure* - Π_E). Dieser kommt über die unterschiedliche Relaxationsgeschwindigkeit von 2D-Phasen mit der dritten Dimension der wässrigen Subphase zustande. So ist die 2D-Gleichgewichtseinstellung auf der Oberfläche schneller als die Gleichgewichtseinstellung der Oberfläche mit der darunter liegenden wässrigen Subphase. Es werden also oberhalb des Gleichgewichtsoberflächendrucks langsam Subphasenaggregate gebildet und der Oberflächendruck relaxiert auf diesen Wert. Dies wird in Abbildung 2.1 durch die gestrichelte, senkrechte Linie nach dem Kollapsplateau angedeutet. Es kommt ohne weitere Kompression bei konstanter Fläche zu einer Abnahme des Oberflächendrucks.^[58]

Des Weiteren verändert ein Monolayer auf der Oberfläche einige Eigenschaften der Grenzfläche grundlegend. Dazu zählen Eigenschaften wie die Oberflächenviskosität, die Oberflächenelastizität, das Oberflächenpotential, die Lichtreflexion, den Polarisationszustand des reflektierten Lichts oder die spektralen Eigenschaften der Flüssigkeitsoberfläche.^[74,76]

2.1.4 Adsorptionslayer

In Abschnitt 2.1.2 wurde die Unterscheidung zwischen unlöslichen bzw. nur schlecht löslichen und löslichen oberflächenaktiven Substanzen erläutert. Adsorptionslayer oder auch sogenannte Gibbs-Monolayer werden von löslichen oberflächenaktiven Substanzen gebildet und die Konzentration der Subphase steht mit der Oberflächenkonzentration im Gleichgewicht. Die Oberflächenkonzentration ist durch über die ebenfalls schon genannte Gibbs-Gleichung (Gl. 2.5) gegeben. Eine Spreitung der löslichen oberflächenaktiven Moleküle hat zur Folge, dass die Moleküle des Monolayers durch Diffusion in die Subphase desorbieren.^[81] Eine dichte Monoschicht bildet sich nur bei hohen Subphasenkonzentrationen aus und es werden ebenso Änderungen in der Oberflächenspannung gemessen. Bei diesen hohen Subphasenkonzentrationen sind auf der Oberfläche ebenfalls 2D-Phasen zu erkennen. Die Substratlöslichkeit ist unter anderem abhängig von der Substratzusammensetzung, dem pH-Wert, der Temperatur und der Kettenlänge des hydrophoben Teils. Bei Fettsäuren ist ab einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen die Wasserlöslichkeit so klein, dass die zuvor beschriebenen Langmuir-Monolayer gebildet werden. Der Platzbedarf der Fettsäuren mit kürzeren Kettenlängen nimmt bei dichten Monolayern bis auf einen Wert von ungefähr $28 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ zu.^[82]

Die Dynamik eines Adsorptionslayers kann bei Beeinflussung des Oberflächen-Subphasen-Gleichgewichts über die Vergrößerung oder Verkleinerung der Oberfläche oder durch die Änderung des Subphasenvolumen-Oberflächen-Verhältnisses untersucht werden.

2.2 Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie

Die Summenfrequenz-Spektroskopie (engl. *sum frequency generation* - SFG) ist eine nichtlineare Laserspektroskopie. Der zugrunde liegende nichtlineare Prozess zweiter Ordnung ist ein Drei-Photonen-Prozess, welcher ausschließlich bei hohen Strahlungsintensitäten und in nicht-zentrosymmetrischen Umgebungen beobachtet wird.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung, ausgehend von der makroskopischen nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ bis hin zur molekularen nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeit β der Schwingungs-Summenfrequenz-Spektroskopie (engl. *vibrational sum frequency generation* - VSFG) behandelt. Die Zuordnung der molekularen Schwingungen in VSFG-Spektren und der weitere theoretische Hintergrund zur Simulation dieser Spektren wird am Beispiel des CH-Valenzschwingungsbereichs beschrieben. Die Abhängigkeit der VSFG-Signalintensität in verschiedenen Polarisationskombinationen von der Oberflächenkonzentration und der Oberflächenausrichtung der Moleküle wird am Beispiel der Valenzschwingungen der terminalen CH₃-Gruppe von Monolayern mit langen Alkylketten im letzten Abschnitt erklärt.

2.2.1 Summenfrequenzerzeugung

In diesem Abschnitt wird die Summenfrequenzerzeugung im Hinblick auf die Signalentstehung, die SFG-Intensität und deren Zusammenhang mit molekularen Größen beschrieben.

Die Polarisation P der Elektronen einer Materie ist proportional zur elektrischen Feldstärke E der auftreffenden Strahlung und dem Skalar χ , der als elektrische Suszeptibilität bezeichnet wird. Bei größeren elektrischen Feldstärken, wie bei intensiver Laserstrahlung, muss der lineare Zusammenhang (2.8) um nichtlineare Terme höherer Ordnung erweitert werden. Der Zusammenhang für den linearen Fall lautet

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.8)$$

und der um höhere Ordnungen erweiterte Fall

$$P = \sum_{i=1}^n P^{(i)} = \epsilon_0 \sum_{i=1}^n \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(n)} E^n \right). \quad (2.9)$$

Hierbei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\chi^{(i)}$ die nichtlineare Suszeptibilität i -ter Ordnung. Die Größe der Suszeptibilität nimmt mit steigender Ord-

nung ab und erreicht nur bei starken elektrischen Feldern E , welche durch gepulste Laser erzeugt werden können, einen messbaren Betrag.^[83]

Für nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung, zu denen auch die Summenfrequenzerzeugung zählt, werden die betreffenden Komponenten der Gleichung 2.9 betrachtet. Für inversionssymmetrische Materialien gilt $\chi^{(2)} = 0$. Das bedeutet, dass die nichtlinearen Prozesse nur in nicht-inversionssymmetrischen Umgebungen auftreten. Dies trifft zu bei den nichtlinearen Kristallen, wie z.B. Lithiumtriborat (LBO) oder Kaliumdihydrogenphosphat (KDP), welche ein nicht-zentrosymmetrisches Kristallgitter besitzen. Ebenfalls ist dies an Grenzflächen zweier isotroper Materialien wie der Luft-Wasser-Grenzfläche der Fall, wo die Symmetrie gebrochen ist. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die intrinsische Oberflächenselektivität der SFG-Spektroskopie.

Je nach Material und für Moleküle kann die Suszeptibilität ein richtungsabhängige Größe sein. Mathematisch muss dann $\chi^{(1)}$ durch einen Tensor zweiter Stufe und $\chi^{(2)}$ durch einen Tensor dritter Stufe beschrieben werden. $\chi^{(2)}$ beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Quadrat des elektrischen Feldes $(E(\omega))^2$ mit der Frequenz ω des eingestrahnten Laserlichts und der erzeugten nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}$. Für die VSFG-Spektroskopie wird Strahlung mit zwei verschiedenen Frequenzen, eine im sichtbaren Bereich (ω_{vis}) und die andere im infraroten Bereich (ω_{IR}), genutzt. Es ergibt sich ein elektrisches Feld, welches sich aus der Summe der zwei eingestrahnten Wellen wie folgt zusammensetzt:

$$\begin{aligned}
 P^{(2)} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_{\text{vis}} \cos(\omega_{\text{vis}} t) + E_{\text{IR}} \cos(\omega_{\text{IR}} t) \right)^2 \\
 &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\begin{aligned}
 &(E_{\text{vis}}^2 + E_{\text{IR}}^2) && \text{(DC)} \\
 &+ (E_{\text{vis}}^2 \cos(2\omega_{\text{vis}} t) + E_{\text{IR}}^2 \cos(2\omega_{\text{IR}} t)) && \text{(SHG)} \\
 &+ (2E_{\text{vis}} E_{\text{IR}} \cos((\omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}}) t)) && \text{(DFG)} \\
 &+ (2E_{\text{vis}} E_{\text{IR}} \cos((\omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}) t)) && \text{(SFG)}.
 \end{aligned} \right) \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

Die induzierte Polarisation $P^{(2)}$ besitzt verschiedene Terme. Der DC-Term (engl. *direct current*) ist frequenz- und zeitunabhängig und beschreibt die sogenannte optische Gleichrichtung. Die drei weiteren Terme beschreiben Polarisationsanteile, die mit verschiedenen Kombinationen der eingestrahnten Frequenzen oszillieren. Der SHG-Term (engl. *second harmonic generation*) beschreibt den Anteil, der mit doppelter Fre-

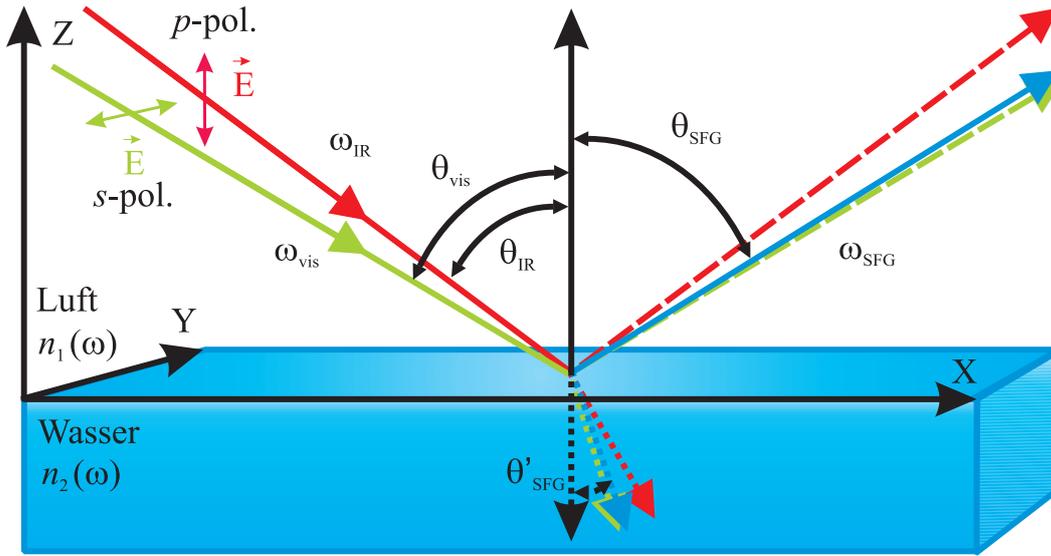


Abbildung 2.2: Schematische Abbildung des SFG-Strahlenganges an einer Wasseroberfläche. Die Oberflächennormale ist parallel zur Z-Achse. θ gibt den jeweiligen Einfallswinkel oder Reflexionswinkel an und θ' den Transmissionswinkel. Die Polarisation kann über die Ausrichtung des elektrischen Anteils der Welle zur Einfallsebene, aufgespannt von der Oberflächennormalen und dem Ausbreitungsvektor der Strahlung, angegeben werden. Als *p*-polarisiert wird Strahlung bei paralleler Ausrichtung der elektrischen Feldkomponente und als *s*-polarisiert bei senkrechter Ausrichtung zur Einfallsebene bezeichnet.

quenz der jeweils eingestrahlten Frequenz, der DFG-Term (engl. *difference frequency generation*) den Anteil, der mit der Differenzfrequenz und der SFG-Term den Anteil, der mit der Summenfrequenz der beiden Ausgangsfrequenzen oszilliert.

Bei der Verwendung des SFG-Prozesses zur Spektroskopie an Oberflächen kann das erzeugte SFG-Signal in Reflexionsrichtung und bei transparenten Materialien ebenfalls in Transmission detektiert werden. Ein möglicher SFG-Strahlengang an einer Wasseroberfläche ist in Abbildung 2.2 schematisch gezeigt. Der Reflexionswinkel, unter welchem die kohärente SFG-Strahlung abgestrahlt wird, kann unter Berücksichtigung der Impulserhaltung über folgende Formel berechnet werden:

$$n_1(\omega_{\text{SFG}}) \omega_{\text{SFG}} \sin(\theta_{\text{SFG}}) = n_1(\omega_{\text{vis}}) \omega_{\text{vis}} \sin(\theta_{\text{vis}}) + n_1(\omega_{\text{IR}}) \omega_{\text{IR}} \sin(\theta_{\text{IR}}). \quad (2.11)$$

Hierbei gilt der Brechungsindex n_1 für das Medium (in Abb.2.2 Luft), durch welches sich die Strahlung mit der Frequenz ω bewegt. Der Winkel θ gibt den jeweiligen Einfallswinkel und Reflexionswinkel relativ zur Oberflächennormalen an. [83]

Die SFG-Intensität I_{SFG} ist direkt proportional zur Intensität der beiden auftreffenden Strahlen I_{vis} und I_{IR} sowie zum Quadrat des Betrags der effektiven nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ zweiter Ordnung der Oberfläche.

Die SFG-Intensität I_{SFG} ergibt sich wie folgt:^[60]

$$I_{\text{SFG}} = \frac{8 \pi^2 \omega^2 \sec^2 \theta_{\text{SFG}}}{c^3 n_1(\omega_{\text{SFG}}) n_1(\omega_{\text{vis}}) n_1(\omega_{\text{IR}})} \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2 I_{\text{vis}} I_{\text{IR}}. \quad (2.12)$$

Der Zusammenhang zwischen der effektiven Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ und $\chi^{(2)}$ ergibt sich über die Fresnel-Tensoren:^[60]

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = [\hat{e}(\omega_{\text{SFG}}) \cdot L(\omega_{\text{SFG}})] \cdot \chi^{(2)} : [\hat{e}(\omega_{\text{vis}}) \cdot L(\omega_{\text{vis}})] [\hat{e}(\omega_{\text{IR}}) \cdot L(\omega_{\text{IR}})]. \quad (2.13)$$

Die Effizienz des nichtlinearen Prozesses und damit auch die Intensität der SFG-Strahlung nimmt zu, wenn eine Resonanz zwischen einer der eingestrahlten Frequenzen und einer Anregungsfrequenz im Molekül auf der Oberfläche besteht. Es kann zwischen einem resonanten (R) und einem nicht-resonanten (NR) Signal, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, unterschieden werden. Die SFG-Signalintensität ist proportional zum Betragsquadrat der Summen dieser Beiträge zur Suszeptibilität.^[83]

$$I_{\text{SFG}} \propto \left| \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \chi_{\text{R}}^{(2)} \right|^2 \quad (2.14)$$

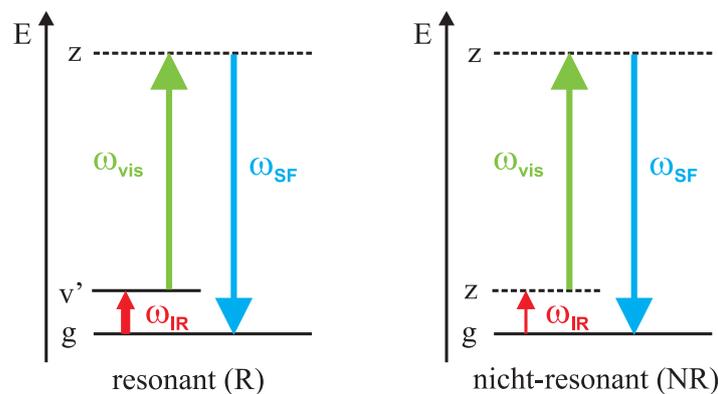


Abbildung 2.3: Energieschema für den resonanten (R) und für den nicht-resonanten (NR) SFG-Prozess. Abkürzungen: g - Grundzustand, v' - angeregter Schwingungszustand, z - virtueller Zustand.

Der resonante Fall entspricht der Kombination bestehend aus einer Schwingungsanregung und einem gleichzeitigen Anti-Stokes-Raman-Übergang. Die IR-Strahlung regt das Molekül in ein höheres Schwingungsniveau (v') an, aus welchem das Molekül über den vis-Strahl auf einen virtuellen Zustand (z) angehoben wird und unter Emission eines Summenfrequenzphotons die gesamte Anregungsenergie abgibt. Das Molekül kehrt in den Schwingungsgrundzustand (g) zurück. Mit Hilfe dieses nichtlinearen Prozesses lässt sich die Auswahlregel der VSFG-Spektroskopie nachvollziehen. Detektierte Oberflächenschwingungen müssen IR- und Raman-aktiv sein. Prin-

ziell sind auch Resonanzen zwischen einem elektronischen Übergang eines Moleküls mit dem sichtbaren Strahl möglich. Trotzdem wird dann meist von einem nicht-resonanten Hintergrundsignal gesprochen. Ein Beispiel ist das nicht-resonante VSFG-Signal einer Goldoberfläche.^[83] Wasseroberflächen, die Gegenstand in dieser Arbeit sind, zeigen nur ein sehr geringes nicht-resonantes VSFG-Signal, da im vis-Bereich keine entsprechenden elektronischen Banden des H₂O-Moleküls angeregt werden können.

Die Suszeptibilität $\chi_{XYZ}^{(2)}$ ist eine makroskopische Eigenschaft der Oberfläche (im Oberflächenkoordinatensystem XYZ), welche sich auf mikroskopischer Ebene auf die molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β_{abc} zurückführen lässt (im molekülbezogenen Koordinatensystem abc). β_{abc} wird auch als sogenannte erste Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet. Die beiden Größen sind vereinfacht über den folgenden Zusammenhang mit der Molekülanzahl N pro Fläche verknüpft. Die Klammern geben an, dass es sich um eine Mittelung über die molekularen Ausrichtungen handelt.

$$\chi_{XYZ}^{(2)} = N \langle \beta_{abc} \rangle \quad (2.15)$$

Die Größe der Hyperpolarisierbarkeit β_v eines resonanten VSFG-Übergangs ist durch die Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten molekularen Zustände bestimmt:

$$\beta_v = \frac{\alpha_v \mu_v}{\omega_{\text{IR}} - \omega_v + i\Gamma_v} \quad (2.16)$$

μ_v und α_v sind die IR- und Raman-Übergangsdipolmomente. Der Term im Nenner beschreibt die als Lorentzprofil angenommene Linienform des resonanten Schwingungsübergangs mit der Schwingungsfrequenz ω_v . Γ_v gibt die halbe Linienbreite an und hängt mit der Relaxationszeit des angeregten Schwingungszustands zusammen.^[60,83] ω_{IR} ist die Frequenz des zum Nachweis verwendeten durchstimmbaren IR-Lasers. Abschließend wird für die VSFG-Signalintensität I_{SFG} durch Einsetzen der Gleichungen 2.16 und 2.15 in Gleichung 2.14 folgender Zusammenhang erhalten.

$$I_{\text{SFG}} \propto \left| \chi_{\text{NR}}^{(2)} + N \sum_v \frac{\alpha_v \mu_v}{\omega_{\text{IR}} - \omega_v + i\Gamma_v} \right|^2 \quad (2.17)$$

2.2.2 VSFG-Spektren und deren Simulation

In diesem Abschnitt werden zuerst einige wichtige Grundlagen der Schwingungsspektroskopie beschrieben, deren Verständnis für die nachfolgende Beschreibung der VSFG-Spektrensimulation notwendig ist.

Typen von Molekülschwingungen

Es wird grundsätzlich zwischen zwei Arten von Schwingungen unterschieden. Valenzschwingungen verändern die Länge chemischer Bindungen und werden daher auch als Streckschwingungen bezeichnet. Deformationsschwingungen verformen den Bindungswinkel. Bei einem Oberton handelt es sich um eine Anregung von $\Delta v = 2$, mit v der Schwingungsquantenzahl. Die Anregungsenergien der CH-Valenzschwingungen liegen für gesättigte CH-Gruppen leicht unterhalb von 3000 cm^{-1} und für ungesättigte CH-Gruppen an Doppel- oder Dreifachbindungen leicht über 3000 cm^{-1} .

Fermi-Resonanzen

Im CH-Valenzschwingungsbereich kommt es zu Fermi-Resonanzen von symmetrischen CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen. Diese beschreiben eine zufällige Entartung und Schwingungskopplung zweier Schwingungsübergänge zwischen den beiden Schwingungszuständen E_n und E_m , bei denen es sich oft um eine Valenz- und um eine Kombination oder einen Oberton einer Deformationsschwingung handelt. Dabei kommt es zu einer Kopplungsabstoßung und Mischung der beiden an der Fermi-Resonanz beteiligten Zustände. Es handelt es sich um eine Übergangsdipolmomentkopplung. Die Kopplungszustände E_{nm} lassen sich wie folgt beschreiben:

$$E_{nm} = \Psi(Q_n)H'\Psi(Q_m) \quad (2.18)$$

H' ist der Kombinationsoperator für die Wellenfunktionen der beiden angeregten Schwingungszustände $\Psi(Q_m)$ und $\Psi(Q_n)$. Für die Mischung der beiden Zustände lassen sich die Kopplungskonstanten berechnen. Oberton- und Kombinationsschwingungsübergänge sind auf Grund der niedrigen Übergangswahrscheinlichkeit nicht sehr intensiv und deshalb meist kaum im IR-Spektrum zu detektieren. Bei einer Fermi-Resonanz mit einer intensiven Valenzschwingung sind hingegen die Intensitäten der beiden Peaks und deren Linienbreite in etwa gleich und hauptsächlich durch die ursprüngliche Valenzschwingung bestimmt. Die Kopplung und die dadurch verursachte Aufspaltung der beiden gebildeten Zustände ist umso größer, je näher die koppelnden Übergangsfrequenzen beieinander liegen. Ebenso hat der Winkel zwischen den beteiligten Übergangsdipolmomenten und deren räumlicher Abstand eine Bedeutung für die Kopplung. Die Kopplung ist bei einem Winkel von 180° maximal. Des Weiteren sind Symmetrieregeln zu beachten. So müssen die beiden beteiligten Übergangsdipolmomente der Schwingungen den gleichen Symmetrietyp in der irreduziblen Darstellung besitzen.

Simulation von VSFG-Spektren

VSFG-Spektren können ausgehend von Gleichung 2.17 simuliert werden. Dabei ist es wichtig, die relative Phasenlage des nicht-resonanten Signals und die unterschiedlichen Phasenlagen der einzelnen Schwingungen zu kennen. Zur Simulation eines VSFG-Spektrums bedient man sich zweckmäßigerweise der folgenden Gleichung:

$$I_{\text{SFG}} = \left(A_{\text{Bg}} \times e^{i\phi} + \sum_{\nu} \left(\frac{A_{\nu}}{\omega_{\nu} - \omega_{\text{IR}} - i\Gamma_{\nu}} \times e^{i\theta_{\nu}} \right) \right)^2 \quad (2.19)$$

Hier ist die Amplitude A_{ν} die Intensität und entspricht der Übergangswahrscheinlichkeit der Schwingung ν , ω_{ν} die Bandenlage des Übergangs, ω_{IR} die Wellenzahl des eingestrahlten IR-Lasers, Γ_{ν} gibt die halbe Linienbreite auf halber Höhe der Bande (engl. *half width at half maximum* - HWHM) und A_{Bg} die der Intensität des nicht-resonanten Hintergrundsignals (engl. *background* - Bg). Die jeweiligen Phasenlagen des Hintergrundes und der Schwingungen werden mit ϕ und θ_{ν} bestimmt.

Für die Simulation des CH-Valenzschwingungsbereiches lassen sich folgende Regeln zusammenfassen.

- (1) Die Zuordnung einzelner Schwingungen erfolgt mit Hilfe von Literaturdaten von VSFG-Spektren, IR-Schwingungsspektren, Raman-Spektren und Normalkoordinatenanalysen.
- (2) Die Phasenlage kann wie folgt für die ssp-Polarisation abgeschätzt werden: Die symmetrischen Streckschwingungen (ν_{ss}) sind mit dem nicht-resonanten Hintergrundsignal in Phase. Anti-symmetrische Streckschwingungen (ν_{as}) sind hingegen nicht in Phase mit dem Hintergrundsignal. Durch diese Phasenumkehr von ν_{as} und ν_{ss} kommt es bei spektralen Überlagerungen der beiden Banden zu einer destruktiven Interferenz, die Signale heben sich teilweise auf.
- (3) Soweit sinnvoll, sollten die Valenzschwingungen und die zugehörigen Fermi-Resonanzen der einzelnen CH_2 - und CH_3 -Banden mit der gleichen Halbwertsbreite Γ_{ν} angepasst werden.
- (4) Die wässrige Subphase zeigt im CH-Bereich ein breites Hintergrundsignal. Dieses kann bei der Simulation als ein nicht-resonantes Hintergrundsignal behandelt werden.

2.2.3 VSFG-Signalintensität und molekulare Ausrichtung

Gleichung 2.17 zeigt, dass die VSFG-Signalintensität der resonanten Schwingungssignale direkt proportional zum Quadrat der Anzahl N der Moleküle auf der Oberfläche ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Signalintensität zur Konzentrations-

bestimmung auszunutzen. Hierbei müssen allerdings weitere Zusammenhänge beachtet werden.^[84] Bei Monolayern auf der Wasseroberfläche kommt es zu konzentrationsabhängigen Ausrichtungseffekten der Moleküle. Damit verändert sich auch die Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen Übergangsdipolmoment und elektrischem Feld der Strahlung. Es zeigt sich, dass die Signalintensität nicht nur von N^2 , sondern sich auch mit einem von N abhängigen effektiven $\beta_{\text{eff}}(N)$ -Wert bei Monolayern auf der Luft-Wasser-Grenzfläche beeinflusst wird. Es kann also ein Zusammenhang der VSFG-Intensität zur Oberflächenkonzentration der Moleküle im Monolayer bestehen.

$$I_{\text{SFG}} \propto (\beta_{\text{eff}}(N) \times N)^2 \quad (2.20)$$

Für die Beschreibung der Wechselwirkung des Übergangsdipolmoments mit dem elektrischen Feld der Strahlung ist auch die Polarisation der Strahlung von großer Bedeutung. Diese wird üblicherweise in Bezug auf das Oberflächenkoordinatensystem angegeben. Hierbei wird die Ausrichtung der elektrischen Feldkomponente zur Einfallsebene, welche durch die Oberflächennormale und den Ausbreitungsvektor des Strahls aufgespannt wird, benannt. Schwingt die elektrische Feldkomponente senkrecht zu dieser Ebene, wie der sichtbare Strahl in Abbildung 2.2, so bezeichnet man diese als s-polarisiert. Der um 90° gedrehte Fall, also eine parallele Ausrichtung zur Einfallsebene, wird als p-polarisiert bezeichnet. Bei der Aufzählung der Polarisation der beteiligten SFG-Strahlen wird mit dem Licht der höchsten Frequenz begonnen und in absteigender Reihenfolge fortgeführt (SFG-vis-IR). In dieser Arbeit wurden Messungen in ssp- und ppp-Polarisation vorgenommen.

Um die Wechselwirkung des polarisierten Lichts mit dem Übergangsdipolmoment genau bestimmen zu können, ist die Transformation der Molekülkoordinaten auf das Koordinatensystem der Oberfläche notwendig. Hierzu ist die makroskopische Suszeptibilität $\chi_{XYZ}^{(2)}$ der Oberfläche mit der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β_{abc} wie folgt verknüpft:

$$\chi_{XYZ}^{(2)} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{abc} \langle R(\Psi)R(\theta)R(\phi)\beta_{abc} \rangle. \quad (2.21)$$

Hierbei ist $R(\Psi)R(\theta)R(\phi)$ das Produkt der drei Rotationsmatrizen der drei Eulerischen Winkel der Transformation von Molekül- auf Oberflächenkoordinaten. N ist die Anzahl der Moleküle und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. So besitzt eine terminale CH_3 -Gruppe mit einer C_{3v} -Symmetrie elf β -Tensorelemente, die ungleich Null sind und der anti-symmetrischen und symmetrischen Streckschwingung zugeordnet werden können.^[85] Unter Verwendung von Gleichung 2.21 mit der Annahme einer Gleichverteilung der Drehwinkel kann der Neigungswinkel des Übergangsdipol-

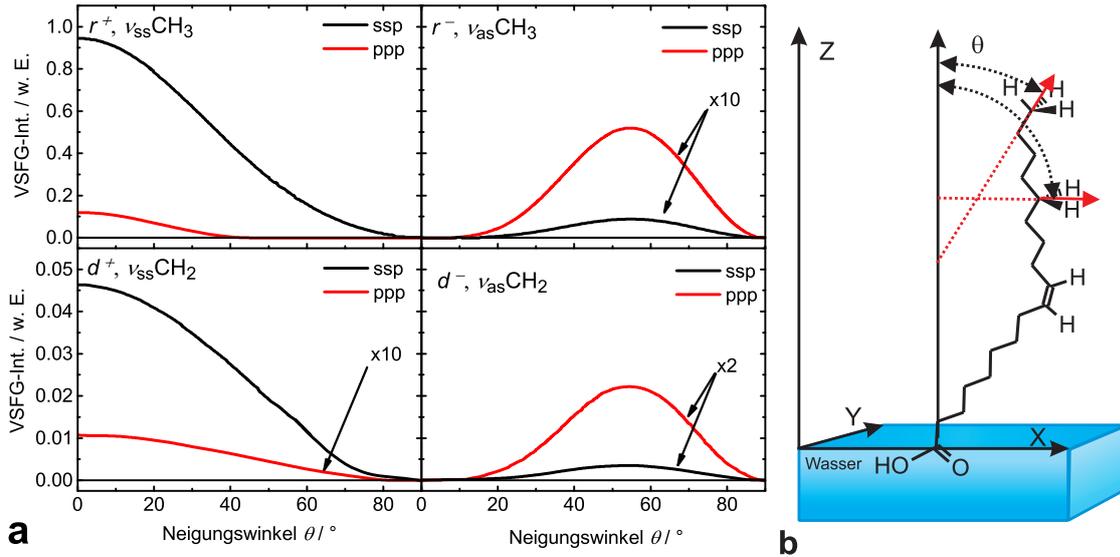


Abbildung 2.4: (a) VSF-G-Signalintensität der symmetrischen (ν_{ss}) und antisymmetrischen (ν_{as}) Streckschwingungen der CH_3 -Gruppe (r^+ und r^-) und der CH_2 -Gruppe (d^+ und d^-) in den Polarisationskombinationen ssp und ppp in Abhängigkeit vom Neigungswinkel θ . Modifiziert nach Ref. [60,63]. (b) Schematische Abbildung eines OA-Moleküls auf der Wasseroberfläche (XYZ) mit den Neigungswinkel θ für r^+ - CH_3 und d^+ - CH_2 .

moments der symmetrischen und anti-symmetrischen Streckschwingung bestimmt werden.^[63,86] In Abbildung 2.4 a sind die sich ergebenden VSF-G-Intensitätstrends für die CH_3 - und CH_2 -Gruppe jeweils für die symmetrische und anti-symmetrischen Streckschwingung in Abhängigkeit von jeweiligen Neigungswinkel θ der Übergangsdipolmomente dargestellt. Eine schematische Abbildung eines Moleküls auf der Wasseroberfläche ist in 2.4 b mit den eingezeichneten Neigungswinkeln für die symmetrische Streckschwingung von r^+ - CH_3 - und d^+ - CH_2 darstellt.

Bei einer quantitativen Nutzung der VSF-G-Intensitäten zur Konzentrationsbestimmung eines Monolayers auf der Luft-Wasser-Grenzfläche, kommt es durch die sich verändernde Ausrichtung der Moleküle in Abhängigkeit des Neigungswinkels der betrachteten Schwingung zu einer VSF-G-Intensitätsab- oder -zunahme. Des Weiteren muss die VSF-G-Intensität nur von den Monolayermolekülen stammen und das Hintergrundsignal des Wasser muss subtrahiert werden. Diese Intensität der Reinstwasseroberfläche ($I_{\text{H}_2\text{O}}$) ist gegeben durch:

$$I_{\text{H}_2\text{O}} \propto \left| \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} \right|^2 \propto |A_{\text{Bg}}|^2 \propto I_{\text{Bg}}. \quad (2.22)$$

Und kann als Hintergrundsignal (A_{Bg}) betrachtet werden (siehe Gleichung 2.19). Die Intensität der monolayerbedeckten Wasseroberfläche setzt sich wie folgt zusammen:

$$I_{\text{SFG}} \propto \left| \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} + \chi_{\text{ML}}^{(2)} \right|^2 \propto \left| A_{\text{Bg}} + N_{\text{ML}} \times \beta_{\text{eff}}(N) \right|^2 \quad (2.23)$$

Unter Betrachtung einer einzelnen Schwingung ν , welche in Phase mit dem Hintergrundsignals liegt, ergibt sich mit Hilfe von Formel 2.22 die Abhängigkeit zur Oberflächenkonzentration des Monolayers (N_{ML} Molekülanzahl des Monolayers) und der effektiven Hyperpolarisierbarkeit, welche sich ebenso mit N verändert. So folgt ein proportionales Verhalten aus der Differenz der gewurzelten VSFG-Intensität des Wasserhintergrundes und der monolayerbedeckten Wasseroberfläche zur Oberflächenkonzentration.

$$\sqrt{I_{\text{SFG}}} - \sqrt{I_{\text{Bg}}} \propto N_{\text{ML}} \times \beta_{\text{eff}}(N) \quad (2.24)$$

2.3 Heterogene Reaktionen an flüssigen Oberflächen

In diesem Kapitel werden allgemeine theoretische Hintergründe zu Oberflächenreaktionen zwischen nichtflüchtigen Substanzen auf der Wasseroberfläche und Molekülen in der Gasphase beschrieben. Zuerst wird auf den Prozess der Gasadsorption eingegangen und dann die Oberflächenkinetik mit den zugrunde liegenden Mechanismen behandelt. Abschließend wird der in der Atmosphärenchemie verwendete Begriff des reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ (engl. *reactive uptake coefficient*) eines Gases durch eine Oberfläche definiert.

2.3.1 Gasadsorption

Gasmoleküle bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Raum. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich die Stoßzahl $N_{\text{Stoß}}$ von Gasmoleküle X mit einer Oberfläche wie folgt:

$$N_{\text{Stoß}} = \frac{1}{4} \cdot [X]_{\text{G}} \cdot \bar{v}_{\text{X}}. \quad (2.25)$$

Die Anzahl der Stöße mit der Oberfläche ist also proportional zur Konzentration $[X]_{\text{G}}$ (Moleküle cm^{-3}) in der Gasphase und zur mittleren Molekülgeschwindigkeit \bar{v}_{X} des betrachteten Gasmolekül X:

$$\bar{v}_{\text{X}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M(X)}} \quad (2.26)$$

mit dem Molekulargewicht $M(X)$ für das Molekül X, der allgemeinen Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T .

Bei einem elastischen bzw. unelastischen Stoß mit der Oberfläche (engl. *surface* - S) kann es neben einer einfachen Reflexion auch zu einer Anhaftung der Gasmoleküle X an die Oberfläche, einer Adsorption, kommen. Diese kommt über schwach gebundene Zustände zustande, welche über intermolekulare Kräfte, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Gasmolekülen entstehen. Diese schwach gebundenen Zustände können umso besser erreicht werden, wenn die Oberfläche die Energie des Stoßes aufnehmen kann und somit die Stoßenergie effektiv umverteilt wird. Diese Adsorption wird als Physisorption bezeichnet. Das Gasmolekül X besitzt also im Gleichgewicht eine Oberflächenkonzentration $[X]_{\text{S}}$ (Moleküle cm^{-2}). Die adsorbierten Moleküle können natürlicherweise auch wieder desorbieren und weisen dabei eine spezifische Geschwindigkeitsverteilung auf, welche von der Oberflächentemperatur abhängig ist. Die Ge-

schwindigkeit der Adsorption v_{Ads} und Desorption v_{Des} sind wie folgt definiert.

$$\begin{aligned} v_{\text{Ads}} &= \frac{d[\text{X}]_{\text{S}}}{dt} = \frac{1}{4} [\text{X}]_{\text{G}} \bar{v}_{\text{X}} S_0 ([\text{S}] - [\text{X}]_{\text{S}}) \\ &= k_{\text{Ads}} [\text{X}]_{\text{G}} ([\text{S}] - [\text{X}]_{\text{S}}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$v_{\text{Des}} = -\frac{d[\text{X}]_{\text{S}}}{dt} = k_{\text{Des}} [\text{X}]_{\text{S}}$$

Hier ist S_0 der Adsorptionskoeffizient oder die Anhaftwahrscheinlichkeit, $[\text{S}]$ entspricht der maximalen Belegungsdichte des Moleküls X auf der Oberfläche S und somit der Anzahl der Adsorptionsstellen. k_{Ads} und k_{Des} sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption. Hieraus ergibt sich die Langmuir-Konstante oder Adsorptionsgleichgewichtskonstante K ($\text{cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1}$) und die dazu reziproke Konstante B (Moleküle cm^{-3}) die sogenannte Anhaftungswahrscheinlichkeit.

$$K = \frac{k_{\text{Ads}}}{k_{\text{Des}}} = \frac{1}{B} \quad (2.28)$$

Im Fall der Gleichgewichtsbedingungen von Adsorption und Desorption ($v_{\text{Des}} = v_{\text{Ads}}$) kann die Oberflächenkonzentration $[\text{X}]_{\text{S}}$ nach folgender Formel bestimmt werden:

$$[\text{X}]_{\text{S}} = \frac{[\text{X}]_{\text{G}} [\text{S}]}{[\text{X}]_{\text{G}} + B} = \frac{K [\text{X}]_{\text{G}} [\text{S}]}{1 + K [\text{X}]_{\text{G}}} \quad (2.29)$$

Entsprechend ergibt sich für den Belegungsgrad Θ :

$$\Theta = \frac{[\text{X}]_{\text{S}}}{[\text{S}]} = \frac{[\text{X}]_{\text{G}}}{[\text{X}]_{\text{G}} + B} = \frac{K [\text{X}]_{\text{G}}}{1 + K [\text{X}]_{\text{G}}} \quad (2.30)$$

2.3.2 Oberflächenkinetik

Man unterscheidet bei Reaktionen eines Oberflächenmoleküls Y mit einem Gasmolekül X prinzipiell zwei verschiedene Mechanismen der Oberflächenkinetik, einen direkten und einen indirekten Mechanismus. Hierbei kann es sich bei Y um ein Langmuir-Monolayer-bildendes, oberflächenaktives Molekül an der Luft-Wasser-Grenzfläche handeln. Dieses ist an der Oberfläche mit einer Oberflächenkonzentration $[\text{Y}]_{\text{S}}$ (Moleküle cm^{-2}) vorhanden. In Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Mechanismen schematisch dargestellt.

Bei dem direkten Mechanismus reagiert das Gasmolekül X direkt beim Stoß mit dem Oberflächenmolekül Y, d.h. ohne vorgelagerte Adsorption an der Oberfläche. Diese Gas-Oberflächen-Reaktion wird in der Literatur häufig als

Eley-Rideal-Mechanismus bezeichnet. Der indirekte Mechanismus, der sich über das Verhalten einer Langmuir-Adsorption beschreiben lässt, wird hingegen als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bezeichnet. Hierbei ist die adsorbierte Oberflächenkonzentration $[X]_S$ des reaktiven Gasmoleküls X durch die Formel 2.29 gegeben. Bei der Berechnung stellen die Abschätzung der Konstante B oder K , die das Adsorptionsgleichgewicht beschreiben, und die maximale Belegungsdichte $[S]$ kritische Größen dar. Gemäß der Langmuir-Adsorption steigt die Oberflächenkonzentration bei niedriger Gasphasen-Konzentration $[X]_G$ zuerst linear an und erreicht bei höheren Gaskonzentrationen den maximalen Wert einer Monoschicht. Dieses Verhalten spiegelt sich somit auch in den beobachteten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k_1 = k_{2,S,Langmuir} [X]_S$ der Reaktion wider, welche ebenso einen maximalen Wert erreicht. Das Produkt aus maximalem $[X]_S$ -Wert und bimolekularer Oberflächengeschwindigkeitskonstante $k_{2,S}$ ($\text{cm}^2 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wird dann auch bei zunehmender Gasphasen-Konzentration $[X]_G$ nicht mehr größer.

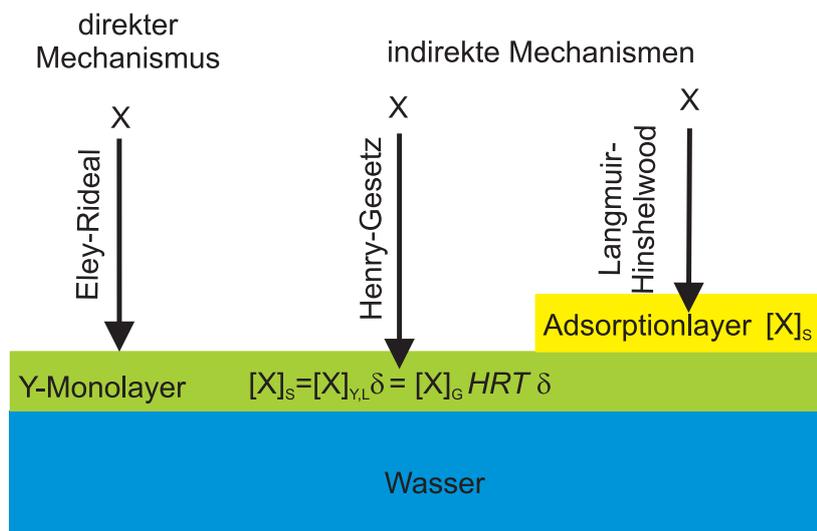


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des direkten bzw. der indirekten Mechanismen der heterogenen Gas-Oberflächen-Reaktionen zwischen dem Gasmolekül X und dem auf der Wasseroberfläche monolayer-bildenden Molekül Y. $[X]_S$ Oberflächenkonzentration, $[X]_{Y,L}$ Volumenkonzentration in der Flüssigkeit von Y, $[X]_G$ der Gasphasenkonzentration von X, Henry-Konstante H , allgemeine Gaskonstante R , absolute Temperatur T und die Höhe des Monolayers δ .

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Kinetik, der insbesondere dann Anwendung findet, wenn sich der Langmuir-Monolayer des Moleküls Y in der flüssig-expandierten 2D-Phase befindet, ist die Betrachtung des Y-Monolayers als eine dünne Schicht einer Flüssigkeit (engl. *liquid* - L). In diesem Fall kann mit Hilfe des Henry-Gesetz und der Henry-Konstante $k_{H,T}$ (einheitenlos für eine bestimmte Temperatur T) oder H ($\text{mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$) die Löslichkeit des Gasmoleküls X in der

Flüssigkeit des Moleküls Y berechnen werden. Aus der berechneten Volumenkonzentration $[X]_{Y,L}$ (Moleküle cm^{-3}) ergibt sich folglich mit der Höhe δ des Monolayer eine Oberflächenkonzentration $[X]_S$ des Gasmoleküle X im Monolayer, die wie folgt berechnet wird:

$$[X]_S = [X]_{Y,L} \delta = [X]_G k_{H,T} \delta = [X]_G HRT \delta. \quad (2.31)$$

2.3.3 Reaktive Aufnahme eines Gases

Der reaktive Aufnahmekoeffizient γ eines Gasmoleküls X durch eine Reaktion mit dem Molekül Y auf der Oberfläche kann als Reaktionswahrscheinlichkeit interpretiert werden.

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl der reagierenden Moleküle X}}{\text{Anzahl der mit Oberflächen stoßenden Moleküle X}} \quad (2.32)$$

Durch Einsetzen der Formel für die Stoßzahl und des Geschwindigkeitgesetzes zweiter Ordnung der Gas-Oberflächen-Reaktion mit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_2 ($\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$), der Gasphasenkonzentration $[X]_G$ (Moleküle cm^{-3}) und der Oberflächenkonzentration $[Y]_S$ (Moleküle cm^{-2}) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\gamma = \frac{k_2 \cdot [Y]_S \cdot [X]_G}{\frac{1}{4} \cdot [X]_G \cdot \bar{v}_X} = \frac{4 \cdot [Y]_S}{\bar{v}_X} \times k_2. \quad (2.33)$$

Es kann aber ebenso das Geschwindigkeitgesetz der reinen Oberflächenreaktion und somit die bimolekulare Oberflächengeschwindigkeitskonstante $k_{2,S}$ ($\text{cm}^2 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$) verwendet werden.

$$\gamma = \frac{k_{2,S} \cdot [Y]_S \cdot [X]_S}{\frac{1}{4} \cdot [X]_G \cdot \bar{v}_X} \quad \text{mit} \quad -\frac{d[X]_S}{dt} = k_{2,S} \cdot [Y]_S \cdot [X]_S \quad (2.34)$$

Die Berechnung der Oberflächenkonzentration $[X]_S$ kann nun nach einer der beiden zuvor vorgestellten Ansätze erfolgen. Für einen Monolayer in der LE-Phase und der Henry-Konstanten H (siehe Formel 2.31) ergibt sich für den reaktiven Aufnahmekoeffizienten folgender Zusammenhang:

$$\gamma = \frac{k_{2,S\text{Henry}} \cdot [Y]_S}{\frac{1}{4} \cdot [X]_G \cdot \bar{v}_X} \times [X]_G HRT \delta = \frac{4 \cdot [Y]_S}{\bar{v}_X} \times k_{2,S\text{Henry}} \cdot HRT \delta. \quad (2.35)$$

Für den anderen Fall der Langmuir-Adsorption und der Berechnung der Oberflächenkonzentration $[X]_S$ des Adsorptionslayer nach Formel 2.29 folgt:

$$\gamma = \frac{k_{2,S\text{Langmuir}} \cdot [Y]_S}{\frac{1}{4} \cdot [X]_G \cdot \bar{v}_X} \times \frac{[X]_G \cdot [S]}{[X]_G + B} = \frac{4 \cdot [Y]_S}{\bar{v}_X} \times k_{2,S\text{Langmuir}} \cdot \frac{[S]}{[X]_G + B}. \quad (2.36)$$

Bei Betrachtung der Gleichungen 2.35 und 2.36 ist deutlich erkennbar, dass die beiden bimolekulare Oberflächengeschwindigkeitskonstanten $k_{2,S}$ bei gegebenen Wert von γ nicht direkt gleichgesetzt werden können. Daher ist es wichtig immer den verwendeten Ansatz zur Abschätzung der Oberflächenkonzentration $[X]_S$ mit anzugeben. Noch besser ist es, zusätzlich die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 anzugeben (die sich auf $[X]_G$ bezieht). Diese ist unabhängig von jeweiligen Absorptionsmodell und hängt mit den $k_{2,S}$ -Werten wie folgt zusammen:

$$k_2 = k_{2,S\text{Henry}} \cdot HRT \delta = k_{2,S\text{Langmuir}} \cdot \frac{[S]}{[X]_G + B}. \quad (2.37)$$

In dieser Arbeit werden durchgängig k_2 -Werte angegeben und anders angegebene Literaturwerte wurden unter Angabe der verwendeten Konstanten über Gleichung 2.37 umgerechnet.

3 Experimenteller Teil

Die verwendeten Materialien und Substanzen werden in Abschnitt 3.1 beschrieben und deren Präparation für die Messungen erklärt. Im Abschnitt 3.1.4 werden die drei experimentellen Aufbauten, bestehend aus dem Schwingungs-Summenfrequenz-(VSFG-)Spektrometer (engl. *vibrational sum frequency generation* - VSFG), dessen Kombination mit der Langmuir-Wilhelmy-Technik und mit dem Oxidationsreaktor sowie deren Verwendung für die durchgeführten Messungen vorgestellt.

3.1 Materialien und Probenpräparation

Nachfolgend sind die eingesetzten Modellsubstanzen, die verwendeten Spreitungslösungen sowie die verwendeten wässrigen Subphasen aufgelistet. Des Weiteren sind die untersuchten Microlayerproben der Meeresoberflächen (engl. *sea-surface microlayer* - SML) und deren Entnahmeprozedur im Anhang 4 aufgeführt.

3.1.1 Modellsubstanzen

In der Tabelle 3.1 sind die neun amphiphilen Moleküle, die als oberflächenaktive Modellsubstanzen ausgewählt wurden mit den in der vorliegenden Arbeit zugeordneten Namens Kürzeln gelistet. Ebenfalls sind die den Fettsäureanteil beschreibenden Kurzschreibweisen (C:D & Δ^x), die jeweiligen Trivialnamen, die entsprechende IUPAC-Nomenklatur, CAS-Nummer sowie Bezugsquelle und deren garantierte Reinheit in dieser Tabelle angegeben.

Die ausgewählten Modellsubstanzen sind in vier gesättigte und fünf ungesättigte Substanzen unterteilt. Die vier Moleküle mit gesättigten Alkylketten sind das Phospholipid 1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin (DPPC), die drei *n*-Fettsäuren, Stearinsäure (engl. *Stearic acid* - SA), Arachidinsäure (engl. *Arachidic acid* - AA) und Nonansäure (engl. *Nonanoic acid* - NA). Die fünf ausgewählten Modellsubstanzen mit einfach-ungesättigten Alkylketten können in die Octadec-9-ensäurederivate und die beiden Moleküle mit abweichender Doppelbindungsposition unterteilt werden.

Tabelle 3.1: Modellsubstanzen: Die C:D- und Δ^x -Nomenklatur für den Fettsäureanteil. C gibt die Alkylkettenlänge und D die Anzahl der Doppelbindungen an. Die Δ^x -Schreibweise gibt die Isomerie und die Position der Doppelbindung an. Zusätzlich sind die Trivialnamen, die IUPAC-Nomenklatur und die CAS-Nummer aufgeführt. In den letzten beiden Spalten sind die Bezugsquellen und die vom Hersteller angegebene Reinheit aufgelistet. k. A. = keine Angabe.

Namens- kürzel	C:D & Δ^x	Trivialnamen	IUPAC-Nomenklatur	CAS-Nummer	Bezugsquelle	Reinheit
Gesättigte Modellsubstanzen						
DPPC	2 x (16:0)	Dipalmitoyl- phosphatidylcholin	1,2-Dipalmitoyl- <i>sn</i> -glycero- 3-phosphocholin	2644-64-6	Sigma	~ 99%
AA	20:0	Arachidinsäure	<i>n</i> -Eicosansäure	506-30-9	Fluka	≥ 99%
SA	18:0	Stearinsäure	<i>n</i> -Octadecansäure	57-11-4	Fluka	≥ 99.5%
NA	9:0	Pelargonsäure	<i>n</i> -Nonansäure	112-05-0	Fluka	≥ 99.5%
Einfach-ungesättigte Modellsubstanzen						
OA	18:1 & <i>cis</i> - Δ^9	Ölsäure	(9Z)-Octadecensäure	112-80-1	Sigma Aldrich	~ 99%
EA	18:1 & <i>trans</i> - Δ^9	Elaidinsäure	(9E)-Octadecensäure	112-79-8	Sigma	≥ 99.0%
MeOA	18:1 & <i>cis</i> - Δ^9	Ölsäuremethylester	Methyl-(9Z)-Octadecenoat	112-62-9	Aldrich	99%
HenA	16:1 & <i>trans</i> - Δ^2	-	(2E)-Hexadecensäure	629-56-1	Aldrich	k. A.
Doen	22:1 & Δ^{21}	-	21-Docosensäure	53821-23-1	Aldrich	k. A.

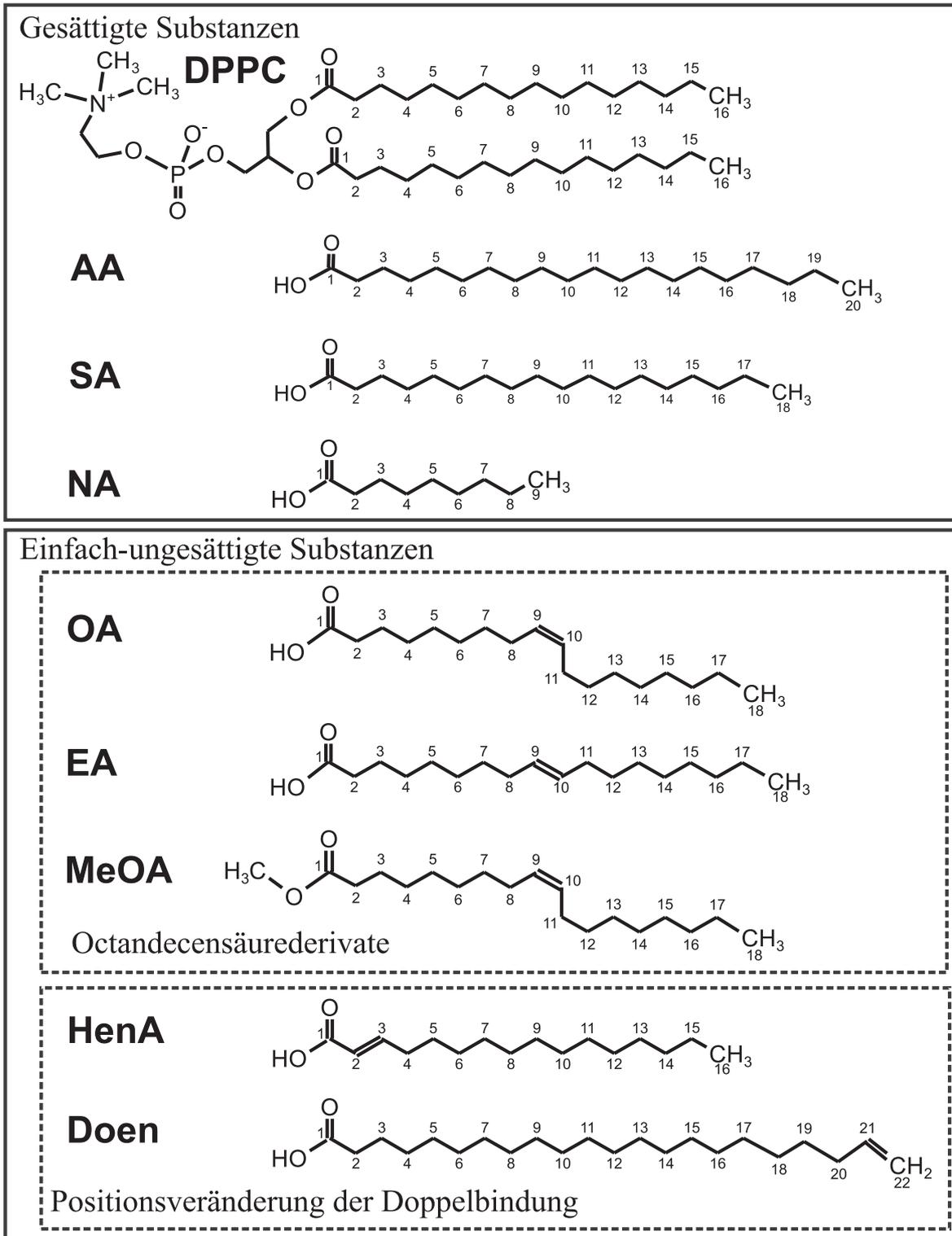


Abbildung 3.1: Strukturformeln der vier gesättigten Substanzen, **DPPC** - Dipalmitoylphosphatidylcholin, **AA** - Arachidinsäure, **SA** - Stearinsäure, **NA** - Nonansäure, und der fünf einfach-ungesättigten Substanzen, bestehend aus drei Octadecensäurederivate, **OA** - Ölsäure, **EA** - Elaidinsäure, **MeOA** - Ölsäuremethylester, und zwei Substanzen mit veränderter Doppelbindungsposition, **HenA** - Hexadecensäure und **Doen** - Docosensäure.

Die drei Octadecensäurederivate besitzen alle eine Alkylkette mit einer Länge von 18 C-Atomen, welche jeweils an der Position neun die Doppelbindung aufweist. Die Ölsäure (engl. *Oleic acid* - OA) ist das *cis*-Isomer, die Elaidinsäure (engl. *Elaidic acid* - EA) ist das *trans*-Isomer der Doppelbindung. MeOA (engl. *Methyloleat* - MeOA) entspricht dem Methylester der Ölsäure, somit einer Modellsubstanz mit veränderter Kopfgruppe. Die beiden weiteren einfach-ungesättigten Moleküle mit abweichender Position der Doppelbindung sind 2E-Hexadecensäure (engl. *Hexadecenoic acid* - HenA) und 21-**Docosensäure** (Doen).

Die Octadecensäurederivate, OA, EA und MeOA, wurden ausgewählt, um den Einfluss von geringen molekularen Veränderung auf die Struktur des Monolayers und auf die Ozon-Oxidationsreaktion zu untersuchen. Die beiden weiteren einfach-ungesättigten Moleküle, HenA und Doen, wurden gewählt, um der Fragestellung nach der Erreichbarkeit der Doppelbindung an der Oberfläche und deren Einfluss auf die Ozon-Oxidationreaktion nachzugehen.

Das Phospholipid DPPC dient als Referenzsubstanz, NA ist ein literaturbekanntes Produkt der Ölsäure-Ozonolyse-Reaktion. NA besitzt eine Wasserlöslichkeit von 1.0 g L^{-1} [87] und stellt daher eine lösliche oberflächenaktive Substanz dar.

Die verwendeten Modellsubstanzen wurden in der größtmöglichen Reinheit von den in Tabelle 3.1 aufgeführten Lieferanten bezogen. Bei den beiden Modellsubstanzen Doen und HenA liegen herstellerseitig keine analytischen Daten zur Reinheit vor. Alle eingesetzten Modellsubstanzen wurden ohne weitere Aufarbeitungsschritte verwendet.

3.1.2 Spreitungslösungen

Die jeweiligen Spreitungslösungen der Modellsubstanzen wurden auf Chloroformbasis hergestellt. Hierbei kam stabilisiertes Chloroform des Lieferanten Sigma Aldrich zum Einsatz ($\geq 99\%$ stabilisiert mit Amylenen und $\geq 99.9\%$ stabilisiert mit Ethanol). Es wurden zur Herstellung der Lösungen Maßkolben mit Volumen von 5 bis 25 mL verwendet (siehe Tabelle 3.2). Die jeweils benötigte Substanzmenge fester Stoffe wurde mit Hilfe einer Analysenwaage, die flüssiger Stoffe mit einer Eppendorfpipette abgemessen. Der in Tabelle 3.2 angegebene Maximalfehler der Lösungskonzentration errechnet sich dabei aus der angegebenen Messgenauigkeit der verwendeten Geräte. Alle angesetzten Lösungen wurden im Kühlschrank bei 4°C gelagert, um die Verdunstung des Chloroforms und Verluste der gelösten Substanz durch etwaige Oxidationsreaktionen bei längerer Lagerung möglichst gering zu halten.

Die angesetzten Konzentrationen der verwendeten Spreitungslösungen und deren je-

Tabelle 3.2: Hergestellte Spreitungslösungen der Modellsubstanzen mit den angesetzten Maßkolbenvolumen mit Fehler sowie Lösungskonzentration und errechnete Maximalfehler der Konzentration.

Namens- kürzel	Konzentration $c \pm \Delta c$ / mM	Konz.-Fehler $\Delta c/c$	Maßkolben $V \pm \Delta V$ / mL
Gesättigte Substanzen			
DPPC	1.04	–	10.000 ± 0.025
	2.84 ± 0.15	5.3%	5.00 ± 0.04
AA	5.05 ± 0.07	1.4%	10.00 ± 0.04
SA	4.99 ± 0.06	1.2%	10.00 ± 0.04
NA	5.00 ± 0.04	–	5.00 ± 0.04
	200	–	5.00 ± 0.04
Einfach-ungesättigte Substanzen			
OA	1.50	–	5.00 ± 0.04
	5.00 ± 0.04	0.8%	25.00 ± 0.04
EA	5.12	–	20.00 ± 0.04
	2.70	–	10.000 ± 0.025
MeOA	5.00	–	20.00 ± 0.04
	1.30	–	5.00 ± 0.04
HenA	2.40 ± 0.06	2.5%	20.00 ± 0.04
Doen	5.05 ± 0.06	1.2%	5.00 ± 0.04
	3.09 ± 0.03	1.0%	10.000 ± 0.025

weils berechneter Maximalfehler sind in Tabelle 3.2 den Namens Kürzeln zugeordnet.

3.1.3 Wässrige Subphasen

Für die Wassersubphasen der Experimente wurde entweder kommerziell erhältlich zweifachdestilliertes Wasser ($R > 0.5 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) der Firma Carl Roth GmbH oder Wasser aus Reinstwasseranlagen eingesetzt. Dazu wurden zwei Reinstwasseranlagen der Firma Elga verwendet. Die Anlage Elga Purelab Ultra spezifiziert das entnommene Wasser mit einem Widerstandswert von $R = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ und die Anlage Elga Purelab Flex I gibt zu diesem Widerstandswert zusätzlich einen TOC-Wert (engl. *total organic carbon* - TOC) von $\leq 5 \text{ ppb}$ an.

Tabelle 3.3: Hergestellte Konzentrationen der wässrige Lösungen der Natriumhalogenidsalze, Säuren und Lauge mit Bezugsquelle sowie der vom Hersteller angegebenen Reinheit.

Summenformel	Konzentration c / M	Bezugsquelle	Reinheit
Natriumhalogenidsalze			
NaF	0.8	Merck	98.5 – 100.5 %
NaCl	2.1	Sigma	≥ 99.5 %
NaBr	2.1	Merck	99.0 – 100.5 %
NaI	2.1	Riedel-deHaen	99.0 – 100.5 %
Veränderung der pH-Werts			
H₂SO₄	0.6	Sigma Aldrich	95 – 98 %
HCl	0.6	-	-
HNO₃	0.6	-	-
NaOH	0.6	-	-

Die wässrigen Subphasen wurden, falls nicht anders beschrieben, ohne Zusatz von Puffern oder Salzen vorgelegt. Diese ungepufferten Subphasen besitzen durch Lösen von atmosphärischem CO₂ einen leicht sauren pH-Wert. Bei einem CO₂-Molenbruch von ~ 360 ppm stellt sich bei Zimmertemperatur ein pH-Wert des Wasser von 5.4 ein. Bei den Messungen mit veränderter wässriger Subphase wurden vier verschiedene Natriumhalogenidsalze verwendet. Natriumfluorid (NaF), -chlorid (NaCl), -bromid (NaBr) und -iodid (NaI) wurden in Reinstwasser gelöst, um den Einfluss der Ionen auf die Struktur der Wasseroberfläche und die VSFG-Spektren zu untersuchen. Um den pH-Wert zu verändern, wurden für saure pH-Werte drei Säuren, Schwefelsäure (H₂SO₄), Salzsäure (HCl) und Salpetersäure (HNO₃), und für einen basischen pH-Wert Natronlauge (NaOH) verwendet. In Tabelle 3.3 sind die angesetzten Konzentrationen, die Bezugsquellen und die vom Hersteller angegebene Reinheit den Summenformeln zugeordnet.

3.1.4 Monolayererzeugung

Zur Herstellung der Monolayer der Modellsubstanzen wurden die verschiedenen Spreitungslösungen (siehe Tabelle 3.2) verwendet. Es wurde ein bestimmtes Volumen der Spreitungslösung der Moleküle mit Hilfe von Pipetten (Eppendorf Reference) auf die Reinstwasser Oberfläche im spitzen Winkel aufgetropft. Die Wartezeit

zur Lösungsmittelverdunstung und Gleichgewichtseinstellung der Moleküle auf der Oberfläche betrug 5-10 Minuten. Um die Effekte des Spreitungslösungsmittel und möglicherweise enthaltener Verunreinigungen zu begrenzen, wurde durch die Wahl der Konzentration der Spreitungslösungen versucht, das Volumen des zu verdunstenden Lösungsmittels möglichst klein zu halten.

3.2 Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen

Die unbedeckte Luft-Wasser-Grenzfläche der Subphasen, die Monolayer der organischen Modellsubstanzen auf der Reinstwasseroberfläche und die SML-Probenoberfläche (siehe Anhang 4) wurden mit verschiedenen Messtechniken und deren Kombinationen untersucht. Im Folgenden werden diese drei experimentellen Aufbauten in den Unterkapiteln 3.2.1 VSFG-Spektrometer und VSFG-Spektren, 3.2.2 VSFG-Langmuir-Trog-Filmwaagen-Experimente und 3.2.3 VSFG-Oxidations-Experimente erklärt und die Durchführungen der einzelnen Messungen erläutert.

3.2.1 VSFG-Spektrometer und VSFG-Spektren

Zuerst werden die wichtigsten Komponenten des VSFG-Spektrometers beschrieben und anschließend die Aufnahme von VSFG-Spektren erläutert. Messungen von VSFG-Spektren sowie die VSFG-Signalintensitäten wurden an statischen Monoschichten sowie durch Kombination mit dem Langmuir-Trog und dem Oxidationsreaktor dynamisch durchgeführt.

VSFG-Spektrometer

Die VSFG-Spektren und die Messungen der zeitabhängigen Änderung der VSFG-Signalintensitäten wurden mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Picosekunden-VSFG-Laserspektrometers der Firma EKSPLA durchgeführt. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 3.2 schematisch gezeigt. Es besteht aus folgenden Komponenten: Einem Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Laser, EKSPLA PL2241A), der Harmonik Einheit (EKSPLA Harmonic Unit), der Kombination eines optisch-parametrischen Generators (OPG) mit einem Differenz-Frequenz-Generator (DFG, EKPLPA PG401/DFG2-10P), den auf dem optischen Tisch senkrecht positionierten SFG-Aufbauten und dem SFG-Detektionsstrahlengang mit Monochromator (MS2001) und Sekundärelektronenvervielfacher (engl. *photomultiplier tube* - PMT R7899 der Firma Hamamatsu Corporation).

Der Nd:YAG-Laser ist passiv-aktiv modengekoppelt und erzeugt kurze Laserpulse von ≤ 35 ps mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Wiederholrate von 10 Hz. Der Strahldurchmesser beträgt ungefähr 8 mm. Die Pulsenergie beträgt zwischen 30 und 40 mJ/Puls.

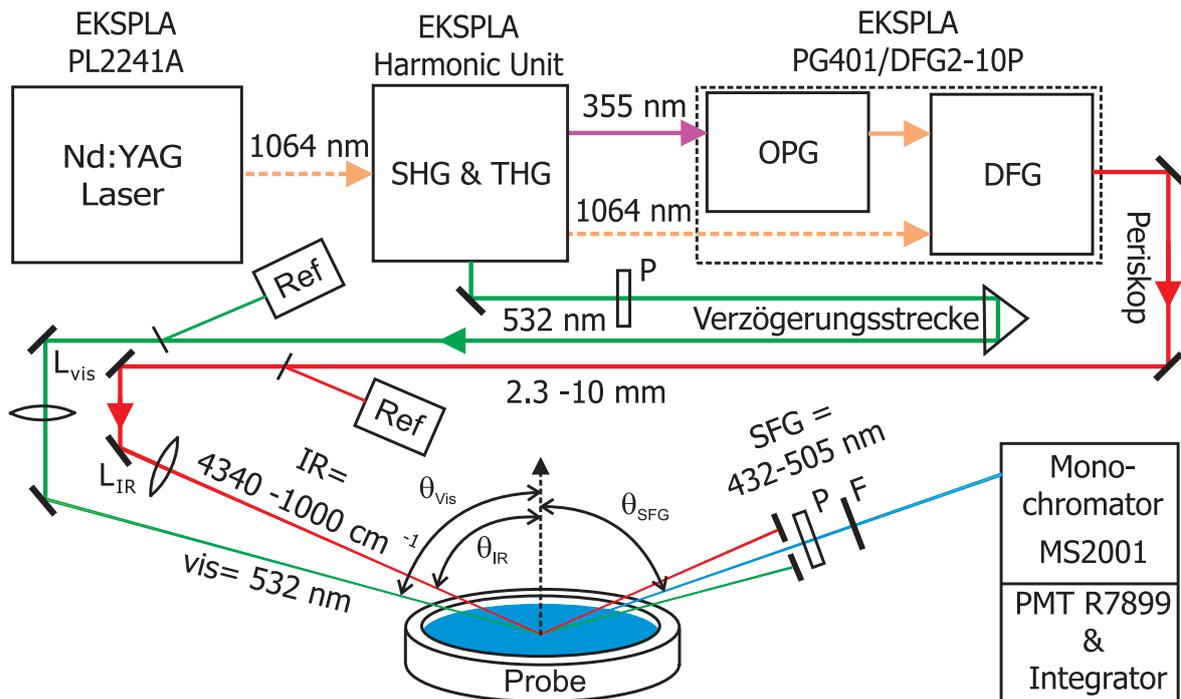


Abbildung 3.2: Schematische Aufbau des verwendeten SFG-Spektrometers der Firma EKSPLA mit den Abkürzungen: Ref - Referenzdetektor, L - Linse, P - Polarisator und F - Filter.

Die Harmonik Einheit (engl. *Harmonic Unit*) erzeugt aus der fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm mit Hilfe von nichtlinearen Kaliumdihydrogenphosphat-(KDP)-Kristallen die zweite und dritte Harmonische bei 532 nm and 355 nm (engl. *second & third harmonic generation* - SHG & THG). Der Puls der zweiten Harmonischen wird mit Pulsenergien von ungefähr $600 \mu\text{J}$ zur Aufwärtskonvertierung im SFG-Prozess verwendet.

Die OPG- und DFG-Kombinationseinheit wurde zur Erzeugung des durchstimmbaren IR-Laserpulses mit Hilfe der Fundamentalen und der dritten Harmonischen verwendet. Die dritte Harmonische pumpt den OPG mit einem Lithiumtriborat(LBO)-Kristall ausgestattet, welcher abhängig vom eingestellten Winkel des Kristalls einen energiereicheren Signal-Strahl zwischen 420 und 680 nm und den dazu passenden energieärmeren Idler-Strahl von 740-2300 nm erzeugt ($2 \omega_{\text{pump}} = \omega_{\text{Signal}} + \omega_{\text{Idler}}$). Der Idler mit einem Bereich von 1210-1980 nm dient zur Erzeugung des Infrarot(IR)-Pulses im Bereich von 2300-10000 nm ($4350\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) durch den DFG-Prozess mit der Nd:YAG-Fundamentalen von 1064 nm in einem Silber-Galliumsulfid-Kristall (AgGaS_2). Die IR-Pulsenergie erreichte bis zu $200 \mu\text{J}$, die spektrale Bandbreite betrug durchschnittlich 3.5 cm^{-1} .

Die weiteren optischen SFG-Aufbauten wählen die gewünschte Polarisation und optimieren den zeitlichen und örtlichen Überlapp und detektieren die Energie des sicht-

baren (engl. *visible* - vis) und des IR-Pulses. Die Polarisation des sichtbaren Lichtes wurde über einen Polarisator (P - Glan Prisma) festgelegt. Mit Hilfe der Verzögerungsstrecke wurde der zeitliche Überlapp des vis-Pulses mit dem IR-Puls auf der Probe sichergestellt. Die Polarisationsebene des IR-Lichtes konnte durch Einsetzen des passenden Periskops eingestellt werden. Die Energie der einfallenden Strahlen wurde mit Hilfe von Referenzdetektoren (Ref) aufgezeichnet und durch Linsen (L_{vis} und L_{IR}) auf die Oberfläche fokussiert. Die Winkel der einfallenden Strahlen zur Oberflächennormale betragen $\theta_{\text{vis}} = 59^\circ$ und $\theta_{\text{IR}} = 53^\circ$. Auf der Oberfläche wird über den nichtlinearen optischen Prozess zweiter Ordnung mit der Summe der Frequenzen dieser beiden Photonen unter einem Winkel von ungefähr $\theta_{\text{SFG}} = 58^\circ$ ein SFG-Photon erzeugt (siehe 2.2.1 Summenfrequenzerzeugung).

Der SFG-Detektiionsstrahlengang trennt die SFG-Photonen mittels räumlichen und spektralen Filtern von den vis- und IR-Photonen. Die Polarisationsebene des SFG-Strahls wird mit einem Polarisator (P - Glan Prisma) selektiert und grünes Streulicht mit einem Filter (F) reduziert. Die Intensität der erzeugten SFG-Strahlung wurde mittels Monochromator und Photomultiplier (PMT) durch das Correlated-Double-Sampling-Verfahren (siehe EKSPLA SFG Spectrometer - Technical Description and User Manual) detektiert.

Aufnahme der VSFG-Spektren

Die VSFG-Spektren wurden typischerweise im Wellenzahlbereich von 2600 cm^{-1} bis 3900 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1} aufgenommen. In den spektralen Bereichen wurde aufgrund ihrer unterschiedlich breiten Banden variierende Schrittweiten verwendet. Im CH-Schwingungsbereich von 2700 cm^{-1} bis maximal 3050 cm^{-1} wurde eine Schrittweite von 2 cm^{-1} bis 8 cm^{-1} verwendet, um die schmalen, intensiven Peaks aufzulösen. Der breitbandige OH-Bereich von ungefähr $3000\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$ wurde meist mit deutlich größeren Schrittweiten abgerastert, nur der schmale Peak um 3710 cm^{-1} wurde in der Regel mit $5\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$ abgetastet. Der Bereich der Carbonylstreckschwingung um 1720 cm^{-1} wurde mit einer Schrittweite von ungefähr 5 cm^{-1} aufgenommen. Für jeden Datenpunkt in den VSFG-Spektren wurden jeweils über 100 Einzelpulse gemittelt. Zur Auswertung wurden die VSFG-Intensitäten auf die entsprechenden, gemittelten IR- und vis-Pulsintensitäten normiert, welche durch die Referenzdetektoren (Ref - in Abbildung 3.2) aufgenommen wurden. Die VSFG-Spektren werden gegen die eingestrahlte IR-Wellenlänge aufgetragen und die detektierte VSFG-Intensität in willkürlichen Einheiten (w. E.) angegeben. Es wurden Spektren in den Polarisationskombinationen ssp und ppp mit Hilfe der Polarisatoren eingestellt und aufgenommen. Zur Justage auf die maximale VSFG-Intensität wurde zum Beginn

jedes Messtages und beim Wechsel zwischen den beiden Polarisierungen sowie bei Umbau auf den Oxidationsreaktor die Standardprobe eines frisch erzeugten Monolayers der Referenzsubstanz DPPC bei einer Molekülfläche von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ mit den intensiven Signalen der CH_3 -Gruppe verwendet. Außerdem wurde mindestens einmal pro Messtag ein VSFG-Spektrum dieses dichten DPPC-Monolayers aufgenommen (siehe 4.1.2). Auf dieses Referenz-Spektrum wurden andere Spektren normiert um Tag-zu-Tag-Intensitätsschwankungen zu korrigieren und um die gemessene VSFG-Intensität über längere Zeiträume besser vergleichbar zu machen.

3.2.2 VSFG-Langmuir-Trog-Filmwaagen-Experimente

Im folgenden Abschnitt wird die Kombination des VSFG-Spektrometers mit der Langmuir-Wilhelmy-Technik beschrieben. Mit dieser Kombination wurde die zeitabhängigen Aufnahme von VSFG-Signalintensitätsmessungen während kontinuierlicher Oberflächenkonzentrationsänderung durch Π -A-Langmuir-Trog-Isothermen realisiert.

Langmuir-Trog und Wilhelmy-Waage

Der Langmuir-Trog der Firma Riegler & Kirstein GmbH besitzt zwei sich synchron aufeinander zu bewegendes Teflon-Barrieren und ist mittels einer höhenverstellbaren Plattform im Überschneidungspunkt des Strahlengangs integriert (siehe schematische Abb. 3.3 a). Die Wasseroberfläche kann mit Hilfe der beweglichen Barrieren zwischen 190 cm^2 im Maximum und 27 cm^2 im Minimum variiert werden. Die Bodenfläche des Langmuir-Trogs kann mittels eines integrierten Peltier-Elements temperiert werden und wurde, falls nicht anders beschrieben, auf eine Wasseroberflächentemperatur von $21.0 \pm 0.4^\circ\text{C}$ eingestellt. Diese Temperatur liegt etwas unterhalb der Zimmertemperatur, um Verdunstungseffekte klein zu halten. Der Oberflächendruck wurde mit einer Genauigkeit von $\leq 0.5 \text{ mN m}^{-1}$ mit Hilfe einer Wilhelmy-Waage unter Verwendung eines austauschbaren Filterpapierstreifens als Wilhelmyplatte (Breite 3 mm und Länge von 10 bis 20 mm) gemessen. Der Trog wurde jeweils mit 100 mL Wasser gefüllt.

Es wurde ein flaches Aluminiumgehäuse (siehe Foto Abb. 3.3 b) für den Langmuir-Trog angefertigt, welches mittels Schlauchanschlüssen mit Gas (Druckluft oder Stickstoff mit/ohne Ozon) gespült werden konnte. Dieses diente dazu, die Reaktion der ungesättigten Fettsäuren mit oxidativen Laborluftbestandteilen zu reduzieren und die Reinstwasseroberfläche vor Verunreinigung durch Kleinstpartikel zu schützen. Das Gehäuse besteht aus zwei gleich großen Teilen mit einer Länge von 33.3 cm,

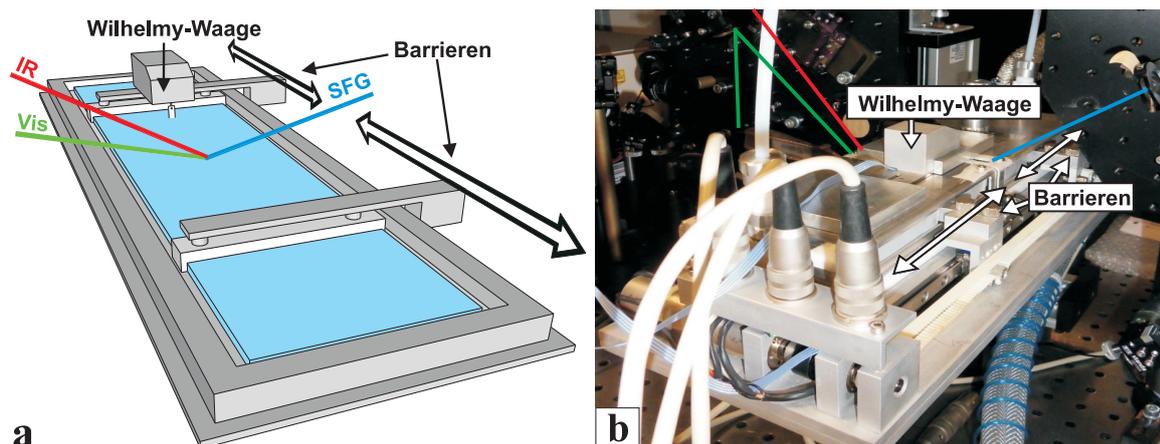


Abbildung 3.3: (a) Schematischer Aufbau der Kombination aus Langmuir-Trog-Wilhelmy-Messmethode und VSFG-Spektroskopie: Die synchrone Bewegung der Barrieren ist mittels der schwarzen Pfeile angedeutet. IR-Strahl (rot) und vis-Strahl (grün) erzeugen den SFG-Strahl (blau) in der Mitte des Trogs. Auf der hinteren Barriere ist die Wilhelmy-Waage mit dem Filterpapierstreifen (Wilhelmy-Platte) montiert. (b) Foto des Langmuir-Troges mit dem flachen Aluminiumgehäuse für die Gasströmung zum Schutz der Oberfläche und eingezeichnetem Strahlengang.

einer Breite von 9.2 cm und einer Höhe von 2.2 cm. Das Volumen oberhalb der Wasseroberfläche kann damit auf etwa 1000 cm^3 abgeschätzt werden. Das Gehäuse deckt die gesamte Wasseroberfläche ab und besitzt seitliche mit Teflonband abgedichtete Öffnungen für die beweglichen Barrieren. Die Atmosphäre innerhalb des Gehäuses wurde mit einer Durchflussrate von 15 L min^{-1} (bei $p = 1 \text{ atm}$ und $T = 0 \text{ °C}$) (FC-7710CU, 15 sLm, Luft, Hitachi Metals, Ltd) gespült. Dazu wurde Stickstoff (N40, Air Liquide) oder synthetische Luft (Synthetische Luft Scientific, Air Liquide) verwendet.

Durchführung der Langmuir-Trog-Messungen

Um Verunreinigungen des Troges zu minimieren, wurde dieser vor jeder Messperiode wie folgt gereinigt: Der mit Reinstwasser befüllte Trog wurde mit einigen Tropfen des Spezial-Reinigungsmittels Tickopur R 33 (Dr. H. Stamm GmbH) versetzt und für 10 Minuten auf eine Temperatur von 40 °C erhitzt. Danach wurde der Trog mehrmals mit Reinstwasser bei absteigender Temperatur gespült. Zu Beginn jeder Messung wurde die Subphase auf Verunreinigungen geprüft. Hierzu wurde während einer schnellen Kompression der Wasseroberfläche der Oberflächendruck aufgenommen. Es wurde festgelegt, dass die wässrige Oberfläche hinreichend sauber ist, wenn der Oberflächendruck eine geringere Änderung als $\Delta\Pi = 0.8 \text{ mN m}^{-1}$ zeigte. Es wurden Expansions- und Kompressionsisothermen der verschiedenen Moleküle mit Schub-

geschwindigkeiten im Bereich von 0.31 bis $3.17 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aufgenommen. Der Oberflächendruck Π wurde im Zeitintervalle von 0.5 s aufgezeichnet. Der Oberflächendruck Π konnte bei Oberflächenkonzentrationsänderungen über die automatisierte Anpassung der Fläche A mittels der Barrieren auf einem konstanten Wert gehalten werden.

VSFG-Langmuir-Trog-Kombination

Die zeitaufgelöste VSFG-Signalintensitätsmessung wurde bei festeingestellten IR-Wellenlängen während der parallelen Aufnahme der Kompressions- und Expansionsisothermen auf dem Langmuir-Trog aufgenommen. Die VSFG-Datenpunkte sind jeweils über 10 Einzelpulse gemittelt, so dass bei der Detektion der VSFG-Intensität einer bestimmten IR-Wellenlänge ein Datenpunkt pro Sekunde aufgezeichnet wurde. Bei gleichzeitiger Detektion zweier IR-Wellenlängen wurde alle zwei Sekunden ein Datenpunkt pro Wellenlänge aufgezeichnet. Bei den zuvor genannten Kompressions- und Expansionsgeschwindigkeiten der Langmuir-Trog-Experimente entspricht dies einer VSFG-Flächenbedeckungs-Auflösung von 0.02 bis $0.21 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ zwischen den Datenpunkten. Anhand der jeweilige Anfangszeiten der VSFG- und LT-Messungen wurden die Daten zueinander angepasst, wodurch die entsprechende Oberflächenkonzentration den VSFG-Daten zugeordnet werden konnte.

3.2.3 VSFG-Oxidations-Experimente

Im folgenden Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Untersuchungen zu den heterogenen Ozonoxidationsreaktionen der organischen Filme beschrieben. Hierbei werden zuerst der verwendete Oxidationsreaktor und die zwei verwendeten Gasströmungsaufbauten mit der integrierten Ozonherstellung und -detektion zur Ozonkonzentrationsbestimmung erklärt. Abschließend erfolgt die Beschreibung der Durchführung der VSFG-Oxidationsreaktor-Experimente.

Oxidationsreaktor

Die Oxidationsexperimente wurden in einem halbkugelförmigen Reaktor aus poliertem Edelstahl durchgeführt. Er setzt sich aus zwei verschraubbaren Hochvakuumteilen zusammen und ist in Abbildung 3.4 a schematisch gezeigt. Zwei Calciumfluorid-Fenster sind an gegenüberliegenden Seiten eingebaut, um den Eintritt des vis- und des IR-Pulses und den Austritt der in Reflexion erzeugten SFG-Photonen zu gewährleisten. Der Reaktor besitzt näherungsweise ein Volumen von 200 cm^3 . Im Reaktor

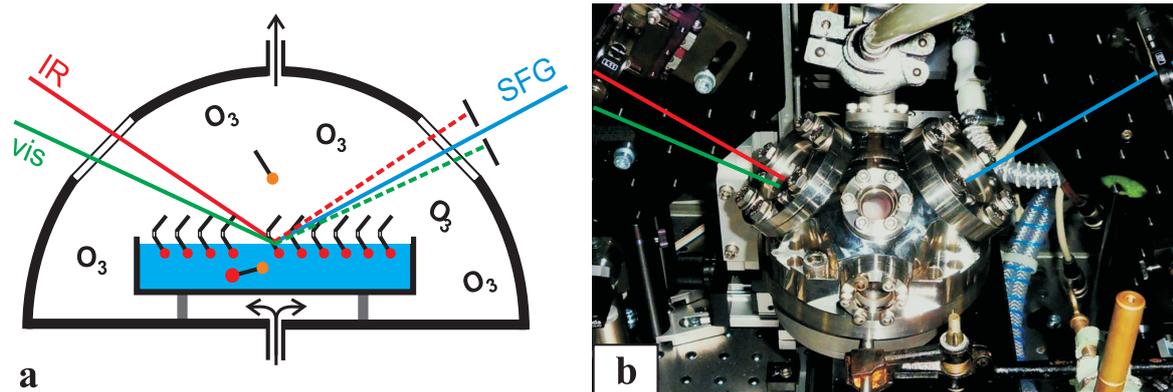


Abbildung 3.4: (a) Schematischer Aufbau der Kombination des Oxidationsreaktors und der VSG-Spektroskopie zur Detektion der heterogenen Ozon-Oxidationsreaktion des OA-Monolayers. Der IR- (rot), der vis-Strahl (grün) und das erzeugte VSG-Signal (blau) werden durch zwei gegenüberliegende Calciumfluorid-Fenster geführt. (b) Foto des Oxidationsreaktors mit Strahlengängen.

wurde eine Teflonschale mit einem Durchmesser von 5.1 cm genutzt, um eine filmbedeckte Wasseroberfläche einzubringen. Der Oxidationsreaktor wurde bei Zimmertemperatur (21 °C) und einem maximalen Druck von 1100 mbar betrieben.

Einige Oxidationsexperimente wurden zusätzlich auf dem Langmuir-Trog mit dem Gehäuse (siehe 3.2.2 Abschnitt Langmuir-Trog und Wilhelmy-Waage) durchgeführt. Diese Experimente dienen zur gleichzeitigen Messung des Oberflächendrucks während der Oxidation.

Gasströmungsaufbau zur Ozon-Herstellung und -Detektion

Für die Experimente dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Apparaturen zur Durchströmung des Reaktors verwendet. Der jüngere Aufbau stellt hierbei eine technische Verbesserung hinsichtlich der Ozonherstellung und -detektion dar. Beide Aufbauten gliedern sich in O_3 -Herstellung, O_3 -Konzentrationsdetektion und -Mischung sowie dem zuvor beschriebenen O_3 -Oxidationsreaktor. Der in Abbildung 3.5 schematisch dargestellte, jüngere Aufbau wurde für die Ozon-Monolayer-Oxidationen der einfach-ungesättigten Substanzen dieser Arbeit verwendet. Der zweite, ältere Aufbau (siehe Abb. 3.6) wurde für die Oxidation der DPPC-Monolayer, natürlichen SML-Proben und ältere Ozon-OA-Monolayer Experimente, welche der Veröffentlichung Kleber et al. ^[1] zu Grunde liegen, verwendet.

Der technisch verbesserte Aufbau in Abbildung 3.5 wurde mit trockener und gereinigter Druckluft eines Spülluftgenerators (PG 85L, cmc Instruments GmbH) oder synthetischer Luft (Synthetische Luft Scientific, Air Liquide) betrieben. Der Massen-

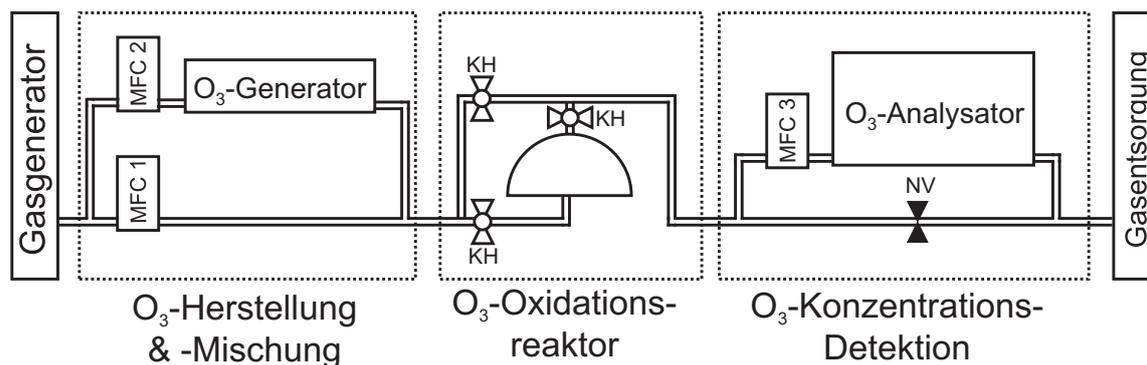


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Gas-Strömungsapparatur zur heterogenen Ozon-Monolayer-Reaktion der einfach-ungesättigten Modellsubstanzen dieser Arbeit. MFC - Massenflussregler (engl. *mass flow controller*), NV - Nadelventil und KH - Kugelabsperrhahn.

flussregler 1 (engl. *mass flow controller* - MFC) (Abb.3.5 - MFC 1, FC-7700CU, He 5sLm, Advanced Energy Industries, Inc.) regelt den Luftstrom zum Ozongenerator (Stable Ozone Generator SOG-2, Ultra-Violet-Produkts Ltd), welcher Ozon mittels UV-Strahlung herstellt. Die Ozonkonzentration wurde durch Variation der Länge der UV-Bestrahlungstrecke mittels einer Abdeckung der UV-PenRay-Lampe verändert. Die Ozonkonzentration und die Durchflussrate können durch den Oxidationsreaktor mit Hilfe des Massenflussreglers 2 (Abb. 3.5 - MFC 2, FC-7710CU, 15 sLm, Luft, Hitachi Metals, Ltd) eingestellt werden. Hohe Durchflussraten von 10.2 bis 14.2 L Min.⁻¹ wurden eingestellt, um den Oxidationsreaktor schnellstmöglich zu spülen. Zur Minimierung des zusätzlichen Gasvolumens und eventueller Wandverluste in den Schläuchen wurde der Oxidationsreaktor als Bypass mit kurzen Zuleitungen eingebaut. Der komplette Gasvolumenaustausch des Reaktors erfolgte in unter 2 Sekunden.

Die Ozonkonzentration wurde im zweiten Aufbau durch einen kommerziell erhältlichen Ozonanalysator (106L-FT, 2B-Techologies) in einer Durchflussvariante (engl. *flow through*) bestimmt. Für korrekte Konzentrationsmesswerte und zur Verhinderung von Überdruckschäden sollte die Luftdurchflussrate des Geräts zwischen 0.6 und 3.0 L min⁻¹ liegen. Dies wurde mittels Massenflussregler 3 (Abb.3.5 - MFC 3, FC-7700CU, 5 sLm Ar, Hitachi Metals, Ltd) kontrolliert und mittels einem regelbaren Bypass-Nadelventil sichergestellt. Die Spezifikationen des O₃-Analysators sind mit einer Ansprechzeit von 20 s, einem Messbereich von 0 ppb bis 1000 ppm und einer Auflösung von 0.1 ppb und einer Genauigkeit von 0.5 ppb angegeben. Die mitgelieferte Software zeichnet *p, T*-korrigierte O₃-Konzentrations-Zeit-Profile auf, wobei der Druck und die Temperatur direkt in der Detektionszelle gemessen werde.

Ein detaillierte Beschreibung der in Abbildung 3.6 schematisch dargestellten, älteren

Apparatur findet sich in der Veröffentlichung Kleber et al.^[1]. An dieser Stelle werden die wichtigsten Kennzahlen sowie die Unterschiede zu der zuvor beschriebenen Apparatur aufgeführt.

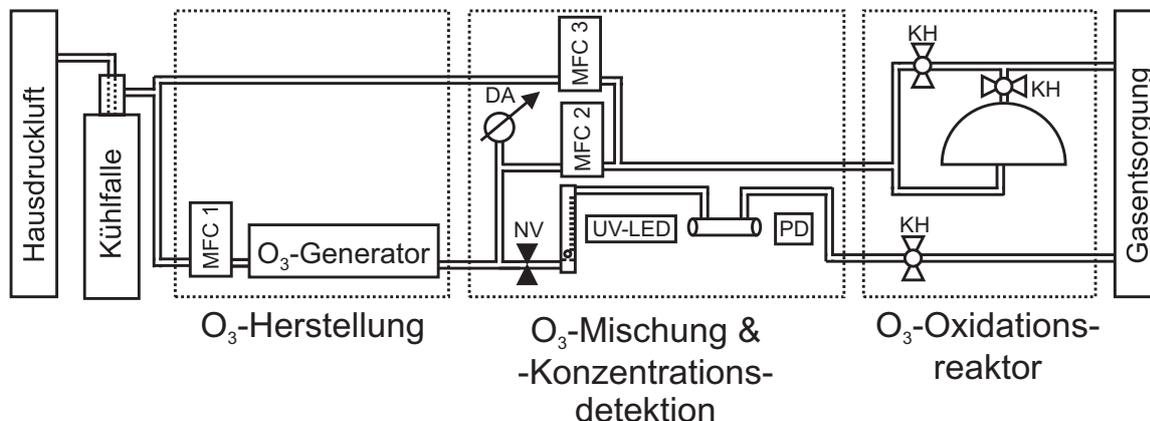


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Gas-Strömungsapparatur zur heterogenen Ozon-Monolayer-Reaktionen der DPPC-Monolayer und SML-Proben dieser Arbeit. MFC - Massenflussregler (engl. *mass flow controller*), NV - Nadelventil, DA - Druckanzeige, KH - Kugelabsperrhahn und PD - Photodiode.

Aufgrund der fehlenden Empfindlichkeit des Einstrahlenabsorptionaufbaus, der durch die Intensitätsfluktuation der UV-LED und die Photodiodendrift (PD) begründet war, konnten die im ppb-Bereich liegenden Ozonkonzentration im Oxidationsreaktor nicht direkt bestimmt werden. Durch die technische Verbesserung zeigte sich, dass die Ozonkonzentrationsbestimmung vor dem Reaktor zu hohe Werte für die effektiv im Reaktor vorliegende O₃-Konzentration lieferte. Wie sich mit dem später verwendeten Ozonanalysator herausstellte, kam es zu erheblichen Ozon-Wandverlusten. Ein weitere Fehlerquelle lag in der O₃-Konzentrationsbestimmung selbst, die aufgrund des starken Drifts der Detektion und der Ozonausbeute des Generator nicht genau genug bestimmt werden konnte.

Durchführung von VSFG-Oxidationsreaktor-Experimente

An einem Messtag wurde mehrfach die Reinheit der Teflonschalen und der verwendeten Wasseroberfläche vor der Monolayerspreitung durch eine Aufnahme eines Wasseroberflächen-VSFG-Spektrum im geschlossenen Reaktor überprüft. Zusätzlich wurde hierdurch das Hintergrundsignal der reinen Wasseroberfläche bestimmt. Zur Spreitung eines Monolayers mit einer bestimmter Oberflächenkonzentration wurde ein definiertes Volumen der Spreitungslösung (Tab. 3.2) auf die Wasseroberfläche aufgetropft. Anschließend wurde der Oxidationsreaktor durch Verschrauben

fest verschlossen und mit einem reinen Luftstrom mindestens für fünf Minuten durchströmt, um die Verdunstung des Spreitungslösungsmittels und die Gleichgewichtseinstellung des Monolayers zu gewährleisten. Während dieser Zeit wurde ein VSFG-Spektrum des CH-Bereichs aufgenommen, wodurch die Spreitung und die Konzentration des Monolayers kontrolliert wurde. Anschließend wurde zeitaufgelöst die VSFG-Signalintensität bei einer bzw. zwei detektierten VSFG-Wellenlängen aufgenommen. Im nächsten Schritt wurde der Gasdurchfluss des Oxidationsreaktors mittels mehrerer Gasventile durch den Bypass geleitet und die Ozonkonzentration eingestellt. Die Oxidationsreaktion wurde durch das Umschalten des eingestellten Ozon-Gasstroms in den Oxidationsreaktor gestartet. Diese Prozedur gewährleistete, dass während der gesamten Messdauer die O_3 -Konzentration aufgezeichnet wurde. Bei den einfach-ungesättigten Moleküle wurden bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen und O_3 -Stoffmengenanteilen im Bereich von 5-865 ppb gemessen, was einem Konzentrationsbereich von 0.14 bis 23.2×10^{12} Moleküle cm^{-3} entspricht. Die Ozon-DPPC-Monolayer-Reaktion wurde bei einer DPPC-Oberflächenkonzentration von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ und mit einer Ozonkonzentration von 650 ppm untersucht.

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel gliedert die Ergebnisse in vier Unterkapitel. Zu Beginn werden im Unterkapitel 4.1 die Messergebnisse zu den Standards und Referenzen beschrieben. Diese umfassen die Ergebnisse der unbedeckten Wasseroberfläche, die Veränderung der Subphase durch Zugabe von Natriumsalzen und die Variation des pH-Wertes. Des Weiteren werden die Ergebnisse für die stabilen Monolayer der Referenzsubstanz DPPC vorgestellt. Anhand dieser Ergebnisse soll die sich durch die verschiedenen experimentellen Kombinationen (siehe Kapitel 3.1.4) ergebende und sich für die weiteren Modellsubstanzen jeweils wiederholende dreiteilige Gliederung der Ergebnisse detailliert vorgestellt werden.

Im Unterkapitel 4.2 werden die Ergebnisse für die gesättigten Fettsäuren Stearinsäure (SA) und Arachidinsäure (AA) mit den Ergebnissen der DPPC-Referenz verglichen. In diesem Rahmen werden die Einflüsse von Anzahl und Länge der Alkylketten pro oberflächenaktiven Molekül und die der unterschiedlichen Kopfgruppen auf die VSFG-Spektren sowie auf 2D-Phasenverhalten molekülspezifisch erläutert.

In den Unterkapiteln 4.2.2 und 4.3.2 werden die Ergebnisse für die ungesättigten Modellsubstanzen beschrieben. Es werden Ergebnisse für insgesamt fünf einfach-ungesättigte Substanzen vorgestellt, bei denen systematisch unterschiedliche Molekülstrukturmerkmale variiert wurden. Zum einen die drei Octadecensäurederivate Ölsäure (OA), Elaidinsäure (EA) und der Methylester der Ölsäure (MeOA), zum anderen die beiden Modellsubstanzen 21-Docosensäure (Doen) und 2E-Hexadecensäure (HenA) mit abweichender Doppelbindungsposition. Hierbei steht der Einfluss der unterschiedlichen molekularen Struktur der einfach-ungesättigten Modellsubstanzen auf die VSFG-Signale bzw. auf die molekulare Ausrichtung während der Monolayer-2D-Phasen sowie auf die Ozon-Monolayer-Reaktivität im Fokus.

Die jeweiligen Ergebnisse der einzelnen Messtechniken werden hierbei direkt analysiert, interpretiert und mit Hilfe von Literaturdaten diskutiert. Einer übergeordneten Diskussion der Kombinationen, der Ozon-Oxidation und der kinetischen Auswertung und erhaltenen Werte folgt im Kapitel 5.

Zusätzlich werden im Anhang die mit natürlichen Meeresoberflächen-Monolayer-

Proben erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Diese Messungen demonstrieren die Anwendbarkeit der Methode auf natürliche filmbedeckte Wasseroberflächen und geben einen ersten Einblick in dessen Reaktivität.

4.1 Standards und Referenzen

Die Messungen an Reinstwasseroberflächen dienen einerseits zur Überprüfung der Reinheit der Wasseroberfläche, andererseits ist ein detailliertes Verständnis der nicht-filmbedeckten VSFG-Wasseroberflächenspektren und deren Veränderung durch unterschiedliche Subphasen für die nachfolgenden Messungen notwendig.

DPPC, ein hochoberflächenaktives Phospholipid, das stabile Langmuir-Monolayer bildet^[88], eignet sich besonders gut als Referenzsubstanz für Monolayermessungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche. DPPC ist bereits in einer Vielzahl Publikationen charakterisiert worden.^[61,88–90]

4.1.1 VSFG-Standardmessungen der Reinstwasseroberfläche, Ioneneffekte und pH-Wert-Variation

Die Interpretation der VSFG-Messung der Reinstwasseroberfläche in den Polarisationskombinationen ssp und ppp kann anhand von aktuellen Literaturdaten^[91–93] vorgenommen werden. Die Ergebnisse zu den gelösten Natriumhalogeniden und der Veränderung des pH-Wertes werden mit Literatur^[53,94] verglichen.

VSFG-Spektren der Reinstwasseroberfläche

Mindesten einmal pro Messtag bzw. vor dem Spreiten eines Monolayers wurde ein VSFG-Spektrum der Wasseroberfläche (VSFG-H₂O-Spektrum) aufgenommen, um die Reinheit der verwendeten Oberfläche zu kontrollieren. In Abbildung 4.1 sind die mehrfach gemittelten VSFG-H₂O-Spektren in ssp- und ppp-Polarisationskombination im Wellenzahlbereich von 2600 bis 3900 cm⁻¹ abgebildet. Die Grundlage für das ssp-H₂O-Spektrum bilden 76 und für das ppp-H₂O-Spektrum 27 einzelne Standardmessungen. Die Messungen wurden im Zeitraum eines Jahres durchgeführt. Die gemessene VSFG-Signalintensität wurde auf die von den Referenzdetektoren aufgezeichneten Intensitäten des eingestrahnten vis- und IR-Strahls normiert. Diese Korrektur der detektierten VSFG-Intensität ist in Abbildung 4.1 und in allen weiteren VSFG-Spektren, als korrigierte VSFG-Intensität (korr. VSFG-Int.) gekennzeichnet. Die korrigierte VSFG-Intensität der Spektren sollte somit unabhängig von kurzfris-

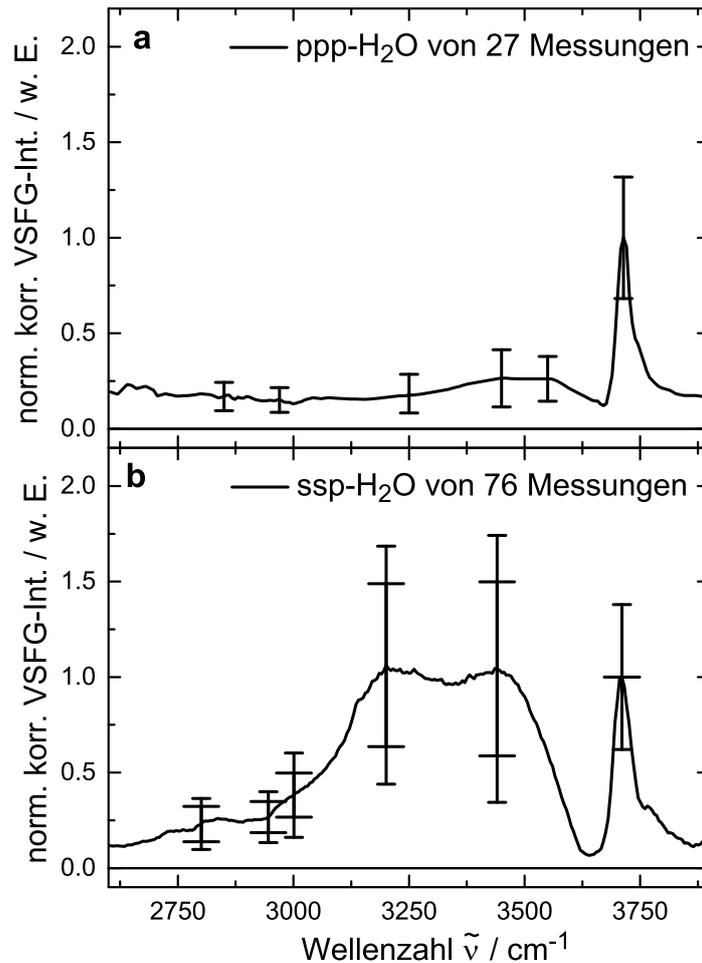


Abbildung 4.1: Mittelungen der Standardmessungen der VSF-G-Spektren der nicht filmbedeckten Reinstwasser Oberfläche in den Polarisationskombinationen (a) ppp und (b) ssp, welche im Zeitraum eines Jahres gemessen wurden. Erklärung der Fehlerbalken siehe Text.

tigen (Puls-zu-Puls) und langfristigen Schwankungen der Laserleistung sein. Nachfolgend wurden die Spektren gemittelt und auf den schmalen Peak bei 3710 cm^{-1} auf 1 normiert (norm.). Die Fehlerbalken in der ppp- und die äußeren Fehlerbalken in der ssp-Polarisationskombination an ausgewählten Punkten der Spektren geben die Standardabweichung der absoluten Schwankungsbreite der korrigierten, noch nicht normierten VSF-G-Signalintensität an. Die inneren Fehlerbalken (ssp-Spektrum) entsprechen den relativen Standardabweichungen der zuvor auf 3710 cm^{-1} normierten ssp-Spektren.

Beide VSF-G- H_2O -Spektren können grundsätzlich in zwei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich erstreckt sich von 2600 bis 3650 cm^{-1} und ist durch breite, strukturelose und überlappende Banden gekennzeichnet, welche in der ssp-Polarisationskombination deutlich intensiver sind. Der zweite Bereich liegt ober-

halb von 3650 cm^{-1} und weist bei 3710 cm^{-1} einen schmalen Peak auf. Dieser schmale Peak wird der OH-Streckschwingung zugeordnet, welche frei in Richtung der Gasphase schwingt und nicht im OH-Brückennetzwerk mit anderen Wassermolekülen an der Wasseroberfläche eingebunden ist. Es handelt sich somit um ein oberflächencharakteristisches Signal und wird in der Literatur^[95] als freie OH-Bindung (engl. *free OH bond*) bezeichnet.

Die im Wasserstoff-Brückennetzwerk gebundenen OH-Streckschwingungen werden dem breitbandigen Bereich von 2600 bis 3650 cm^{-1} zugeordnet. Sie können auch mittels Raman- und IR-Messungen detektiert werden.^[53] Die Interpretation dieser breiten Bande ist nach wie vor Gegenstand aktueller Diskussion,^[91,92] wobei zwei zentrale Interpretationsansätze möglich sind. Meistens wird die breite Bande, wie auch von Fan et al.^[92] als Überlagerung mehrerer einzelner Banden, welche OH-Schwingungen von Wassermolekülen in verschiedenen Koordinationsstrukturen des Brückennetzwerkes in verschiedenen Oberflächenschichten zugeordnet werden können, interpretiert. Hierbei werden einzelne Banden als eis- oder flüssigkeits-ähnlich (engl. *ice- & liquid-like*) bezeichnet.^[92] Eine davon abweichende Interpretation liegt von Sovago et al.^[91] vor. Demnach entsprechen die beiden Banden der Fermi-Resonanz zwischen der OH-Streckschwingung und einem Oberton der HOH-Biegeschwingung.^[91] Tatsächlich findet man im Spektrum des deuterierten Wassers nur einen Peak, was Sovago et al. als Beweis für ihre Hypothese heranziehen, da dort die Fermi-Resonanz nicht beobachtet werden sollte.

Bei der Betrachtung der Standardabweichungen für die verschiedenen spektralen Bereiche ist auffällig, dass die absoluten Schwankungen des VSFG-Signals im Bereich der Wasserstoffbrückenbande und des freien OH-Peaks sehr hoch sind. Die relativen Schwankungen der korrigierten VSFG-Intensität liegen zwischen 30 und 60 %. Diese relativ schlechte Reproduzierbarkeit kann durch verschiedene Faktoren begründet werden. Hierzu zählen geringfügige Justagefehler bei der Optimierung des Überlapps der IR- und vis-Strahlen auf der Oberfläche und weitere experimentell bedingte Eigenschaften der Laserpulse wie Pulsform, Fokussierung, zeitlicher Überlapp, Leistungseffekte oder Einstrahlwinkel auf die Oberfläche. Des Weiteren haben oberflächenaktive Substanzen sowie Ionen und pH-Veränderungen der Subphase einen deutlichen Einfluss auf die VSFG-Intensität.^[53] Obwohl während der Messung immer auf die Reinheit der Oberfläche und der verwendeten Gefäße geachtet wurde, könnten diese Schwankungen teilweise durch Verunreinigungen bedingt sein.

In Übereinstimmung zu den in der Literatur veröffentlichten VSFG-ssp-H₂O-Spektren (siehe Ref. [93] und Abb. S3 im Anhang von Ref. [10]) ist eine höhere Intensität im Bereich von 3000 - 3600 cm^{-1} nahe des Zentrums der breiten Bande deutlich erkenn-

bar. Jedoch variiert diese Intensität im Verhältnis zur Intensität des schmalen freien OH-Peaks bei 3710 cm^{-1} von Tag zu Tag. Dieses Intensitätsverhältnis ist auch in den in der Literatur veröffentlichten ssp-Spektren nicht einheitlich.^[10] Im Bereich unterhalb von 3000 cm^{-1} nimmt die Intensität dagegen jeweils stark ab und die absolute Schwankung der VSFG-Intensität ist deutlich geringer als im Bereich des Zentrums der breiten Bande. Diese niedrige VSFG-Intensität im Bereich der zu erwartenden CH-Valenzschwingung der Alkylketten der Monolayermessungen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als das Hintergrundsignal der Subphase (engl. *background* - Bg) bezeichnet. Dieses Bg-Signal stammt von einer breiten OH-Streckschwingungsbande mit Zentrum bei 3117 cm^{-1} und einem nicht-resonanten Signal.^[92] Dies ist bei der späteren Auswertung des CH-Valenzschwingungsbereichs von 2800 bis 3050 cm^{-1} bei den Monolayermessungen zu beachten.

Natriumhalogenidlösungen und Variation des pH-Wertes

Um die oben beschriebene, schwierige Reproduzierbarkeit des ssp-H₂O-Spektrums und mögliche weitere Einflüsse auf das VSFG-H₂O-Signal besser zu verstehen, wurden VSFG-ssp-Spektren von Lösungen verschiedener Natriumhalogenide und Säuren sowie von Natronlauge aufgenommen.

In der Abbildung 4.2 a sind die VSFG-ssp-Spektren der Lösungen verschiedener Säuren und Natronlauge und in Abbildung 4.2 b die VSFG-ssp-Spektren der Natriumhalogenidlösungen abgebildet. In beiden ist zusätzlich zu Vergleichszwecken ein ssp-H₂O-Spektrum (dunkelblau gestrichelte Linie) gezeigt, das einer Mittelung der am gleichen Tag gemessenen Reinstwasserspektren darstellt. Alle Spektren wurden auf den Standard normiert und es ist somit eine Vergleichbarkeit mit dem Standard-H₂O-Spektrum aus Abbildung 4.1 gegeben. Bei den Spektren der Natriumhalogenidlösungen und der Lösungen mit variierten pH-Wert handelt es sich um geglättete Einzelmessungen.

Sehr auffällig ist, dass bei allen Spektren für den freien OH-Peak im Vergleich zur Reinstwassermessung nur geringe Änderungen zu beobachten sind. Im Bereich der Wasserstoffbrückenbande ist die gemessene VSFG-Intensität aller Natriumhalogenidlösungen (siehe Abb. 4.2 b) hingegen signifikant geringer als im ssp-H₂O-Spektrum. Die Abnahme ist bei Natriumchlorid (NaCl) und Natriumfluorid (NaF) am größten. Die bei der NaCl-Lösung gefundene Intensitätsabnahme im Bereich von 3000 bis 3600 cm^{-1} wurde ebenfalls bei der Messung von Meerwasserproben festgestellt.^[10,96] In der Reihe NaF, NaCl, Natriumbromid (NaBr) und Natriumiodid (NaI) nimmt die Intensitäten in diesem Bereich insgesamt gesehen zu, sie ist aber auch bei NaI noch geringer als bei der Reinstwasser Oberfläche. Beim NaI-Spektrum ist

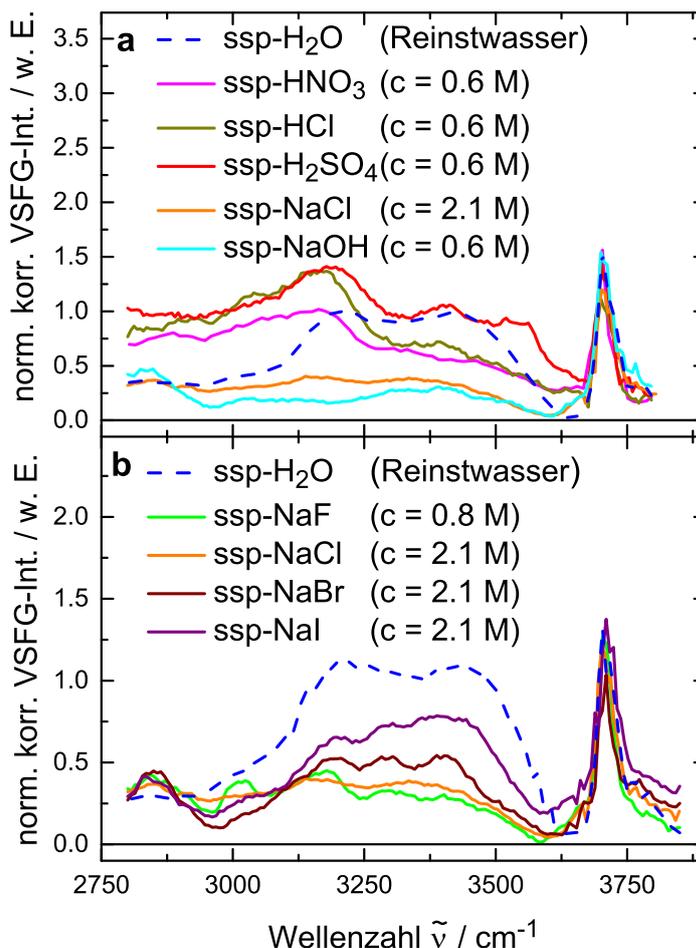


Abbildung 4.2: ssp-VSFG-Spektren der nicht filmbedeckten Wasseroberfläche von (a) gelösten Säuren und Natronlauge sowie von (b) unterschiedlichen Natriumhalogenidlösungen im Vergleich zum Reinstwasserspektrum (gestrichelte dunkelblaue Linie).

auffällig, dass insbesondere die Bande bei 3400 cm^{-1} an Intensität gewinnt. Die im Vergleich zum ssp-H₂O-Spektrum etwas erhöhte VSFG-Intensität der Natriumhalogenidlösungen bei $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ und die etwas erniedrigte Intensität bei $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ deutet auf minimale Verunreinigungen der Salzlösungen mit organischen, oberflächenaktiven Substanzen hin.

Der Einfluss der verschiedenen Natriumhalogenidlösungen auf die Struktur der Wasseroberfläche wurde von Liu et al. [97] mittels VSFG-, IR- und Raman-Spektroskopie eingehend untersucht. Diese Autoren berichten eine VSFG-Intensitätszunahme der breiten Bande im Bereich von 3400 cm^{-1} für NaBr und NaI, wobei der Effekt für NaI stärker ausgeprägt ist. Vergleicht man die Spektren der Natriumhalogenidlösungen mit den ebenfalls in Ref. [97] veröffentlichten VSFG-ssp-H₂O-Spektrum stellt sich im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gemessenen Spektren (siehe Abb. 4.2) heraus, dass die Zugabe von NaCl und NaF nahezu keinen Einfluss auf das je-

weilige VSFG-Spektrum hat.^[97] Generell wird in der Literatur die Veränderung der VSFG-Spektren der Natriumhalogenidlösungen mit der steigenden Polarisierbarkeit innerhalb der Reihe der Halogenidanionen erklärt. Leichter polarisierbare Anionen befinden sich hierbei im Mittel näher an der Luft-Wasser-Grenzfläche und sollen daher einen stärkeren Effekt auf das Wasserstoffbrückennetzwerk nahe der Grenzfläche haben. Dieser Trend wurde mehrfach experimentell reproduziert^[53,94,98] und konnte mittels molekular-dynamischen Simulationen^[99] bestätigt werden. Die in den hier gezeigten Messungen erhaltenen deutlichen Intensitätsunterschiede im Bereich der OH-Brückenbande zwischen den Natriumhalogenidlösungen und den VSFG-ssp-H₂O-Spektrum steht insofern nicht im Einklang mit den Literaturdaten. Trotz dieser Diskrepanz lässt sich festhalten, dass mit den hier gezeigten Messungen der Trend innerhalb der Reihe der Natriumhalogenide reproduziert werden konnte. Es ist aber durchaus denkbar, dass der Unterschied zwischen den Spektren der Natriumhalogenidlösungen und der Reinstwasseroberfläche auf unterschiedliche Laser-Puls-Intensitäten^[10] oder durch andere experimentelle Faktoren^[100] (z.B. Einfallswinkel der Laserstrahlen) bedingt ist. Mehrfach ist berichtet worden, dass sich insbesondere die im Wasserstoffbrückennetzwerk-Bereich gemessenen VSFG-Intensitäten nur selten reproduzieren lässt.^[93] Trotzdem kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass auch mögliche Verunreinigungen der Oberfläche zu leicht unterschiedlichen Trends der Spektren geführt haben.

Bei den VSFG-ssp-Spektren der verschiedenen Säuren (H₂SO₄, HNO₃ und HCl, Abb. 4.2 a) ist im Vergleich zum Reinstwasserspektrum eine Intensitätszunahme im Bereich der OH-Brückenbande von $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar, die sich bis unterhalb von 3000 cm^{-1} erstreckt. Die Intensitäten der ssp-H₂SO₄- und ssp-HCl-Spektren sind in diesem Bereich höher als die des ssp-HNO₃-Spektrums. Die Zunahme in diesem Bereich wird auch von Gopalakrishnan et al.^[94] beschrieben. Außerdem zeigt Schnitzer et al.,^[101] dass mit steigender Konzentration von HNO₃ die Intensität bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ stärker abnimmt als im Bereich von 3100 cm^{-1} . Für NaOH wurde schließlich ein deutlicher Intensitätsverlust der OH-Brückenbande gefunden, der erneut in scheinbaren Widerspruch zur Literatur steht. So berichten Mucha et al.^[98] vergleichbare ssp-NaOH und ssp-NaCl-Spektren.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass die in dieser Arbeit gemessenen VSFG-Spektren der Natriumhalogenidlösungen und der sauren und basischen Lösungen zwar durchaus die in der Literatur^[53,94,98,102] beschriebenen Trends zeigen, es aber in mehreren Fällen im Vergleich mit den Literaturdaten zu einem deutlichen Einbruch der Intensität der OH-Brückenbande kommt. Der eigentliche Grund für diese Unterschiede konnte nicht abschließend geklärt werden.

4.1.2 VSFG-Monolayermessungen der Referenzsubstanz DPPC

Das Phospholipid DPPC ist nicht oxidationsempfindlich und bildet stabile Langmuir-Monolayer auf der Wasseroberfläche. Außerdem zeigt DPPC bei 20 °C eine ausgeprägte 2D-Phasenstruktur der Π -A-Isotherme,^[88] sodass bei der Aufnahme von Kompressionsisothermen ausgeprägte Veränderungen in den VSFG-Spektren beobachtet werden können.^[61]

Die Auswertung der DPPC-Monolayermessungen gliedert sich in drei Ergebnisteile. Es werden zunächst die Ergebnisse der VSFG-Spektren des dichten DPPC-Monolayers beschrieben. Hierzu zählen die Zuordnung der VSFG-Signale zu den molekularen Schwingungen, die Reproduzierbarkeit der Monolayererzeugung und die Variation der gemessenen VSFG-Signalintensität über längere Messzeiträume. Im zweiten Ergebnisteil wird zum einen die VSFG-LT-Kombinationsmessung beschrieben und zum anderen werden die VSFG-Signalintensitätsveränderungen im Zusammenhang mit dem 2D-Phasenverhalten des DPPC-Monolayers interpretiert. Im dritten Teil werden schließlich die Ergebnisse zur Ozon-DPPC-Oxidation behandelt.

VSFG-Spektren des dichten DPPC-Monolayers

Die Abbildung 4.3 zeigt typische VSFG-Spektren des dichten Monolayers der Referenzsubstanz DPPC bei einer Oberflächenkonzentration, die einer mittleren Molekülfläche von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ entspricht. Diese DPPC-Monolayerkonzentration wurde in dieser Arbeit als Standardprobe zur täglichen Überprüfung der Leistung des Lasers und für die Justage der VSFG-Strahlengänge auf maximale VSFG-Intensität verwendet. Die VSFG-Spektren der DPPC-Standardprobe (schwarze Kurve) sind im Vergleich zu den VSFG-H₂O-Spektren (blaue Kurve) in den Polarisationskombinationen ppp und ssp gezeigt.

In den Spektren überlappen zwei Schwingungsbereiche: Der CH-Valenzschwingungsbereich von $2750 \text{ bis } 3000 \text{ cm}^{-1}$ und der im vorherigen Abschnitt beschriebene OH-Schwingungsbereich von $2750 \text{ bis } 3850 \text{ cm}^{-1}$. Im CH-Valenzschwingungsbereich der DPPC-Spektren überlagern sich die verschiedenen CH-Schwingungen der CH₃- und CH₂-Gruppen,^[89] wodurch mehrere Banden sichtbar sind. Das ppp-DPPC-Spektrum in Graph a der Abbildung 4.3 entspricht einer Mittelung von fünf Einzelmessungen. In Graph b ist das elffach gemittelte ssp-DPPC-Spektrum gezeigt. Die einzelnen Messungen wurden alle jeweils am selben Tag durchgeführt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der einzelnen Messung an, die im CH-Bereich bei $\leq 10\%$ und im Bereich der OH-Brückenbande bei $\geq 20\%$ liegt. Dies zeigt die gute Reproduzierbarkeit des CH-Schwingungsbereiches und bestätigt die

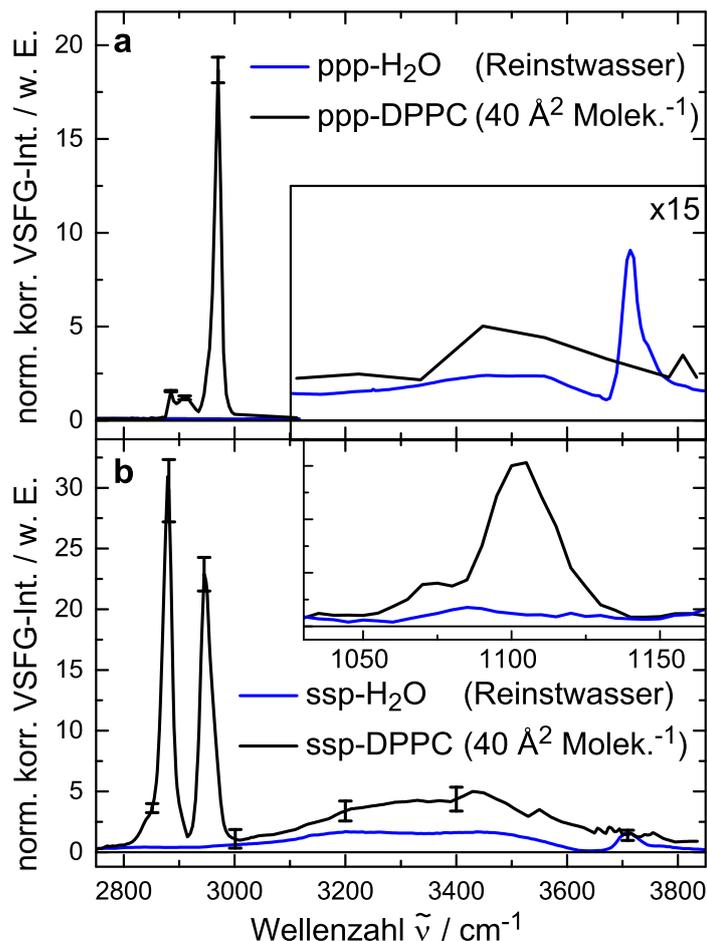


Abbildung 4.3: VSFG-Spektren der Referenzprobe des DPPC-Monolayers bei einer Molekülfläche von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ in den Polarisationskombinationen (a) ppp und (b) ssp, jeweils im Vergleich mit dem Spektrum einer Reinstwasseroberfläche (blaue Kurve).

bereits im Abschnitt 4.1 erwähnte schwierigere Reproduzierbarkeit der Signale im OH-Schwingungsbereich.

Im ppp-VSFG-Spektrum des DPPC-Monolayers (Graph a der Abbildung 4.3) wird der CH-Schwingungsbereich von einem scharfen, intensiven Peak bei 2970 cm^{-1} dominiert, welcher der antisymmetrischen Streckschwingung der Methyl-Gruppe am Ende der Alkylkette (CH_3 -Gruppe) zugeordnet ist. Diese wird auch als r^- -Mode ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) bezeichnet. Mit geringerer Intensität sind des Weiteren die antisymmetrische Streckschwingung der CH_2 -Gruppen bei 2915 cm^{-1} (d^- , $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) und die symmetrische CH_3 -Streckschwingung bei 2880 cm^{-1} (r^+ , $\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$) erkennbar. Im OH-Schwingungsbereich nimmt die Intensität des freien OH-Peaks ab. Dies ist bereits in der Literatur beschrieben^[103–105] und ein eindeutiges Zeichen für eine Belegung der Wasseroberfläche mit einer organischen Schicht.^[96] Im Bereich der OH-Brückenbande bei 3500 cm^{-1} ist eine leichte Intensitätszunahme beim Vergleich

des ppp-DPPC- und ppp-H₂O-Spektrums wahrnehmbar.

In Abbildung 4.3 b sind die ssp-Spektren der Messungen des DPPC-Monolayers und der unbedeckten Reinstwasser Oberfläche im Bereich von 2750 bis 3850 cm⁻¹ abgebildet. Die beiden Maxima der Peaks bei 2880 und 2945 cm⁻¹ entsprechen der symmetrischen CH₃-Streckschwingung (r^+ , $\nu_{ss}CH_3$) mit der zugeordneten Fermi-Resonanz (r_{FR}^+ , $\nu_{ss}CH_3$).^[61,89] Eine weitere Schwingungsbande ist als Schulter bei 2850 cm⁻¹ erkennbar und kann der symmetrischen CH₂-Streckschwingung, der d^+ -Mode ($\nu_{ss}CH_2$), zugeordnet werden.^[61,89] Im Bereich der OH-Banden von 3000 bis 3800 cm⁻¹ verändert sich die Struktur und Intensität des ssp-Spektrums im Vergleich zu Reinstwasser Oberfläche ebenfalls sehr deutlich. Es ist eine Intensitätszunahme über den gesamten OH-Bereich hinweg zu erkennen. Der freie OH-Schwingungspeak bei 3710 cm⁻¹ wird von dieser Intensitätszunahme überdeckt und nimmt gleichzeitig an Intensität im Vergleich zum H₂O-Spektrum ab. Die Intensitätszunahme im Bereich des Signals des OH-Brückennetzwerkes kann über den Ausrichtungseinfluss des DPPC-Monolayers und dessen Kopfgruppen, den negativ-geladenen Phosphatfunktionen und den positiv-geladenen quartären Ammonium-funktionen, auf die ersten Schichten der Wasseroberfläche erklärt werden.^[89,106]

Der Einschub in Abbildung 4.3 a zeigt den Bereich der symmetrischen Streckschwingung der PO₂⁻-Funktion der Kopfgruppe bei 1100 cm⁻¹. Dieser wurde ebenfalls von Ma und Allen^[89] beschrieben. Die Schulter bei ~ 1070 cm⁻¹ ist der Phosphatester-schwingung zugeordnet. Die Banden zeigen leichte Verschiebungen in ihrer Schwingungswellenzahl bei verschiedenen DPPC-Oberflächenkonzentrationen. Die sich hier ergebende Peakposition stimmt für die gemessene Oberflächenkonzentration sehr gut mit den in der Literatur^[107] beschriebenen Peakpositionen überein.

Trotz der größeren Anzahl von CH₂-Gruppen innerhalb der Alkylkette sind in beiden Polarisierungen die CH₂-Banden deutlich schwächer sichtbar als die CH₃-Peaks. Dies lässt sich über die SFG-Auswahlregel begründen. Der SFG-Prozess ist nur erlaubt in nicht-zentrosymmetrischen Umgebungen. Die Alkylketten liegen bei der gegebenen Oberflächenkonzentration in einer all-trans-Konformation vor und stehen mit einem Winkel von etwa 25° zur Oberflächennormalen relativ senkrecht auf der Oberfläche.^[89] Durch diese Alkylketten-Konformation besitzen jeweils zwei benachbarte CH₂-Gruppen ein Inversionszentrum und dies verbietet nach den Auswahlregel den SFG-Prozess.^[89]

In Abbildung 4.4 sind die simulierten CH-Valenzschwingungen für die beiden Polarisationskombinationen ssp und ppp dargestellt. Diese werden zur genauen Zuordnung der einzelnen molekularen Schwingungen genutzt. Hierzu ist eine genaue Kenntnis der Molekülstruktur von DPPC (siehe Abb. 3.1), der theoretisch auftreten-

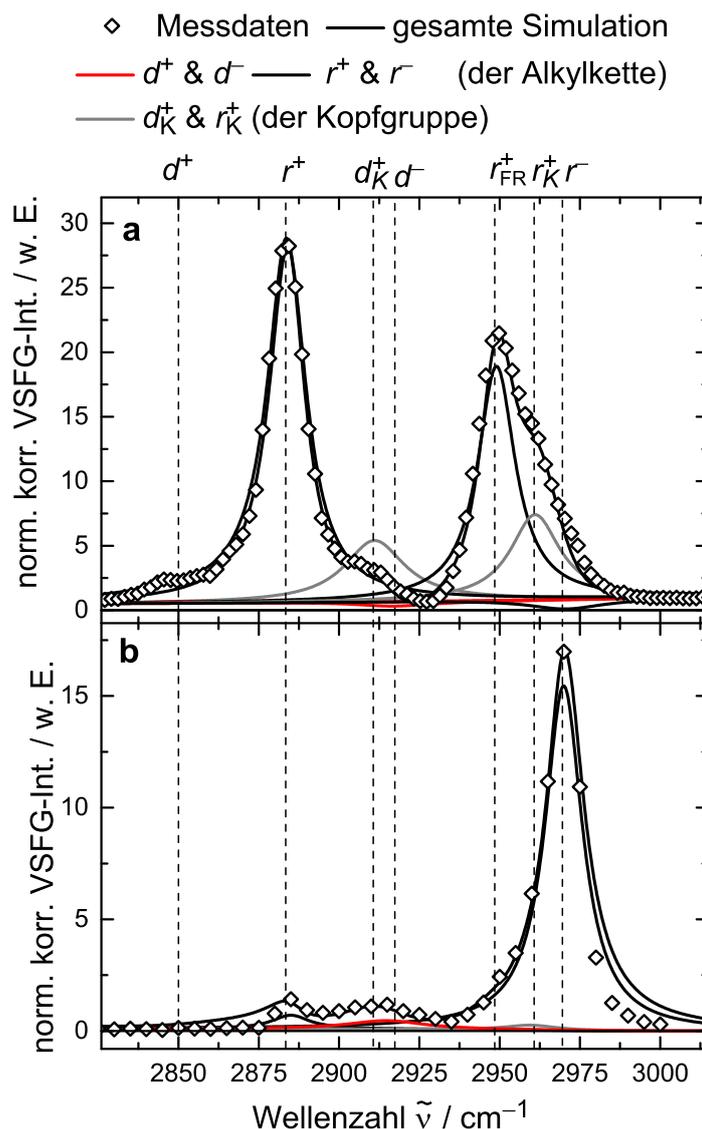


Abbildung 4.4: Simulation des CH-Schwingungsbereichs des Monolayers der DPPC-Referenz substanz bei einer Molekülfläche von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ in den Polarisationskombinationen (a) ssp und (b) ppp. Die senkrecht, gestrichelten Linien zeigen die Lage der CH-Schwingungen an. Die genaue Zuordnung ist in Tabelle 4.1 gegeben.

den Schwingungen und ihrer Bandenlage notwendig. Die DPPC-Spektren wurden mittels mehrerer Lorentzfunktionen durch Anwendung der Gleichung 2.19 simuliert. Bei der Optimierung der Simulationsparameter wurden die im Abschnitt 2.2.2 aufgezählten Beschränkungen beachtet. Ebenfalls wurden die von Ma und Allen veröffentlichten VSFG-Spektren eines alkylketten-deutერიertem DPPC-Monolayer, bei denen die Schwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen der Kopfgruppe separiert detektiert werden konnten, ^[89,108] bei der Zuordnung der Banden berücksichtigt.

Tabelle 4.1: Parameter der Simulation der CH-Schwingungen des DPPC-Monolayers in Abbildung 4.4. Die einzelnen Lorentzfunktionen definieren sich durch die Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}$, die halbe homogene Linienbreite der Bande auf halber Höhe Γ (HWHM) und dessen Amplitude A . Die Kriterien zur Anpassung der Parameter sind im Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

ssp-DPPC-Spektrum					
Mode	Zuordnung	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Γ / cm^{-1}	$A / \text{w.E.}$	Phase
d^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2850	14.5	1.0	+
r^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2884	7.1	26.3	+
d^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Kopfgr.)	2912	11.4	14.1	+
d^-	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2916	14.5	16.4	-
d_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2935	14.5	0	+
r_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2949	7.1	20.1	+
r^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Kopfgr.)	2961	9.3	13.9	+
r^-	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2970	14.1	14.2	-
ppp-DPPC-Spektrum					
Mode	Zuordnung	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Γ / cm^{-1}	$A / \text{w.E.}$	Phase
d^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2850	14.5	0	+
r^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2885	7.1	1.9	+
d^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Kopfgr.)	2912	11.4	1.1	+
d^-	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2916	14.5	2.7	+
d_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$ (Alkyl)	2935	14.5	0	+
r_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2949	7.1	0.5	+
r^+	$\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$ (Kopfgr.)	2960	9.3	1.3	+
r^-	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Alkyl)	2970	7.1	12.3	+

Die gemittelten Messpunkte des CH-Schwingungsbereiches sind als Punkte dargestellt, wobei die Kurven die einzelnen Simulationsfunktionen der Schwingungsbanden mit ihren jeweiligen Zuordnungen sowie das simulierte Gesamtspektrum wiedergeben. In der Tabelle 4.1 sind die für die Simulation verwendeten Parameter aufgeführt: Die Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Lage der Schwingungsbande), die halbe homogenen Linienbreiten der Banden auf halber Höhe oder halbe Halbwertsbreite Γ (engl. *half width at half maximum* - HWHM), die verwendeten Amplituden A und die relative Phasenlage.

In Abbildung B4 im Anhang ist die Reproduzierbarkeit der Intensität des Spektrums exemplarisch anhand der r^+ -Bande bei 2880 cm^{-1} gezeigt, wie sie über einen längeren Zeitraum gemessen wurde. Es zeigt sich, dass die gute Reproduzierbarkeit der VSFG-Intensität im CH-Schwingungsbereich, die innerhalb eines Messtages ($\leq 10\%$) erhalten wird, für eine längere Messperiode nicht erreicht wird. Über diesen Mess-

zeitraum schwächte sich die absolute Intensität recht deutlich ab, was durch vielfältige Einflüsse wie der Einstellung des VSFG-Spektrometers erklärt werden kann. Hierdurch wird die Wichtigkeit einer täglichen Messung einer stabilen Referenzprobe, hier der Monolayer der Referenzsubstanz DPPC bei $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$, verdeutlicht.

VSFG-LT-Messungen des DPPC-Monolayers

Wie im Kapitel 2 (Abschnitt 2.2.3) dargestellt, ist die VSFG-Spektroskopie sensitiv gegenüber der Ausrichtung der einzelnen Schwingungsübergangsdipole auf der Oberfläche. Diese ändert sich in den verschiedenen 2D-Phasen und wird somit durch unterschiedliche Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden im VSFG-Spektrum sichtbar.^[60,104] Bereits Roke et al.^[61] haben die verschiedenen 2D-Phasen eines DPPC-Monolayers mit Hilfe von gemessenen VSFG-Spektren des CH-Schwingungsbereiches bei unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen interpretiert.^[61] Aufbauend auf diesen Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit kontinuierliche VSFG-LT-Messungen am DPPC-Monolayer durchgeführt.

In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis einer solchen kombinierten VSFG-LT-Messung (ssp-Polarisation) dargestellt. Dabei ist die während der Kompression oder Expansion gemessene Intensität der d^+ - und r^+ -Bande zusammen mit dem gemessenen Oberflächendruck in einer gemeinsamen Auftragung dargestellt. Hierbei ist die VSFG-Intensität so aufgetragen, dass sie ausschließlich der Intensität der Monolayermolekülen entspricht. Diese ergibt sich aus der Differenz der gewurzelten VSFG-Gesamtintensität und der gewurzelten Intensität des Wasserhintergrundes (Bg) vom selben Messtag (siehe Abschnitt 2.2.3).

Auf der linken Ordinate in Abbildung 4.5 ist die korrigierte und normierte VSFG-Intensitätsdifferenz aufgetragen, welche im einfachsten Fall, d.h. bei Vernachlässigung struktureller Änderungen, zur DPPC-Monolayerkonzentration proportional sein sollte. Auf der rechten Ordinate ist der simultan mittels Wilhelmy-Waage gemessene Oberflächendruck Π (graue Kurve) ablesbar. Beide Messungen sind gegen die Oberflächenkonzentration (untere Abszisse) aufgetragen, welche dem Kehrwert der mittleren Molekülfläche A entspricht (obere Abszisse). In schwarz ist der VSFG-Intensitätsverlauf der r^+ -CH₃-Mode bei 2880 cm^{-1} und in rot die Intensität der d^+ -CH₂-Mode bei 2850 cm^{-1} aufgetragen. Die Symbole, Kreise für CH₂ und Quadrate für CH₃, stellen eine Einzelmessung und die Kurven den zehnfach gemittelten Intensitätsverlauf dar.

Die sich verändernde Steigung des Oberflächendruckes zeigt deutlich unterschiedliche Kompressibilitäten bei verschiedenen Monolayeroberflächenkonzentrationen. Aus der gemessenen Isotherme lassen sich Rückschlüsse auf die ver-

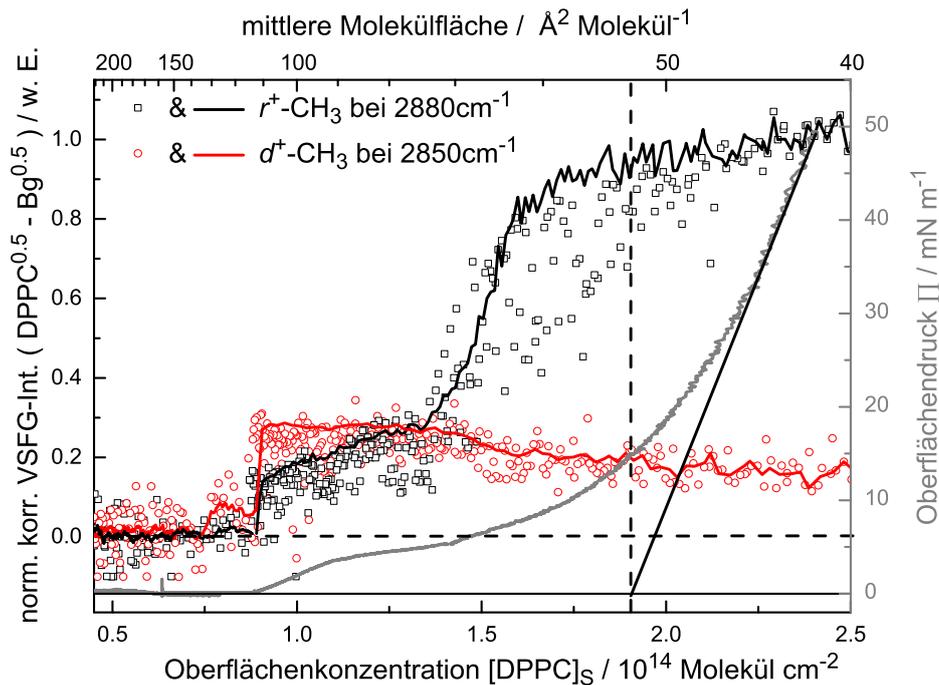


Abbildung 4.5: VSF-Intensität in ssp-Polarisation des DPPC-Monolayers. Langmuir Π -A-Isotherme bei 21 °C (graue Linie) mit simultan gemessenen VSF-Intensitäten des d^+ -CH₂- (rot) und r^+ -CH₃-Signals (schwarz) bei 2850 cm⁻¹ bzw. 2880 cm⁻¹. Die Symbole stellen eine Einzelmessung dar. Die Kurven geben den gemittelten Verlauf von zehn Messungen wieder.

schiedenen 2D-Phasen ziehen. Ein charakteristischer Punkt der Isotherme ist der erste Oberflächendruckanstieg (engl. *Lift-off point*), welcher für DPPC bei 0.9×10^{14} Moleküle cm⁻² ($\sim 110 \text{ \AA}^2$ Molekül⁻¹) liegt. Die mittlere molekulare Querschnittsfläche oder der molekulare Wechselwirkungsquerschnitt eines DPPC-Moleküls kann über den steilen Anstieg des Oberflächendrucks ermittelt werden. Bei der üblichen Auftragung einer Π -A-Isotherme, Oberflächendruck Π gegen die mittlere Molekülfläche A , kann der minimale Platzbedarf über die Extrapolation des linearen Teils des letzten Anstiegs in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[88] auf die Abszisse zu $\sim 52 \text{ \AA}^2$ Molekül⁻¹ bestimmt werden (siehe gestrichelte Linie Abb. 4.5 und Anhang Abb. B3).

Der DPPC-Monolayer zeigt bei Zimmertemperatur ein ausgeprägtes 2D-Phasenverhalten, welches dem in Kapitel 2 Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Verhalten eines Lipidmonolayers entspricht. Bei geringer Oberflächenkonzentration von $\leq 0.75 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻² oder großen mittleren Molekülflächen, oberhalb von $\sim 130 \text{ \AA}^2$ Molekül⁻¹ liegt der Monolayer in der G-Phase (gasanaloge Phase) vor. Hier sind die Banden der symmetrischen Streckschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppe nicht erkennbar und der CH-Schwingungsbereich entspricht dem

Hintergrundsignal der Reinstwasseroberfläche. Dies deutet auf eine ungeordnete Struktur der Alkylketten des Monolayers hin. Bei einer Konzentration von 0.75×10^{14} Moleküle cm^{-2} steigt zuerst die Intensität des CH_2 -Signals an. Dieser frühe Anstieg kann mit anderen oberflächenempfindlichen Techniken, wie z. B. der Fluoreszenz-Mikroskopie, nicht nachgewiesen werden und zeigt die hohe Strukturempfindlichkeit der VSFG-Spektroskopie. Er wird von Roke et al.^[61] als zusätzlicher Phasenübergang interpretiert, der durch sich *entrollende* Alkylketten erklärt wird.^[61] Ab einer Konzentration von 0.9×10^{14} Moleküle cm^{-2} steigt auch die Intensität des CH_3 -Signals an, wobei die Intensität der CH_2 -Gruppe intensiver ist. Dies weist auf eine erhöhte Anzahl an *gauche*-Konformationen in der Alkylkette hin und entspricht dem Bereich der Koexistenz von G- und flüssig-expandierter (LE-)Phase. Am Lift-off-Punkt des Oberflächendrucks, welcher den Abschluss des Übergangs in die LE-Phase anzeigt, ist in beiden VSFG-Signalen eine deutliche Stufe zu erkennen. Das CH_2 -Signal bleibt ab dieser Stelle bis zu einer Konzentration von 1.25×10^{14} Moleküle cm^{-2} nahezu konstant. Das CH_3 -Signal nimmt hingegen in der Intensität mit steigender Oberflächenkonzentration weiter zu und übersteigt ab einer Konzentration von etwa 1.25×10^{14} Moleküle cm^{-2} die Intensität der CH_2 -Gruppe.

Bei noch höherer Kompression flacht die Steigung des Oberflächendrucks leicht ab, was den Koexistenzbereich der LE- und die so genannte gewinkelt-kondensierte oder flüssig-kondensierte (LC-)Phase anzeigt. Die sich in diesem Bereich bildenden LC-Phasendomänen können mittels Brewster- und Fluoreszenz-Mikroskopie^[61] nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf dieser LE-LC-Koexistenz wachsen die LC-Domänen durch die Erhöhung der Oberflächenkonzentration von besser ausgerichteten Molekülen, wodurch sich ein kleinerer Platzbedarf der Moleküle ergibt. Dieser kontinuierliche Umwandlungsprozess zeigt sich auch im steilen Ansteigen der CH_3 -Intensität. Im gleichen Zuge nimmt die Intensität des CH_2 -Signals ab, da durch die vermehrte all-trans-Konformation der Alkylketten der VSFG-Prozess aus Symmetriegründen in der LC-Phase für die CH_2 -Gruppen verboten ist.

Nach dem vollständigen Übergang in die LC-Phase bei ungefähr 1.75×10^{14} Moleküle cm^{-2} steigt der Oberflächendruck wieder stärker an. Die Intensität des CH_3 -Signals steigt weiter leicht an, bis der Monolayer den als nicht-gewinkelt-kondensierten bezeichneten Zustand (S) bei 2.4×10^{14} Moleküle cm^{-2} erreicht. Daraufhin flacht die CH_3 -Signalkurve ab und die Intensität erreicht ihren Maximalwert. Hierbei bleibt das CH_2 -Signal unverändert auf einem sehr niedrigen Intensitätsniveau. Die Simulation des CH-Schwingungsbereiches (Abb. 4.4 und Tab. 4.1) zeigt sogar, dass das gemessene, niedrige Intensitätsniveau durch die linke Bandenflanke der intensiven CH_3 -Bande

erklärt werden kann. Die CH_2 -Intensität ist also im Wesentlichen auf Null abgesunken. Bei einer mittleren Molekülfläche von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ liegt DPPC folglich in der nicht-gewinkelten-kondensierten Phase mit all-trans-Alkylkettenkonformation vor.^[89] Die Alkylketten stehen dabei mit einem Winkel von etwa 25° zur Oberflächennormalen.^[89] Dieser Winkel nimmt bei weiterer Kompression nicht weiter ab und wird somit dem so genannten nicht-gewinkelten-kondensierten Zustand (S) zugeordnet.

Ozon-DPPC-Monolayer-Oxidation

Zur Überprüfung der durch die Einbringung des Oxidationsreaktors notwendigen Neujustage des VSFG-Strahlengangs wurde ebenfalls die DPPC-Standardprobe verwendet. Das ssp-Spektrum wurde hinsichtlich der durchschnittlichen Intensitätsabnahme und der Veränderung seiner Struktur analysiert. Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit der Ozon-DPPC-Monolayer-Oxidation bei hoher Ozonkonzentration überprüft.

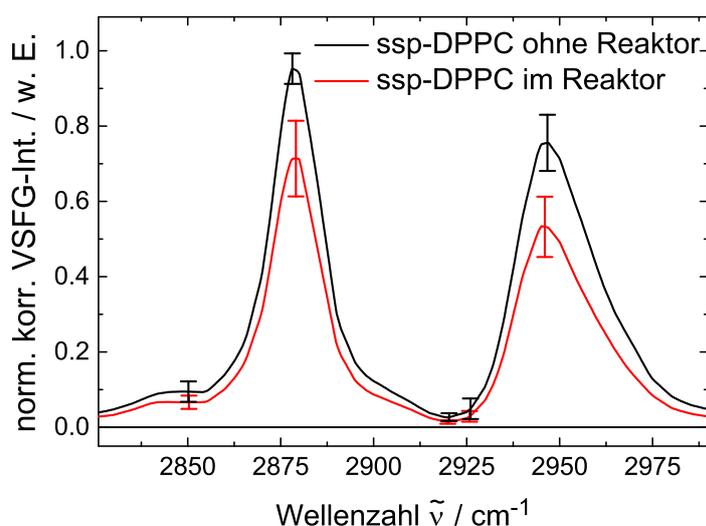


Abbildung 4.6: Vergleich von elffach gemittelten ssp-VSFG-Spektren des Referenz-DPPC-Monolayers bei einer Oberflächenkonzentration von $40 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ ohne (schwarze Linie) und im Oxidationsreaktor (rote Linie). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an ausgewählten Punkten der Spektren an.

Die Abbildung 4.6 zeigt die durchschnittliche Intensitätsabnahme des ssp-DPPC-Spektrums durch die Messung der Oberfläche innerhalb des Reaktors und die Intensitätsabnahme durch die Reaktorfenster an. Die VSFG-Spektren wurden an verschiedenen Messtagen aufgenommen. Für die Darstellung wurden jeweils 11 Einzelmessungen gemittelt. Somit konnte der durchschnittliche VSFG-Intensitätsverlust

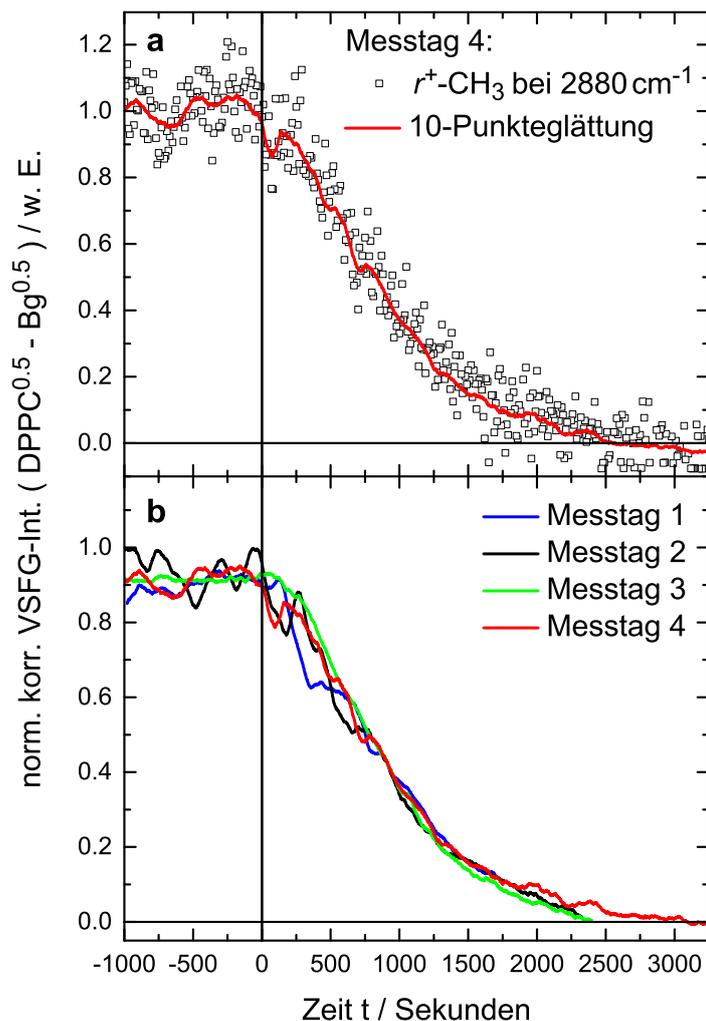


Abbildung 4.7: VSFG-Signalintensitätsverlauf von r^+ -Bande bei 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$) während der DPPC-Monolayer-Oxidation mit $\sim 650\text{ ppm}$ Ozon. (a) Ausgewählte typische Messung und (b) Vergleich von Messungen an unterschiedlichen Messtagen.

durch den Reaktor auf etwa 30% bestimmt werden. Diese Intensitätsabnahme kann durch Streuungs- und Reflexionsverlusten der VSFG-Strahlen an den Reaktorfenstern und einem nicht perfekten Überlapp der Strahlen auf der Wasseroberfläche bei der Neujustage mit Reaktor erklärt werden. Die Intensität nimmt gleichmäßig über das gesamte Spektrum ab, wobei die Struktur des Spektrums unverändert bleibt. Die erhaltene Standardabweichung von $\sim 20\%$ der Intensität bei Verwendung des Oxidationsreaktors im Vergleich zu $\leq 10\%$ bei Messungen ohne Reaktor ist auf die erschwerte Justage zurückzuführen.

Der DPPC-Monolayer ist gegenüber niedrigen Ozonkonzentrationen im ppb-Bereich, die in der Laborluft unvermeidlich sind, stabil. Über mehrere Stunden hinweg durchgeführte Messungen zeigten keine Intensitätsveränderung oder -abnahme.

Abbildung 4.7 a zeigt eine Messung des zeitaufgelösten Intensitätsverlaufs des CH_3 -Signals bei 2880 cm^{-1} während der Oxidation. Der DPPC-Monolayer ist ab dem Zeitpunkt $t = 0$ einem Ozonstoffmengenanteil von ~ 650 ppm ausgesetzt. Es ist wiederum die gewurzelte, hintergrundkorrigierte und auf 1 normierten VSFG-Intensität aufgetragen. Die hohen Ozonkonzentrationen der Experimente wurden über eine unverdünnte, maximal-mögliche Einstellung des in der ersten Ozonanlage verwendeten Ozongenerators (siehe Abschnitt 3.2.3, Abb. 3.6) hergestellt. Die Symbole geben die über 100 einzelne Schüsse gemittelten Messpunkte und die Kurve den über 10 Punkte geglätteten VSFG-Intensitätsverlauf an. In Graph b werden die geglätteten VSFG-Intensitätsabnahmen von mehreren Messtagen bei Verwendung identischer O_3 -Konzentration miteinander verglichen. Es zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit des VSFG-Signalverlaufs und der Reaktionsbedingungen über mehrere Tage hinweg.

Der Mechanismus der Ozonoxidation gesättigter Alkylketten verläuft über OH-Radikale, die aus der Reaktion von Ozon mit Wassermolekülen entstehen und hat somit einen radikalischen Charakter.^[109] Die Hydrophilie der gesättigten Moleküle wird durch entstandenen Alkohol- und Säurefunktionen erhöht. Als Folge der Reaktion ändert sich auch die molekulare Ordnung im Monolayer und damit auch die Ausrichtung der Alkylketten der DPPC-Moleküle. Dies ist ein Grund für die detektierte Intensitätsabnahme des CH_3 -Signals. Durch die erhöhte Hydrophilie besitzen die Produkte der Oxidation außerdem eine zunehmend höhere Wasserlöslichkeit und verlassen die Oberfläche über Diffusion in die Wassersubphase.

4.2 Gesättigte Substanzen - DPPC, SA und AA

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Referenzsubstanz DPPC mit denen der gesättigten *n*-Fettsäuren Arachidinsäure (AA) und Stearinsäure (SA) verglichen. Die Ergebnisse werden vor dem Hintergrund der durch die strukturellen Unterschiede der Moleküle resultierenden unterschiedlichen 2D-Phasenverhalten interpretiert.

4.2.1 VSFG-Spektren der dichten Monolayer von SA, AA & DPPC

In Abbildung 4.8 a sind die ppp-, in 4.8 b die ssp-Spektren der drei Monolayer im Vergleich mit einem H₂O-Spektrum gezeigt. Die Monolayer befinden sich jeweils im kondensierten, nicht-gewinkelten 2D-Phasenzustand (S).

In der ppp-Polarisationskombination (Graph a) zeigen alle drei Spektren eine übereinstimmende typische Struktur für gesättigte Alkylketten. Das Spektrum wird

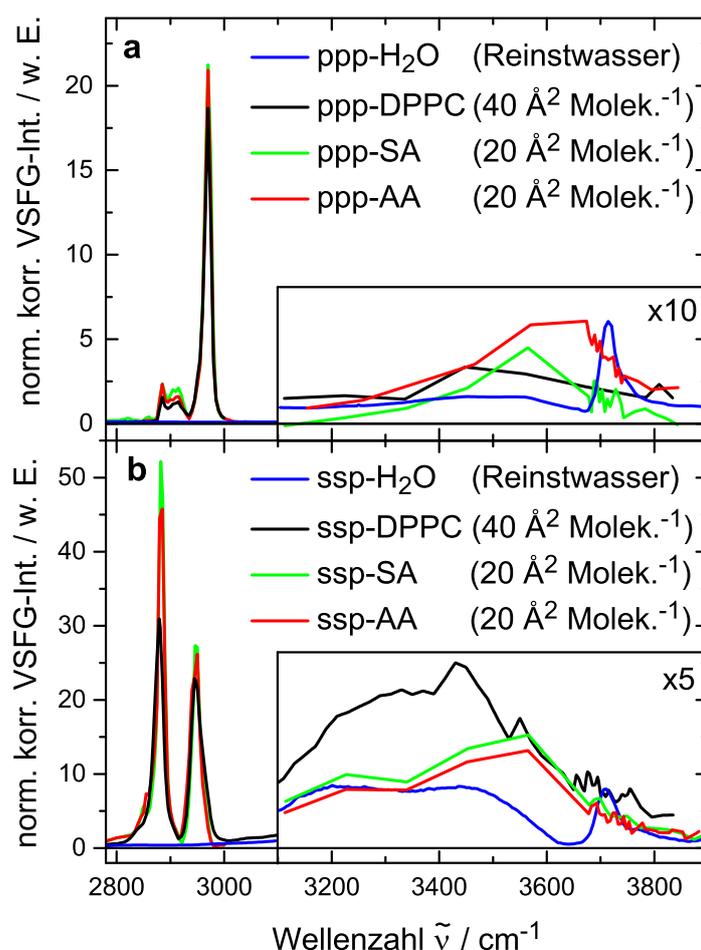


Abbildung 4.8: VSFG-Spektren der Monolayer der gesättigten Substanzen DPPC (schwarz), SA (grün) und AA (rot) in Polarisationskombination (a) ppp und (b) ssp jeweils im Vergleich zum VSFG-H₂O-Spektrum (blau).

durch die antisymmetrische CH_3 -Streckschwingung (r^-) bei 2970 cm^{-1} dominiert. Zusätzlich wird eine breite, strukturierte Bande bei $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die sich aus Beiträgen der d^- - CH_2 - und r^+ - CH_3 -Schwingungen zusammensetzt. Die beiden ppp-Spektren der n -Fettsäuren sind im CH-Bereich etwas intensiver als das entsprechende DPPC-Spektrum. Es ist außerdem zu erkennen, dass im OH-Schwingungsbereich die Intensitäten bei 3600 cm^{-1} bei allen drei Substanzen im Vergleich zu H_2O leicht erhöht sind. Diese Bande hat ein Maximum bei 3650 cm^{-1} im Spektrum von AA. Auch im Bereich der CH-Schwingungen der ssp-Spektren ist zu erkennen, dass die r^+ - CH_3 -Signale bei 2880 cm^{-1} für SA und AA die Intensität von DPPC übersteigen. Dieser Intensitätsunterschied ist am r_{FR}^+ -Peak bei 2950 cm^{-1} nicht so ausgeprägt, da in diesem Bereich im ssp-DPPC-Spektrum bei 2960 cm^{-1} ebenfalls die symmetrische CH_3 -Streckschwingungen der Kopfgruppe liegen (siehe Simulation in Abb. 4.4 a). Dies zeigt auch die leichte Verbreiterung des Peaks im DPPC-Spektrum. Im Bereich um 2805 cm^{-1} ist die Intensität von SA und AA etwas höher als die von DPPC. Diese schwache Bande konnte bisher keiner Schwingung zugeordnet werden und findet auch in der Literatur keine Erwähnung. Im OH-Schwingungsbereich sind ebenfalls deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Spektren der Fettsäuren zeigen einen Anstieg der Intensität bei $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ und unterscheiden sich im Bereich von 3200 cm^{-1} kaum vom ssp- H_2O -Spektrum. Im ssp-DPPC-Spektrum steigt hingegen die Intensität über den gesamten Bereich der OH-Brückenbande an. Diese Unterschiede im OH-Schwingungsbereich zwischen DPPC und den Fettsäuren lassen sich mit der größeren, bipolaren Kopfgruppe von DPPC erklären, welche einen größeren Einfluss auf die Ausrichtung der Wassermoleküle der Oberfläche besitzt. Die Unterschiede im CH-Schwingungsbereich lassen sich zum einen, wie im Fall des r_{FR}^+ -Peaks, durch molekulare Unterschiede und zum anderen durch die unterschiedliche Ausrichtung der Moleküle in der jeweiligen S-Phase des Monolayers erklären. Sakai und Umemura geben für den SA-Monolayer im S-Phasenzustand der Alkylketten einen Winkel von 0° zur Oberflächennormale an.^[110] Für AA wird ebenfalls ein Winkel von 0° berichtet.^[111] Die Alkylkette der beiden einfachen Fettsäuren stehen also senkrechter auf der Oberfläche als die beiden von DPPC ($\sim 25^\circ$ ^[89]). Das Übergangsdipolmoment der r^+ - CH_3 -Schwingung besitzt somit einen etwas größeren Anteil parallel zu Oberflächennormalen und ist in der ssp-Polarisation noch deutlicher zu detektieren.

4.2.2 VSFG-LT-Messungen der Monolayer von SA, AA und DPPC

In Abbildung 4.9 ist der jeweilige VSFG-Intensitätsverlauf der intensiven CH_3 -Schwingung bei 2880 cm^{-1} der Substanzen DPPC (a), SA (b) und AA (c) bei simultaner Aufnahme einer Π -A-Isotherme gezeigt. Die DPPC- und SA-Isothermen wurden bei 21°C und die AA-Isotherme bei 25°C aufgezeichnet. DPPC besitzt im Gegensatz zu den Fettsäuren zwei Alkylketten. Die Oberflächenkonzentration des DPPC-Monolayers wurde daher für den Vergleich mit den beiden anderen Molekülen mit zwei multipliziert.

Die Π -A-Isothermen der beiden Fettsäuren sind in ihrer Form sehr ähnlich, weichen aber deutlich von der des DPPC-Monolayers ab. Liegen die Fettsäure-Monolayer mit einer Oberflächenkonzentration kleiner $\sim 3.75 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} vor, ist kein Unterschied in der Oberflächenspannung im Vergleich zur Reinstwasser Oberfläche zu detektieren und der Oberflächendruck ist Null. Der Lift-off-Punkt von AA liegt knapp oberhalb von 4×10^{14} Moleküle cm^{-2} ($25 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) und der des SA-Monolayers knapp unterhalb dieser Konzentration. Ab dem Lift-off-Punkt gehen die Monolayer in den gewinkelt-kondensierten Zustand über und der Oberflächendruck zeigt näherungsweise eine konstante Steigung an. Dieser kondensierte Zustand kann mittels Röntgenbeugungsexperimenten auf Grund der regelmäßigen Anordnung der Alkylketten detektiert werden und wird in vielen Publikation auch als L_2 -Phase bezeichnet.^[58]

Bei einem Oberflächendruck von $\sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sim 5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} ($20 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) zeigen die beiden Isothermen eine abrupte Änderung der Steigung des Oberflächendruckes, welche sich als Knick abzeichnet. Dies entspricht dem Phasenübergang in den nicht-gewinkelt-kondensierten Zustand (S). Der Phasenübergang wird in der Literatur bei $\sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ beschrieben und die nicht-gewinkelte Phase als LS-Zustand benannt.^[58]

Alle drei Monolayer sind bei dieser hohen Oberflächenkonzentration im S 2D-Zustand, welcher keine weitere Kompression des Monolayers ermöglicht und dem Wechselwirkungsflächenquerschnitt einer Alkylkette auf der Oberfläche entspricht. Für SA und AA ist dieser Zustand bei $20 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit Heikkila et al.^[78] erreicht, also erwartungsgemäß weit unter dem Wert von $\sim 52 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ wie er für DPPC beschrieben ist.^[88]

Die mit höherer Konzentration kontinuierlich ansteigende VSFG- CH_3 -Signalintensität des DPPC-Monolayers ist bei den beiden Fettsäure-Monolayer nicht zu erkennen. Bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen ($\leq 1.75 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2}) ist bei allen drei Monolayern kein CH_3 -Signal zu detektieren und die VSFG-Intensität entspricht der des H_2O -Hintergrundes. Im Bereich von 2 bis 3.5×10^{14} Moleküle cm^{-2}

zeigt die CH_3 -Intensität des AA-Monolayers eine unruhige, sprunghaft, ansteigende VSFG-Intensität. Im Durchschnitt ist sie deutlich höher als der Wasserhintergrund, sie fällt zwischenzeitlich aber immer wieder auf den Wert des Wasserhintergrundes zurück. Diese nicht stetige Zunahme der CH_3 -Intensität setzt sich mit steigender Konzentration fort und lässt sich bei wiederholten Messungen schlecht reproduzieren. Dieser Intensitätsverlauf des AA-Monolayers kann mit einem möglichen Domänen-Koexistenzbereich zwischen dem G- und dem LE-Zustand (siehe Theorie Abschnitt 2.1.3) oder mit der Bildung von weiteren 2D-Aggregatstrukturen wie Hemimizellen oder Oberflächenmizellen,^[112,113] welche zu einer punktuell hohen Oberflächenkonzentration führen, erklärt werden. Dieser für AA typische Intensitätstrend ist bei SA nie oder nur in deutlich abgeschwächter Form zu beobachten.

Am Lift-off-Punkt zeigen die VSFG-Signale der beiden Fettsäuren einen stufenartigen Anstieg auf ein hohes Intensitätsniveau, der gut reproduzierbar ist. Die Signalintensität bei AA zeigt im Verlauf der kondensierten Zustände noch einen leichten Anstieg, wohingegen SA ein gleichbleibendes Intensitätsniveau aufweist. Durch den stufenartigen Charakter des VSFG-Signals und dem nur geringen Anstieg des Messsignals bei höheren Oberflächenkonzentrationen, eignen sich die Signale nur bedingt für die Kalibrierung der VSFG-Intensität auf die Oberflächenkonzentration.

Die Intensitätsverläufe der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung zeigen, wie empfindlich die VSFG-Methode auf strukturelle Unterschiede des Oberflächenfilms reagiert, die durch die Molekularstruktur der jeweiligen oberflächenaktiven Substanz hervorgerufen wird. Die Interpretation der Signale gibt zusätzliche Informationen, die mittels der Aufnahme von klassischen Π -A-Isotherme nicht zu erhalten sind. Ein Beispiel ist die mögliche Detektion von Hemimizellen und Oberflächenmizellen bei AA im Bereich unterhalb des Lift-off-Punktes. SA und AA zeigen nur in einem kleinen Oberflächenkonzentrationsbereich einen reproduzierbaren VSFG-Intensitätsanstieg.

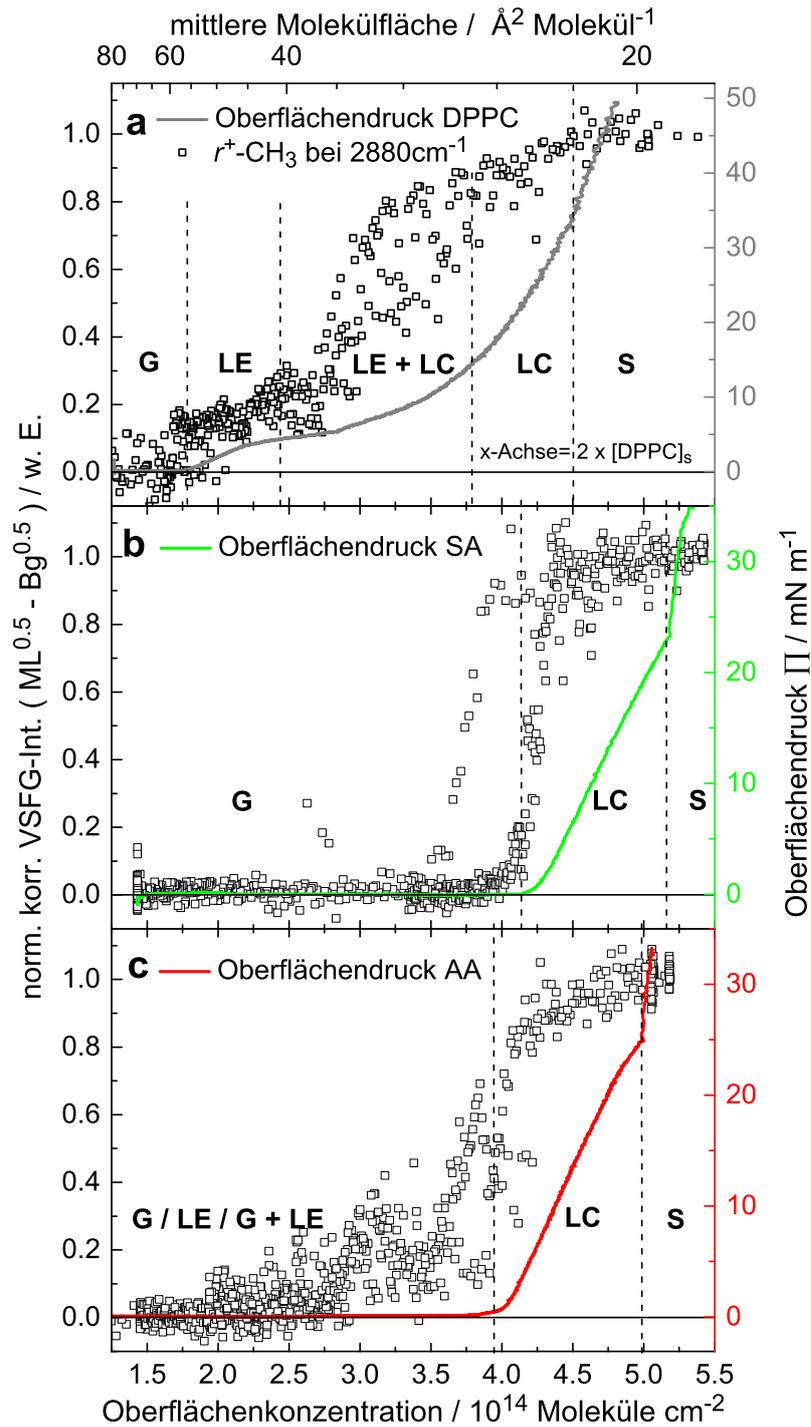


Abbildung 4.9: VSGF-LT-Messungen der Monolayer (ML) von (a) DPPC, (b) SA und (c) AA zur Untersuchung der VSGF-Signalintensitätsverläufe während einer Π -A-Isotherme. Die gewurzelte, hintergrundkorrigierte, normierte VSGF-Intensität von r^+ -CH₃ bei 2880 cm⁻¹ (schwarze Quadrate) und der Oberflächendruck (DPPC graue, SA grüne und AA rote Kurve) sind gegen die Monolayer-Oberflächenkonzentration (untere Abszisse) und dem Kehrwert der mittleren Molekülfläche (obere Abszisse) aufgetragen. Die DPPC-Oberflächenkonzentration wurde mit zwei multipliziert und somit auf eine Alkylkette skaliert. Die gestrichelten, senkrechten Linien begrenzen die verschiedenen 2D-Phasen (Nomenklatur siehe Abschnitt 2.1.3).

4.3 Ungesättigte Modellsubstanzen I

Drei Octadecensäurederivate - OA, EA und MeOA

Die Ergebnisse der drei Octadecensäurederivate gliedern sich in die drei Auswerteschritte: die VSFG-Spektren, die mit der VSFG-LT-Kombination gemessenen spektralen Trends und die VSFG-Analyse der Monolayeroxidation. Zu Beginn jedes Ergebnisteils werden zuerst die OA-Ergebnisse vorgestellt. Diese werden anschließend mit den Ergebnissen der beiden weiteren Derivate, EA und MeOA, verglichen. Hierbei werden die Auswirkungen der strukturellen Unterschiede der Derivate auf die Charakteristika der Langmuir-Monolayer sowie deren Oxidationskinetik interpretiert.

4.3.1 VSFG-Spektren der dichten Monolayer von OA, EA und MeOA

OA-Monolayer

In Abbildung 4.10 a ist ein dreifach-gemittelttes VSFG-Spektrum eines OA-Monolayers in ppp-Polarisationskombination und in Abbildung 4.10 b das fünffach-gemittelte VSFG-Spektrum in ssp-Polarisation bei einer mittleren Molekülfläche von $35 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ im Vergleich mit den jeweiligen H_2O -Spektren im CH- und OH-Schwingungsbereich von 2750 bis 3850 cm^{-1} gezeigt. Im Bildeinschub in der oberen rechten Ecke von Graph b ist der Bereich der Carbonyl-Streckschwingung der Kopfgruppe und der entsprechende Wasserhintergrund in ssp-Polarisation dargestellt. In diesem Bereich befindet sich ein Peak mit einem Maximum bei 1725 cm^{-1} . Beim Vergleich der Spektren beider Polarisationskombinationen ist zu erkennen, dass das insgesamt intensivere ssp-Spektrum eine deutlich höhere Anzahl von Banden und Peaks aufweist. So sind im ssp-Spektrum unterhalb von 3000 cm^{-1} drei intensive, schmale Peaks zu erkennen. Diese VSFG-Signale lassen sich den CH-Schwingungen der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zuordnen. Die symmetrische Streckschwingung der Methylengruppe (d^+ , $\nu_{\text{ss}}\text{CH}_2$) liegt bei 2850 cm^{-1} und die der Methylgruppe (r^+ , $\nu_{\text{ss}}\text{CH}_3$) bei 2880 cm^{-1} . Diese beiden symmetrischen Streckschwingungen bilden mit einem Oberton der Biegeschwingung der jeweiligen Gruppe eine Fermi-Resonanz. Es ergibt sich dadurch eine Aufspaltung der Schwingungsniveaus und diese zeigt sich durch einen weiteren, scharfen, etwas breiteren Peak mit einem Intensitätsmaximum bei 2945 cm^{-1} (r_{FR}^+ & d_{FR}^+). Oberhalb von 3000 cm^{-1} ist ein kleiner, schmaler Peak bei 3012 cm^{-1} sichtbar, welcher den CH-Streckschwingungen der Doppelbindung zugeordnet werden kann. Die detektierte VSFG-Intensität der CH_2 - und CH_3 -Gruppe übersteigt die der olefinischen CH-Schwingung um ein Vielfaches. Es ist deutlich zu erkennen, dass das ssp-OA-Spektrum im CH-Bereich an zwei Stellen eine im Vergleich zum ssp- H_2O -Spektrum erniedrigte Intensität aufweist.

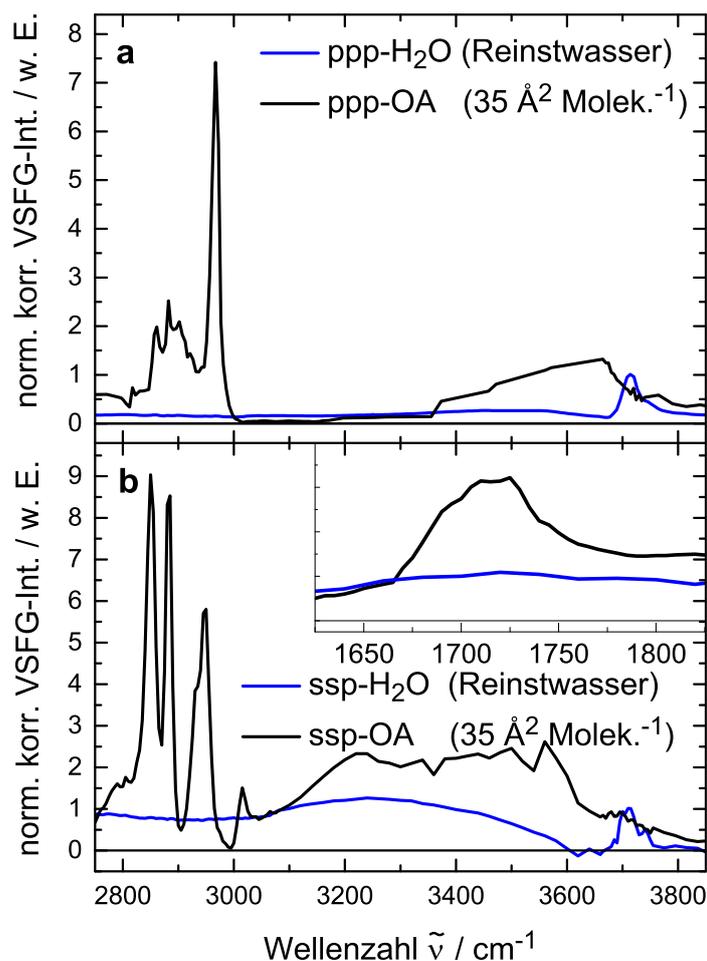


Abbildung 4.10: VSFG-H₂O-Spektren der nichtbedeckten Reinstwasseroberfläche (blau) und VSFG-Spektren der OA-monolayerbedeckten Oberfläche bei einer mittleren Molekülfläche von 35 Å² Molekül⁻¹ (schwarz). Beide VSFG-Spektren wurden jeweils in (a) ppp- und (b) ssp-Polarisationskombination aufgenommen.

Diese *negativen Signale im Vergleich zum Hintergrundsignal* sind auf die antisymmetrischen Streckenschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppe der Alkylkette zurückzuführen, die offensichtlich eine negative Phasenlage bezüglich des H₂O-Hintergrundsignals aufweisen. Eine genaue Zuordnung der CH-Schwingungen und die Simulation des VSFG-Spektrums für diesen Bereich ist in Abbildung 4.12 gezeigt und die zugehörigen Simulationsparameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der OH-Schwingungsbereich des ssp-OA-Spektrums zeigt einen Intensitätszuwachs der breiten Wasserstoffbrückenbande bei $\sim 3560 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitätsabnahme des von der breiten OH-Bande überdeckten Signals der freien OH-Schwingung weist auf einen dichten OA-Monolayer hin.

Im Bereich der CH-Schwingungen in ppp-Polarisationskombination (Abb. 4.10 a) ist eine breite Bande bei $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese besitzt eine Struktur mit

drei Maxima bei 2860 cm^{-1} (d^+), 2880 cm^{-1} (r^+) und 2900 cm^{-1} (d^-). Der größte Beitrag wird von der antisymmetrischen CH_2 -Schwingung (d^-) geleistet, welche in der ppp-Polarisation eine positive Phasenlage relativ zum Wasserhintergrund besitzt. Der schmale intensive Peak bei 2970 cm^{-1} kann, genau wie bei den gesättigten Monolayern, der antisymmetrischen CH_3 -Schwingung (r^-) zugeordnet werden. Im OH-Schwingungsbereich ist ebenfalls im ppp-Spektrum eine Intensitätsabnahme des freien OH-Peaks zu erkennen. Die breite Bande bei $\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ zeigt den Einfluss der Carboxyl-Kopfgruppe auf das OH-Brückennetzwerk in der ppp-Polarisation an. Im Vergleich zu den VSFG-Spektren des gesättigten SA-Monolayers fällt auf, dass in beiden Polarisationen die symmetrischen CH_2 -Schwingungen deutlich intensiver sind und die CH_3 -Signalintensität reduziert ist. Dies ist durch die starre Doppelbindung und die damit verbundene sterische Hinderung der Alkylkette zu erklären. Eine senkrechte Ausrichtung der OA-Moleküle auf der Oberfläche ist hierdurch nicht möglich, was zu einer geringeren CH_3 -Intensität führt. Des Weiteren ist durch die Doppelbindung und dessen sterischen Einfluss die Zentrosymmetrie der einzelnen CH_2 -Schwingungen zueinander gestört. Somit können sie aus diesem Grund mit höherer Intensität in den Spektren beobachtet werden.

Monolayer der Octadecensäurederivate

In Abbildung 4.11 sind die VSFG-Spektren der drei Octadecensäurederivate, OA, EA und MeOA, mit dem dazugehörigen H_2O -Spektrum in ppp- und ssp-Polarisation abgebildet. Die Spektren des OA-Monolayers (grün, gleiche Spektren wie in Abb. 4.10) werden mit den Spektren des EA-Monolayers, also des *trans*-Isomers, bei einer mittleren Molekülfläche von $28\text{ \AA}^2\text{ Molekül}^{-1}$, und mit denen des MeOA-Monolayers, der Methylester von OA, bei $38\text{ \AA}^2\text{ Molekül}^{-1}$ verglichen. Die gewählten mittleren Molekülflächen entsprechen einer Oberflächenkonzentration nahe des molekülspezifischen Kollaspunktes (siehe Abb. 4.14).

In den ppp-Spektren der Octadecensäurederivate sind jeweils die gleichen Peaks und Banden zu erkennen. Die Intensität der r^- -Mode (2970 cm^{-1}) nimmt von MeOA über OA nach EA zu. Die Struktur der breiten, schwächeren Bande ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) ist bei OA im Vergleich zu den beiden anderen Derivaten deutlicher zu erkennen. Die OH-Bande der Monolayer-Spektren ist bei OA und EA intensiver als beim ppp-MeOA-Spektrum. Dieser Intensitätsunterschied könnte durch die, bei MeOA nicht mehr mögliche, Deprotonierung zum Carboxylat-Anion erklärt werden. Durch diese reduzierte Polarität der Methylester-Gruppe ist die Ausrichtung der oberflächennahen Wasserschichten weniger ausgeprägt.

Auch die ssp-Spektren sind hinsichtlich ihrer Intensität und Struktur deutlich unter-

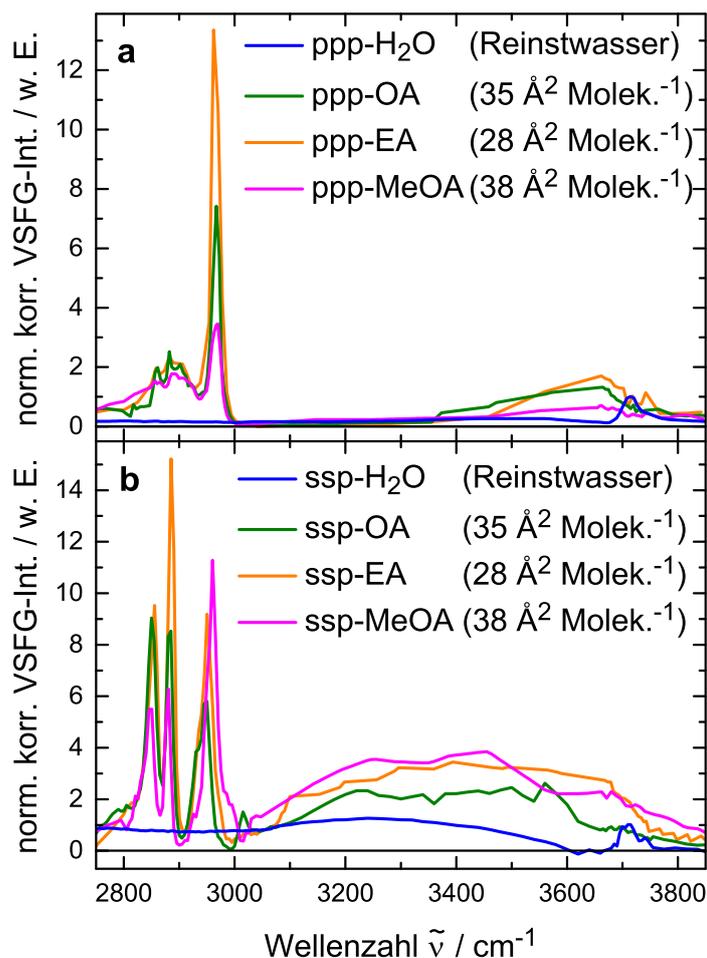


Abbildung 4.11: Vergleich der VSFG-Spektren der dichten Monolayer von OA (grün), EA (orangefarben) und MeOA (magentafarben) in Polarisationskombination (a) ppp und (b) ssp jeweils im Vergleich zum VSFG-H₂O-Spektrum (blau). Bei EA ist das ssp- fünf- und das ppp-Spektrum zweifach-gemittelt. Die MeOA-Spektren sind vierfach- (ssp) bzw. dreifach-gemittelt (ppp).

schiedlich. Die Intensität der d^+ - und r^+ -Signale nimmt ebenfalls in der Reihenfolge von MeOA über OA nach EA zu. Im Bereich der Fermi-Resonanz ist die Intensität des EA-Monolayers ebenfalls deutlich höher als die von OA. Etwas aus der Reihe fällt allerdings das Spektrum des MeOA-Monolayers, das im Bereich um 2950 cm⁻¹ eine andere Struktur mit einem sehr intensiven, breiten Peak bei 2965 cm⁻¹ aufweist. Dieser bei MeOA zusätzlich auftretende Peak ist der symmetrischen Methyl-Schwingung an der Esterfunktion (r_{MeO}^+) zuzuordnen. Im Bereich der olefinischen CH-Schwingung ist bei EA im Gegensatz zu OA kein Peak erkennbar. Die inaktive olefinische CH-Schwingung beim *trans*-Isomer ist auch hier mit der SFG-Auswahlregel und der quasi Inversionssymmetrie bezüglich der *trans*-Doppelbindung konsistent. Das ssp-MeOA-Spektrums weist im Bereich von 3000 cm⁻¹ ebenfalls eine schwache Schulter und einem Intensitätseinbruch bei 3012 cm⁻¹ auf. Diese eventuelle spektrale

Verschiebung oder die Änderung der Phase der olefinischen CH-Streckschwingung kann eventuell über die Sensitivität der CH-Schwingung gegenüber der molekularen Ausrichtung, wie im Beispiel von reinem OA bei verschiedenen Aggregatzuständen, ^[114–116] erklärt werden.

Im Bereich der OH-Schwingungen ist im Vergleich zum ssp-H₂O-Spektrum bei allen drei Octadecensäurederivaten ein ähnlicher Anstieg der Intensität über den gesamten Bereich zu erkennen. Dies verdeutlicht den Einfluss der Kopfgruppen der Moleküle auf die Wasseroberfläche und die Ausrichtung der Wassermoleküle. Bei OA und EA ist ein größerer Intensitätszuwachs im Bereich von 3650 cm⁻¹ zu erkennen und bei MeOA bei 3200 cm⁻¹. Dieser Unterschied könnte wiederum auf die Veresterung zurückgeführt werden. Die Intensitätsschwankungen der Einzelmessungen sind in diesem Bereich allerdings größer als die hier auftretenden Intensitätsunterschiede der gemittelten Spektren.

Ein viel deutlicherer Effekt ist die Zunahme der VSFG-Signale der CH₃-Schwingung (r^+ und r^-) von MeOA zu OA bis EA. Dies deutet auf eine Verkleinerung des Winkels zwischen den Alkylketten und der Oberflächennormalen und/oder eine bessere Ausrichtung der Alkylketten hin. Die Intensitäten erreicht aber nicht das Niveau des SA-Monolayers.

Die Simulationen der experimentellen CH-Schwingungsspektren ist für die beiden Polarisationskombinationen der drei Octadecensäurederivate in Abbildung 4.12 gezeigt. Hierbei geben die senkrechten, gestrichelten Linien die Lage Schwingungen an und die einzelnen simulierten Schwingungsbanden sind mittels Farben den jeweiligen funktionellen Gruppen zugeordnet. Die Banden der CH₃-Schwingungen sind schwarz, die CH₂-Schwingungen rot, die CH-Schwingung der Doppelbindung grün und die CH₃-Schwingung an der Esterfunktion sind hellblau dargestellt. Die genaue Zuordnung, Lage der Schwingung und die weiteren Simulationsparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tang ^[117] hat Simulationen der OA und EA-Spektren durchgeführt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der vermutlich fehlerhaften Zuordnung der antisymmetrischen Streckschwingung (d^-) der CH₂-Gruppe mit positiver Phase im Vergleich zu den hier erhaltenen Ergebnissen, die die entsprechende Bande der Fermi-Resonanz (d_{FR}^+) zuordnet. Des Weiteren wurde bei der symmetrischen Streckschwingung der CH₃-Gruppe an der Esterfunktion (r_{MeO}^+) eine Fermi-Resonanz (r_{MeO-FR}^+) zugeordnet, wobei wie bereits oben beschrieben im Bereich von 2925 bis 3025 cm⁻¹ beim ssp-Spektrum des MeOA-Monolayers sich einige Schwingungen überlagern und dies eine genaue Zuordnung erschwert.

Zur Untersuchung der Oxidationskinetik der Monolayer scheint sich auf den ersten

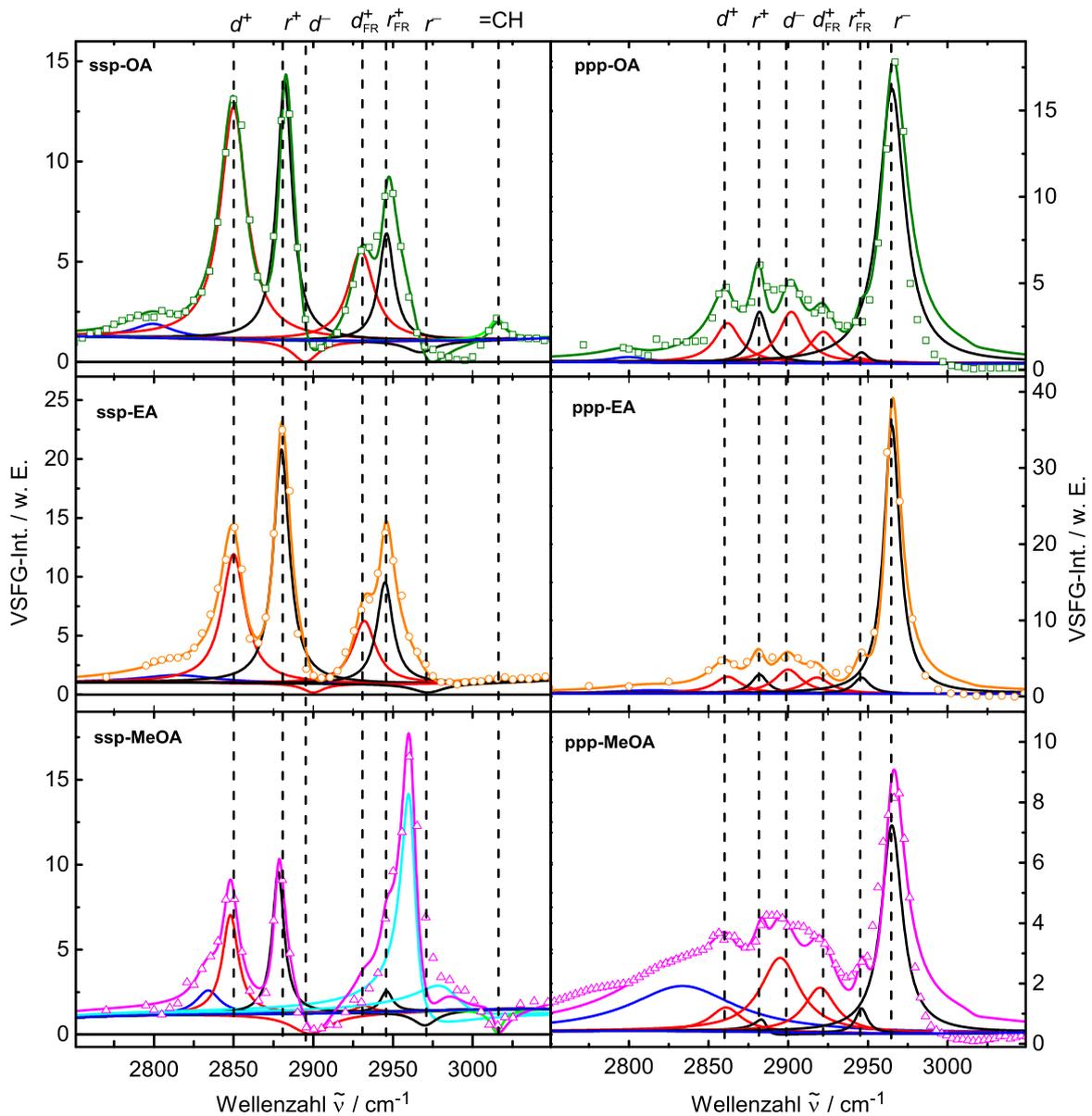


Abbildung 4.12: Simulation des CH-Schwingungsbereiches der Octadecensäurederivate in den Polarisationskombinationen ssp (links) und ppp (rechts). Alle Funktionen die von der CH_2 -Gruppe stammen sind in rot, die der CH_3 -Gruppe in schwarz, der Methyl-Gruppe am Ester in hellblau, und die Signalanteil ohne Zuordnung sowie der Hintergrund in blau. Die VSG-Messdatenpunkte sind als Symbole und die gesamte Simulation des CH-Spektrums als Linie in der dazu passenden Farbe (OA - grün, EA - orangefarben und MeOA - magentafarben) dargestellt. Die senkrecht, gestrichelten Linien zeigen die Lage der CH-Schwingungen an. Die genaue Zuordnung und Parameter der Simulation sind in Tabelle 4.2 gegeben.

Blick beim OA-Monolayer das CH-Schwingungssignal der Doppelbindung als ein direkt bei der Ozonolyse verschwindendes Signal anzubieten. Die geringe Intensität des Peaks und der in diesem Bereich schon ansteigende und schwierig zu reproduzieren-

Tabelle 4.2: Parameter der CH-Schwingungssimulation der drei Octadecensäurederivate in Abb. 4.12: Mode, Zuordnung und Lage $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} der Schwingung, Amplitude A in w. E. sowie halbe Halbwertsbreite Γ in cm^{-1} , k. Z. – keine Zuordnung und P - Phase. Die Kriterien der Simulation sind im Abschn. 2.2.2 beschrieben.

Mode	Zuordnung	Simulationsparameter						
		ssp-			ppp-			
		OA	EA	MeOA		OA	EA	MeOA
k. Z.	k. Z.	2799.6	2815.0	2834.0	$\tilde{\nu}$	2800.0	2815.0	2834.0
		15.3	27.9	9.00	Γ	14.8	27.0	40.0
		4.27	7.45	4.69	A	3.00	7.00	29.4
		+	+	+	P	+	+	+
d^+	$\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_2)$	2850.0	2850.0	2848.0	$\tilde{\nu}$	2862.0	2862.0	2861.0
		9.85	8.77	6.0	Γ	9.85	10.3	12.0
		24.6	21.5	9.34	A	10.0	10.0	5.5
		+	+	+	P	+	+	+
r^+	$\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_3)$	2882.0	2880.0	2878.0	$\tilde{\nu}$	2882.0	2882.0	2885.0
		5.77	6.07	4.50	Γ	5.77	6.07	4.50
		15.5	21.7	8.94	A	7.00	6.50	1.50
		+	+	+	P	+	+	+
d^-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2895.0	2900.0	2898.0	$\tilde{\nu}$	2902.0	2900.0	2895.0
		9.85	8.00	15.0	Γ	9.85	10.3	15.0
		11.2	4.46	20.0	A	12.0	13.0	16.0
		-	-	-	P	+	+	+
d_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_2)$	2930.0	2932.0	2932.0	$\tilde{\nu}$	2922.0	2918.0	2920.0
		9.85	8.77	6.00	Γ	10.3	10.3	12.0
		13.0	13.5	1.00	A	9.00	10.0	9.10
		+	+	+	P	+	+	+
r_{FR}^+	$\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_3)$	2946.0	2945.0	2946.0	$\tilde{\nu}$	2946.0	2946.0	2946.0
		5.77	6.07	4.50	Γ	5.00	6.07	4.50
		8.77	12.9	2.00	A	2.00	6.00	2.20
		+	+	+	P	+	+	+
r_{MeO}^+ & $r_{\text{MeO-FR}}^+$	$\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_3)$			2961 & 2985	$\tilde{\nu}$			
				5.50 & 16.0	Γ			
				16.0 & 10.0	A			
				+ & +	P			
r^-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2967.2	2972.0	2970	$\tilde{\nu}$	2965.0	2965.0	2965.0
		11.5	12.1	9.00	Γ	7.00	6.07	8.00
		19.9	6.54	4.00	A	33.8	32.8	16.8
		-	-	-	P	+	+	+
olefin. CH	$\nu(=\text{CH})$	3015.4		3015.0	$\tilde{\nu}$			
		6.31		5.00	Γ			
		2.54		8.00	A			
		+		-	P			

de Wasserhintergrund sind aber offensichtliche Probleme, welche gegen die Wahl dieser Schwingungsbande als Reaktionsindikator sprechen. Um die VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode zur Oberflächenkonzentrationsbestimmung nutzen zu können, muss einem bestimmten VSFG-Intensitätswert eine eindeutige Oberflächenkonzentration zugeordnet werden können. Dieses Ziel kann durch die Verwendung eines intensiven, spektral gut separierten Peaks besser erreicht werden. Dies trifft auf das d^+ -CH₂-Signal bei 2850 cm⁻¹, das r^+ -CH₃-Signal bei 2880 cm⁻¹ und für MeOA zusätzlich auf das Signal der r_{MeO}^+ -MeO-Gruppe bei ~ 2965 cm⁻¹ zu.

4.3.2 VSFG-LT-Messungen der Monolayer von OA, EA und MeOA

OA-Monolayer

In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse der kombinierten VSFG-LT-Messungen eines OA-Monolayers gezeigt. Es sind der Oberflächendruck (grüne Kurve, rechte Ordinate) und die dazu gehörenden gewurzelten, hintergrundkorrigierten und normalisierten VSFG-Signalintensitäten (linke Ordinate), des d^+ -CH₂-Signals bei 2850 cm⁻¹ (rot) und des r^+ -CH₃-Signals bei 2880 cm⁻¹ (schwarz) dargestellt. Hierbei stellen die Symbole Einzelmessungen, die rote Linie entspricht den gemittelten CH₂-Signalen von 12 Messungen und die schwarze Gerade die definierte Kalibrierfunktion zur Beschreibung des CH₃-Signalintensitätsverlauf dar.

Die Π -A-Isotherme zeigt im Verlauf des Oberflächendrucks zwei charakteristische Punkte, den Lift-off-Punkt bei 1.68×10^{14} Moleküle cm⁻² (60 \AA^2 Molekül⁻¹) und den Kollaspunkt bei 3.28×10^{14} Moleküle cm⁻² (30 \AA^2 Molekül⁻¹), bei dem der Oberflächendruck einen Plateauwert von ~ 30 mN m⁻¹ erreicht.

Bei niedrigeren Oberflächenkonzentrationen als der am Lift-off-Punkt befindet sich der OA-Monolayer im G-Zustand, in dem die Moleküle zufällig und mit gekräuselten Alkylketten auf der Wasseroberfläche angeordnet sind. Die VSFG-Signale der CH₃- und CH₂-Schwingungen sind in diesem Zustand des OA-Monolayers nicht detektierbar und die Intensität entspricht somit in dem CH-Bereich der des Reinstwasserspektrums. Am Lift-off-Punkt geht der Monolayer in den LE-Zustand über, in welchem intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nun überwiegen, diese eine geordnetere Struktur annehmen und die Alkylketten beginnen sich aufzurichten.^[117] Am Lift-off-Punkt zeigen die VSFG-Signale einen deutlichen und plötzlichen Intensitätssprung, wobei das CH₂-Signal eine höhere Intensität besitzt. Dieser abrupte Intensitätsanstieg deutet auf einen abrupten Phasenübergang hin, welcher mit einer klaren Neuorientierung der OA-Moleküle einhergeht. Voss et al. erklärt dieses Verhalten durch einen Phasenübergang erster Ordnung.^[45] Ab einer Konzen-

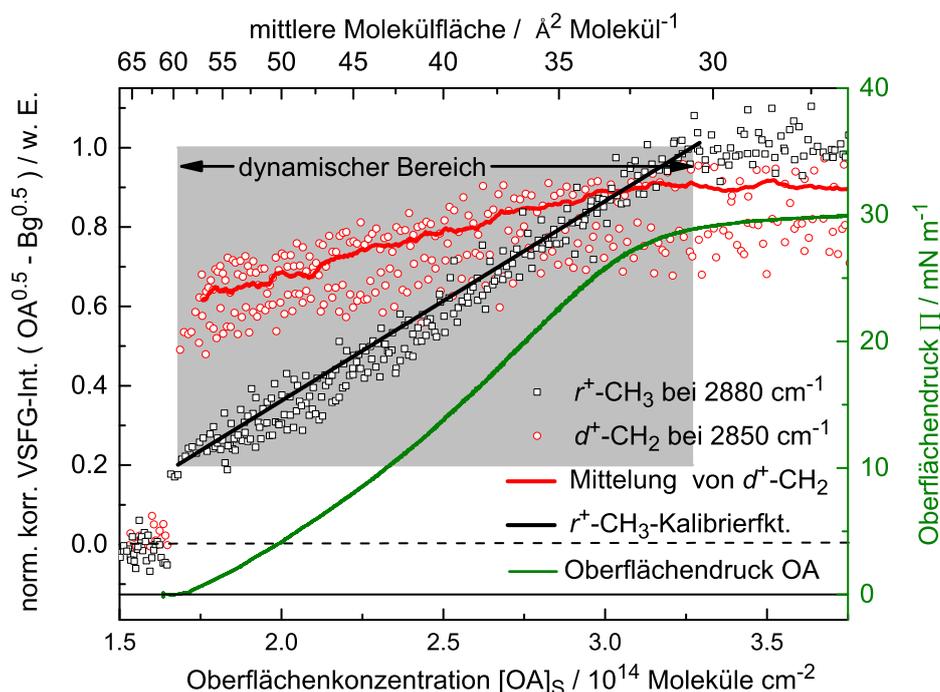


Abbildung 4.13: VSF-G-LT-Messungen des OA-Monolayers zur Bestimmung der VSF-G-OA-Kalibrierkurve: gewurzelte, hintergrundkorrigierte, normierte VSF-G-Intensität von r^+ -CH₃ bei 2880 cm⁻¹ (schwarz) und d^+ -CH₂ bei 2850 cm⁻¹ (rot) und Oberflächendruck (grüne Kurve) bei 21 °C aufgetragen gegen die OA-Oberflächenkonzentration.

tration von 1.68×10^{14} Moleküle cm⁻² steigt der Oberflächendruck kontinuierlich mit steigender Oberflächenkonzentration und die Intensität der CH₃- und CH₂-Signale nimmt ebenfalls zu. Hierbei steigt das CH₃-Signal steiler an. Die Signale kreuzen sich bei $\sim 2.85 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻². Dies zeigt deutlich, dass sich die Alkylketten immer besser zueinander ausrichten und eine all-trans Konfiguration annehmen. Somit nimmt auch die Intensität der r^+ -Bande stetig zu. Bei höheren Oberflächenkonzentrationen erreicht sowohl das CH₃- als auch das CH₂-Signal ein Intensitätsmaximum. Das Intensitätsmaximum wird in etwa bei einem Oberflächendruck von 30 mN m⁻¹ erreicht, was mit dem Kollapsunkt des OA-Monolayers zusammenfällt. Hier werden Multilayer oder Mizellen gebildet, welche in die Subphase abtauchen und somit VSF-G-inaktiv sind. Trotz weiterer Kompression des Monolayers, kommt es daher zu keinem weiteren Anstieg der Oberflächenkonzentration und auch die Struktur an der Grenzfläche bleibt im Wesentlichen unverändert. Insgesamt gesehen stimmen die markanten Punkte des Oberflächendruckes (siehe Anhang Abb. C6) sowie der gefundene VSF-G-Signalintensitätsverlauf sehr gut mit vorliegenden Literaturdaten^[45,117] überein.

Der Lift-off-Punkt und der Kollaspunkt begrenzen den Oberflächenkonzentrationsbereich, in dem Änderung der VSFG-Signalintensitäten gemessen werden kann. Dieser dynamische Bereich ist in Abbildung 4.13 durch den hellgrauen Kasten verdeutlicht. Nur innerhalb dieses dynamischen Bereiches kann die VSFG-Intensität zur quantitativen Bestimmung der Oberflächenkonzentration genutzt werden.

Neben der Gesamtintensität einer Bande kann auch das Verhältnis zwischen CH_3 - und CH_2 -Signalintensität ($I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$) genutzt werden, um die Oberflächenkonzentration zu bestimmen. Durch die sich ändernde Ausrichtung der Alkylketten in der LE-2D-Phase des OA-Monolayers verändert sich das Verhältnis über den gesamten dynamischen Bereich. Da das Verhalten unabhängig von Tag-zu-Tag-Schwankung der VSFG-Spektrenintensität ist, kann es als gut reproduzierbarer interner Standard zur Bestimmung der momentanen Oberflächenkonzentration genutzt werden.

Zur Oberflächenkonzentrationsbestimmung bietet sich das CH_3 -Signal an, da es im Vergleich zum CH_2 -Signal eine größere Intensitätsänderung im dynamischen Bereich zeigt. Der CH_3 -Signalverlauf kann in erster Näherung mit einer Geradengleichung (siehe Abb. 4.13 schwarze Linie) beschrieben werden, die im Weiteren für den OA-Monolayer als VSFG- CH_3 -Oberflächenkonzentrations-Kalibrierkurve verwendet wird. Die kombinierten VSFG-LT-Messungen am OA-Monolayer zeigen also, dass die VSFG-Spektroskopie in einem begrenzten dynamischen Bereich experimentell als quantitative Methode zur Bestimmung der Monolayeroberflächenkonzentration genutzt werden kann.

Monolayer der Octadecensäurederivate

Die VSFG-Spektren der Octadecensäurederivate zeigen hinsichtlich der Intensität und der spektralen Struktur charakteristische Unterschiede. In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse der kombinierten VSFG-LT-Messungen für alle drei Derivate dargestellt. Gezeigt ist der Verlauf der Intensitäten der CH_2 - und CH_3 -Signale bei 2850 cm^{-1} (rote Kreise) und 2880 cm^{-1} (schwarze Quadrate) und bei MeOA zusätzlich die Intensität der intensiven MeO-Bande bei 2965 cm^{-1} (magentafarbene Dreiecke). Die VSFG-Intensitäten von EA und MeOA sind so skaliert, dass die gezeigten VSFG-Intensitäten direkt miteinander verglichen werden können.

Der Vergleich der Π -A-Isothermen zeigt deutliche Unterschiede in der Lage der charakteristischen Punkte. So ist der Lift-off-Punkt bei MeOA zu niedrigeren, der von EA zu höheren Oberflächenkonzentrationen verschoben. Dieser Versatz ist durch die größere Kopfgruppe von MeOA und die hierdurch größere Querschnittsfläche erklärbar. Der Unterschied zwischen EA und OA macht hingegen den Einfluss des Doppelbindungsisomers sichtbar. Der zu einer kleineren mittleren Molekülfläche verschobenen

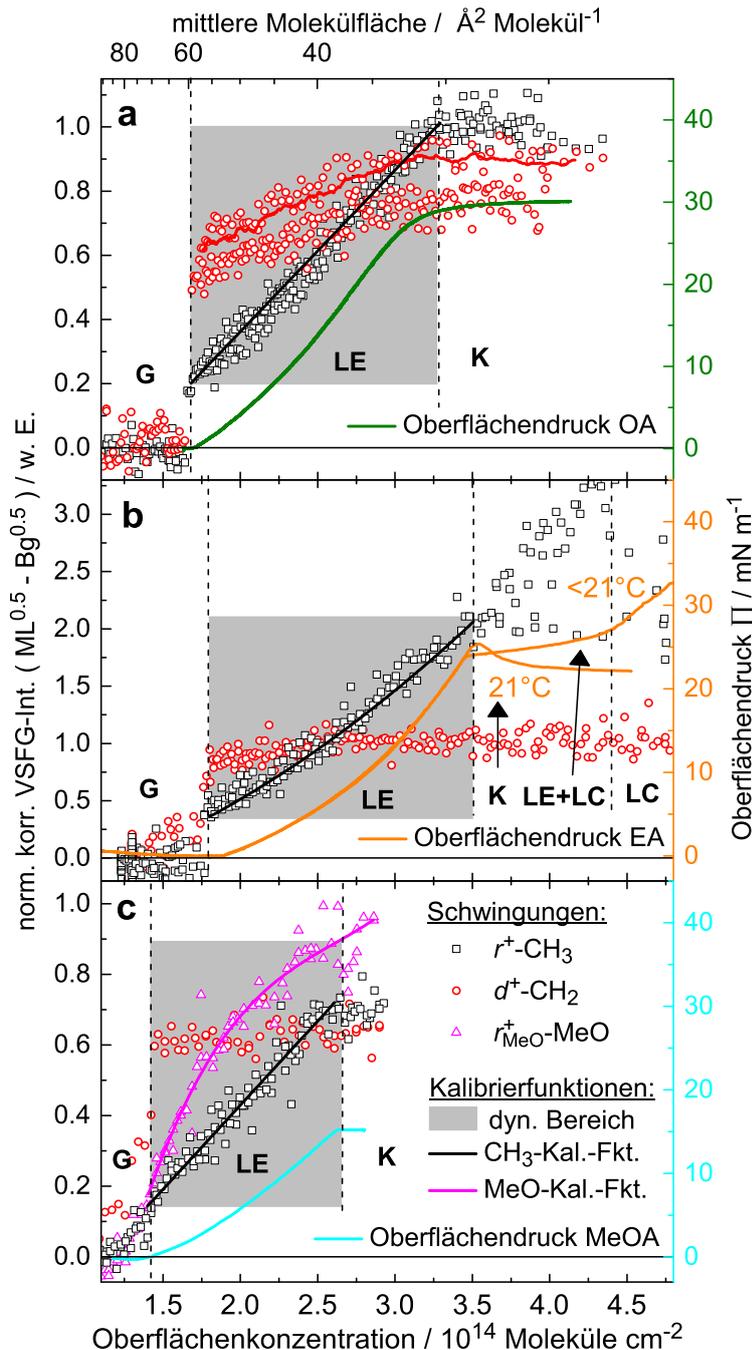


Abbildung 4.14: VSGF-LT-Messungen der Monolayer (ML) von (a) OA , (b) EA und (c) MeOA bei 21 °C. Der dynamische VSGF-Bereich ist jeweils als grauer Kasten hinterlegt und zeigt die Gültigkeitsbereich der Kalibrierkurven. Gewurzelte, hintergrundkorrigierte, normierte (auf CH $_3$ -Int. von OA) VSGF-Intensität: r^+ -CH $_3$ (schwarze Quadrate), d^+ -CH $_2$ (rot Kreise) und r^+ _{MeO}-MeO (magentafarbene Dreiecke). Kalibrierfunktionen: CH $_3$ (schwarze Linie) für OA, EA und MeOA sowie MeO-Gruppe (magentafarbene Kurve). Oberflächendruck: OA (grüne Linie), EA (orangene Linie) und MeOA (hellblaue Linie). Die gestrichelten, senkrechten Linien begrenzen die verschiedenen 2D-Phasen (Nomenklatur siehe Abschnitt 2.1.3).

Phasenübergang bei EA ist mit dem insgesamt geringen Platzbedarf des *trans*-Isomer konsistent.

Der Kollaspunkt zeichnet sich bei MeOA bei einem Oberflächendruck von 16 mN m^{-1} und einer Oberflächenkonzentration von $2.56 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ ab und ist somit viel früher erreicht als bei OA. Dieses Verhalten lässt sich durch die höhere Lipophilie des Esters und die darin begründete erhöhte Tendenz zur Bildung von Mizellen erklären.^[77] Im Gegensatz hierzu zeigt EA in der Oberflächendruckkurve bei $T = 21 \text{ °C}$ einen spitz zulaufenden Kollaspunkt bei 25 mN m^{-1} und $3.51 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$. Anschließend fällt der Oberflächendruck auf einen Wert von etwa 23 mN m^{-1} ab. Zusätzlich ist in Graph b eine Isotherme bei geringer Oberflächentemperatur ($T < 21 \text{ °C}$)¹ abgebildet. In dieser Isotherme bei niedrigerer Oberflächentemperatur sind zwei Steigungsänderungen im Verlauf des Oberflächendrucks zu erkennen. Ein erster Knick bei $3.51 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ mit einer abflachenden Steigung zeigt sich an der Stelle, an der zuvor der Kollaspunkt beobachtet wurde. Ein zweiter Knick mit dann wieder zunehmender Steigung ist bei $4.27 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ zu finden. Diese zweite Isotherme zeigt den in der Literatur^[80] beschriebenen 2D-Phasenübergang von der LE-Phase in den Koexistenzbereich von LE- und LC-Phase und danach die LC-Phase. Bei $T = 21 \text{ °C}$ ist die Temperatur so hoch, dass dieser Phasenübergang nicht mehr beobachtet werden kann, da die Temperatur oberhalb der zugehörigen kritischen Temperatur liegt.^[80,118] Das Erreichen der kondensierten LC-Phase und des LE-LC-Phasenübergangs des EA-Monolayers bei einer Temperatur unterhalb der Zimmertemperatur zeigt den reduzierten sterischen Effekt der *trans*-Doppelbindung auf die Ausrichtung und die Wechselwirkungspotentiale der Alkylketten im Vergleich zum *cis*-Isomer an. Der OA-Monolayer bildet auch bei einer Temperatur von 5 °C keine kondensierte 2D-Phase auf der Oberfläche.^[80] Abschließend sei noch angemerkt, dass die kondensierte Phase des EA-Monolayers, genau wie bei SA, nur metastabil sind und bei konstant bleibender Fläche über die Bildung von Mizellen und Multilayer auf den Wert des Gleichgewichtsoberflächendrucks relaxieren.

Im Verhalten der VSFG-Intensitäten zeigen alle drei Derivate bei Oberflächenkonzentrationen unterhalb der des Lift-off-Punktes keine signifikante CH-Signalintensitäten. In allen Fällen kommt es am Lift-off-Punkt zu einem stufenartigen Intensitätsanstieg, wobei die CH_2 -Intensität jeweils ein höheres Niveau als das der CH_3 -Gruppe erreicht. Dies deutet auf abrupte Phasenübergänge in die LE-Phase hin, welche

¹Die Temperatur der Oberfläche kann über die Wassertemperatur des LT reguliert werden. Diese wird mittels hohen Luftfluss durch den Kasten des LT aber signifikant durch die Oberflächenverdunstung beeinflusst. Es ist daher bei Experimenten mit Luftfluss durch den Kasten schwierig, eine genaue Temperatur der Oberfläche anzugeben.

mit einer jeweils erheblichen Veränderung der molekularen Ausrichtung einhergehen. Die CH_3 -Signalintensität steigt auf verschiedene Maximalwerte an und zeigt die Unterschiede in der maximale erreichten molekularen Ausrichtung an. Die weiter steigende CH_3 -Intensität des EA-Monolayers oberhalb des Kollapspunktes (bei 3.50×10^{14} Moleküle cm^{-2}) ist durch den LE-LC-Übergang in die kondensierten 2D-Phase bei der Messung der Isotherme bei niedrigerer Oberflächentemperatur ($T < 21$ °C) zu erklären. Die erhebliche Streuung der Messdaten der VSFG-Intensität oberhalb von 3.51×10^{14} Moleküle cm^{-2} zeigt, dass die Ausprägung dieses Übergangs für die Isotherme oberhalb der kritischen Temperatur ($T = 21$ °C) nicht so groß ist.

Durch diese Unterschiede im Verlauf der VSFG-Intensitäten von CH_3 - und CH_2 -Signalen ergeben sich jeweils Unterschiede im Intensitätsverhältnis $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$, welche somit molekulspezifisch sind und ebenfalls die unterschiedlichen Molekülausrichtungen auf der Oberfläche wiedergeben. So zeigte Tang mittels VSFG-Intensitätsverhältnisanalyse und Simulation der Spektren, dass die CH_3 -Gruppe von EA um $\sim 7^\circ$ bis $\sim 12^\circ$ Grad steiler zur Oberfläche ausgerichtet ist als die von OA. Dies beweist die enge Packungsdichte von EA auf der Oberfläche an.^[117] Der Kreuzungspunkt des $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses von EA ist im Vergleich zu OA und MeOA zu niedrigeren Oberflächenkonzentration verschoben. Die CH_3 -Signalintensität von MeOA übersteigt das CH_2 -Signalintensitätsniveau nur leicht und erreicht dabei ungefähr das gleiche Intensitätsniveau wie bei OA bei vergleichbarer Oberflächenkonzentration.

Die ausgeprägte Intensitätszunahme der Methylschwingung der Esterfunktion (r_{MeO}^+) mit höheren Oberflächenkonzentrationen zeigt ebenfalls strukturelle Ordnungseffekte der Kopfgruppe an. Offensichtlich ändert sich während der Kompression die Konformation der MeO-Gruppe, was durch eine mit Kompression einhergehende Verringerung des Platzbedarfs erklärt werden kann. Gericke und Hühnerfuss haben mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie Hinweise erhalten, dass die E-/Z-Konformation der CH_3 -Gruppe an der Esterfunktion zur Carbonylfunktion sich von einer E-Konformation (parallel zur Oberfläche) bei niedriger Oberflächenkonzentration in eine Z-Konformation (senkrecht zur Oberfläche in Richtung Subphase) bei höheren Oberflächenkonzentrationen umwandelt.^[119,120]

Die charakteristischen Punkte des Oberflächendruckes der MeOA- und EA-Monolayer dieser Arbeit stimmen mit den in der Literatur^[117,120,121] beschrieben gut überein (siehe Anhang Abb. C6). Sie sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt. Die VSFG-Signalintensitätsverläufe und die entsprechenden $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgelistet. Es ist deutlich erkennbar, dass die drei Octadensäurederivate sich in Lage und Ausdehnung des dynamischen VSFG-Bereiches

Tabelle 4.3: Kennzahlen der Π -A-Isothermen bei $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$ und der dynamischen VSFG-Bereiche der drei Octadecensäurederivate. Literaturvergleiche sind im Text aufgeführt und im Anhang in Abbildung C6 dargestellt. Die VSFG-Intensitäten sind relativ zur maximalen CH_3 -Intensität des OA-Monolayers angegeben.

Kenngröße	Octadecensäurederivate		
	OA	EA	MeOA
max. Π / mN m^{-1}	30	25	16
dyn. Konz.-Bereich / 10^{14} Molek. cm^{-2}	1.7 – 3.3	1.8 – 3.5	1.4 – 2.6
dyn. VSFG-Int.-Bereich (r^+ - CH_3) / w. E.	0.2 – 1.0	0.4 – 2.0	0.1 – 0.7
$I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ - Verhältnis	0.3 – 1.1	0.5 – 2.1	0.2 – 1.2

und der absoluten VSFG-Intensität unterscheiden. So besitzt MeOA im Vergleich zum OA-Monolayer einen reduzierten und EA einen vergrößerten dynamischen VSFG-Oberflächenkonzentrationsbereich. Aus diesen Gründen muss für jedes der Octadecensäurederivate eine separate Kalibrierfunktion ermittelt werden. Für die CH_3 -Intensität sind die Funktionen in Abbildung 4.14 als schwarze Kurve dargestellt. Für den Fall von MeOA bietet sich darüber hinaus das VSFG-Signal der MeO-Gruppe zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration an.

4.3.3 VSFG-Analyse der Ozon-Monolayer-Oxidation von OA, EA und MeOA

Die kinetische Analyse der zeitabhängigen VSFG-Signalintensitätsverläufe während der O_3 -Monolayer-Oxidation der drei Octadecensäurederivate beruht auf zwei wichtige Annahmen. Diese Annahmen ergeben sich aus dem in der Einleitung im Abschnitt 1.2 bereits vorgestellten Reaktionsmechanismus, der Langmuir-Monolayer-Dynamik sowie der Oberflächenspezifität der VSFG-Spektroskopie. Sie können wie folgt formuliert werden:

1. Die Oxidationsprodukte sind viel wasserlöslicher als die Edukte, verlassen die Oberfläche schneller als die Reaktionszeit und tragen somit nicht signifikant zum analysierten VSFG-Signal bei.
2. Das Equilibrieren und die Dynamik der 2D-Phasen bezüglich der sich ändernden Oberflächenkonzentration ist schnell im Vergleich zur Reaktionszeit.

Somit sollte das detektierte VSFG-Signal während der O_3 -Oxidation nur von den noch nicht reagierten Octadecensäure-Molekülen stammen, welche in abnehmender

Konzentration auf der Wasseroberfläche verbleiben. Unter diesen beiden Annahmen kann das VSFG-Signal also mit Hilfe der Kalibrierkurven in die Oberflächenkonzentration umgerechnet werden. Diese Annahmen und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen werden in Abschnitt 5.1 und 5.2 kritisch diskutiert.

VSFG-Signalintensitätsverlauf während der Ozon-Oxidation

Die während einer Ozon-Oxidation eines **OA-Monolayers** detektierten VSFG-Signalintensitätsverläufe der r^+ -CH₃-Schwingung bei 2880 cm⁻¹ (schwarze Quadrate) und d^+ -CH₂-Schwingung bei 2850 cm⁻¹ (rote Kreise) von zwei OA-Oxidationsexperimenten sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s beginnt die Ozon-Oxidation des OA-Monolayers.

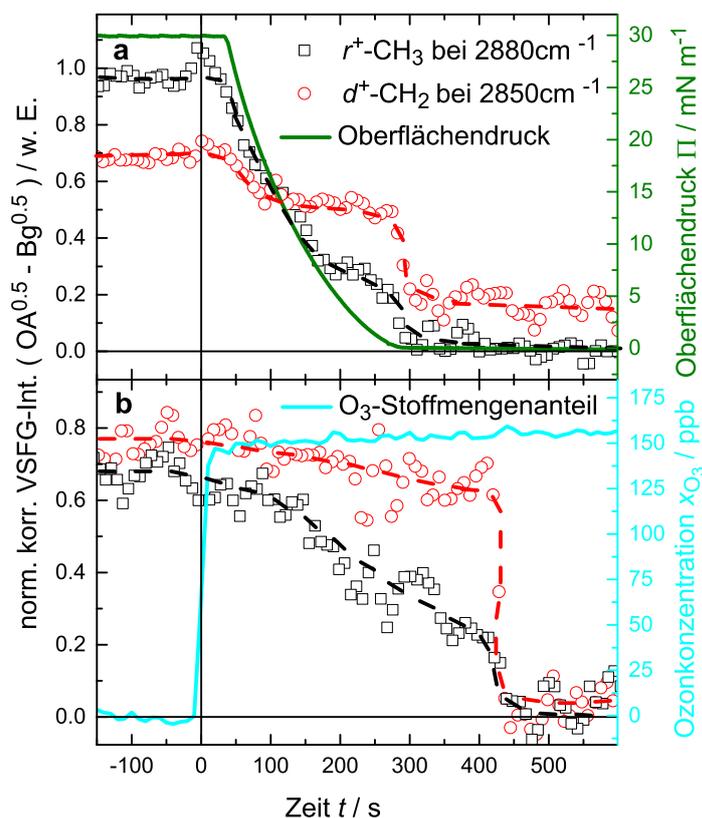


Abbildung 4.15: Gewurzelte, hintergrundkorrigierte und normierte VSFG-Intensitäten des d^+ -CH₂- (rote Kreise) und r^+ -CH₃-Signals (schwarze Quadrate) während der Ozon-OA-Monolayer-Oxidation (a) auf dem Langmuir-Trog bei einer Ozonkonzentration von 250 ppb und (b) im Oxidationsreaktor bei einer Ozonkonzentration von 153 ppb. Die gestrichelten Kurven verdeutlichen den Signalverlauf. Der gleichzeitig gemessene Oberflächendruck (grüne Kurve, rechte Ordinate in Graph a) und die hinter dem Oxidationsreaktor gemessene O₃-Konzentration (hellblaue Kurve, rechte Ordinate in Graph b) sind ebenfalls dargestellt.

In Graph a ist die Oxidation eines OA-Monolayers bei einer Anfangskonzentration von 3.34×10^{14} Moleküle cm^{-2} mit einer eingeleiteten Ozonkonzentration von ungefähr 6.3×10^{12} Moleküle cm^{-3} (~ 250 ppb) in der Gasphase auf dem Langmuir-Trog bei konstanter Oberfläche mit durchströmten Gehäuse gezeigt. Hierbei kann die Ozonkonzentration durch die fehlende Dichtigkeit des Gehäuses und durch das große Luftvolumen des Gehäuses nur grob anhand der bekannten, eingeleiteten Konzentration abgeschätzt werden. Die Oxidationsexperimente auf dem Langmuir-Trog wurden durchgeführt, um die zugrundeliegenden Annahmen der kinetischen Auswertung zu überprüfen. Des Weiteren sollte der in der Literatur^[31,43,45] zu findende Widerspruch hinsichtlich der möglichen Bildung eines Produktmonolayers und der nur teilweisen Abnahme des Oberflächendruckes während der Oxidation aufgeklärt werden. Der gleichzeitig gemessene Oberflächendruck ist als grüne Kurve in Graph a der Abbildung 4.15 gezeigt.

Der Graph b zeigt ebenfalls CH_3 - und CH_2 -Intensitätsverläufe während einer Ozon-OA-Monolayer-Oxidation, welche im Oxidationsreaktor durchgeführt wurde. Die Ozonkonzentration beträgt für das gezeigte Experiment nahezu konstante 3.8×10^{12} Moleküle cm^{-3} (153 ppb, hellblaue Kurve).

Die VSFG-Intensitäten der CH_3 - und CH_2 -Signale in beiden Graphen der Abbildung 4.15 sind vor dem Beginn der Oxidation ($t < 0$ s) konstant. Während der Oxidation nehmen beide VSFG-Intensitäten ab, wobei die Abnahme des CH_3 -Signals stärker ausgeprägt ist. In Graph a ist die CH_3 -Signalintensität zu Beginn höher als die der CH_2 -Gruppe und die Signale kreuzen sich nach 100 s bei einem Oberflächendruck von 15 mN m^{-1} . In beiden Experimenten ist ein stufenartiger Einbruch der VSFG-Intensitäten zu beobachten, in Graph a nach 275 s und in Graph b nach 425 s. Dieser kann dem Phasenübergang des OA-Monolayer von der LE- in die G-2D-Phase zugeschrieben werden. Die qualitative VSFG-Intensitätsverläufe der Signale und der $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisse spiegeln den Verlauf der mit den Langmuir-Trog erhaltenen Kalibrierkurve in Abbildung 4.13 recht gut wider. Dies unterstützt die oben genannten Annahmen zur kinetischen Auswertung der VSFG-Signale und zeigt, dass die Kalibrierkurven zur Berechnung der Oberflächenkonzentration während der Oxidation herangezogen werden kann.

Der Oberflächendruck in Graph a nimmt zusammen mit den VSFG-Signalen ab und erreicht nach 275 s einen Wert von Null. Diese Abnahme des Oberflächendruckes durch die Oxidation zeigt an, dass nur wenige oder keine Oxidationsprodukte auf der Oberfläche verbleiben. Am Ende der Reaktion entspricht die gemessene Oberflächenspannung dem Wert einer reinen bzw. kaum bedeckten Wasseroberfläche. Dieses Ergebnis stimmt mit Langmuir-Trog-Messungen von Voss et al.^[45] und auch mit Mes-

sungen von González-Labrada et al. ^[43] (Methode des hängenden Tropfens) überein. Im Gegensatz hierzu beobachteten King et al. nach der Oxidation einen verbleibenden Oberflächendruck von 14 mN m^{-1} (Abb.2 in Ref. [31]), in scheinbarer Übereinstimmung mit einem verbleibenden Neutronenreflexionssignal und der Bildung eines Produktmonolayers von Nonansäure. ^[31] Die Abnahme des Oberflächendrucks auf den Wert Null wurde in dieser Arbeit durch mehrere Wiederholungsmessungen bestätigt und unterstützt die Annahme, dass die Produkte wasserlöslicher sind und somit nicht auf der Oberfläche verbleiben. Es ist daher davon auszugehen, dass es bei der Messung von King et al. ^[31] zu einem Messfehler gekommen ist oder dass die Probe stark verunreinigt war. Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der Oxidationsprodukte erfolgt in Abschnitt 5.2.

Einen Hinweis darauf, dass auf der Oberfläche zumindest teilweise Produkte verbleiben, ergibt sich allerdings aus der nach dem Phasenübergang verbleibenden geringen CH_2 -Signalintensität in Abbildung 4.15 a. Im Gegensatz hierzu fällt die CH_2 -Signalintensität im Graph b auf das Signalintensitätsniveau des Wasserhintergrunds ab. Die CH_3 -Signalintensität fiel in allen Experimenten auf das Signalintensitätsniveau des Wasserhintergrunds (Bg) ab. Aufgrund des schlechter reproduzierbaren Verhaltens des CH_2 -Signals und durch den größeren Variationsbereich der Intensität eignet sich das CH_3 -Signal besser zur kinetischen Analyse.

Es wurde bei der Mehrheit der Experimente eine Oberflächenkonzentration von $3.34 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ ($30 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) auf die Oberfläche gespreitet, um den dynamischen Bereich der detektierbaren OA-Oberflächenkonzentration voll auszunutzen. Für das in Abb.4.15 b abgebildete Experiment wurden ebenso $30 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ gespreitet. Dies ist aber nicht gelungen und wird darüber deutlich, dass die $I(\text{CH}_3)$ zum Startzeitpunkt kleiner als $I(\text{CH}_2)$ ist.

Zur Klärung der tatsächlichen Anfangskonzentration nach der Spreitung und zur Bestimmung des Intensitätsverlustes durch den Reaktor sowie zur Charakterisierung möglicher Produkte wurden VSFG-Spektren des CH-Bereichs vor und nach der O_3 -Oxidation aufgenommen. In Abbildung 4.16 ist ein über 13 Messungen gemitteltes VSFG-Spektrum des CH-Bereichs von frisch-gespreiteten OA-Monolayern bei $30 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ (schwarze Linie) im Reaktor abgebildet. Die Spektren wurden auf die Intensität des ν^+ - CH_3 -Signals normiert, die Fehlerbalken geben die resultierende Schwankungsbreite der anderen CH-Peaks nach der Normierung an.

Die von Messung zu Messung variierenden $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisse zeigen, dass es nicht gelingt, gezielt die gewünschte Oberflächenkonzentration herzustellen. Diese schlechte Reproduzierbarkeit der gewünschten Oberflächenkonzentration ist auf Spreitungsfehler und auf Oxidationsverluste durch oxidative Laborluftbestandteile

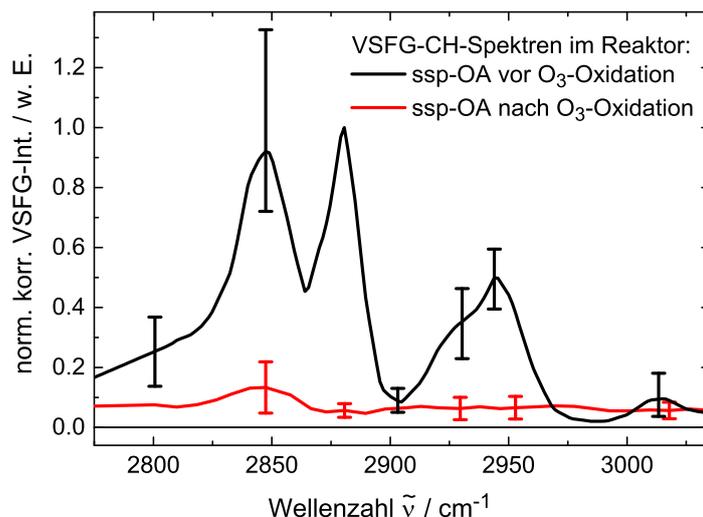


Abbildung 4.16: VSFG-Spektrum des CH-Bereichs der OA-Monolayer im Reaktor vor der Oxidation (schwarze Kurve, Mittelung von 13 Messungen) und nach der Oxidation (rote Kurve, Mittelung von 24 Messungen). Die Spektren wurden vor der Mittelung auf die Intensität des ν^+ -CH₃-Peaks normiert und die Fehlerbalken geben die Intensitätsvariation der weiteren CH-Peaks an.

zurückzuführen. Es ist also wichtig, aus dem $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnis auf die tatsächliche Anfangskonzentration zurückzuschließen. Im Durchschnitt betrug der Konzentrationsverlust bei der Spreitung $\sim 18\%$.

Die rote Kurve in Abbildung 4.16 bildet das gemittelte VSFG-Spektrum von 24 Messungen ab, die nach der Oxidation des OA-Monolayers aufgenommen wurden. In diesem gemittelten VSFG-Spektrum nach der Oxidation ist nur ein geringes CH₂-Signal zu erkennen, was Hinweise auf mögliche Oxidationsprodukte gibt. In den Abschnitten 5.1 und 5.2 der Diskussion werden mögliche Reaktionsprodukte und deren Einfluss auf die kinetische Auswertung diskutiert.

Die O₃-Oxidation der beiden **EA- und MeOA-Monolayer** wurde in gleicher Art und Weise untersucht (siehe Anhang Abb. C8 und Abb. C9). Auch bei diesen beiden weiteren Octadecensäurederivaten waren die VSFG-Intensitätsverläufe der ausgewählten Signale der Oxidationsexperimente mit den entsprechenden Π -A-Isotherme vergleichbar und auch die schwierige Reproduzierbarkeit der Anfangskonzentration zeigt sich ebenso in gleicher Weise. Die nach der Oxidation gemessenen EA-VSFG-Spektren zeigten ein deutliches CH₂-Signal, wohingegen bei MeOA in allen Fällen das VSFG-Signal auf den Wert des Hintergrundsignals abfiel. Ein vergleichende Diskussion dieser Ergebnisse ist in Abschnitt 5.2 zu finden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Signalverlauf während der O₃-Oxidation der drei Octadecensäurederivate jeweils denen der Kalibrierkurven sehr ähnlich ist. Es wurden nur geringe Abweichungen im Verlauf des

CH₂-Signals, insbesondere beim 2D-Phasenübergang (LE zu G), detektiert. Der Verlauf der VSFG-Intensitäten bestätigt grundsätzlich die Annahme, dass das CH₃-Signal zur kinetischen Auswertung der Oxidationsexperimente herangezogen und die *r*⁺-CH₃-Signalintensität mit Hilfe der gemessenen, molekülspezifischen Kalibrierkurven in die Monolayer-Oberflächenkonzentration umgerechnet werden kann. Das anfängliche *I*(CH₃)/*I*(CH₂)-Verhältnis der Monolayer zeigt nach der Spreitung und dem Einbringen der Probe in den Oxidationsreaktor eine schlechte Reproduzierbarkeit. Mit Hilfe der Kalibrierkurve und des *I*(CH₃)/*I*(CH₂)-Verhältnisses ist es aber möglich, die tatsächliche Monolayer-Anfangskonzentration zu bestimmen.

Kinetische Auswertungen und reaktiver Aufnahmekoeffizient

Mit der Bedingung, dass ein **OA-Molekül** mit einem O₃-Molekül reagiert, lässt sich die Ozonolysereaktion durch folgendes, bimolekulares Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, beschreiben:

$$\frac{d[\text{OA}]}{dt} = -k_2[\text{O}_3][\text{OA}] = -k_1[\text{OA}]. \quad (4.1)$$

Um die Bedingung pseudo-erste-Ordnung mit $k_1 = k_2[\text{O}_3]$ zu erfüllen, muss die O₃-Konzentration im Oxidationsreaktor konstant sein. Das Gasvolumen des Oxidationsreaktors wurde alle zwei Sekunden erneuert (siehe Abschnitt 3.2.3). Der Gasfluss durch den Reaktor wurde im Vergleich zur zunächst verwendeten Gasströmungsaufbau deutlich erhöht.

In Abbildung 4.15 b ist die während der Reaktion mit dem verbesserten Aufbau (Abb. 3.5) gemessene O₃-Konzentration mit aufgetragen. Es zeigt sich ein konstantes O₃-Konzentrationsprofil, so dass die Bedingung pseudo-erster Ordnung erfüllt ist und sich ein einfach exponentielles Zeitgesetz ergibt:

$$[\text{OA}]_t = [\text{OA}]_0 \times \exp(-k_1 t), \quad (4.2)$$

wobei $[\text{OA}]_t$ die Konzentration zum Zeitpunkt t , $[\text{OA}]_0$ die Anfangskonzentration zu Beginn der Reaktion und k_1 die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ist.

Abbildung 4.17 a zeigt für zwei typische Oxidationsexperimente den zeitlichen Verlauf der gewurzelten, hintergrundkorrigierten und normierten CH₃-Signalintensität bei 2880 cm⁻¹ für zwei verschiedene O₃-Konzentrationen. In Graph b sind die mittels OA-Kalibrierkurve umgerechneten OA-Oberflächenkonzentrationen gegen die Zeit aufgetragen.

Die CH₃-VSFG-Intensitäten des OA-Monolayers bei einer O₃-Konzentration von

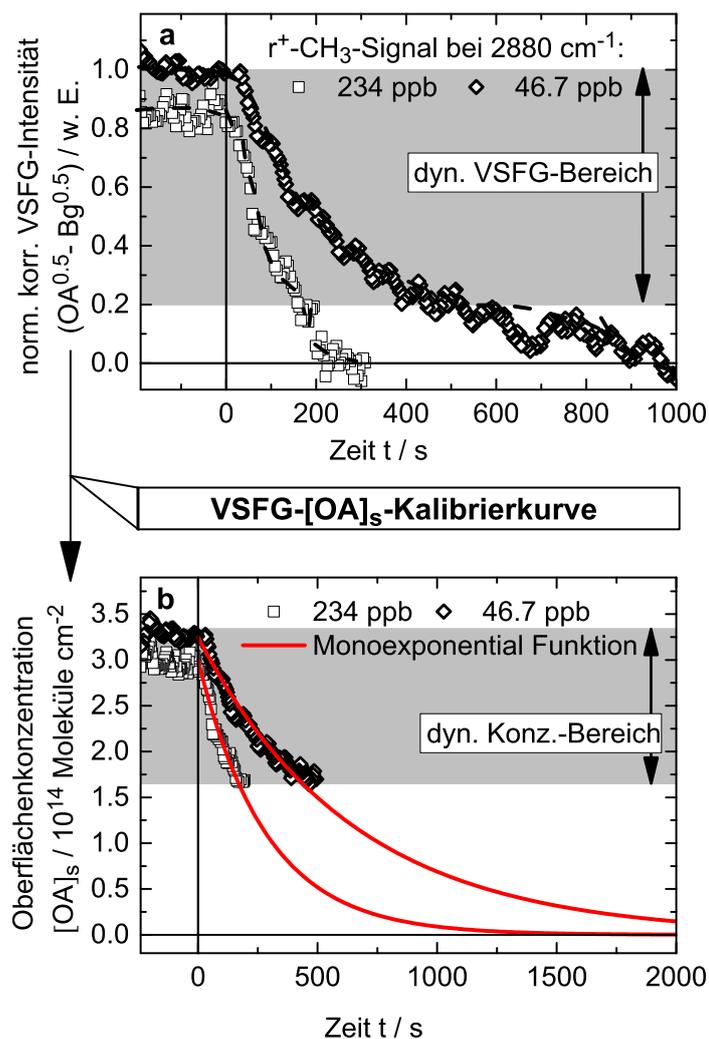


Abbildung 4.17: VSGF-Untersuchung der Ozonolyse eines OA-Monolayers: Graph a zeigt r^+ -CH₃-Signalintensitätsverläufe (2880 cm⁻¹) bei verschiedenen Ozonkonzentrationen von 46.7 ppb (Rauten) und 234 ppb (Quadrate). Gestrichelte Kurven verdeutlichen den Signalverlauf. In Graph b ist die mittels OA-VSGF-Kalibrierkurve berechnete OA-Oberflächenkonzentration [OA] gegen die Zeit t aufgetragen. Die rote Kurve entspricht der jeweiligen monoexponentiellen Abklingfunktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 .

1.3×10^{12} Moleküle cm⁻³ (47.7 ppb) sind als schwarze Quadrate und die bei 6.3×10^{12} Moleküle cm⁻³ (234 ppb) als schwarze Rauten dargestellt. In Graph a ist zusätzlich der dynamische VSGF-Intensitätsbereich der OA-Kalibrierkurve (siehe Abb. 4.13 und Tab. 4.3) grau hinterlegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CH₃-Signalintensität bei höherer O₃-Konzentration schneller abnimmt. So beobachtet man nach 190 s bzw. 650 s bei der niedrigeren O₃-Konzentration die charakteristische, von den 2D-Phasenübergang hervorgerufene, stufenartige Intensitätsabnahme. Es fällt auf, dass die Stufenhöhe bei der Oxidation mit geringerer O₃-Konzentration

etwas kleiner und undeutlicher ausfällt. Dies könnte ein Anzeichen für eine geringe Veränderung der Phasendynamik, bedingt durch die entstehenden Produkte sein.

Da der Gültigkeitsbereich der OA-Kalibrierkurve durch den Phasenübergang limitiert ist, lassen sich in Graph b nur die im grauhinterlegten dynamischen Bereich OA-Oberflächenkonzentrationen angeben (siehe auch Tab. 4.3 und Abb. 4.13). Im Fall von OA kann die Reaktion nur für OA-Oberflächenkonzentrationen größer als 1.7×10^{14} Moleküle cm^{-2} verfolgt werden. Die roten Kurven in Graph b zeigen angepasste monoexponentielle Abklingfunktionen (Formel 4.2) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 .

Um den Einfluss sowohl der unterschiedlichen Stufenhöhe in der VSFG-Intensität zwischen Kalibrierkurve und Oxidationsdaten, als auch mögliche Ungenauigkeiten der korrigierten Anfangskonzentration auf die erhaltene Geschwindigkeitskonstante zu analysieren, wurden die Daten zusätzlich mit einer kinetischen Zwei-Punkt-Auswertung untersucht. Der erste Punkt ist durch die OA-Oberflächenkonzentration zu Beginn der Oxidation $[\text{OA}]_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ s gegeben. Hierbei wurde $[\text{OA}]_0$ über die aufgebrachte Stoffmenge der Spreitungslösung, ohne die Beachtung des $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses und dessen Hinweis auf Konzentrationsverluste durch Spreitungsfehler oder Oxidation vor Reaktionsbeginn, berechnet. Der zweite Punkt liegt bei der Reaktionszeit t_{Stufe} zu der der charakteristische, stufenartige Intensitätssprung auftritt. Unabhängig von der Stufenhöhe wurde bei der Zwei-Punkt-Auswertung dieser Zeit eine OA-Oberflächenkonzentration von $[\text{OA}]_{\text{Stufe}} = 1.7 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} zugeordnet, wie sich aus der Kalibrierkurve ergibt. Mit diesen 2 Punkten kann die Geschwindigkeitskonstante k_1 wie folgt berechnet werden:

$$k_1 = \ln \left(\frac{[\text{OA}]_0}{[\text{OA}]_{\text{Stufe}}} \right) \times \left(\frac{1}{t_{\text{Stufe}}} \right). \quad (4.3)$$

Bei dieser vereinfachten Auswertung wird der CH_3 -VSFG-Intensitätsverlauf während der Oxidation nicht näher beachtet und eine Kalibrierung der Oberflächenkonzentration ist nicht notwendig. Dafür ist es umso wichtiger, dass durch die Reaktion weder Phasendynamik noch Phasenverhalten beeinflusst wird.

In Abbildung 4.18 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 der beiden oben beschriebenen Auswertemethoden in einer Auftragung nach pseudo-erster Ordnung abgebildet. Die Steigung der sich ergebenden Geraden entsprechen den jeweiligen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 .

Die grünen Datenpunkte entsprechen den k_1 -Werte der Kalibrierkurven-Auswertung und die schwarzen Datenpunkte denen der Zwei-Punkt-Auswertung. Für k_2 in den Einheiten $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich 5.6 ± 0.3 für die 2-Punkt-Auswertung

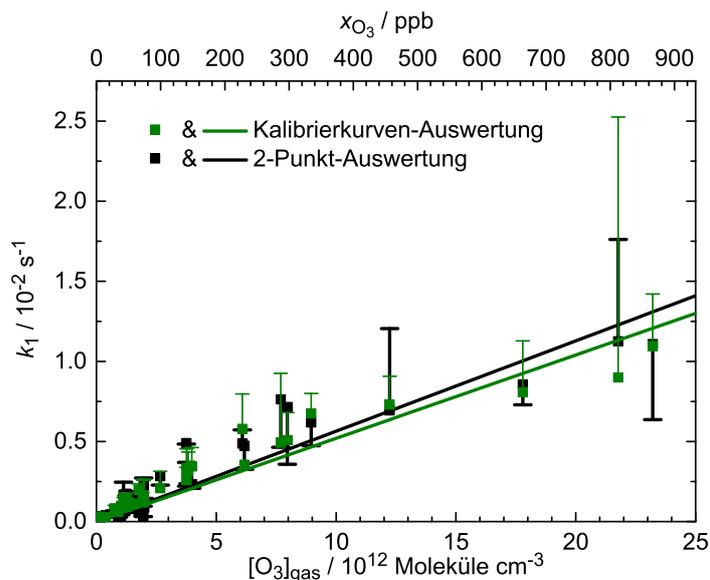


Abbildung 4.18: Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion $OA+O_3$. Schwarze Datenpunkte sind nach der Zwei-Punkt-Auswertung analysiert. Grüne Datenpunkte sind über die VSFG-OA-Oberflächenkonzentrations-Kalibrierkurve ausgewertet. Die beiden Methoden werden im Text näher erläutert. Die Fehlerbalken der Kalibrierkurve zeigt die Veränderung des erhaltenen k_1 -Werte wenn nur die erste Hälfte des Signalverlaufs für die Auswertung verwendet wird. Die Fehlerbalken der 2-Punkt-Auswertung gibt die zeitlich Unsicherheit der Ablesung der VSFG-Intensitätsstufe an.

bzw. 5.2 ± 0.2 für die Kalibrierkurven-Auswertung. Die in Abb. 4.18 eingezeichneten Fehlerbalken der Kalibrierkurven-Auswertung zeigt den sich ergebenden Unterschied von k_1 , wenn nur die erste Hälfte des dynamischen OA-Konzentrationsbereiches zur Bestimmung von k_1 zur Auswertung verwendet wurde. Bei einem solchen Vorgehen sollte der mögliche Einfluss der Reaktionsprodukte auf die CH_3 -VSFG-Intensität weniger ausgeprägt sein. Die Fehlerbalken der Zwei-Punkt-Auswertung spiegeln hingegen die Ableseungenauigkeit des stufenartigen Intensitätssprungs im VSFG-Signalintensitätsverlauf wider. Trotz der teilweise recht hohen Fehlergrenzen, wie in Abbildung 4.18 zu erkennen, stimmen die jeweiligen k_1 -Werte der beiden Auswertemethoden gut überein. Innerhalb der statistischen Fehlergrenzen stimmen auch die Steigungen der beiden Geraden überein. Die Kalibrierkurven-Auswertungen zeigt allerdings eine bessere Linearität der Datenpunkte. Insgesamt stützt der Vergleich beider Methoden die Gültigkeit der getroffenen Annahmen sowie die vorgenommene Korrektur der Anfangskonzentration mit Hilfe des $I(CH_3)/I(CH_2)$ -Verhältnisses.

Die VSFG-Signalintensitätsverläufe während den O_3 -Monolayer-Oxidationen der beiden weiteren Octadecensäurederivate, **EA** und **MeOA**, wurden mit dem gleichen Verfahren ausgewertet. Bei MeOA wurde zusätzlich zum r^+ - CH_3 -Signal auch die

MeO-Signalintensität bei 2965 cm^{-1} und die dazu passende Kalibrierkurve zur Auswertung genutzt. Für die Kalibrierkurven-Auswertung der drei Moleküle sind in Abbildung 4.19 die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 nach pseudo-erster Ordnung aufgetragen. Der Trend ist mittels linearer Regressionsgerade in der dazugehörigen Farbe abgebildet.

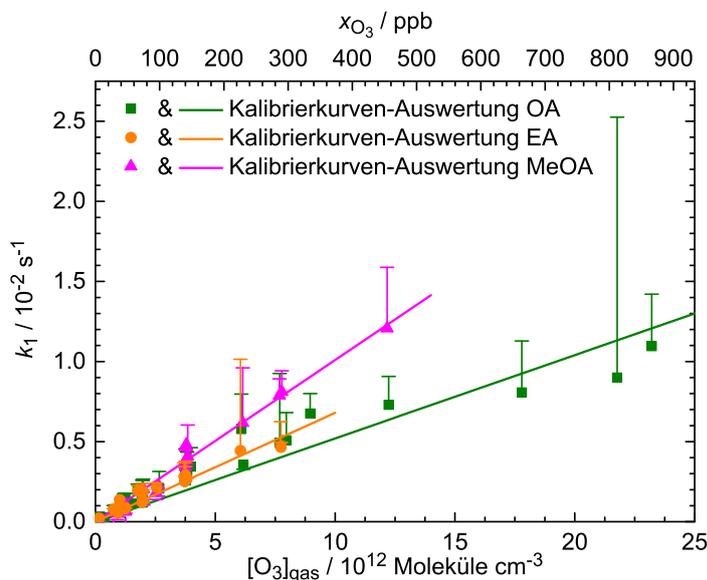


Abbildung 4.19: Vergleich der experimentellen k_1 -Werte für die drei Octadecensäurederivate (OA grün, EA orangefarben und MeOA magentafarben) nach der Kalibrierkurven-Auswertung. Die Steigung der linearen Regressionsgerade entspricht der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante.

Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 der einzelnen Reaktionen. In den Einheiten $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist der Wert für $k_2(\text{EA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 6.8 \pm 0.2$ etwas größer als das Ergebnis für $k_2(\text{OA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 5.2 \pm 0.2$. Die Oxidation von MeOA ist mit einem Wert von $k_2(\text{MeOA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 10.1 \pm 0.2$ am schnellsten. Die angegebenen Fehler geben die Unsicherheit der jeweiligen linearen Regressionsgerade an. In Tabelle 4.4 werden die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der beiden Auswertemethoden der drei Octadecensäurederivate verglichen.

Gemäß folgender Gleichung (siehe ebenso Abschnitt 2.3.2 Formel 2.33):

$$\gamma = \frac{4 \cdot k_2 \cdot [Y]_S}{\bar{v}_X} \quad (4.4)$$

geht in die Berechnung der zugehörigen reaktiven Aufnahmekoeffizienten die Oberflächenkonzentration des reagierenden Moleküls an der Oberfläche $[Y]_S$ ein, welche sich während der Reaktion verändert. In der Literatur ist es daher üblich, γ auf die

Tabelle 4.4: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Zwei-Punkt- und Kalibrierkurven-Auswertung der Octadecensäurederivate mit den jeweiligen Standardfehlern der linearen Regression.

Octadecensäure- derivate	Zwei-Punkt-Ausw. $k_2 / 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kalibrierkurven-Ausw. $k_2 / 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$
OA	5.6 ± 0.3	5.2 ± 0.2
EA	7.8 ± 0.3	6.8 ± 0.2
MeOA	13.0 ± 0.6	10.1 ± 0.2

Oberflächenkonzentration einer komplett bedeckten Oberfläche zu beziehen. In dieser Arbeit wurde dieser Wert durch die Konzentration in der Mitte des jeweiligen dynamischen Bereichs der Octadecensäurederivate gewählt.

In Tabelle 4.5 sind die zur Berechnung verwendeten Oberflächenkonzentrationen $[Y]_S$ ($Y = \text{EA, OA und MeOA}$), die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit k_2 und der reaktive Aufnahmekoeffizient γ aufgeführt. Die erhaltenen Werte werden in Abschnitt 5.2 mit denen in der Literatur berichteten Werten verglichen und die Unterschiede diskutiert.

Tabelle 4.5: Berechnete, reaktive Aufnahmekoeffizienten γ der Octadecensäurederivate mit zugehörigen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und der jeweiligen Oberflächenkonzentration $[Y]_S$ mit $\bar{v}_{\text{O}_3} = 360 \text{ m s}^{-1}$.

Octadecensäure- derivate	$\gamma /$ $\times 10^{-5}$	$[Y]_S /$ $\times 10^{14} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$	$k_2 /$ $\times 10^{-16} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molek. s}}$
OA	1.4	2.5	5.2
EA	2.0	2.7	6.8
MeOA	2.2	2.0	10.1

4.4 Ungesättigte Modellsubstanzen II

Positionsveränderung der Doppelbindung - HenA und Doen

Die Doppelbindung stellt ein strukturgebendes Element für den Monolayer dar.^[80,122] Es stellt sich die Frage, inwieweit mögliche Reaktivitätsunterschiede der heterogenen O₃-Oxidation durch die räumliche Erreichbarkeit der Doppelbindung bedingt ist.^[70] Um dieser Fragestellung nachzugehen wurden zwei weitere einfach-ungesättigte Fettsäuren untersucht. Diese besitzen im Vergleich zu den zuvor untersuchten 9-Octadecensäurederivaten eine deutlich veränderte Position der Doppelbindung in der Alkylkette (terminal bei Doen und in 2-Position der Alkylkette bei HenA).

4.4.1 VSFG-Spektren der dichten Monolayer von HenA und Doen

In Abbildung 4.20 sind die VSFG-Spektren des HenA-Monolayers (schwarz) bei einer Oberflächenkonzentration von 4.0×10^{14} Moleküle cm⁻² (25 \AA^2 Molekül⁻¹) in den Polarisationskombinationen ppp in Graph a und ssp in Graph b jeweils für den CH- und OH-Schwingungsbereich gezeigt. Ebenfalls sind die Spektren der unbedeckten Reinstwasserfläche in blau abgebildet.

Das ppp-HenA-Spektrum wurde aus drei Messungen gemittelt. Im CH-Bereich ist, wie bei den Octadecensäurederivaten, die antisymmetrische Schwingung der terminalen CH₃-Gruppe bei 2970 cm⁻¹ als intensivste Bande und die symmetrische Schwingung als Schulter bei 2880 cm⁻¹ zu erkennen. Der breite Peak bei 2915 cm⁻¹ ist der antisymmetrischen CH₂-Schwingung zugeordnet. Im OH-Schwingungsbereich ist, in Übereinstimmung mit den anderen ungesättigten und gesättigten Fettsäuren, eine Intensitätszunahme der Bande bei 3600 cm⁻¹ zu erkennen.

Das ssp-HenA-Spektrum stellt eine Mittelung aus sechs Messungen dar. Die Zuordnung und die Position der symmetrischen CH₂- und CH₃-Schwingungen sowie deren Fermi-Resonanzen zu den drei voneinander getrennten Peaks stimmt mit den der Octadecensäurederivaten überein (siehe Tab. 4.2). Genau wie bei EA verhindert die Symmetrie der *trans*-Doppelbindung die VSFG-Detektion der olefinischen CH-Schwingung. Die Intensität der *r*⁺-Mode der symmetrischen CH₃-Streckschwingung ist im Vergleich zur *d*⁺-Bande der CH₂-Gruppe deutlich intensiver ausgeprägt als bei EA, was durch eine deutlich senkrechtere Ausrichtung der Alkylketten auf der Oberfläche erklärt werden kann. Die antisymmetrischen CH-Schwingungen (*r*⁻ bei 2970 cm⁻¹ und *d*⁻ bei 2910 cm⁻¹), welche sich in der ssp-Polarisationskombination bei EA, MeOA und OA als negatives Signal abzeichnet ist im Fall von HenA nicht erkennbar. Die spektrale Struktur im OH-Schwingungsbereich des ssp-HenA-Spektrums entspricht der typischen Struktur, die bereits für die Octadecensäurederivate be-

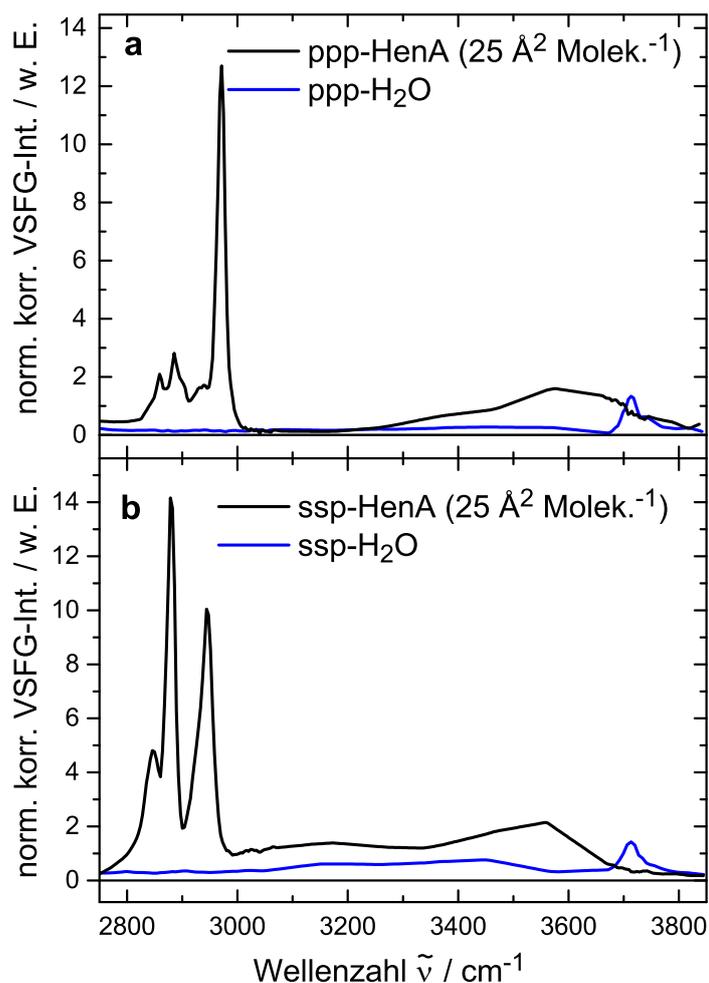


Abbildung 4.20: VSFG- H_2O -Spektren der nichtbedeckten Reinstwasseroberfläche (blau) und VSFG-Spektren der HenA-monolayerbedeckten Oberfläche bei einer mittleren Molekülfläche von $25 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ (schwarz) in ppp- (a, Mittelung von drei Messungen) und ssp-Polarisationskombination (b, Mittelung von sechs Messungen).

schrieben und diskutiert wurde. Allerdings scheint die OH-Bande, die mit dem CH-Schwingungsbereich überlappt, beim ssp-HenA-Spektrum im Vergleich zu den Octadecensäurederivaten an Intensität zu gewinnen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf den Einfluss der Doppelbindung auf die Carboxylgruppe und dessen Protonierung zurückzuführen. Diese hohe Hintergrundintensität ist mit ein Grund, dass die antisymmetrischen CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen im ssp-Spektrum kaum sichtbar sind.

Die große Ähnlichkeit der HenA-Spektren im Vergleich zu OA und EA macht deutlich, dass sich die zeitaufgelöste Detektion der VSFG-Intensität anhand der intensiven d^+ - CH_2 - und r^+ - CH_3 -Signale anbietet.

In Abbildung 4.21 sind die ppp- (Graph a) und ssp-Spektren (Graph b) des

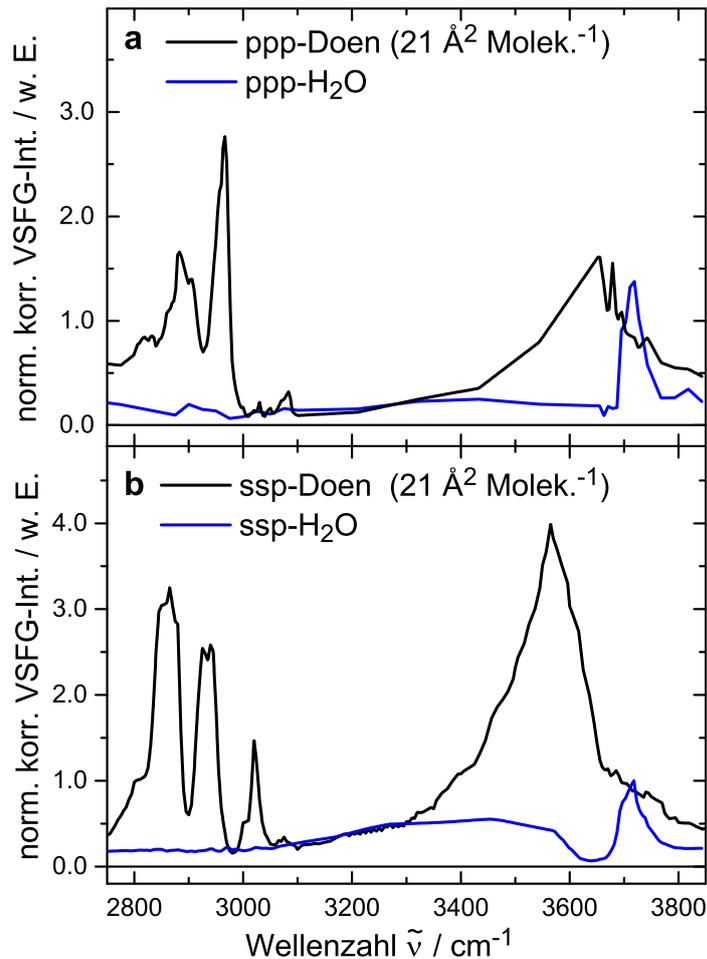


Abbildung 4.21: VSFG-H₂O-Spektren der nichtbedeckten Reinstwasseroberfläche (blau) und VSFG-Spektren der Doen-monolayerbedeckten Oberfläche bei einer mittleren Molekülfläche von 21 Å² Molekül⁻¹ (schwarz) in ppp- (a, Mittelung von zwei Messungen) und ssp-Polarisationskombination (b, Mittelung von neun Messungen).

Doen-Monolayers in schwarz bei einer Oberflächenkonzentration von 4.7×10^{14} Moleküle cm⁻² (21 Å² Molekül⁻¹) im Vergleich zu den H₂O-Spektren in blau gezeigt.

Für das ppp-Doen-Spektrum wurden lediglich zwei Messungen gemittelt und die Struktur ähnelt den der zuvor besprochenen Spektren. Im CH-Bereich des ppp-Doen-Spektrums findet sich ein Peak bei 2966 cm⁻¹, der auf die terminalen Schwingung einer CH₃-Gruppe im Monolayer hinweist. Dieser dürfte bei einem reinen Doen-Monolayer eigentlich nicht vorhanden sein. Im Vergleich mit den Octadensäurederivaten ist die Intensität dieses Peaks allerdings geringer. Daher spricht viel dafür, dass es sich um eine Verunreinigung der Substanz von Herstellerseite oder auch um bereits oxidierte Doen-Moleküle während der Präparation (siehe Diskussion

5.2) handelt. Oberhalb von 3000 cm^{-1} im ppp-Spektrum sind kleine Signal bei 3030 und 3084 cm^{-1} zu erkennen, welche den CH-Streckschwingungen der terminalen, olefinischen CH_2 -Gruppe an der Doppelbindung ($=\text{CH}_2$) zugeordnet werden können. Im OH-Schwingungsbereich ist wiederum eine detektierte Intensitätszunahme bei 3650 cm^{-1} sichtbar.

Das Spektrum des Doen-Monolayers in ssp-Polarisation (Graph b, Mittelung von neun Messungen) unterscheidet sich erheblich von den ssp-Spektren der anderen einfach-ungesättigten Fettsäure-Monolayer. Im CH-Bereich sind zwei gut separierte Peaks zusehen, welche im Vergleich zu den anderen Spektren eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweisen. Die Maxima bei 2865 und 2935 cm^{-1} lassen sich der d^+ - und d_{FR}^+ -Mode der aliphatischen CH_2 -Gruppe der Alkylkette zuordnen. Die eher zu höheren Wellenzahlen verschobene symmetrische Streckschwingung kann über die Nachbarschaft der CH_2 -Gruppe zur Doppelbindung erklärt werden. Durch die Struktur des Doens besteht keine Symmetrie an der Doppelbindung und da auf der gegenüberliegenden Seite der Doppelbindung keine aliphatische CH_2 -Gruppe vorhanden ist, ist diese Schwingung deutlich im VSFG-Spektrum sichtbar. Die Verbreiterung der Peaks und die leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen könnte allerdings ebenso durch die zuvor erwähnte Verunreinigung des Monolayers mit gesättigten Alkylketten bedingt sein. Hierdurch würden es zu Signalbeiträgen bei 2880 cm^{-1} kommen. Es ist aber festzuhalten, dass der CH-Schwingungsbereich durch die aliphatischen CH_2 -Schwingungen dominiert wird. Ein intensiver Peak bei 3020 cm^{-1} ist der olefinischen CH-Schwingung an der Doppelbindung zugeordnet. Die CH-Schwingung ist durch die Lage am oberen Rand des Monolayers intensiver als bei OA. Des Weiteren ist die olefinische CH_2 -Schwingung an der Doppelbindung ($=\text{CH}_2$) mit geringer Intensität bei 3075 cm^{-1} zu erahnen. Im OH-Schwingungsbereich ist im Bereich bis 3300 cm^{-1} keine Veränderung im Vergleich zum H_2O -Spektrum auszumachen. Eine große Intensitätszunahme mit einem sehr auffälligen, spitz zulaufenden Maximum bei 3565 cm^{-1} ist mit guter Reproduzierbarkeit detektierbar. Diese Zunahme ist signifikant größer als bei den anderen ungesättigten Substanzen und könnte Hinweise auf das Vorhandensein von kaum ins Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden Wassermoleküle sein.^[123] So könnte durch die π - π -Wechselwirkungen der terminalen Doppelbindung in der kondensierten 2D-Phase zu einer Einlagerung von Wassermolekülen zwischen den Alkylketten in den Monolayer kommen. Diese Wasser wäre kaum Wasserstoffbrücken gebunden. So konnten Molekulardynamik-Simulationen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Wasser-Molekülen zwischen den Alkylketten zeigen.^[124] Eine andere Erklärung könnte eine sehr gute Ausrichtung der Carboxyl-Gruppen sein, die durch die längere

Alkylkette und die π - π -Wechselwirkungen der terminalen Doppelbindung unterstützt wird, denn die OH-Schwingungen der schwach Wasserstoffbrücken-gebundenen Carboxylgruppe liegen in diesem Bereich.^[125]

Für die Kalibrierung der VSFG-Intensität während der Konzentrationsänderung mittels Π -A-Isotherme eignet sich insbesondere der aliphatische CH_2 -Peak bei 2860 cm^{-1} und der olefinische CH-Peak bei 3020 cm^{-1} . Die Detektion der olefinischen CH-Schwingung im ssp-Doen-Spektrum ist vorteilhaft, da diese Schwingungsbande während der Oxidation verschwindet. Die Oxidation kann also direkt anhand einer Edukt-spezifischen Schwingung verfolgt werden.

4.4.2 VSFG-LT-Messungen der Monolayer von HenA und Doen

In Abbildung 4.22 ist die VSFG-Signalintensität gegen die HenA-Oberflächenkonzentration der ausgewählten CH_2 - und CH_3 -Schwingungen bei 2850 cm^{-1} (rote Kreise) und 2880 cm^{-1} (schwarze Quadrate) in ssp-Polarisation gezeigt.

Die Oberflächendruckkurve zeigt drei verschiedene Bereiche mit deutlich unterscheidbaren Steigungen. Diese entsprechen der LE-2D-Phase (erster Anstieg), den Koexistenzbereich von LE und einer kondensierten Phase (LC) mit Domänen-Verhalten (Plateau) und der kaum noch komprimierbaren kondensierten 2D-Phase (LC/S-Phase mit der größten Steigung bei höheren Oberflächenkonzentration). Der Lift-off-Punkt liegt bei 2.3×10^{14} Moleküle cm^{-2} (43.5 \AA^2 Molekül $^{-1}$) und somit bei höheren Oberflächenkonzentration bzw. bei kleinerer Molekülfläche als bei den Octadecensäurederivaten. Dies kann über den reduzierten Einfluss der Doppelbindung auf die parallele Ausrichtung der Alkylketten erklärt werden. Folgerichtig geht der Monolayer erst bei kleineren Molekülflächen in die LE-Phase über. Ab der Konzentration von 5.2×10^{14} Moleküle cm^{-2} ist der gesamte Monolayer in die LC-Phase übergegangen und der Oberflächendruck steigt steil durch die reduzierte Kompressibilität der Phase an.

Die VSFG-Signalintensitäten zeigen im Bereich des Lift-off-Punktes des Oberflächendruckes ebenfalls einen stufenartigen Anstieg. Bei HenA-Konzentrationen unterhalb von 2.2×10^{14} Moleküle cm^{-2} gleicht die VSFG-Intensität des HenA-Monolayers wiederum den Intensitätsniveau der Reinstwasser Oberfläche und steigt bei der oben genannten Konzentration abrupt an. Beim CH_2 -Signal ist die Stufe größer als bei dem der CH_3 -Gruppe. Anschließend steigt das CH_3 -Signal mit steigender HenA-Oberflächenkonzentration weiter an, wohingegen das CH_2 -Signal eine nahezu unveränderte Intensität aufweist. Der Kreuzungspunkt der Signale liegt bei 2.7×10^{14} Moleküle cm^{-2} . Beim Übergang des Monolayers in den Koexistenzbereich

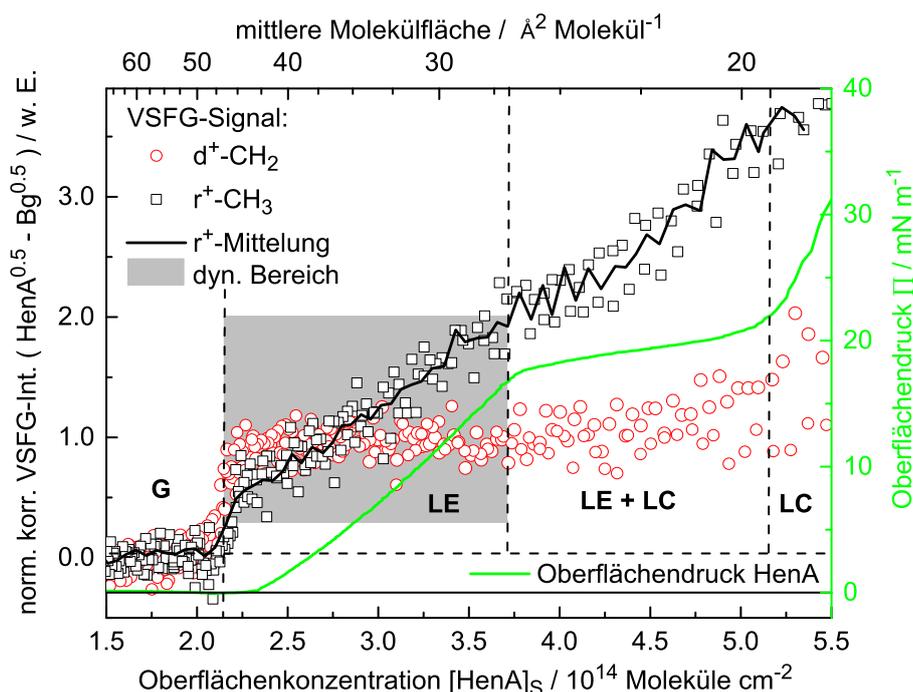


Abbildung 4.22: VSFG-LT-Messung des HenA-Monolayers bei 21 °C zur Bestimmung der VSFG-Oberflächenkonzentration-Kalibrierkurven. Der reproduzierbare, dynamische VSFG-Bereich ist als grauer Kasten hinterlegt. Der Oberflächendruck des HenA-Monolayers entspricht der hellgrünen Kurve. Die gewurzelten, hintergrundkorrigierten und normierten (auf die maximale CH₃-Intensität von OA) VSFG-Intensitäten in ssp-Polarisation sind folgenden Schwingungen zuzuordnen: r⁺-CH₃ bei 2880 cm⁻¹ (schwarze Quadrate), d⁺-CH₂ bei 2850 cm⁻¹ (rote Kreise). Die schwarze Kurve entspricht einer CH₃-r⁺-Mittelung von drei Messungen. Die gestrichelten, senkrechten Linien begrenzen die verschiedenen 2D-Phasen (Nomenklatur siehe Abschnitt 2.1.3).

der LE- und LC-Phase bei $\sim 3.7 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻² war eine schlechte Reproduzierbarkeit der VSFG-Signale zu beobachten. Typischerweise zeigte das CH₂-Signal in diesem Bereich ein sehr unruhiges Verhalten, die CH₃-Intensität stieg aber insgesamt etwas weiter an. Im Bereich des vollständig in den kondensierten 2D-Zustand übergegangenen HenA-Monolayers bei $\sim 5.2 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻² nimmt die Intensitätsfluktuation des CH₂-Signals weiter zu und die Steigung des CH₃-Signals flacht ab. Der gut zu reproduzierende dynamische Bereich (grauer Kasten) des HenA-Monolayers beschränkt sich somit auf die Ausdehnung der LE-2D-Phase von 2.2 bis 3.7×10^{14} Moleküle cm⁻².

Das zugeordnete $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnis nimmt im dynamischen Bereich von 0.6 auf 2.0 zu. Es verhält sich also sehr ähnlich zu dem bei EA beobachteten Trend. Somit lässt sich festhalten, dass die Verschiebung der trans-Doppelbindung und die um zwei Kohlenstoffatome kürzere Alkylkette kaum einen Einfluss auf den

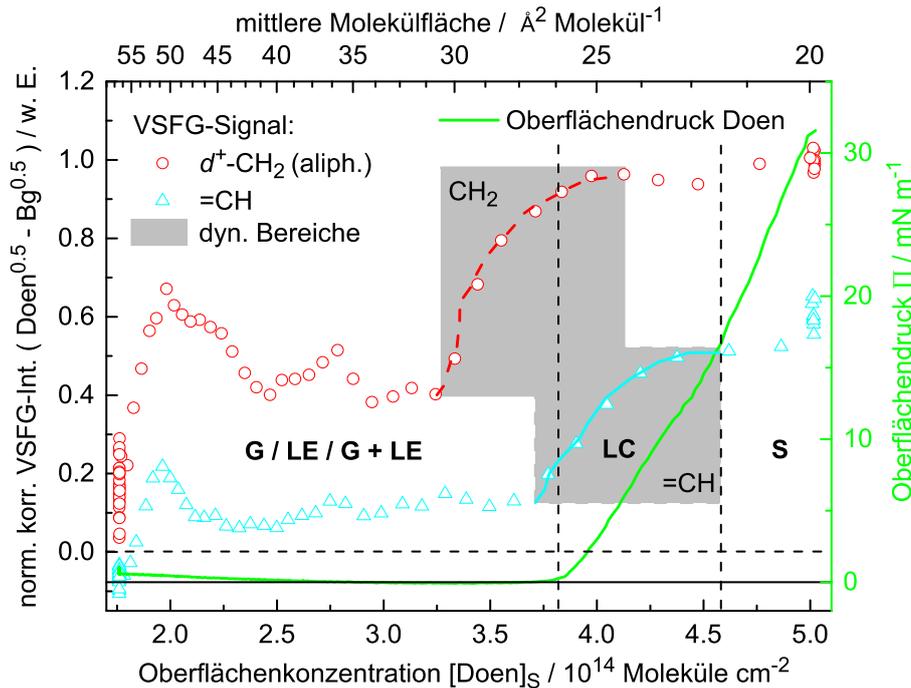


Abbildung 4.23: VSFG-LT-Messung des Doen-Monolayers bei 21 °C in ssp-Polarisation. Der dynamische VSFG-Bereich ist als grauer Kasten hinterlegt. Der Oberflächendruck des Doen-Monolayers ist als hellgrüne Kurve gezeigt. Die gewurzelten, hintergrundkorrigierten und auf CH_2 -Signal normierten VSFG-Intensitäten entsprechen den d^+ - CH_2 -Signal bei 2860 cm^{-1} (rote Kreise) und dem olefinischen CH-Signal bei 3020 cm^{-1} (hellblaue Dreiecke). Die gestrichelten, senkrechten Linien begrenzen die verschiedenen 2D-Phasen (Nomenklatur siehe Abschnitt 2.1.3).

VSFG-Signalintensitätsverlauf nimmt. Die Oberflächendruck-Isotherme ist im Vergleich zu EA lediglich etwas zu höheren Oberflächenkonzentrationen verschoben und der dynamische Bereich ist geringfügig kleiner. Die mittigen Doppelbindungen bei OA und EA führen somit schon bei geringeren Oberflächenkonzentrationen zu einer intermolekularen Wechselwirkung und stabilisieren die LE-2D-Phase. Die Doppelbindung an der zweiten Position der Alkylkette bei HenA hemmt die Bildung von Mizellen und somit zeigt der HenA-Monolayer einen ausgeprägten LE-LC-Koexistenz-Bereich und geht in den kondensierten LC-2D-Zustand über. Das CH_3 -Signal bietet sich wieder für die Nutzung einer Kalibrierkurve an.

Abbildung 4.23 zeigt den ssp-VSFG-Intensitätsverlauf für die LT-Kompressionsisotherme des **Doen**-Monolayers. Aufgetragen ist die Signalintensität der CH_2 -Gruppe (2860 cm^{-1}) und des olefinischen CH-Signals (3020 cm^{-1}). Die Daten beruhen lediglich auf einer Einzelmessung einer Kompressionsisotherme des Doen-Monolayers.

Der Oberflächendruck ist als hellgrüne Kurve dargestellt. Die Oberflächendruck-

kurve ähnelt dem für die gesättigten Substanzen AA und SA beobachteten Verhalten. Über einen großen Doen-Oberflächenkonzentrationsbereich ist der Oberflächendruck gleich Null, der Lift-off-Punkt liegt bei 3.8×10^{14} Moleküle cm^{-2} . Ab dieser Oberflächenkonzentration steigt der Oberflächendruck steil an. Hier geht der Doen-Monolayer in die kondensierte 2D-Phase über. Der weitere Phasenübergang in den nicht-gewinkelten-kondensierter Zustand ist im Verlauf des Oberflächendrucks bei $\sim 15 \text{ mN m}^{-1}$ zu erkennen. Dieser Übergang ist im Vergleich zu den gesättigten Substanzen SA und AA nicht so deutlich, zeichnet sich aber durch eine Änderung der Steigung des Oberflächendrucks ab. In den VSFG-Daten war bei der Anfangskonzentration von 1.75×10^{14} Moleküle cm^{-2} des gezeigten Experiments kein CH-Signal, aber bereits eine geringe CH_2 -Signalintensität sichtbar. Beginnend mit der Kompression erfolgte sofort ein abrupter Anstieg der Intensität beider Signale. Bis zu einer Konzentration von 3.25×10^{14} Moleküle cm^{-2} schwankten die VSFG-Signalintensitäten auf einem jeweils in etwa gleichbleibenden Intensitätsniveau, wobei die Intensität des CH_2 -Signals deutlich höher ist. Das Verhalten der frühen Intensitätsstufe kann durch die zusätzlichen Wechselwirkung der terminalen Doppelbindungen und die mögliche Bildung von Oberflächenmizellen erklärt werden. Ab etwa 3.25×10^{14} Moleküle cm^{-2} steigt zuerst die aliphatische CH_2 -Signalintensität an, gefolgt bei 3.75×10^{14} Moleküle cm^{-2} im Bereich des Lift-off-Punktes vom Anstieg des olefinischen CH-Signals. Bei dieser Konzentration hat das aliphatische CH_2 -Signal schon annähernd sein maximales Intensitätsniveau erreicht, die CH-Signalintensität erreicht hingegen erst oberhalb von 4.25×10^{14} Moleküle cm^{-2} ihr Maximum. Eine mögliche Erklärung für diesen versetzten Anstieg der beiden Signale kann über die Struktur des Doens gegeben werden. In der Literatur wurden Hinweise auf eine U-förmige Oberflächenkonformation für bipolaren Amphiphilen mit zwei Carboxylgruppen, den sogenannten Bolaamphiphilen, gefunden.^[113,126] Darüber hinaus ist bekannt, dass Doppelbindungen bei großen Molekülflächen in Wechselwirkung mit der Wasseroberfläche stehen.^[127] Es ist also möglich, dass auch der Doen-Monolayer eine solche U-förmige Struktur ausbildet. Der signifikante CH_2 -Signalanstieg vor dem Lift-off-Punkt und somit vor dem Übergang in die kondensierte 2D-Phase könnte dann über eine verbessert Ausrichtung des Monolayers und einer Veränderung der Ausrichtung der CH_2 -Gruppen während der Ausbildung einer U-Form erklärt werden. Hierbei würde die Doppelbindung in unveränderter Position an der Wasseroberfläche bleiben. Erst im Bereich des Phasenübergangs und zum Beginn der kondensierten Phase verliert die Doppelbindung den Kontakt mit der Wasseroberfläche und die gesamte Alkylkette richtet sich im spitzen Winkel zur Oberflächennormalen auf.

4.4.3 VSFG-Analyse der Ozon-Monolayer-Oxidation von HenA und Doen

VSFG-Signalverlauf während der Ozonoxidation

In Abbildung 4.24 ist die zeitaufgelöste r^+ -CH₃-Signalintensität bei 2880 cm⁻¹ (ssp-Polarisation) des HenA-Monolayers bei der Oxidation mit vier verschiedenen O₃-Stoffmengenanteilen gezeigt. Bei der in schwarz dargestellten Signalintensität

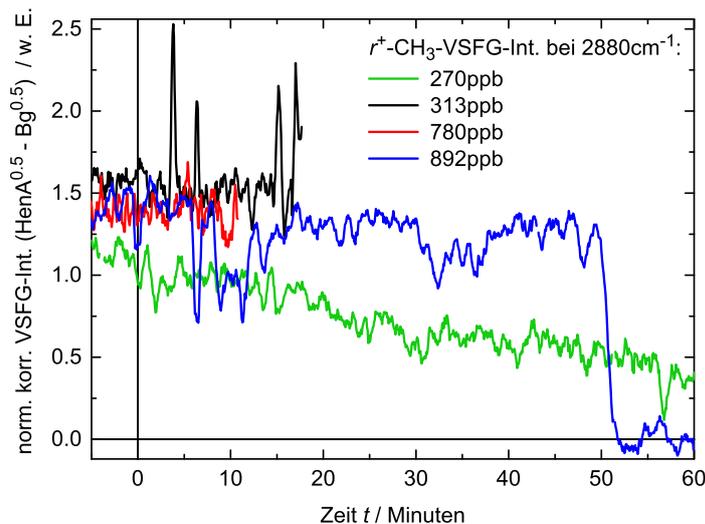


Abbildung 4.24: VSFG-Signalintensitätsverlauf von r^+ -CH₃ bei 2880 cm⁻¹ während der O₃-HenA-Monolayer-Oxidation bei vier verschiedenen Ozonkonzentrationen in der Einheit 10¹² Moleküle cm⁻³: schwarze (8.39), rote (20.9), hellgrüne (7.24) und blaue (23.9) Linie.

wurde der HenA-Monolayer einer Ozonkonzentration von 8.39×10^{12} Moleküle cm⁻³ (313 ppb) ausgesetzt. Innerhalb von ~ 20 Minuten war keine signifikante Intensitätsabnahme erkennbar. Das Signal zeigt positive Intensitätssprünge, unklar ist ob diese als eine kurzfristige Erhöhung der Packungsdichte des Monolayers interpretiert werden kann oder ein Messartefakt darstellt. Die rote Kurve stellt den Verlauf der Signalintensität bei einer O₃-Konzentration von 20.9×10^{12} Moleküle cm⁻³ (780 ppb) dar. Es sind keine Signaländerungen zu beobachten. Bei dem blauen Signalverlauf, die bei der höchsten O₃-Konzentration von 23.9×10^{12} Moleküle cm⁻³ (892 ppb) aufgenommen wurde, bleibt das VSFG-Signal ebenfalls etwa ~ 50 Minuten lang unverändert. Von diesem hohen Intensitätsniveau aus fällt die Intensität aber abrupt auf die Intensität der Wasseroberfläche ab. Die hellgrüne Kurve zeigt den Intensitätsverlauf bei einer Ozonkonzentration von 7.24×10^{12} Moleküle cm⁻³ (270 ppb) und einer etwas niedrigeren Anfangskonzentration im Monolayer. Im Gegensatz zu den drei zuvor beschriebenen Signalen nimmt diese Intensität im Verlauf von 60 Minuten

kontinuierlich auf etwa die Hälfte ab.

Diese VSFG-Intensitätstrends des HenA-Monolayers während der O_3 -Oxidation zeigen insgesamt ein sehr unterschiedliches Verhalten, das nicht eindeutig mit der eingestellten Ozonkonzentration korreliert. Es war somit nicht möglich, die aufgenommenen Kalibrierkurve der VSFG-LT-Messungen (Abb. 4.22) zur Umrechnung in eine Oberflächenkonzentration anzuwenden. Ebenfalls war keine einfache kinetische Auswertung möglich. Gründe für das beobachtete Verhalten und mögliche Rückschlüsse auf Oxidationsprodukte werden in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

Die VSFG-Signalintensität und die Entwicklung des Oberflächendrucks des Doen-Monolayers während der O_3 -Oxidation ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Im Graph a sind in hellgrün der Oberflächendruck und die VSFG-Intensitäten

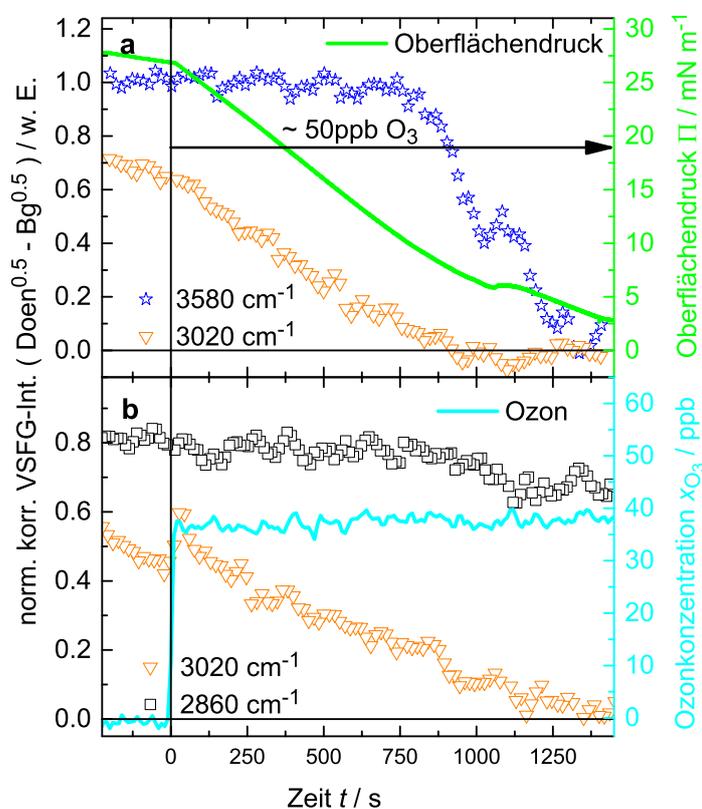


Abbildung 4.25: Gewurzelte, hintergrundkorrigierte und normierte VSFG-Intensitäten der OH-Bande bei 3580 cm^{-1} (blaue Sterne), des aliphatischen d^+ - CH_2 -Signals bei 2860 cm^{-1} (schwarze Quadrate) und der olefinischen CH-Schwingung bei 3020 cm^{-1} (orangefarbene Dreiecke) während der Ozon-Doen-Monolayer-Oxidation auf Langmuir-Trog mit dem Oberflächendruck (grüne Kurve) (a) bei einer Ozonkonzentration von $\sim 50\text{ ppb}$ und (b) im Oxidationsreaktor bei einer Ozonkonzentration von 39 ppb ($1.0 \times 10^{12}\text{ Moleküle cm}^{-3}$). Der parallel gemessene Oberflächendruck (hellgrüne Kurve, rechte Ordinate in Graph a) und die hinter dem Oxidationsreaktor gemessene O_3 -Konzentration (hellblaue Linie, rechte Ordinate in Graph b) sind ebenfalls dargestellt.

der intensiven OH-Bande bei 3580 cm^{-1} (blaue Sterne) sowie der olefinischen CH-Schwingung bei 3020 cm^{-1} (orangefarbene Dreiecke) während einer Oxidation mit einer O_3 -Konzentration von etwa 1.4×10^{12} Moleküle cm^{-3} (~ 50 ppb) gezeigt. Die VSFG-Intensität der dem Edukt eindeutig zugeordneten olefinischen CH-Schwingung nimmt kontinuierlich ab und erreicht bei $t = 900$ Sekunden das Wasserhintergrundniveau. Ungefähr zu diesem Zeitpunkt zeigt das Signal der OH-Bande eine deutlich steilere Intensitätsabnahme und erreicht bei 1250 Sekunden das Intensitätsniveau des Wasserhintergrundes. Der Oberflächendruck zeigt eine kontinuierliche Abnahme auf einen Wert von 6 mN m^{-1} bis ~ 1000 Sekunden. Anschließend ist ein Knick sowie eine Änderung in der Steigung der Abnahme zu beobachten.

Graph b zeigt ein Reaktor-Experiment bei einer niedrigeren O_3 -Konzentration von 1.0×10^{12} Moleküle cm^{-3} (39 ppb, hellblaue Kurve). Es ist ebenso eine kontinuierliche Abnahme des olefinischen CH-Signals bis zum Erreichen des Wasserhintergrunds zu erkennen. Das zusätzlich detektierte, aliphatische CH_2 -Signal (schwarze Quadrate) weist nur eine leichte Intensitätsabnahme auf und zeigt den Verbleib von Oxidationsprodukten auf der Oberfläche an.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der VSFG-Signalverlauf auf eine O_3 -Oxidation des Monolayers hinweist. Eine kontinuierlich, zeitliche Intensitätsabnahme lässt sich am olefinischen CH-Signal erkennen. Das hohe CH_2 -Signal und der nicht auf einen Wert von Null abfallende Oberflächendruck zum Ende der Reaktion deuten auf einen dichten Produkt-Monolayer hin.

Mögliche Produkte und die Veränderung des Monolayers wurden durch Aufnahme von VSFG-Spektren vor und nach der O_3 -Oxidation näher untersucht (Abb. 4.26). Das schwarz dargestellte Spektrum entspricht dem auf 2860 cm^{-1} normierten, fünffach gemittelten ssp-Spektrum vor der Oxidation bei einer gespreiteten Doen-Oberflächenkonzentration 5.6×10^{14} Moleküle cm^{-2} . Die roten Kurve entspricht einem sechsfach gemittelten CH-Spektrum nach der Oxidation. Es sind deutliche Signale der aliphatischen d^+ - CH_2 - und r^+ - CH_3 -Schwingungen bei 2850 cm^{-1} sowie 2880 cm^{-1} zu sehen. Ebenfalls ist ein höheres Signal bei 2945 cm^{-1} zu beobachten, welches der r_{FR}^+ - CH_3 -Schwingung zugeordnet ist. Diese Bande ist aber in der Intensität höher als das der r^+ - CH_3 -Bande. Dieses Verhältnis der beiden Peaks wurde in den VSFG-Spektren der reinen Modellsubstanzen immer im umkehrten Verhältnis beobachtet. Die hohe Signalintensität weist also auf weitere Produkt-Schwingungssignale in diesem Bereich hin. Das Signal der olefinischen CH-Schwingung bei 3020 cm^{-1} ist im roten Spektrum nicht mehr vorhanden. Insgesamt lässt das ssp-Spektrum nach der Oxidation auf einen geordneten Produkt-Monolayer schließen.

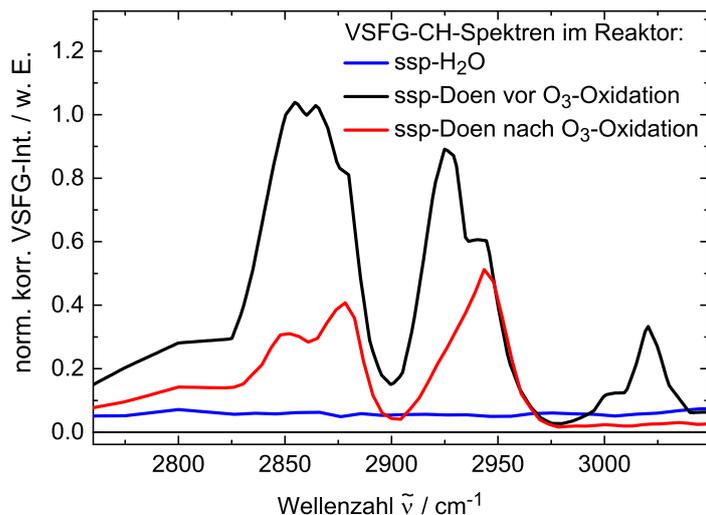


Abbildung 4.26: VSFG-Spektrum des CH-Bereichs der Doen-Monolayer im Reaktor vor der Oxidation (schwarze Linie, Mittelung von fünf Messungen) und nach der Oxidation (rote Linie, Mittelung von sechs Messungen) sowie zum Vergleich im gleichen Bereich das H₂O-Spektrum (blaue Linie, Mittelung von fünf Messungen) im Reaktor.

Kinetische Auswertung und reaktiver Aufnahmekoeffizient des Doen-Monolayers

Die kinetische Auswertung der Doen-Monolayer-Ozonolyse stützt sich auf folgende, im Vergleich zur Octadecensäure-Monolayer-Oxidation, veränderten Annahmen:

1. Die olefinische CH-Signalintensität ist ein eindeutiger Reaktionsindikator und nur dem Edukt-Monolayer zugeordnet.
2. Die VSFG-Signale sowie der verbleibende Oberflächendruck nach der Oxidation zeigen einen dichten, geordneten Produkt-Monolayer an der Oberfläche an.

Treffen diese Annahmen zu, wird durch die Ozonolyse der terminalen Doppelbindung die Ausrichtung des Monolayers kaum gestört. Die olefinische CH-Signalintensitätsabnahme ist daher nicht durch molekulare Ausrichtungeffekte beeinflusst und spiegelt die Konzentrationsverluste der Doppelbindung auf der Oberfläche wider. Es ist festzuhalten, dass dem Doen-Monolayer ein interner Standard fehlt, der eine Anfangskonzentrationsbestimmung unabhängig von der absoluten VSFG-Intensität ermöglicht. Daher wurde die gemessene VSFG-Intensität zu Beginn des Oxidationsexperiments unabhängig von ihrer absoluten Intensität auf die maximale Oberflächenkonzentration des Doen-Monolayers von 5×10^{14} Moleküle cm^{-2} normiert.

In Abbildung 4.27 ist exemplarisch die kinetische Auswertung für drei verschiedene O₃-Konzentrationen gezeigt. Graph a zeigt die gewurzelten, hintergrundkorrigierten und normierten VSFG-Intensitätsverläufe des olefinischen CH-Signals in grün für

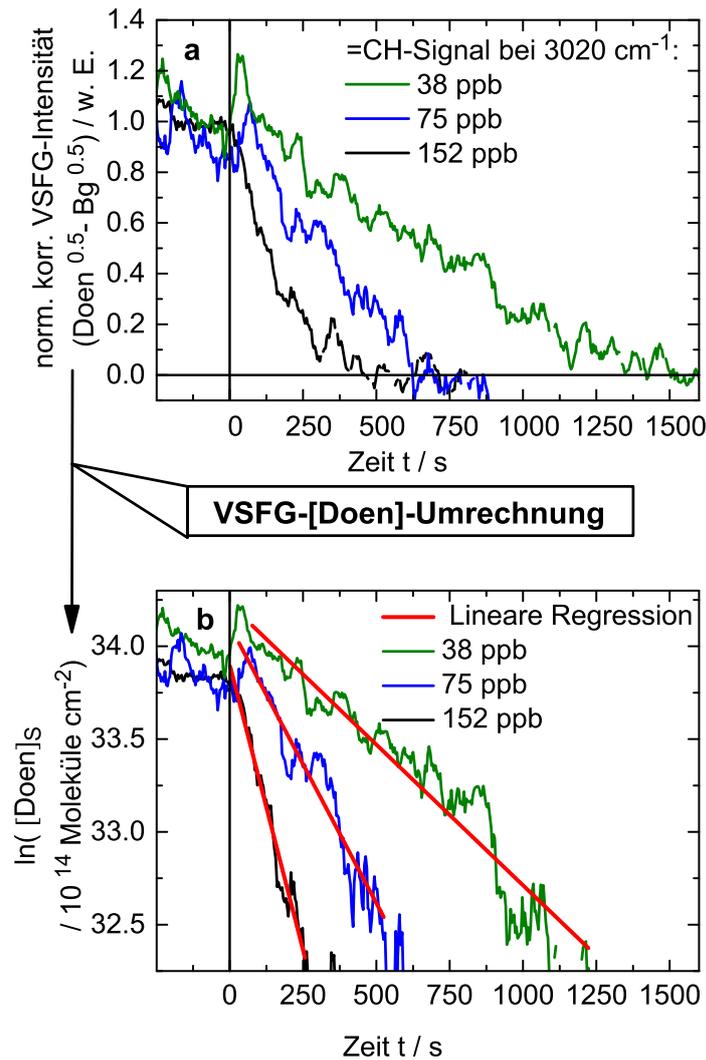


Abbildung 4.27: Graph a zeigt die gewurzelten, hintergrundkorrigierten und normierten =CH-Signalintensitätsverläufe bei 3020 cm^{-1} der O_3 -Doen-Monolayer-Oxidation bei drei verschiedenen Ozonkonzentrationen. In Graph b ist der natürliche Logarithmus der berechneten Doen-Oberflächenkonzentration $\ln([\text{Doen}]_s)$ gegen die Zeit t aufgetragen. In rot sind jeweils die linearen Regressionsgeraden abgebildet, wobei die Steigung jeweils der Geschwindigkeitskonstante k_1 entspricht.

eine Ozonkonzentration von 1.0×10^{12} Moleküle cm^{-3} (38 ppb), in blau für 1.9×10^{12} Moleküle cm^{-3} (75 ppb) und die schwarze Kurve für 3.9×10^{12} Moleküle cm^{-3} (152 ppb). Es ist deutlich zu erkennen, dass der zeitliche Intensitätsabfall bei höheren Ozonkonzentrationen schneller ist. Graph b zeigt die halb-logarithmische Auftragung der Messdaten. Die Steigung der roten linearen Regressionsgeraden entspricht der Geschwindigkeitskonstante k_1 pseudo-erster Ordnung.

Die Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstante k_1 sind in Abbildung 4.28 a gegen die O_3 -Ozonkonzentration der Gasphase aufgetragen. Es ergibt sich, wie für Be-

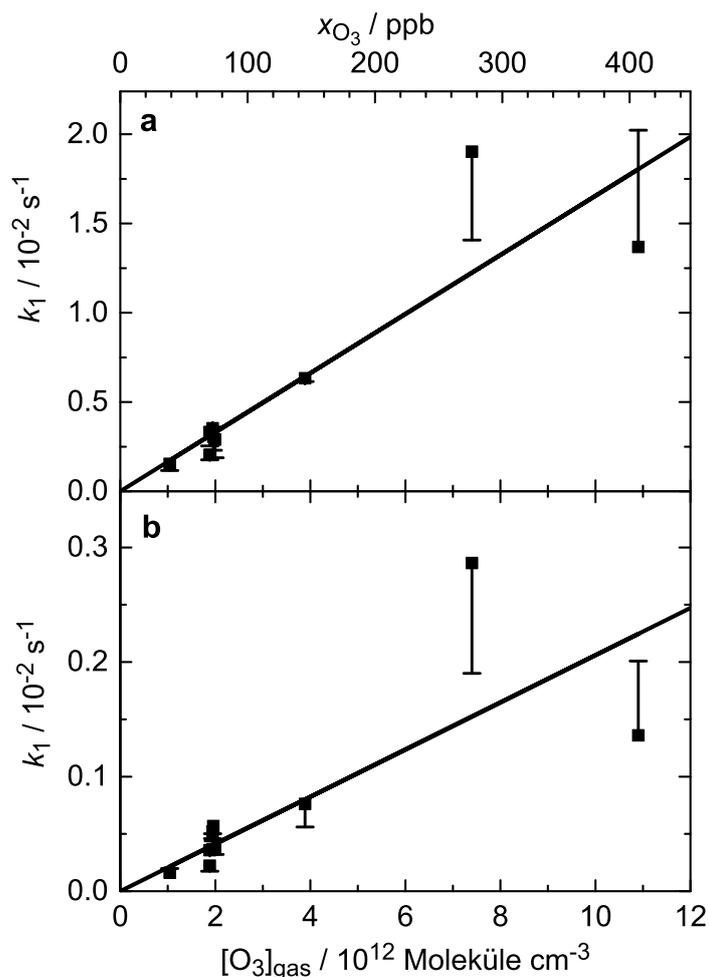


Abbildung 4.28: Vergleich der zwei verschiedenen Auswertungen der VSFG-Doen-Oxidationsdaten. Die Auswertung in Auftragung (a) stützt sich auf die Annahme, dass durch die Oxidation sich dichten Produkt-Monolayer bildet und somit kein dynamischer VSFG-Detektionsbereich gibt und die gesamte Oberflächenkonzentration detektiert wird. In Auftragung (b) wurde für die Auswertung die sich von den Octadecensäurederivaten ableitende Annahme verwendet und der dynamische VSFG-Konzentrationsbereich (Erklärung siehe Abb. 4.23) angewendet. Die Steigung der Geraden ergeben die jeweilige bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 (siehe Tab. 4.6). Die Fehler in (a) entsprechen der Auswertung mit der Hälfte der gemessenen Konzentration und in (b) gibt es die Unsicherheit des Zeitpunktes bei dem die VSFG-Intensität das Niveau des Hintergrundes erreicht.

dingungen pseudo-erster Ordnung erwartet, ein lineares Verhalten. Die Steigung dieser Gerade entspricht der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante in Volumeneinheiten $k_2(\text{Doen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkt}) = 1.7 \pm 0.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich mit Gleichung 2.33 und der Oberflächenkonzentration eines dichten Doen-Monolayer ($5.2 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-2}$, das entspricht der maximalen erreich-

ten Oberflächenkonzentration in Abb. 4.23) der reaktive Aufnahmekoeffizient zu $\gamma = 9.6 \times 10^{-5}$.

Zum Vergleich wurde eine Auswertung ohne die oben gemachten Annahmen zum Verhalten des Doen-Monolayers und des gebildeten Produkt-Monolayers durchgeführt. Hierbei wurde in Anlehnung an die Auswertung der Octadecensäurederivate der dynamische VSFG-Intensitätsbereich des olefinischen CH-Signals im Konzentrationsbereich von 3.7 bis 4.5×10^{14} Moleküle cm^{-2} (siehe dynamischer Konzentrationsbereich für die =CH-Schwingung in Abb. 4.23) für die Umrechnung in die Oberflächenkonzentration verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 b dargestellt. Die Punkte weisen durch den kleineren, ausgewählten dynamischen Bereich eine größere Streuung auf. Es ergibt sich für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ein Wert von $k_2(\text{Doen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkt}) = 2.1 \pm 0.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der einem reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 1.2 \times 10^{-5}$ entspricht. Die erhaltenen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten und die reaktiven Aufnahmekoeffizienten sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Die Werte unterschieden sich deutlich da die Auswertungen auf konträren Annahmen beruhen. Die Ergebnisse des Oxidationsexperiments und der Vergleich mit Literaturdaten (siehe Abschnitt 5.3) unterstützen aber die Annahmen des geordneten Produkt-Monolayers und deuten daraufhin, dass die Ergebnisse der Auswertung in Abbildung 4.28 a die tatsächliche Reaktivität des Doen-Monolayers besser beschreibt.

Tabelle 4.6: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 nach zwei verschiedenen Auswertungen für die detektierbaren Doen-Oberflächenkonzentrationen (siehe Abb. 4.28). Für die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten wurde die Oberflächenkonzentration von 5.2×10^{14} Moleküle cm^{-2} und $\bar{v}_{\text{O}_3} = 360 \text{ m s}^{-1}$ verwendet.

Doen- auswertung	Konzentrationsbereich [Doen] _S / $10^{14} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$	$\gamma /$ 10^{-5}	$k_2 /$ $10^{-16} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molek. s}}$
Abb. 4.28 a	5.2 bis 0	9.6	16.6 ± 1.9
Abb. 4.28 b	4.5 bis 3.6	1.2	2.1 ± 0.4

5 Diskussion

Die Ergebnisse der VSFG-spektroskopischen Untersuchungen der Langmuir-Monolayer, der zeitaufgelösten Messungen der VSFG-Signalintensitäten während der Ozon-Oxidation und deren kinetische Auswertung werden im Folgenden hinsichtlich dreier aufeinander aufbauender Hauptaspekte diskutiert. Zuerst werden die Anwendbarkeit zur quantitativen Auswertung und deren Besonderheiten beleuchtet. Im zweiten Abschnitt werden der Oxidationsmechanismus, die entstehenden Produkte sowie aufbauend auf die Diskussionspunkte des ersten Abschnitts, die möglichen Einflüsse auf das VSFG-Signal diskutiert. Der dritte Diskussionsabschnitt erörtert die Ergebnisse mit Blick auf die heterogene Oxidationskinetik sowie die reaktiven Aufnahme-Koeffizienten der unterschiedlichen in dieser Arbeit untersuchten Monolayer an der Luft-Wasser-Grenzfläche untereinander und im Vergleich mit vorliegenden Literaturdaten.

5.1 VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode

Die Verwendung der nichtlinearen VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode zur Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen anhand von Signalintensitäten der molekularen Schwingungen ist noch nicht vollständig entwickelt. Sie setzt ein grundlegendes Verständnis der Signalentstehung und der Intensitätsabhängigkeit von der Oberflächenausrichtung der Moleküle voraus. In diesem Abschnitt werden die Vor- und Nachteile der VSFG-Spektroskopie anhand der gemessenen VSFG-Signale und deren Intensitätsverläufe während der 2D-Phasendynamik der Monolayer diskutiert. Anschließend werden diese Ergebnisse mit der Literatur verglichen und die Reproduzierbarkeit der Messungen kritisch beleuchtet.

5.1.1 Reproduzierbarkeit der VSFG-Spektren

Die Ergebnisse der Referenz- und Standard-Messungen in Abschnitt 4.1 zeigen eine insgesamt unbefriedigende Reproduzierbarkeit der VSFG-H₂O-Spektren, welche die

Subphase darstellt. Speziell im spektralen Bereich der OH-Schwingungen sind größere Unterschiede zu erkennen. So sind beim Vergleich der relativen Signalintensität der breiten OH-Brückenbande zur freien OH-Schwingung in Abbildung 4.1 deutliche Unterschiede zu erkennen. Diese lassen sich ebenfalls in vielen publizierten Spektren in der aktuellen Literatur feststellen (siehe dazu Anhang Abb. A2 aus Ref. [10]). Um die H₂O-Spektren von Einflüssen des verwendeten Spektrometers zu korrigieren und somit eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, wurden in der Literatur mitunter eine Normierung auf ein Referenzspektrum einer Galliumarsenid-Oberfläche oder *z*-Cut-Quarzoberfläche beschrieben.^[93,100,128] Des Weiteren setzten Raymond et al.^[128] einen Reaktor ein, in welchem die Wasseroberfläche kontinuierlich mit trockenem Stickstoff überströmt wurde, um diese vor Verunreinigungen aus der Laborluft zu schützen.^[128] Im Gegensatz dazu wurde die in dieser Arbeit gezeigten H₂O-Spektren weder auf ein Referenzspektrum normiert, noch wurde die Wasseroberfläche durch zusätzliche Aufbauten von der Laborluft abgeschirmt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die im OH-Bereich detektierten Intensitätsfluktuationen teilweise durch Verunreinigungen aus der Laborluft hervorgerufen wurden. Die gute Reproduzierbarkeit von Messungen unterschiedlicher Wasserproben am selben Tag gibt allerdings auch Hinweise auf Tag-zu-Tag-Schwankungen, welche auf apparative Effekte des Spektrometers zurückzuführen sind.

Der DPPC-Monolayer als Referenz-Monolayer wurde im Arbeitskreis, während der Langzeitstudie bei der Meeresoberfläche mittels VSFG-Spektroskopie untersucht wurde, von Kristian Laß etabliert.^[10,96,129] Die in dieser Publikation berichtete, für eine nichtlineare Methode zufriedenstellende Reproduzierbarkeit des CH-Bereichs von 10% über mehrere Monate hinweg beweist die Stabilität des DPPC-Monolayers und die gute Reproduzierbarkeit der gespreiteten Oberflächenkonzentration.^[96] Die Intensitätsschwankungen des H₂O-Hintergrundsignals fallen bei den bis zu 150-fach intensiveren CH₃-Signalen und dem Einfluss des Monolayers auf die OH-Brückenbande kaum ins Gewicht. Die Lage und Zuordnung der CH-Schwingung sowie das detektierte Intensitätsverhältnis der CH₃-Fermi-Resonanz des DPPC-Monolayers stimmen innerhalb der Genauigkeit der VSFG-Messungen mit Literaturdaten^[61] überein.

Die im Vergleich dazu schlechtere Tag-zu-Tag-Reproduzierbarkeit der VSFG-Intensität der Spektren im CH-Bereich der ungesättigten Verbindungen kann entweder durch direkt während der Spreitung einsetzende Oxidationsprozesse oder eventuelle Spreitungsfehler durch Abtauchen von Mizellen in die wässrige Subphase erklärt werden. Des Weiteren fallen durch die geringere VSFG-Signalintensität dieser Monolayer die Unterschiede des H₂O-Hintergrundes im CH-Bereich stärker ins Gewicht. Das Problem der VSFG-Intensitätsschwankungen für die gespreiteten Monolayer

wurde mittels des internen Standards des spezifischen $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses für die drei einfach-ungesättigten Octadecensäurederivat-Monolayer gelöst. Die Variation des H_2O -Hintergrundes wurde zusätzlich durch die Bildung der Differenz aus den gewurzelten Signalen der Monolayer und des H_2O -Hintergrundes (Bg) berücksichtigt. Im Rahmen der Masterarbeit von Alexandra Dabrowski konnte durch dieses Vorgehen ebenfalls eine verbesserte Reproduzierbarkeit der VSFG-Spektren eines Vaccensäure-Monolayers erreicht werden.^[130]

Die Lage und die Zuordnung der Schwingungen in den Spektren der einfach-ungesättigten Substanzen werden teilweise durch dicht beieinander liegende, sich überlagernde und interferierende VSFG-Signale erschwert. Anders als in bisherigen Arbeiten^[117] wurde im Rahmen dieser Arbeit bei der Simulation der VSFG-Spektren der Octadecensäurederivat-Monolayer insbesondere auf eine konsistente Simulation der in beiden Polarisationskombinationen aufgenommenen Spektren geachtet und konsequent Signale mit negativer Phasenlage mit in die Simulation einbezogen. Die theoretisch basierten Zuordnungsregeln von Wang et al.^[60] und die Zusammenhänge zwischen den Peakbreiten von Hirose et al.^[85] wurden ebenfalls beachtet. Die auf diese Weise in dieser Arbeit gewählten Zuordnungen stimmen mit den meisten Fällen mit der in der Literatur^[45,67] vorgenommenen Zuordnungen überein. Eine Ausnahme stellt die von Tang^[117] gewählte Zuordnung dar, die anhand der konsistenten Simulation der OA und EA Spektren in dieser Arbeit widerlegt werden konnte.

5.1.2 VSFG-Kalibrierkurven und molekulare Ausrichtung

Die VSFG-LT-Ergebnisse der verschiedenen Modellsubstanzen weisen deutlich unterschiedliche Verläufe der Π -A-Isothermen auf, die durch relativ kleine strukturelle Änderungen in den oberflächenaktiven Moleküle hervorgerufen werden. Diese Unterschiede zeigen sich teilweise noch deutlicher im VSFG-Signalintensitätsverlauf. Aus der VSFG-Signalintensität kann direkt auf eine unterschiedliche molekulare Oberflächenausrichtung der 2D-Phasen und deren Änderung bei Phasenübergängen zurück geschlossen werden. Die genaue Interpretation der VSFG-CH-Intensitäten und ihrer Verhältnisse zeigt darüber hinaus zusätzliche Charakteristika und Unterschiede, welche in den Daten der Π -A-Isothermen nicht zu erkennen sind.

Im Ergebnisteil wurde an entsprechender Stelle der VSFG-Signalintensitätstrend hinsichtlich der Ausrichtung der Alkylketten bereits interpretiert (siehe Abschnitte 4.2.2, 4.3.2 und 4.4.2). An dieser Stelle sollen daher nur die wichtigen Merkmale, welche für die in den weiteren Abschnitten folgende Diskussion wichtig sind, noch ein-

mal kurz aufgegriffen werden. Insbesondere sollen die erhaltenen Ergebnisse und VSFG-Oberflächenkonzentrations-Kalibrierkurven anhand der Literatur und im Hinblick auf die Gültigkeit der für die kinetischen Auswertungen wichtigen Annahme, dass die 2D-Phasendynamik schneller als die Oxidation ist, kritisch überprüft werden.

Im Gegensatz zu den gesättigten Substanzen SA und AA weisen die Octadecensäurederivate eine durch die Doppelbindung beeinflusste Oberflächenausrichtung auf. Auch sind messbare VSFG-Intensitäten über einen größeren Konzentrationsbereich zu erkennen. Mittels Kalibrierkurven wurde dieser Oberflächenkonzentrationsbereich für das jeweilige Octadecensäurederivat mit dem molekülspezifischen dynamischen VSFG-Intensitätsbereich verknüpft. Es wurde eine gute Reproduzierbarkeit der VSFG-Signalintensitätsverläufe im Bereich der LE-Phasen gefunden. Dieser Bereich kennzeichnet sich bei niedriger Konzentration jeweils durch einen stufenartigen Intensitätsanstieg aus, welcher durch einen abrupten Phasenübergang zwischen der G- und LE-Phase hervorgerufen wird. Dieser wird von Voss et al.^[45] als ein Phasenübergang erster Ordnung beschrieben. Das von diesen Autoren veröffentlichte ssp-OA-SFG-Spektrum, das bei Konzentrationen etwas oberhalb des Lift-off-Punkts gemessen wurde,^[45] stimmt mit den in dieser Arbeit gefundenen Spektren überein. Die VSFG-Stufe weist auf eine schnelle Dynamik der 2D-Phasen hin.

Backus et al.^[90] erläutern anhand von Messungen eines DPPC-Monolayers allerdings, dass ein stufenartiger Anstieg der VSFG-Intensität auch ein Artefakt der SFG-Messung selbst sein kann. Sie zeigten, dass während einer Kompression mittels Langmuir-Trog und gleichzeitiger SFG-Messungen mit einem breitbandigen IR-Puls (FWHM von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) die Intensitätsstufe, je nach verwendeter Pulsenergie, bei unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen auftritt. Dabei war es möglich, die VSFG-Intensitätsstufe durch eine Reduktion der Energie des IR-Pulses zu größeren Molekülflächen zu verschieben. Dieses Verhalten erklären die Autoren mit dem Aufheizen der Wasseroberfläche durch den IR-Puls, was im beschriebenen Experiment zu einer Bildung einer Marangoni-Strömungszelle geführt haben könnte. Dadurch werden LE-Domänen während des G-LE-Übergangs verdrängt und folglich erst bei höheren Oberflächenkonzentrationen detektierbar.^[90]

Im Gegensatz zu den Experimenten mit einem Breitband-IR-Puls von Backus et al., wurden die VSFG-Spektren der vorliegenden Arbeit mit einem durchstimmbaren VSFG-Spektrometer mit einer spektralen Halbwertsbreite von $\sim 3.5 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Tatsächlich wurden auch mit diesem schmalbandigen Puls Substanzverluste eines DPPC-Monolayers durch Aufheizeffekte der Oberfläche beobachtet. Diese traten allerdings nur bei Wellenlängen auf, die der OH-Brückenbande zuzuordnen sind

(siehe Anhang Abb. B5). Im CH-Bereich wurden hingegen keine Ablationseffekte beobachtet, da dort die Subphase den IR-Laserpuls nicht im ausreichenden Umfang absorbiert. Somit können die von Backus et al.^[90] beschriebenen Effekte, die durch den Breitband IR-Puls hervorgerufen Marangoni- oder Ablationseffekte, für die zeitaufgelösten VSFG-Messung dieser Arbeit nahezu ausgeschlossen werden. Einen ähnlichen Signal-IR-Energie-Effekt beschreiben ebenfalls Sakai und Umemura bei IRRAS-Messungen eines SA-Monolayers auf Wasser.^[131]

Bei einzelnen VSFG-LT-Messungen der Octadecensäurederivate zeigte bei der Auswertung eine minimale Variation bei der Oberflächenkonzentration der VSFG-Intensitätsstufe. Diese Verschiebung zeigte aber eine deutliche Abhängigkeit zur Expansions- oder Kompressionsgeschwindigkeit und ist damit ein Effekt der 2D-Phasendynamik und kein Artefakt der VSFG-Messung. So lässt sich abschließend festhalten, dass es zwar apparative Einflüsse auf die Ausprägung der VSFG-Intensitätsstufe gibt, es aber davon auszugehen ist, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente das 2D-Phasenverhalten korrekt wiedergeben. Des Weiteren wurde der stufenartige Charakter in den VSFG-Intensitätsverläufen bei den Oxidations-Experimenten ebenfalls beobachtet, was darauf schließen lässt, dass eine Anwendung der VSFG-LT-Experimenten als Kalibrierkurve zulässig ist. Die Ausrichtungseffekte des Doen-Monolayers (siehe Abb. 4.23) im Vergleich zu den Octadecensäurederivaten sind auf einen viel kleineren Oberflächenkonzentrationsbereich beschränkt. Die Π -A-Isotherme des Doens zeigt große Ähnlichkeit mit denen der gesättigten Substanzen von SA und AA (siehe Abb. 4.9). Daher liegt der Doen-Monolayer wahrscheinlich in einer kondensierten 2D-Phase vor. Die Trends der VSFG-Signalintensitäten bei dem VSFG-LT-Experiment des Doen-Monolayers zeigten keinen Kreuzungspunkt und somit konnte im Fall dieses Monolayers kein interner Standard für die Bestimmung der tatsächliche Oberflächenkonzentration gefunden werden. Daher ist die kinetische Auswertung der VSFG-Signale nicht unabhängig von der absoluten VSFG-Intensität möglich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Dynamik der 2D-Phasen der Langmuir-Monolayer gemäß den VSFG-LT-Messungen (i) auf einer schnelleren Zeitskala stattfindet als die Oxidationsreaktion und (ii) die spezifische Oberflächenausrichtung der Moleküle widerspiegelt.

5.2 Oxidationsmechanismus und -produkte

In diesem Abschnitt sollen der Mechanismus und die entstehenden Produkte der Ozon-Oxidation der einzelnen Monolayer anhand von Literaturdaten diskutiert werden. Hierbei spielt die Oberflächenaktivität der entstehenden Produkte und der mögliche Einfluss auf das detektierte VSFG-Signal während der Oxidation für die kinetische Auswertung eine wichtige Rolle.

Die Reaktion der Doppelbindung mit Ozon und der mittlerweile gut etablierte Mechanismus,^[5] der über die reaktive Zwischenstufe des Criegee-Intermediats verläuft,^[36] ist Abbildung 1.2 dargestellt. Für die sekundäre Reaktionen des Criegee-Intermediats und die entstehenden Endprodukte sind die genauen Reaktionsbedingungen, beispielweise die Verfügbarkeit von Wasser,^[5] ausschlaggebend. Lai et al.^[132] konnten zeigen, dass bei der O₃-Oxidation verschiedener, einfach-ungesättigter Phospholipide mit niedrigen O₃-Konzentrationen nicht alle Criegee-Intermediate von Wasser abgefangen werden und es zu geringen Ausbeuten des Sekundärozonids kommt.^[132] Für die terminale Doppelbindung ist von Thomas et al.^[133] ein Mechanismus mit Formaldehyd als Hauptprodukt und die Bildung einer terminalen CH₃-Gruppe unter Abspaltung von CO₂ postuliert worden.^[133]

5.2.1 Ozonolyse der Octadecensäurederivate

In der Literatur sind für die Reaktion von OA mit Ozon in einer protischen Reaktionsumgebung vier Produkte mit niedrigem Molekulargewicht (engl. *low molecular weight* - LMW),^[23,27,33,134–137] Azelainsäure, 9-Oxononansäure, Nonanal und Nonansäure (NA) (siehe Abb. 1.2 und Abb. 3.1), sowie Produkte mit höherem Molekulargewicht (engl. *high molecular weight* - HMW)^[37,138] wie Oligomere oder Polymere bekannt. Die Verhältnisse der Produkte hängen von den genauen Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche ab.^[5]

Aufgrund ihrer kurzen Alkylketten besitzen die vier LMW-Produkte im Gegensatz zu OA (5.6 mg L⁻¹, berechnete Löslichkeit für nicht gepuffertes Wasser bei T=25 °C^[87] und ebenso für alle weiteren Löslichkeiten) eine höhere Wasserlöslichkeit. Die beiden LMW-Produkte mit jeweils zwei hydrophilen Gruppen am Ende der Alkylkette besitzen mit 8.7 g L⁻¹ für Azelainsäure und mit 3.1 g L⁻¹ für 9-Oxononansäure eine gute Wasserlöslichkeit. NA besitzt eine Löslichkeit von 1.0 g L⁻¹. Diese wird nur noch von Nonanal mit einer Löslichkeit von 0.33 g L⁻¹ unterboten. Nonanal stellt aber das flüchtigste Produkt (Dampfdruck ~ 0.35 mbar bei T=25 °C^[87]) dar und wurde bereits in der Gasphase bei OA-Oberflächenoxidationen detektiert.^[32,139] In der Literatur werden folgende Ausbeuten der LMW-Produkte berichtet: Azelainsäure mit

1-6 %, [29,136,138] 9-Oxononansäure mit 14 und 25 %, [29,138] 2 und 9 % für NA [29,136] und 25 bis 42 % für Nonanal. [23,29,33] Wegen der deutlich höheren Wasserlöslichkeit und dem höheren Dampfdruck der LMW-Produkte sollten diese die Wasseroberfläche entweder durch Lösung in die wässrige Subphase oder durch Verdampfung in die Gasphase verlassen. Diese Produkte sind also mittels VSFG-Spektroskopie nicht detektierbar. Dies unterstützt die Annahme, dass sich das während der OA-Oxidation gemessene VSFG-Signal nur dem Edukt OA zuordnen lässt. Diese Interpretation wird von SriSankar und Patterson [140] mittels Langmuir-Trog-Messungen und ebenfalls von Voss et al. [45] durch VSFG-Messungen bestätigt. Voss et al. konnten keine VSFG-CH-Schwingungssignale nach Spreitung von fünf OA-Monolayer-Äquivalenten (ML) für NA und bei zwei ML für Nonanal detektieren. Erst nach Spreitung von drei ML Nonanal konnten sie VSFG-CH-Signale detektieren, welche sich aber grundlegend von den VSFG-Signalen während der O₃-Oxidation unterschied. [45] In die gleiche Richtung deuten die Ergebnisse von González-Labrada et al. [43], die beim Versuch der Aufnahme einer Π -A-Isotherme von Nonanal und NA keinen Anstieg im Oberflächendruck detektieren konnten. [43]

Im Widerspruch zu diesen Beobachtungen vermuteten King et al. [31], dass nach der O₃-Oxidation eines deuterierten OA-Monolayers ein dichter Produkt-Monolayer aus NA auf der Wasseroberfläche verbleibt. In ihrer Studie wurde die Oxidation des deuterierten OA-Monolayers (d-OA) mittels Neutronenreflexion beobachtet. Ihre Reflexionsdaten und ebenfalls der im Artikel dargestellte Oberflächendruck nach längerer O₃-Oxidation ließen darauf schließen, dass etwa die Hälfte der Produkte auf der Oberfläche verbleiben. Das durchschnittliche Verhältnis des deuterierten Materials vor und nach der Reaktion auf der Oberfläche beträgt laut ihren Messungen 0.51 und liegt nahe am Verhältnis des enthaltenen Deuteriums von NA zu OA von $17/33 = 0.52$. Laut King et al. fiel der gemessene Oberflächendruck während der Oxidation nur auf einen Wert von $\Pi = 14 \text{ mN m}^{-1}$ (Abb. 2 in Ref. [31]) ab. [31] Dies widerspricht eindeutig den Ergebnissen dieser Arbeit in Abb. 4.15 a, in der der Oberflächendruck während der Oxidation auf nahezu Null abnimmt. Dieses in dieser Arbeit festgestellte Verhalten wird ebenfalls von den Ergebnissen von Voss et al. (Abb. 5 in Ref. [45]) und von González-Labrada et al. [43] bestätigt. Um das nicht-flüchtige und am schlechtesten lösliche Produkt NA zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere ML NA auf die Luft-Wasser-Oberfläche gespreitet. Während der Aufnahme einer Langmuir-Trog-Kompressionsisotherme konnte in keinem Fall ein VSFG-CH-Signal oder eine Änderung des Oberflächendrucks detektiert werden. Auch Lunkenheimer et al. [82] haben gezeigt, dass sich die Oberflächenspannung einer wässrigen NA-Lösung erst ab einer Lösungskonzentration von ungefähr $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ signifikant

von der Oberflächenspannung der reinen Wasseroberfläche unterscheidet.^[82] Die in unseren Experimenten maximal erreichte wässrige Lösungskonzentration bei einer 100 %-igen Ausbeute von NA aus OA würde hingegen nur bei 10^{-6} mol L⁻¹ liegen und somit um einen Faktor 10 zu niedrig sein. Um kooperierende Effekte von NA und dem OA-Monolayer auszuschließen, wurden zusätzlich Co-Spreitungen von beiden Substanzen durchgeführt. Nach fünf Minuten wurde eine Π -A-Isotherme aufgenommen. Erneut wurde kein Unterschied zum reinen OA-Monolayer festgestellt (siehe Anhang Abb. C7). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die von King et al.^[31] gemachten Beobachtungen in keinsten Weise reproduziert werden konnten und die vorliegende Arbeit und auch alle anderen Studien^[43,45,140] das Verschwinden der Produkte von der Luft-Wasser-Grenzfläche bestätigen.

Für die O₃-Oxidation eines EA-Monolayers (5.6 mg L⁻¹) werden die gleichen LMW-Produkte erwartet wie für OA. Daher gilt die oben geführte Diskussion ebenso für EA.

Bei MeOA (1.1 mg L⁻¹) sollte anstatt Azelainsäure und der 9-Oxononansäure jeweils der Methylester der beiden Verbindungen entstehen. Dieser besitzt eine leicht reduzierte Wasserlöslichkeit von 3.6 g L⁻¹ für den Monomethylester der Azelainsäure und 1.2 g L⁻¹ für den 9-Oxononansäuremethylester. Diese bifunktionalen Produkte der MeOA-Oxidation sind damit immer noch deutlich besser löslich als die kurzketigen Produkte NA und Nonanal. Erstaunlicherweise konnten Pfrang et al.^[44], im Gegensatz zur Oxidation des d-OA-Monolayers von King et al.^[31], bei den nachfolgenden Oxidationsexperimenten eines deuterierten MeOA-Monolayers (d-MeOA) keine Hinweise auf oberflächenaktive Produkte mit Hilfe der Neutronenreflexion detektieren.^[44]

Neben den LMW-Produkten wird in der Literatur^[5,37] auch die Bildung von Produkten mit höherem Molekulargewicht (HMW-Produkte) beschrieben. Diese werden durch Polymerisation gebildet, die durch das hochreaktive Criegee-Intermediat, das eine zwitterionische oder biradikalische Struktur hat, initiiert wird. Es wurden in verschiedenen experimentellen Studien^[37,138] diese HMW-Produkte identifiziert und es kann angenommen werden, dass diese eine höhere ausgeprägte Oberflächenaffinität besitzen, obwohl durch die Oxidation zusätzliche Sauerstofffunktionen enthalten sind. Somit könnten diese Produkte eher auf der Oberfläche verbleiben oder wegen niedriger Diffusionskoeffizienten nur langsam in die Subphase abtauchen. Diese Poly- und Oligomere aus der Reaktion mit radikalischem Charakter sollten aber eine eher zufällige und ungeordnete Struktur besitzen und sollten aus diesem Grund kaum zum VSG-Signal beitragen. Dies sollte insbesondere für die spektralen Signale der terminalen CH₃-Gruppen gelten. Die in dieser Arbeit gesammelten Hin-

weise über nach der Oxidation beobachtete CH_2 -Signale, die für das Verbleiben von Produkten auf der Oberfläche sprechen, ergeben folgende Reihenfolge: MeOA (keine Oberflächenprodukte), OA (minimale Produkte) und EA (deutliche Signale der Oberflächenprodukte). Der Trend zeigt, dass eine minimale Änderung der Struktur der Moleküle einen deutlichen Einfluss auf den Mechanismus, Reaktionsbedingungen und die entstehenden Produkte hat. Entscheidend für die Unterschiede könnte der Einfluss der verschiedenen molekularen Ausrichtungen der drei Octadecensäurederivate, ihrer maximalen Packungsdichte auf der Oberfläche und ebenso der Einfluss der Beteiligung von Wasser, welches sich im Monolayer befindet, an der Reaktion sein. So wurden bei den VSFG-LT-Messungen von EA sehr hohe CH_3 -Signale gemessen, die für eine dichte und gut geordnete Konformation der Alkylketten spricht. MeOA zeigt hingegen sehr geringe Signale und das Kollapsplateau wurde bei geringeren Konzentrationen und daher geringeren Packungsdichten erreicht. Beide Faktoren könnten zu einer besseren Erreichbarkeit des Reaktionszentrums für Ozon und Wasser führen. Eine solche Interpretation ist konsistent mit einer höheren HMW-Produktausbeute bei EA im Vergleich zu OA und MeOA, da sekundär Reaktion bei einer höheren Packungsdichte wahrscheinlich begünstigt sind.

Um den Einfluss oberflächenaktiver Produkte für die kinetische Auswertung abzuschätzen, werden im Folgenden die VSFG-Signale detailliert interpretiert. Die während der O_3 -Oxidation gemessenen VSFG-Intensitätsverläufe, für OA in Abbildung 4.15 gezeigt, weisen für alle Octadecensäurederivate einen Verlauf auf, der im Wesentlichen dem Intensitätsverlauf der VSFG-LT-Experimente entspricht. In Abbildung 4.13 und 4.14 für die VSFG-LT-Kompression und in Abbildung 4.15 und 4.17a für die Oxidationsexperimente sind entsprechend mehr oder weniger ausgeprägte VSFG-Intensitätsstufen zu sehen, wobei die Änderung des $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses jeweils sehr ähnlich verläuft. Die Ähnlichkeit der VSFG-Signalverläufe zeigt, dass die detektierten VSFG-Intensitäten während der Oxidation von OA-Molekülen von ihrem charakteristischen 2D-Phasenverhalten dominiert werden. Bei näherer Betrachtung des $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses zeigen sich allerdings leichte Unterschiede. So ist der Kreuzungspunkt der CH_3 - und CH_2 -Signalintensitätskurven leicht verschoben und beim Oxidations-Experiment verbleibt am Ende der Reaktion eine CH_2 -Intensität, die deutlich höher ist als der im VSFG-LT-Experiment gemessene H_2O -Hintergrund. Dies zeigt sich auch in einem nach der Oxidation detektierbaren CH_2 -Signal (siehe Abb. 4.16 und Anhang Abb. C8). Wie bereits oben erklärt, weisen diese Beiträge auf gebildete Produkte hin, die an der Oberfläche verbleiben. Dass die Untersuchung von Oxidationskinetik und 2D-Phasendynamik mittels VSFG-Spektroskopie trotzdem recht unempfindlich ge-

genüber Einflüssen von LMW-Produkten ist, kann anhand der Ergebnisse von Cwiklik und Jungwirth^[141] und Khabiri et al.^[142] unterstützend erklärt werden. Diese Autoren führten molekular-dynamische Simulationen einer Oxidation von ungesättigten Phospholipid-Mono- und Bilayern durch. Die Simulationen zeigen, dass die noch nicht oxidierten Alkylketten ihre geordnete Struktur behalten, bis etwa die Hälfte der Moleküle oxidiert wurde.^[142] Die kurzen Produkt-Alkylketten vollziehen hingegen eine schnelle Neuorientierung und liegen eher parallel im Bilayer oder zur Wasseroberfläche.^[141,142] Somit würden die CH₃-Gruppen der kurzen Produkt-Alkylketten keine CH₃-VSFG-Intensität liefern, das $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnis ist aber durch den zusätzlichen CH₂-Beitrag zu kleineren Werten verschoben als bei der Kalibrierkurve des reinen OA-Monolayers. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Verwendung des $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnisses auf die Bestimmung von k_1 hat, wurde für einige Experimente die $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Kalibrierkurve zur Berechnung der OA-Konzentration während der Oxidation angewendet. Es zeigte sich, dass die Konzentrations-Zeit-Profile im Verlauf verzerrt werden und zu etwas höheren k_1 -Werten führen. Somit ist die ausschließliche Verwendung der CH₃-Signalintensität zur Berechnung der Oberflächenkonzentration die sinnvollere Wahl.

Bedingt durch die *trans*-Doppelbindung können bei EA die Alkylketten eine dichtere und günstigere all-*trans*-Konformation einnehmen. Das könnte dazu führen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Wassermolekülen im Monolayer und somit in der Nähe des Reaktionszentrums reduziert ist. Folglich können sekundäre und Verzweigungsreaktionen der reaktiven Zwischenstufe begünstigt werden und in einer höheren Ausbeute der HMW-Produkte resultieren. Wie oben diskutiert, sollten die möglichen Produkte aber kaum zur VSFG-Signalintensität der CH₃-Gruppe beitragen und die VSFG-Messung nach wie vor von der entsprechenden nicht oxidierten Octadecensäure-Moleküle dominiert werden.

5.2.2 Ozonolyse von HenA

Bei der Ozonolyse des HenA entstehen, durch die geänderte Position der Doppelbindung, im Vergleich zu OA andere LMW-Produkte. Nimmt man den gleichen Mechanismus wie im Fall von OA an, sollten folgende vier LMW-Produkte entstehen: Oxalsäure (320 g L⁻¹), Glyoxylsäure (612 g L⁻¹), Myristinsäure (32 mg L⁻¹) und Tetradecanal (7.9 mg L⁻¹). Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeit der beiden langkettigen Produkte deutlich geringer ist als die der beschriebenen LMW-Produkte bei den Octadecensäurederivaten. Eine Π -A-Isotherme eines Myristinsäure-Monolayers wurde von Agrawal und Neuman publiziert, es handelt

sich um eine Langmuir-Monolayer-bildende Fettsäure.^[143] Dies stimmt mit der Faustregel überein, dass *n*-Fettsäuren mit einer Alkylkette aus mehr als 12 Kohlenstoffatomen wasserunlöslich sind^[82] und eine hohe Tendenz zur Bildung von Monolayern aufweisen. Erst bei der Deprotonierung der Kopfgruppe bei basischen pH-Werten wird die Löslichkeit signifikant höher und daher auch die Diffusion in die Subphase signifikant größer.^[144]

Die bei den Octadecensäurederivaten in der Literatur belegte Bildung von HMW-Produkten ist bei der Oxidation des HenA-Monolayers ebenfalls zu erwarten. Durch die Position der Doppelbindung bei HenA, welche bei aufgerichteten Alkylketten näher an der Wasseroberfläche ist, ist zu erwarten, dass hier die Reaktion in einer wässrigen Umgebung stattfindet und somit die Ausbeute der HMW-Produkte reduziert sein könnte. Generell erwartet man nach Dennis-Smith et al. bei einer reduzierten Feuchte und niedrigeren Ozonkonzentrationen eine erhöhte Ausbeute an nicht-flüchtigen Produkten,^[145] zu welchen auch die HMW-Produkte zählen.

Der Großteil, der im Abschnitt 4.4.2 in Abbildung 4.24 gezeigten VSFG-Signalintensitätsverläufe der HenA-Monolayer zeigen während der O₃-Oxidation über lange Zeit nahezu keine Änderung. Nur die Messung bei einem O₃-Molenbruch von 270 ppb, die bei einer niedrigeren HenA-Anfangskonzentration durchgeführt wurde, zeigt eine sehr langsame Intensitätsabnahme. Nach 60 Minuten hat die Ausgangssignalintensität auf etwa die Hälfte abgenommen. Dabei kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass dieser langsame Abfall, der weit über den Reaktionszeiten der Octadecensäurederivate liegt, durch apparative Gründe hervorgerufen wurde. Sehr auffällig ist hingegen der Verlauf der Oxidation mit dem höchsten O₃-Molenbruch von 892 ppb. Dieser kennzeichnet sich dadurch, dass sich über 50-Minuten ein nahezu gleichbleibend hohes Intensitätsniveau der ν^+ -CH₃-Schwingung zeigt, welche dann nahezu abrupt auf das VSFG-Hintergrundniveau des Wassers (Bg) abfällt. Dieser Verlauf der VSFG-Intensität erinnert an den Verlauf der VSFG-LT-Messungen der gesättigten Moleküle, SA und AA (Abschnitt 4.2.2, Abb. 4.9). Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist, dass die langkettigen Produkte des HenA-Monolayers, Myristinsäure und Tetradecanal, in einer geordneten, kondensierten 2D-Phase des gemischten Monolayers bleiben und erst nach weiteren Konzentrationsverlusten durch sekundäre Reaktionen, z.B. durch OH-Radikale, bei Unterschreiten einer bestimmten Monolayerkonzentration direkt in die nicht VSFG-detektierbare G-2D-Phase übergehen.

Aus der höheren benötigten O₃-Konzentration und der längeren Dauer der Oxidation des HenA-Monolayers lässt sich rein qualitativ auf eine verminderte Reaktivität bzw. Erreichbarkeit der Doppelbindung schließen. Einen Hinweis darauf, dass die Er-

reichbarkeit der Doppelbindung einen Effekt auf die Reaktivität hat, lässt sich aus den von Tyrode et al.^[67] durchgeführten Experimenten ableiten. Diese haben bei der VSFG-spektroskopischen Untersuchung der O₃-Oxidation eines Monolayers einer mehrfach-ungesättigten Fettsäure eine Reduktion der Reaktivität mit steigendem Oberflächendruck detektiert. Ihre qualitative Interpretation ist, dass die Packungsdichte des Monolayers mit steigendem Oberflächendruck zunimmt und somit die Doppelbindung vor der Oxidation durch das Ozon aus der Gasphase geschützt ist.^[67] Im Gegensatz hierzu konnten im Rahmen dieser Arbeit, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von King et al.,^[31] keine Hinweise auf Reaktivitätsunterschiede der OA-Oxidation bei unterschiedlichen OA-Oberflächenkonzentrationen detektiert werden. Inwieweit die erhaltenen VSFG-Intensitätsverläufe im Fall der HenA-Oxidation auf einen Unterschied der Reaktivität oder auf die Entstehung oberflächenaktiver Produkte zurückzuführen sind, lässt sich ohne weitere Experimente nicht entscheiden. Fest steht aber, dass die bei den Octadecensäurederivaten erfolgreiche Etablierung der quantitativen Analysen der VSFG-Intensitätsverläufe der terminalen CH₃-Gruppe so bei HenA nicht möglich ist. Um die Oxidation des HenA-Monolayers weiter zu untersuchen, muss für Folgeexperimente der Gasströmungsaufbau für die gezielte Herstellung höherer Ozonkonzentrationen umgebaut werden. Dann sollte es beispielsweise möglich sein, systematische Analysen des zeitlichen Verhaltens des stufenartigen VSFG-Intensitätsabfalls des r^+ -CH₃-Signals bei HenaA zu untersuchen. Ob die durch die Position bedingte, verminderte Erreichbarkeit der Doppelbindung eine Rolle spielt, könnte mittels einer Oxidationsmessreihe bei möglichst niedriger HenA-Anfangskonzentration und einer folglich ungeordneteren Struktur nachgegangen werden. Hierbei nimmt die Packungsdichte der Alkylketten auf der Oberfläche ab und es entstehen mehr gauche-Defekte. Eine weitere Möglichkeit wäre es, eine spezifische Schwingung zu detektieren, welche der Kopfgruppe zugeordnet ist. Die Carbonyl-Schwingung bietet sich dazu nicht an, da die Produkte ebenso Carbonyl-Funktionen besitzen. Durch Veresterung der Carbonsäure, wie im Fall von MeOA, könnte die Methyl-Funktion an der Kopfgruppe aber zusätzlich detektierbar werden. Dies sollte nach der Oxidation als Teil der kürzeren Produkte in die Subphase abtauchen und daher direkte Rückschlüsse auf die Reaktivität geben. Hierbei wäre allerdings zu beachten, dass auch diese minimale strukturelle Veränderung, wie in dieser Arbeit am Beispiel von OA und MeOA gezeigt, auch zu einer deutlichen Änderung des Oberflächenverhaltens führen wird.

5.2.3 Ozonolyse von Doen

Bei der Ozonolyse der terminalen Doppelbindung des Doens wird ebenso zuerst das Primärozonid gebildet und es zerfällt in die Criegee-Intermediate und die jeweiligen Aldehyde.

So entsteht Formaldehyd, welches in der Gasphase als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von $50 \pm 1\%$ von Thomas et al. [133] bei der Oxidation von organischen Monolayern auf Glas mit terminalen Doppelbindungen nachgewiesen wurde. Das langkettige Aldehyd-Produkt der 21-Oxoheneicosansäure besitzt eine schlechte Wasserlöslichkeit wegen der langen Alkylkette [87] und verbleibt auf der Oberfläche.

Die Criegee-Intermediate können sich zu den entsprechenden Säuren umlagern. Formalinsäure konnte in geringen Ausbeuten ($< 5\%$) nachgewiesen werden [133] und besitzt einen Dampfdruck von 48 mbar bei $T = 25^\circ\text{C}$ und ist sehr gut im Wasser löslich. [87] Formalinsäure kann unter Reaktion mit einem weiteren Criegee-Intermediat zum Anhydrid der Ameisensäure reagieren. [146]

Als Produkt des langkettigen Criegee-Intermediats entsteht die Dicarbonsäure von *n*-Heneicosan, welche auch Japansäure genannt wird. Durch die lange Alkylkette besitzt die Dicarbonsäure nur eine geringe Wasserlöslichkeit von 5.3 mg L^{-1} und sollte somit auf der Oberfläche verbleiben. Die Oberflächenausrichtung so genannter Bolaamphiphilen in U-Form wurde von Meister et al. mittels IRRAS-Langmuir-Trog-Messung untersucht. [126] Diese Oberflächenausrichtung sollte zu einer zusätzlichen Kompression des Monolayers führen, [109] und ein höheres CH_2 -VSFG-Signal erzeugen. Die Bildung von langkettigen Anhydriden, durch z.B. der Abspaltung von Wasser, als mögliche Endprodukte wurde in einer Studie von Fiegland et al. [147] nachgewiesen. Hierbei wurde eine O_3 -Oxidation eines selbstorganisierten Monolayers (SAM) auf einer Goldoberfläche mit terminaler Doppelbindung mittels IRRAS-Messungen verfolgt und für das Anhydrid spezifische Schwingungen nachgewiesen. [147]

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit des langkettigen Criegee-Intermediats ist die Bildung einer terminalen CH_3 -Gruppe unter Abspaltung von CO_2 . Die so entstehende *n*-Eicosansäure (1.6 mg L^{-1}) verbleibt ebenso auf der Oberfläche und stabilisiert den Monolayer. Der Mechanismus der CO_2 -Abspaltung verläuft über das schwingungsaktivierte Criegee-Intermediat. [69] Die Schwingungsdesaktivierung über Stöße mit Gasteilchen ist auf der Oberfläche durch die vierfach längere mittlere Zeit zwischen zwei Stößen deutlich geringer als bei vergleichbaren Gasphasenbedingungen. [47] Thomas et al. [133] konnten bei Messungen mit hochreinem Helium als Trägergas CO_2 in verschiedenen Ausbeuten bis maximal 17% durch FTIR-Messungen in der Gasphase nachweisen. [133]

Die oben geführte Diskussion zeigt, dass auch bei der O₃-Oxidation des Doen-Monolayers ein Vielzahl von verschiedenen Produkten nachgewiesen wurden. Die VSFG-Spektren nach der O₃-Oxidation des Doen-Monolayers in Abbildung 4.26 werden deutlich von Schwingungssignalen der CH₃-Gruppen dominiert. Folglich konnten die Ergebnisse der Literatur^[47,133] bestätigt werden. Die spektrale Struktur weist allerdings auch darauf hin, dass die Struktur der verbleibenden Alkylketten keine all-trans Ausrichtung mehr besitzen.

5.3 Heterogene Ozon-Monolayer-Oxidationskinetik

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der kinetischen Auswertung der drei Octadecensäurederivate und der terminalen Doppelbindung bei Doen diskutiert. Es werden die Punkte in den beiden vorherigen Abschnitten der Diskussion aufgegriffen und deren Einfluss auf die entwickelten, kinetischen Auswertemethoden beleuchtet. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und die reaktiven Aufnahmekoeffizienten werden mit den unterschiedlichen Literaturdaten verglichen.

5.3.1 Konzentrationsbestimmung

Eine verlässliche kinetische Auswertung einer Reaktion fußt auf einer genauen und korrekten Konzentrationsbestimmung der beiden beteiligten Substanzen. Ebenso muss es sich bei der untersuchten Reaktion um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handeln und der Mechanismus sollte nachvollziehbar sein.

Monolayerkonzentration

Die Oberflächenkonzentration des Monolayers ist mittels der VSFG-Intensität ausgewählter Schwingungssignale bestimmt und bei den Octadecensäurederivaten über die durch die VSFG-LT-Messungen definierte Kalibrierkurve in die Oberflächenkonzentration umgerechnet worden. Somit ist eine möglichst genaue Messung der Π -A-Isothermen der Octadecensäurederivate für die spätere Auswertung der O_3 -Oxidation besonders wichtig. Außerdem wird bei dieser Messung der zugängliche dynamische Konzentrationsbereich festgelegt. Bei Langmuir-Trog-Messungen kann es durch minimalste oberflächenaktive Verunreinigungen, die von allen verwendeten Materialien, der Subphase und den Spreitungslösungsmitteln herrühren können, zu Verfälschungen des Oberflächenverhaltens und der -konzentration kommen. So ist bei den Versuchen und den verwendeten Substanzen auf höchstmögliche Reinheit zu achten. Zu weiteren Fehlern bei den LT-Messungen kann es durch die Bildung von Mizellen, durch Spreitungsfehler oder Überschreiten des Gleichgewichtsoberflächendruckes kommen. Alle diese Effekte führen zu Substanzverlusten von der Oberfläche in die Subphase. Bei den oxidationsempfindlichen Substanzen kommen Verluste durch Oxidation während der Präparation noch hinzu. Diese Problematiken begrenzen die Genauigkeit der LT-Messmethode und zeigen sich in der Praxis durch eine Verschiebung der Π -A-Isothermen bei wiederholten Messungen. So ist es nicht verwunderlich, dass auch die in der Literatur veröffentlichten Π -A-Isothermen der drei Octadecensäurederivate (siehe Anhang Abb. C6) einen gewissen Variationsbe-

reich der Oberflächenkonzentration zeigen. Diese Variation liegt in der Größenordnung von 6×10^{13} Moleküle cm^{-2} (18%), was einer Ungenauigkeit von etwa 1% entspricht. Wichtig ist, dass in allen Fällen die Π -A-Isothermen dieser Arbeit innerhalb der durch die unterschiedlichen Literaturmessungen begrenzten Fehlerbereiche lagen. Dies zeigt, dass es offensichtlich gelungen ist, unter den herrschenden Laborbedingungen hinreichend reproduzierbare Oberflächenkonzentrationen einzustellen und die damit verbundenen möglichen Fehlerquellen zu minimieren.

Ozonkonzentration

Die Konzentration des Ozons als weiteres Edukt der bimolekularen Reaktion soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Die Ozonkonzentration in der Gasphase $[\text{O}_3]_{\text{G}}$ wurde mittels UV-Absorption-basierenden Analysator hinter dem Oxidationsreaktor gemessen. Für die Auflösung von 10 ppb Ozon per UV-Absorption bei 254 nm muss bei einer Absorptionslänge von 10 cm der Absorptionsunterschied auf 3×10^{-5} genau bestimmt werden. Der Hersteller gibt für die ermittelten $[\text{O}_3]_{\text{G}}$ -Werte eine Genauigkeit von 2% an. Die optimierte Anlage (siehe Abb. 3.5) mit der verbesserten O_3 -Herstellung und -Detektion sowie den höheren Durchflüssen zeigt eine stabile O_3 -Konzentration, welche laut O_3 -Analysator durchschnittlich um 11% (0.2×10^{12} Moleküle cm^{-3} , 9 ppb) schwankte. Dieser Wert war bei der zuerst verwendeten Anlage (siehe Abb. 3.6) durch die nicht gleichmäßige Herstellung von Ozon und den niedrigeren Durchfluss sowie die hohen Wandverluste deutlich höher.

Der Diffusionskoeffizient von Ozon in Luft liegt bei $D(\text{O}_3)_{\text{g}} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [38] für $T = 293 \text{ K}$. Ozon besitzen eine mittlere Molekülgeschwindigkeit $\bar{v}_{\text{O}_3} = 360 \text{ m s}^{-1}$ bei $T = 294 \text{ K}$. Bei einer O_3 -Konzentration von $[\text{O}_3]_{\text{G}} = 13.4 \times 10^{12}$ Moleküle cm^{-3} (500 ppb) stoßen somit 1.2×10^{17} Moleküle s^{-1} mit der Oberfläche (siehe Gleichung 2.25). Dies verdeutlicht, dass die Diffusion von Ozon in der Gasphase kein limitierender Faktor für die Oberflächenreaktion ist. Ebenso sollte gewährleistet sein, dass die O_3 -Konzentration an der Oberfläche nicht durch die Löslichkeit und Diffusion von Ozon ins Wasser limitiert wird und sich ein Gleichgewicht einstellt. Für die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt die eine Henry-Konstante $H(\text{O}_3)_{\text{H}_2\text{O}} = 12.17 \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ und der Diffusionskoeffizient $D(\text{O}_3)_{\text{l,H}_2\text{O}} = 1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [38] Würde sich das Gleichgewicht komplett einstellen, würde die O_3 -Konzentration im Wasser etwa einem Viertel der Ozon-Konzentration in der Gasphase betragen. [148]

Um die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion exakt zu bestimmen, ist die O_3 -Oberflächenkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{S}}$ im oder am Mono-

layer entscheidend (siehe Abschnitt 2.3). An dieser Stelle sollen die zwei literaturbekanntesten Ansätze diskutiert werden.

Einerseits findet das Henry-Gesetz für die Löslichkeit von Ozon in Flüssigkeiten Anwendung. Oft wird angenommen, dass die flüssig-expandierte 2D-Phase eines Monolayers, wie im Fall der Octadecensäurederivate, eine vergleichbare O_3 -Löslichkeit hat. Somit wird der Monolayer als dünner, organischer Flüssigkeitsfilm mit der Höhe $\delta \sim 2 \text{ nm}$ ^[31,43] (siehe Abb. 2.5) angenähert. Die gewählte Henry-Konstante ist daher ausschlaggebend für die Berechnung der Oberflächengeschwindigkeitskonstante $k_{2,S}$ (siehe Gleichung 2.35). Von King und Mitarbeitern wurden die O_3 -Oberflächenkonzentrationen im Monolayer mit der Henry-Konstante von $480 \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ berechnet.^[31,44,149] Dieser Wert wurde ebenso bei Oxidationsstudien von reinen OA-Aerosolen verwendet.^[134] Dieser Wert der Henry-Konstante basiert auf einer Abschätzung der O_3 -Löslichkeit anhand ausgewählter organischer Lösungsmittel.^[44] Im Gegensatz hierzu verwendeten Moise und Rudich einen sechsfach kleineren Wert von $80 \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$, welcher der O_3 -Löslichkeit in *n*-Decan entspricht.^[150] Biń^[148] beschreibt die veröffentlichten Literaturdaten daher als unzureichend und nicht immer konsistent. Es ist aber trotzdem davon auszugehen, dass die Ozon-Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, ähnlich zu der von Sauerstoff, um ein Vielfaches höher ist, als die in Wasser. Mit den oben angegebenen Werten ergeben sich $[O_3]_{L,org}$ -Werte ($[O_3]_S = [O_3]_{L,org} \times \delta$), die um den Faktor 2.2 bis 10 höher sind als $[O_3]_G$.^[148] Im Fall eines Monolayers ist aber im Gegensatz zu einem organischem Lösungsmittel davon auszugehen, dass sich Wassermoleküle im Monolayer befinden. Dies könnte einen schwer abzuschätzenden mindernden Einfluss auf die Löslichkeit von Ozon im Monolayer haben. Inwieweit die strukturellen Unterschiede zwischen einer molekularen ungeordneten Flüssigkeit und einer mehr oder weniger geordneten LE-Phase Einfluss auf die O_3 -Löslichkeit nehmen, bleibt ebenfalls unklar.

Genauso schwierig ist es, den Diffusionskoeffizienten von O_3 im Monolayer abzuschätzen. Als Anhaltspunkt kann der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in organischen Lösungsmitteln verwendet werden, der in der gleichen Größenordnung wie der O_3 -Diffusionskoeffizienten in Wasser liegt ($D(O_3)_{l,org} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).^[31,134,149] Dieser Wert ist hinreichend groß, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Gleichgewichtseinstellung schnell innerhalb der Ausdehnung des Monolayers einstellt und die Reaktion nicht limitiert. Somit sind die charakteristischen Zeiten mittels der abgeschätzten Diffusionskoeffizienten für die Gasphasen-Diffusion und die Gleichgewichtseinstellung der O_3 -Konzentration im Monolayer $[O_3]_S$ deutlich kürzer als die der Reaktion.^[31]

Andererseits ist insbesondere für dicht gepackte Monolayer in der Literatur zur Berechnung der O_3 -Oberflächenkonzentration mehrfach eine Adsorption nach Langmuir angenommen worden.^[46,69] Wobei die O_3 -Langmuir-Adsorptionsschicht sich auf den Monolayer bildet,^[46] weil die dicht gepackte Monolayer kondensierte 2D-Phasen an der Luft-Wasser-Grenzfläche ausbilden und somit die Wechselwirkungen der Alkylketten, denen von festen, kristallinen Aggregaten entsprechen. Ein solches Adsorptionsmodell ist insbesondere für die in der Literatur untersuchten SAM auf festen Substraten mit terminaler Doppelbindung^[46,69] und ebenso für den in dieser Arbeit verwendeten Doen-Monolayer sinnvoll. Die Diffusion von Ozon in den kondensierten Monolayer, somit zwischen die dicht gepackten Alkylketten, ist durch die starken intermolekularen, feststoffähnlichen Wechselwirkungen kaum möglich. Zudem spielen bei der Adsorption von O_3 -Molekülen auf der Oberfläche eines dichten Monolayers mit terminalen Doppelbindungen laut Dubowski et al.^[46] nicht nur Van-der-Waals-Kräfte sondern auch die Ausbildung von π -Komplexen eine Rolle.

Die Ozonkonzentration kann mit Hilfe der maximalen Zahl der Adsorptionsstellen ($[S] = 5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} Oberflächenkonzentration von Alkylketten bei dichtester Packung^[46]) und der Adsorptionsgleichgewichtskonstante K oder der inversen Konstante B (siehe Gleichung 2.28) berechnet werden. B -Werte wurden für verschiedene Monolayer bestimmt und variieren über einen großen Bereich. Beispielsweise wurde für einen SAM mit terminaler Doppelbindung an einem Silizium-Kristall $B = (4 \pm 3) \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} bestimmt.^[46] Ein deutlich kleinerer Wert von $B = 6 \times 10^{11}$ Moleküle cm^{-3} ergab sich für einen Monolayer von 1-Cyclohexen an einer Glasoberfläche, was formal einer deutlich besseren O_3 -Adsorption entspricht.^[69] Höhere Werte und damit eine geminderte O_3 -Adsorption wurden für einen Adsorptionslayer von Anthracen an der Luft-Wasser-Grenzfläche bestimmt ($B = 2.1 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3}).^[151] Ein verbessertes O_3 -Adsorptionsverhalten und daher abnehmende B -Werte werden von Mmereki et al. berichtet, wenn sich an der Wasseroberfläche bereits ein Monolayer mit gesättigten Alkylketten befindet ($B = 1.9 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} bei einem SA-Monolayer ($35 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) bis $B = 0.5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} bei einem Absorptionslayer von Octanol).^[152]

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich über die beiden Abschätzungen nach dem Henry-Gesetz und nach der Langmuir-Adsorption deutlich unterschiedliche O_3 -Oberflächenkonzentrationen $[O_3]_S$ ergeben. So erhielt man mit Hilfe der Henry-Konstanten von $H(O_3)_{org} = 480 \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ und einer Höhe des OA-Monolayers von $\delta \sim 2 \text{ nm}$ in einer Gasphasenkonzentration von $[O_3]_G = 13.4 \times 10^{12}$ Moleküle cm^{-3} (500 ppb) eine Oberflächenkonzentration von $[O_3]_S = 3.11 \times 10^7$ Moleküle cm^{-2} (siehe Gleichung 2.31). Bei gleicher $[O_3]_G$ ergibt

sich nach der Berechnung mit Hilfe der Langmuir-Adsorption (siehe Gleichung 2.29) mit den B - und $[S]$ -Werten von Dubowski et al.^[46] eine um 4×10^6 höhere Oberflächenkonzentration von $[O_3]_S = 1.25 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} . Diese entspräche einem Bedeckungsgrad von 0.25. Solange unklar ist, welches der beiden Modelle, Henry-Löslichkeit oder Langmuir-Adsorption, zutreffender ist, ist die Angabe von Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{2,S}$ also wenig sinnvoll. Andererseits zeigen, die gemachten qualitativen Abschätzungen, dass bei Monolayern mit terminalen Doppelbindungen sehr wahrscheinlich eine höhere Konzentration von Ozon am Reaktionszentrum vorliegt (Langmuir-Adsorption) als bei einem Monolayer mit einer im Monolayer befindlichen Doppelbindungen (Henry-Löslichkeit). Eine solche Interpretation ist mit den in dieser Arbeit gemessenen, um einen Faktor von bis zu 3mal schnelleren Geschwindigkeitskonstanten von Doen im Vergleich zu den Octadecensäurederivaten konsistent.

Somit kann Anhand der Literaturdaten nicht ausgeschlossen werden, dass die in dieser Arbeit gemessenen Unterschiede in der Reaktivität eventuell durch unterschiedliche und *effektiv* am Reaktionsort vorliegende Ozonkonzentrationen bedingt sind. Weiterführende Untersuchungen sollten diesen bisher wenig betrachteten Aspekt zur Klärung der Reaktivität von ungesättigten Monolayern unbedingt mit berücksichtigen.

5.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit und reaktiver Aufnahmekoeffizient

Das OA-O₃-HRS stellt ein häufig untersuchtes Reaktionssystem dar. Es wird in der Atmosphärenchemie als Bezugssystem für die Oxidation ungesättigter organischer Verbindungen verwendet. Der folgende Abschnitt beschränkt sich hauptsächlich auf die O₃-Oxidation von Langmuir-Monolayern und deren Kinetik. Zuerst werden die erhaltenen Ergebnisse der Octadecensäurederivate mit Literaturdaten verglichen. Ausgehend von Oxidationsmessungen an ungesättigten Oleoyl-Phospholipid-Monolayern werden die publizierten Ergebnisse für O₃-OA-HRS und weiteren Octadecensäurederivaten mit den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten und den errechneten reaktiven Aufnahmekoeffizienten verglichen. Eine Zusammenfassung der Literaturdaten ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Anschließend werden Ergebnisse der Oxidation des Doens mit terminaler Doppelbindung mit Literaturdaten verglichen und in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Ungesättigte Phospholipid-Monolayer

Eher qualitative Oxidationsstudien wurden von Lai et al.^[132] und Thompson et al.^[109] an ungesättigten Phospholipid-Monolayern durchgeführt. Lai et al. zeigten, dass die gebildeten Produkte von der Ozonkonzentration abhängig sind und die Diffusion der Produkte stark mit dem pH-Wert der Subphase variieren.^[132] Eine Ozonolyse eines teildeuterten und einfach-ungesättigten Phospholipid-Monolayers (1-Deuterium-Palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine - D₃₁-POPC) wurde mittels Neutronenreflexion von Thompson et al.^[109] untersucht. Der vollständige Verlust des deuterierten Materials des Eduktes wird von den Autoren nicht auf die Diffusion in die Subphase zurückgeführt, sondern über die Oxidation der gesättigten Alkylketten durch bei der Ozonolyse entstehende OH-Radikale erklärt.^[109] Diese sekundären Reaktionen mit ungesättigten und gesättigten Alkylketten im Monolayer könnten auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Modellsystemen zu systematisch zu hoch gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten geführt haben.

Im Jahr 2000 wurde von Wadia et al.^[139] in einer zeitaufgelösten Studie die O₃-Oxidation eines ungesättigten Phospholipid-Monolayers (1-Oleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin - OPPC) untersucht. Dabei wurde Nonanal als Hauptprodukt mit Ionisations-Massenspektrometrie bei atmosphärischem Druck in der Gasphase detektiert. Bei einem O₃-Stoffmengenanteil von 1 ppm konnte Nonanal für etwa 5 Minuten und für >11 Minuten bei $x(\text{O}_3) = 0.25$ ppm in der Gasphase detektiert werden. Die gemessenen Reaktionszeiten waren unabhängig von der eingestellten Oberflächenkonzentration.^[139] Unter der Annahme einer Reaktion

pseudo-erster Ordnung und einer 95%igen Umsetzung von OPPC nach 4.6 Minuten bei $x(\text{O}_3) = 1$ ppm (Werte aus Abb. 5 und Tab. 1 in Ref. [139]) kann auf eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_2 \approx 4.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geschlossen werden. Dieses entspricht einem reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \approx 1.0 \times 10^{-5}$.

OA-Monolayer

Bereits im Jahr 1979 wurden von SriSankar und Patterson^[140] erste Experimente einer Ozonolyse eines OA-Monolayers durchgeführt. Dabei wurde die Oxidation bei etwa 30 ppb Ozon mittels Oberflächendruck-Langmuir-Trog-Messungen verfolgt und ein Verhalten erster Ordnung bei der Abnahme von OA auf der Oberfläche beobachtet. Für die gemessene Kinetik spielen, gemäß der Autoren, die Alkylkettenoxidation durch Sekundärreaktionen keine Rolle. Trotzdem wurde keine Geschwindigkeitskonstante veröffentlicht, da die Ozonkonzentration nicht genau bestimmt werden konnte und weitere Verluste von Ozon im Reaktor vermutet wurden.^[140]

González-Labrada et al.^[43,153] zeigten, dass die OA-O₃-Oxidation mittels Oberflächendruck, welcher aus der Tropfenkonturanalyse eines an einer Kanüle hängenden Tropfens (engl. *pendant drop method*) bestimmt wurde, verfolgt werden kann.^[153] Den gemessenen Oberflächendruck nutzen sie unter der Annahme, dass die Produkte der Oxidation in die Subphase abtauchen, zur kinetischen Auswertung pseudo-erster Ordnung. Im Vergleich zu dieser Arbeit wurden deutlich höhere O₃-Stoffmengenanteile im Bereich von 300 ppb bis 25 ppm eingesetzt.^[43] Sie erhielten eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 für die OA-Monolayer-Oxidation von $(9.4 \pm 0.5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert liegt um zwei Größenordnungen niedriger als der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Dieses zeigt sich auch bei einem direkten Vergleich der Reaktionszeit (Abb. 5 in Ref. [43]) und der OA-Lebensdauer bei 8 ppm, welche mit 12 Minuten deutlich länger ausfällt als die in dieser Arbeit gezeigten Experimente mit $x(\text{O}_3) < 860$ ppb. Die bimolekulare Oberflächengeschwindigkeitskonstante $k_{2,S} = 4.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurde mittels $k_{2,S} = k_2 \times \delta$ mit $\delta = 1.9$ nm der Höhe des OA-Monolayers berechnet. Diese Berechnung steht im klaren Widerspruch mit ihrer verwendeten Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ aus $k_{2,S}$, welche mit Gleichung 2.35 unter Abschätzung der Löslichkeit von Ozon im OA-Monolayer mittels Henry-Konstante ($480 \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}$) übereinstimmt.^[43] Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 und $k_{2,S}$ sind unter Verwendung des Henry-Gesetzes wie in Gleichung 2.37 gezeigt ineinander zu überführen. Mit Hilfe dieser Berechnung und auf der Basis des niedrigen k_2 -Wertes und Verwendung der Gleichung 2.33 wird ein berichteter Wert von $\gamma = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ für diese Studie^[43] erhalten. Der

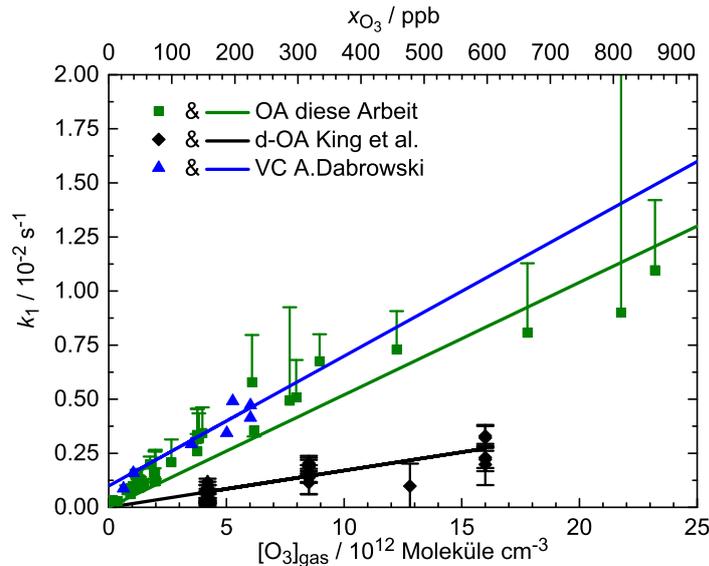


Abbildung 5.1: Auftragung pseudo-erster Ordnung von King et al. [31] erhaltener Messdaten (Neutronenreflektometrie an deuterierten OA-Monolayer (d-OA), schwarze Raute) im Vergleich mit den OA-Ergebnissen dieser Arbeit (Kalibrierkurvenauswertung, dunkelgrüne Quadrate) und den Ergebnisse der Vaccensäure-(VC-)Oxidation von A. Dabrowski [130] (VSFG-Kalibrierkurvenauswertung, blaue Dreiecke). Die Fehlerbalken der Daten von King et al. [31] entsprechen der zweifachen statistischen Standardabweichung. Die Fehlerbalken der Messwerte dieser Arbeit zeigt die Veränderung des k_1 -Wertes bei Verwendung von nur erste Hälfte des abfallenden VSFG-Signals.

Grund für diesen deutlichen Unterschied der Reaktivität bei den verwendeten hohen Ozonkonzentration bleibt unklar.

Voss et al. [45] untersuchten den Verlauf der O_3 -Oxidation eines OA-Monolayers mittels SFG-Spektren und Oberflächendruck-Langmuir-Trog-Messungen (siehe Abb. 5 in Ref. [45]). In dieser Abbildung der Veröffentlichung ist die zeitliche Entwicklung des Oberflächendruckes bei einer Oxidation mit $x(\text{O}_3) \approx 190 \text{ ppm}$ gezeigt. Unter Voraussetzung von Bedingungen pseudo-erster Ordnung und auf der Grundlage des dynamischen Konzentrationsbereiches des Oberflächendruckes erhält man eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von $k_2 \approx 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einen reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \approx 2 \times 10^{-6}$. Dieser Wert ist um einen Faktor von fünf kleiner als der Wert dieser Arbeit. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu beachten, dass die von Voss et al. verwendete Apparatur und die verwendeten Gasflüsse nicht genauer beschrieben sind und die Ozonkonzentration mit einem Fehler von 42 % (80 ppb) [45] relativ ungenau bestimmt wurde.

Die kinetischen Messungen einer O_3 -Oxidation eines deuterierten OA-Monolayers (d-OA) mittels Neutronenreflektometrie von King et al. [31] ergeben

mit $k_2 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ einen Wert in vergleichbarer Größenordnung zu Voss et al., oder als Oberflächengeschwindigkeitskonstante $k_{2,S} = (7.5 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (hier entspricht $k_{2,S}$ der Summe der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, siehe Ref. [31]). Die Abbildung 5.1 zeigt die erhaltenen k_1 -Werte von King et al. [31] als schwarze Rauten im Vergleich mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten (grüne Quadrate). Die Werte von King et al. sind um einen Faktor von etwa drei kleiner. Die Ursache für diese Abweichung könnte in einer nicht ausreichend genauen Bestimmung der Ozonkonzentration im Reaktor sein. So geben King et al. eine Flussrate von 1 L/Min. für die 45 Liter große Aluminiumreaktionskammer an, [31] was zu einer nicht ausreichenden Spülung geführt haben könnte. Darauf deuten ebenso die Folgeexperiment der Gruppe mit deutlicher erhöhter Flussrate publiziert von Pfrang et al. [44] hin. Die von King et al. detektierten, auf der Oberfläche verbleibenden Produkte (siehe Abschnitte 5.2.1) könnten ebenfalls zu einer zu langsam bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit geführt haben. Über die Formel 2.35 errechneten die Autoren einen reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \sim 4 \times 10^{-6}$. [31]

Es lässt sich zusammenfassen, dass die in der Literatur und in dieser Arbeit berichteten reaktiven Aufnahmekoeffizienten über einen weiten Bereich von $\gamma \sim 2 \times 10^{-7}$ bis $\gamma \sim 1.2 \times 10^{-5}$ variieren. Diese Werte liegen allerdings unterhalb der Werte für die O_3 -Aufnahme an der Oberfläche von gefrorenen, $\gamma = 5.2 \times 10^{-5}$, oder von flüssigen OA, $\gamma = 8.3 \times 10^{-4}$. [23]

Zusätzlich ist in Abbildung 5.1 die von A. Dabrowski mittels VSFG-Analyse kürzlich bestimmten k_1 -Werte der Oxidation eines (11Z)-Octadecensäure-Monolayers (*cis*-Vaccensäure - VC) abgebildet. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante wurde mit $k_2 = (6.3 \pm 1.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt und ein reaktiver Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 1.9 \times 10^{-5}$ bestimmt. [130] Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass die minimale Verschiebung der Doppelbindung kaum Einfluss auf die Reaktivität des Monolayers hat. Der für VC bestimmte k_2 -Wert ist mit denen von OA und EA dieser Arbeit konsistent.

MeOA-Monolayer

Die Oxidation eines deuterierten Monolayers des Methylesters der Ölsäure (d-MeOA) wurde ebenfalls mittels Neutronenreflektometrie von Pfrang et al. [44] untersucht. Der Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist in der Auftragung pseudo-erster Ordnung in Abbildung 5.2 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der bestimmte Wert mit $k_{2,S} = (5.7 \pm 0.9) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$

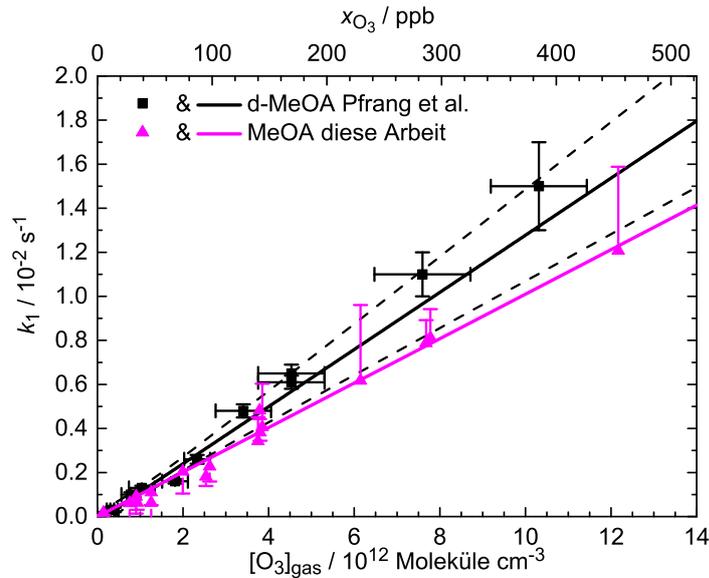


Abbildung 5.2: Auftragung pseudo-erster Ordnung der Ergebnisse von Pfrang et al. ^[44] (Neutronenreflektometrie an deuterierten MeOA-Monolayer (d-MeOA), schwarze Quadrate, gestrichelte Linien 95%ige Prognosebänder) im Vergleich mit den MeOA-Ergebnissen dieser Arbeit (Kalibrierkurvenauswertung, magentafarbene Dreiecke). Die Fehlerbalken der Daten dieser Arbeit zeigen die Änderung der k_1 -Wert, wenn nur die erste Hälfte des dynamischen Bereichs für der Kalibrierkurven-Auswertung genutzt wird.

bzw. $k_2 = (13.2 \pm 2.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit den Werten dieser Arbeit sehr gut übereinstimmt. Die Autoren berechneten einen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \sim 3 \times 10^{-5}$. ^[44] Diese gute Übereinstimmung, im Gegensatz zu den von der gleichen Gruppe durchgeführten d-OA-Monolayer-Oxidation von King et al., ^[31] kann möglicherweise über die Optimierung der verwendeten Aufbauten erklärt werden. So wurde der Gasfluss erhöht und die daraus resultierende Gas-Austauschrate der Reaktionskammer in der neueren Studie von Pfrang et al. ^[44] um einen Faktor von 27 im Vergleich zur früheren Arbeit von King et al. ^[31] gesteigert. Somit bestätigen die MeOA- und OA-Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die auch von Pfrang et al. ^[44] beschrieben Tendenz das die Oxidationskinetik des MeOA-Monolayers schneller als die des OA-Monolayers ist.

Diesen in der vorliegenden Arbeit gefundenen Unterschied in der Reaktivität lässt sich weder bei der O_3 -Oxidation von reinen OA- und MeOA-Partikeln mit $\gamma_{\text{OA}} = 1.38 \pm 0.06 \times 10^{-3}$ und $\gamma_{\text{MeOA}} = 1.23 \pm 0.10 \times 10^{-3}$, ^[30] noch bei Oxidation von MeOA und OA in Lösung mit jeweils $k_2 = 16.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ finden. ^[154] Somit könnten Reaktivitätsunterschiede nur bei Monolayer-Oxidationen detektiert werden, welche durch unterschiedliche Oberflächenstruktur bedingt sein könnten.

Tabelle 5.1: Übersicht der Messungen zur Kinetik der ungesättigten Monolayer-Ozonoxidation und den Oberflächenprodukten an der Luft-Wasser-Grenzfläche. OA (Ölsäure), MeOA (Ölsäuremethylester), d-OA und d-MeOA (deuterierte Molek.), EA (Elaidinsäure, *trans*-Ölsäure), VC (Vaccensäure, 11-Z-Octadecensäure) und OPPC (Oleoylpalmitoylglycerophosphocholin). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in alle Fällen der reaktive Aufnahmekoeffizient mit $[Y]_s = 2 \times 10^{14}$ Molek. cm^{-2} berechnet.

Referenz	Monolayer	Messmethoden	$k_2 / 10^{-16} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molek.s}}$	$\gamma / 10^{-6}$	Oberflächenprodukte
OA-Monolayer					
Voss et al. [45]	OA	Langmuir-Trog, Oberflächendruck,	~ 1.0	~ 2	geringe, flüchtige
		VSVG-Spektroskopie			
González-Labrada et al. [43]	OA	pendant drop Methode, Oberflächendruck	$(9.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	~ 0.2	keine
King et al. [31]	d-OA	Langmuir-Trog,	1.7 ± 0.3	~ 4	NA-Monolayer
		Oberflächendruck, Neutronenreflektometrie			
diese Arbeit	OA	Quantitative VSVG-Spekt., Durchflussreaktor, Langmuir-Trog,	5.2 ± 0.2	~ 12	geringe
		Oberflächendruck			
		MeOA-Monolayer			
Pfrang et al. [44]	d-MeOA	siehe King et al.	13.2 ± 2.1	~ 30	keine
diese Arbeit	MeOA	siehe diese Arbeit OA	10.1 ± 0.2	~ 22	keine
EA-Monolayer und weitere					
diese Arbeit	EA	siehe diese Arbeit OA	6.8 ± 0.2	~ 15	deutlich
Dabrowski [130]	VC	siehe diese Arbeit OA	6.0 ± 1.4	~ 13	geringe
Wadia et al. [139]	OPPC	Langmuir-Trog, API-MS von Nonanal	~ 4.5	~ 10	–

Doen-Monolayer

Die Oxidation von ungesättigten Alkylketten-Monolayern mit terminaler Doppelbindung wurde in der Literatur bisher nur an festen Oberflächen untersucht. Qualitativ zeigten Fiegand et al.^[147] mittels IRRAS-Messungen an einem SAM von 10-Undecene-1-thiol auf Gold, dass bei der Ozonolyse der Doppelbindung unter Wasserabspaltung Anhydride zwischen den einzelnen Ketten gebildet werden. In der Entwicklung der einzelnen Spektren des SAMs während der Oxidation sieht man deutlich, wie die C=C-Schwingung an Intensität abnimmt. Es wurde jedoch keine kinetische Auswertung durchgeführt und kein Aufnahmekoeffizient bestimmt.^[147]

Im Jahr 2000 verglichen Moise und Rudich^[150] mittels O₃-CIMS-Bestimmung und unter Zuhilfenahme eines Fluss-Reaktors die reaktiven Aufnahmekoeffizienten einer flüssigen Oberfläche von 1-Octen und eines vergleichbaren Monolayers (7-Octenyltrichlorosilan auf einer Glasoberfläche, CH₂=CH-(CH₂)₆SiCl₃, OcEnTS) im O₃-Konzentrationsbereich von 1 × 10⁹ bis 1 × 10¹¹ Moleküle cm⁻³. Die reaktiven Aufnahmekoeffizienten des Monolayers wurden eine Größenordnung kleiner, $\gamma = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ bei $T = 245$ K und $\gamma = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ bei $T = 298$ K für OcEnTS, als der der flüssigen Probe, $\gamma = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ (flüssiges 1-Octen, $T = 243$ K), bestimmt.

Deutlich niedrigere Werte wurden von Dubowski et al.^[46] mittels ATR-IR-Spektroskopie beobachtet. Hierbei wurden terminal-ungesättigte Monolayer über das Aufbringen von 7-Octenyltrichlorosilan (C8=) und 3-Allyltrichlorosilan (C3=) auf Silizium-ATR-Kristalle hergestellt und die Produktsignalzunahme während der Ozon-Oxidation (O₃-Konzentrationen von 10¹¹ bis 10¹⁶ Moleküle cm⁻³) kinetisch ausgewertet. Die Abnahme der gemessenen reaktiven Aufnahmekoeffizienten mit steigender O₃-Konzentrationen ist konsistent mit dem Modell eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Für den linearen Bereich der Langmuir-Adsorptionsisotherme von O₃ an der Oberfläche wurde ein maximaler Wert von $\gamma \approx 1 \times 10^{-5}$ für C8= und $\gamma \approx 5 \times 10^{-6}$ für C3= bei niedrigen O₃-Konzentration erreicht. Die ebenfalls durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen der Monolayer-Oberfläche zeigen deutlich den O₃-Adsorptionslayer mit einer hohen O₃-Konzentration (siehe Abb. 10 in Ref. [46]). Innerhalb des Layers ist die O₃-Konzentration hingegen laut Simulation, bedingt durch die hohe Packungsdichte der geordneten Alkylketten, sehr niedrig. Diese Unterschiede bei den O₃-Aufenthaltszeiten auf der Oberfläche zwischen Experiment und Simulation werden von den Autoren durch die zusätzliche Bildung von π -Komplexen (Doppelbindung & O₃) zu den berechneten Van-der-Waals-Wechselwirkungen erklärt.^[46] Diese Annahmen werden ebenfalls durch die Molekularstrahl-Experimente

von Lu und Morris^[155] unterstützt. Diese zeigten, dass bei einem SAM mit terminalen CH₃- oder OH-Gruppen $\sim 70\%$ der O₃-Moleküle von der Oberfläche adsorbiert werden.^[155] Bei einer Beteiligung eines π -Komplexes sollten dieser Wert noch höher liegen. Die Daten von Dubowski et al.^[46] zeigen, dass ab einem Belegungsgrad von 0.7 bei [O₃] $\sim 1 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻² eine weitere Oberflächenkonzentrationserhöhung zu keiner weiteren proportionalen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.^[46] Diese O₃-Konzentrationen liegen allerdings um ein bis zwei Größenordnung höher als die in dieser Arbeit verwendeten O₃-Konzentrationen. Somit sollen die Messungen dieser Arbeit im linearen Bereich des Langmuir-Hinshelwood-Verhaltens stattgefunden haben. Der reaktive Aufnahme-Koeffizient des in dieser Arbeit untersuchten Doen-Monolayers ist mit $\gamma = 9.6 \times 10^{-5}$ neun Mal so hoch im Vergleich zu C8= von Dubowski et al..^[46] Die Auswertung und Berechnung beruht auf den gleichen Annahmen wie die in dieser Arbeit für Doen-Monolayer gemachten wurden. Somit bleibt der gefundene Unterschied im reaktiven Aufnahme-Koeffizient unklar.

Die O₃-Oxidation von Cyclohexen-Derivaten,^[47,69,156] Cyclopenten^[47] und 1-Penten^[47] wurde von Geiger und Mitarbeitern mittels SFG-Spektroskopie an Glas- oder Quarz-Oberflächen untersucht. Hierbei wurden die gewurzelten SFG-Intensitäten der olefinischen CH-Schwingung als Maß für die Oberflächenkonzentrationen verwendet. Es wurden reaktive Aufnahme-Koeffizienten im Bereich von $\gamma = 1 \times 10^{-3}$ (1-Penten) bis $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ (Cyclopenten) bestimmt. Für den Cyclohexen-Monolayer wurde ebenso ein Langmuir-Hinshelwood-Verhalten detektiert.

Eine Ozonolyse eines Adsorptionslayers von Anthracen auf der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde von Mmerekı et al.^[151,152] mittels Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) untersucht. Es wurden die Oxidation des reinen Anthracen-Adsorptionslayers auf der Wasseroberfläche mit einem Aufnahme-Koeffizient von $\gamma = 6.5 \times 10^{-8}$ bei niedrigen Ozonkonzentrationen (50 ppb - linearer Bereich der Langmuir-Hinshelwood-Verhaltens) bestimmt. Des Weiteren wurde die Oxidation des Anthracen-Adsorptionslayers auf verschiedenen wässrigen Alkansäure- und Alkohol-Lösungen, welche ebenfalls einen Adsorptionslayer bilden, bestimmt. Für Anthracen-Oxidation auf einer wässrigen Hexansäurelösung wurde mit einem γ -Wert von 2.2×10^{-8} und auf einer wässrigen Octansäurelösung mit 8.9×10^{-8} jeweils bei 50 ppb. Darüber hinaus wurde die Oxidation des Anthracen-Adsorptionslayers an einer Monolayer-belegten Wasseroberfläche untersucht. Hierbei wurde eine SA-Monolayer mit einer mittleren Molekülfläche von $35 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Bei dieser Molekülfläche befindet sich der SA-Monolayer noch in der G-2D-Phase (siehe Abb. 4.9). Der reaktive

tive Aufnahmekoeffizient der Anthracen-Oxidation für diese monolayerbedeckten Oberfläche von $\gamma = 6.4 \times 10^{-8}$ bei 50 ppb bestimmt.^[151,152] Diese γ -Werte sind alle um drei Größenordnung niedriger als für die terminale Doppelbindung. Dieser Unterschied ist über die Aromatizität des Anthracens erklärbar.

Die Doen-Ergebnisse dieser Arbeit sowie die Literaturdaten zu den terminale Vinyl-Gruppen, den cyclischen, einfach-ungesättigten Verbindungen und der Aromatischen Verbindung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und es sind falls möglich die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 mit Hilfe von Formel 2.37 und anhand der angegebenen B -Werte berechnet.

Tabelle 5.2: Übersicht der Messungen zur Kinetik der Ozonolyse von Monolayern an festen und flüssigen Oberflächen mit terminaler Vinyl-Gruppe, Doen oder C22= (21-Docosensäure), C8= oder OcEnTS (7-Octenyltrichlorosilan), C5= (1-Penten) und C3= oder ATS (3-Allyltrichlorosilan), sowie cyclischen, einfach-ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Berechnung von k_2 (siehe Formel 2.37) mit $[S] = 5 \times 10^{14}$ Molek. cm^{-2} und B -Werte (siehe Tabelle).

Referenz	Substanz	Messmethoden & Oberfläche	$k_2 / 10^{-16} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molek. s}}$	$\gamma / 10^{-5}$	$B / 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^3}$
		Terminale Vinyl Gruppe			
Dubowski et al. [46]	C3= C8=	ART-IR-Spektr. Silizium-Kristall-Oberfläche	~ 2.4 -	~ 0.5 ~ 1	4 ± 3
Stokes et al. [47]	C5=	Quantitative VSFG-Spektr., Glas- und Quarz-Oberfläche	-	~ 100	-
Moise und Rudich [150]	OcEnTS (C8=) ATS (C3=)	Fluss-Reaktor, Glasoberfläche	- -	~ 17 ~ 27	- -
diese Arbeit	Doen (C22=)	Quantitative VSFG-Spektr., Durchflussreaktor, Wasseroberfläche, Langmuir-Trog, Oberflächendruck	16.6 ± 1.9	~ 9.6	linearer Bereich
		cyclische, einfach-ungesättigte Verbindung			
Stokes et al. [69]	Cyclopenten Cyclohexen	siehe Stokes et al. siehe Stokes et al.	- ~ 37	~ 1 ~ 6	$(6 \pm 1) \times 10^{-2}$
		Aromatische Verbindungen mit γ bei 50 ppb			
Mmerekı et al. [152]	Anthracen	LIF, Wasseroberfläche, reiner Adsorptionslayer, auf wässrige Hexansäurelösung, auf wässrige Octansäurelösung, mit SA-Monolayer	$\sim 12 \times 10^{-3}$ $\sim 4 \times 10^{-3}$ $\sim 16 \times 10^{-3}$ $\sim 12 \times 10^{-3}$	6.5×10^{-3} 2.2×10^{-3} 8.9×10^{-3} 6.4×10^{-3}	214 ± 44 118 ± 36 68 ± 29 192 ± 48

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die oberflächenselektive und -sensitive VSFG-Spektroskopie für die quantitative Untersuchung von Langmuir-Monolayern und ihrer Oxidationskinetik an der Luft-Wasser-Grenzfläche etabliert. Zudem wurden für eine Reihe von gesättigten und ungesättigten oberflächenaktiven Substanzen neue Erkenntnisse zur molekularen Ausrichtung der Alkylketten innerhalb der 2D-Phasen auf der Oberfläche erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass geringe strukturelle Änderungen der oberflächenaktiven Moleküle einen ausgeprägten Einfluss auf die molekulare Ausrichtungsstruktur des Monolayers haben. Die mittels der VSFG-LT-Messungen erhaltenen VSFG-Kalibrierkurven konnten erfolgreich zur quantitativen Auswertung der Octadecensäurederivat-Oxidationskinetik genutzt werden. Die kinetischen Auswertungen zeigten eine signifikante, höhere bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für die O_3 -Monolayer-Oxidationen des MeOA-Monolayers im Vergleich zu der von OA und EA. Weitere Untersuchungen wurden an Fettsäure-Monolayern mit veränderter Position der Doppelbindung in der Alkylkette, HenA und Doen, vorgenommen. Nur für Doen gelang eine kinetische Auswertung, indem direkt die Abnahme des VSFG-Signals der terminalen Doppelbindung verfolgt wurde.

VSFG-spektroskopische Analysen von Langmuir-Monolayern und ihrer molekularen Ausrichtung an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Als Grundlage für die quantitative Analyse von Langmuir-Monolayern an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde sowohl die Reinstwasser Oberfläche als auch deren Veränderung durch pH-Wert-Variation und durch gelöste Natriumhalogenide (NaX) mittels VSFG-Spektren untersucht (siehe Abschnitt 4.1). Trotz der gefundenen Unterschiede zu den Literaturdaten und der schlechten Reproduzierbarkeit der VSFG-Intensität im Bereich der OH-Brückennetzwerksbande, stimmten die gemessenen Spektren und Intensitätstrends der unterschiedlichen NaX-Spektren gut mit den Ergebnisse von Allen et al. ^[53] überein. Es zeigte sich des Weiteren, dass eine Änderung des pH-Wertes einen Einfluss auf das VSFG-Signal des Wasserhintergrundes im Spektralbereich der CH-Streckschwingung hat. Bei der Auswer-

tung des CH-Bereiches ist es wichtig, diese schwankende Hintergrundsignalintensität vom Langmuir-Monolayer-Signal zu subtrahieren. Die Einstellung eines sauren pH-Wertes der Subphase könnte bei zukünftigen Messungen die Reproduzierbarkeit der VSFG-Intensität des Wasserhintergrundes steigern. Des Weiteren würde der saure pH-Wert zur Protonierung der Carboxyl-Kopfgruppen der Fettsäuren führen und somit die Tendenz zur Mizellenbildung und Löslichkeit vermindern und den Langmuir-Monolayer stabilisieren.

Eine gute Reproduzierbarkeit ergab sich für die Signalintensitäten der VSFG-Spektren des DPPC-Referenz-Monolayers (siehe Abschnitt 4.1.2). Die Ergebnisse der DPPC-Referenz zeigten, in Übereinstimmung mit der Literatur,^[61] dass eine quantitative Analyse der VSFG-Signalintensität und deren Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration mittels VSFG-LT-Kombinations-Messungen möglich ist. Das 2D-Phasenverhalten der Langmuir-Monolayer und die damit in Zusammenhang stehende Veränderung der Oberflächenausrichtung der Moleküle ist in den Spektren deutlich sichtbar. Anhand des Vergleiches der Ergebnisse der drei gesättigten Monolayer, DPPC, SA und AA, wurde das Verständnis der VSFG-spektroskopischen Untersuchung zur Analyse von molekülspezifischen Ausrichtungen der Monolayer weiter gefestigt und der Einfluss von geringen molekularen Veränderungen auf die VSFG-Signale gezeigt.

Durch die systematische Herangehensweise ist es gelungen, die Spektren von DPPC und den drei Octadecensäurederivaten, OA, EA und MeOA, konsistent zu simulieren. Teilweise abweichende Zuordnungen und Simulationen in der Literatur^[117] konnten widerlegt werden.

Durch die VSFG-LT-Messungen der Octadecensäurederivate konnte wiederum der Einfluss von minimalen, molekularen Strukturunterschieden auf das 2D-Phasenverhalten aufgeklärt werden. Die gut mit der Literatur^[43,80,117] übereinstimmenden LT-Messungen zeigten für die LE-Phase der Octadecensäurederivat-Monolayer ein mit steigender Oberflächenkonzentration steigendes, molekülspezifisches CH_3 -VSFG-Signalintensitätsverhalten. Diese gut reproduzierbaren CH_3 -VSFG-Signalintensitätstrends dienen als VSFG-Kalibrierkurven, die es ermöglichen innerhalb des molekülspezifischen, dynamischen Bereiches Oberflächenkonzentrationsmessungen durchzuführen (siehe Tab. 4.3). Darüber hinaus konnte das im dynamischen Bereich gemessene $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ -Verhältnis als ein von der absoluten VSFG-Intensität unabhängiger interner Standard verwendet werden. Es war also möglich, die Kalibrierkurven auf das am jeweiligen Messtag gemessene VSFG-Intensitätsniveau zu skalieren. Dies ist wichtig, da ausgeprägte Tag-zu-Tag-Intensitätsschwankungen bei nichtlinearen Laserverfahren nahezu unvermeidlich sind.

Der Verlauf der CH₃-VSFG-Signalintensität während der Oxidation, die Spektren nach der Oxidation sowie Literaturdaten beweisen, dass die CH₃-Signalintensität im Fall der Octadecensäurederivate nicht signifikant durch Oxidationsprodukte verfälscht wird und nur von den nicht-oxidierten Molekülen im Monolayer herrührt.

Die Ergebnisse der VSFG-Spektren und der VSFG-LT-Kombinations-Messungen des HenA-Monolayers zeigten ein sehr ähnliches Verhalten wie die Octadecensäurederivate. Die Unterschiede wurden durch die Veränderung der 2D-Phasenstruktur aufgrund der nahe an der Kopfgruppe positionierten Doppelbindung erklärt. Der CH₃-VSFG-Intensitätstrend während der HenA-Monolayer-Oxidation zeigte allerdings kein konsistentes, auswertbares Verhalten und eine Umrechnung der VSFG-Signalintensitäten mittels Kalibrierkurve erwies sich als nicht realisierbar.

Im Vergleich zu den vier anderen einfach-ungesättigten Substanzen zeigte die terminale Doppelbindung des Doens eine hohe VSFG-Intensität der olefinischen CH-Streckschwingung und eine deutlich veränderte Bandenstruktur im aliphatischen CH- und im OH-Schwingungsbereich. Des Weiteren induzierte die veränderte Struktur des Doens ein deutlich anderes 2D-Phasenverhalten mit schnell ansteigendem Oberflächendruck und VSFG-Signalen, welche vergleichbar zu den gesättigten Monolayern SA und AA und ihren kondensierten 2D-Phasen waren. Die VSFG-LT-Messungen zeigten, dass aus den VSFG-Intensitäten der olefinischen CH- und der aliphatischen CH₂-Schwingung nicht auf die genaue Oberflächenkonzentration zurückgeschlossen werden kann.

Es lässt sich abschließend festhalten, dass die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eindrucksvoll die Nutzbarkeit der VSFG-Spektroskopie zur quantitativen Analyse von Langmuir-Monolayern und deren Oxidation an der Luft-Wasser-Grenzfläche zeigen. Die in dieser Arbeit eher qualitativ analysierte molekulare Ausrichtung der Alkylketten in den unterschiedlichen 2D-Phasen kann in zukünftigen Messungen noch deutlich präzisiert werden. Die Analyse der Intensitätsverhältnisse einzelner Schwingungen in verschiedenen Polarisationskombinationen kann zur quantitativen Bestimmung der Ausrichtungswinkel der Moleküle zur Oberflächennormalen genutzt werden. In der Literatur wurden hierzu die Methoden der Polarisations-Intensitäts-Verhältnisse (engl. *polarization intensity ratio* - PIR) und des Polarisations-Null-Winkels (engl. *polarization null angle* - PNA) etabliert.^[60]

Kinetik der heterogenen O₃-Monolayer-Oxidation an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Diese Arbeit fasst erste Ergebnisse zur Etablierung der VSFG-Spektroskopie als quantitative Methode zur Untersuchung der Kinetik von Langmuir-Monolayer-Oxidationen zusammen. Durch die Optimierung der O₃-Konzentrationsbestimmung, ei-

ne Erhöhung des Gasdurchflussraten durch den Oxidationsreaktor und eine Veränderung des Messaufbaus wurden die anfänglich limitierenden, hohen O_3 -Wandverluste ausgeglichen. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Ozonolyse der Octadecensäurederivat-Monolayer OA, EA und MeOA wurden mittels zweier unterschiedlicher Auswertungsmethoden bestimmt (siehe Tab. 4.4). Die Auswertung mittels der molekülspezifischen VSFG-Kalibrierkurven führte zu k_2 -Werten in den Einheiten $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von $k_2(\text{OA} + O_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 5.2 \pm 0.2$, $k_2(\text{EA} + O_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 6.8 \pm 0.2$ und $k_2(\text{MeOA} + O_3 \rightarrow \text{Produkte}) = 10.1 \pm 0.2$. Die sich daraus ergebenden O_3 -Reaktionswahrscheinlichkeiten (reaktiver Aufnahmeeffizient γ) sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die in der Literatur veröffentlichten Werte für die Ozonolyse eines Langmuir-Monolayers variieren über einen Bereich von zwei Größenordnungen (siehe Tab. 5.1). Die in dieser Arbeit erhaltenen k_2 -Werte liegen an der Obergrenze bisher veröffentlichter Werte, sie sind aber geringer als die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Ozonolyse von OA in Tetrachlormethan-Lösung.^[154] Auch der reaktive Aufnahmeeffizient von gefrorenen und flüssigen reinen OA-Oberflächen^[23] übersteigt die in dieser Arbeit erhaltenen Werte erheblich.

In Übereinstimmung mit vergleichbaren Messungen von King et al.^[31] führte die Variation der Anfangskonzentrationen der Octadecensäurederivate zu keiner detektierbaren Veränderung der Oxidationskinetik.

Mit Blick auf die oberflächenaktiven Oxidationsprodukte der Octadecensäurederivate wurde die von King et al.^[31] getroffene Aussage, dass es nach der Oxidation eines OA-Monolayers zur Bildung eines dichten Nonasäure(NA)-Produktmonolayers kommt, in dieser Arbeit widerlegt, da der während der Oxidation gemessene Oberflächendruck auf Null sinkt. Dies weist auf die gute Wasserlöslichkeit der Produkte hin. Nach der Oxidation wurden nur CH_2 -VSFG-Signale gemessen, die wahrscheinlich von geringen Konzentrationen von HMW-Produkten herrühren, die ungeordnete Alkylketten besitzen und an der Wasseroberfläche verbleiben. Aus der nach der Oxidation detektierten Intensität der CH_2 -VSFG-Signale ergibt sich folgender Trend: Bei MeOA entstehen keine Oberflächenprodukte, bei OA minimale Produkte und EA zeigt deutliche Hinweise auf Oberflächenprodukte.

Die Veränderung der Doppelbindungsposition innerhalb der Fettsäure-Alkylkette ergab ebenfalls davon abhängige, unterschiedliche VSFG-Intensitätstrends während der O_3 -Oxidation.

So zeigten VSFG-Intensitätsverläufe während der O_3 -HenA-Oxidation ein anderes Verhalten als die Ergebnisse der VSFG-LT-Kombination. Offensichtlich entsteht bei der Oxidation ein auf der Oberfläche verbleibender, geordneter Produkt-Monolayer.

Es war weder eine kinetische Auswertung möglich noch konnten qualitative Rückschlüsse auf die Reaktivität des HenA-Monolayers gemacht werden. Diese Fragestellungen könnten möglicherweise durch die Veresterung des HenA mit Methanol (gegebenfalls deuteriert) und somit die Oxidation mittels spezifischer Kopfgruppen-Schwingung verfolgt und die Kinetik der Ozon-Oxidation aufgeklärt werden.

Im Fall der Oxidation des Doen-Monolayers wurde die eduktspezifische, olefinische CH-Schwingung analysiert. Anhand der Entwicklung des Oberflächendruckes während der Oxidation und der VSFG-Spektren nach der Oxidation, welche den Verbleib eines geordneten Produkt-Monolayers an der Oberfläche zeigen, wurden die der kinetischen Auswertung zugrundeliegenden Annahmen im Vergleich zu den Octadecensäurederivaten geändert und das abnehmende CH-VSFG-Signal in die gesamte Doen-Oberflächenkonzentration umgerechnet. Somit ist die quantitative VSFG-Auswertung in diesem Fall nicht auf eine Kalibrierkurve eines dynamischen Bereiches angewiesen. Es ergibt sich eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von $k_2(\text{Doen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkte}) = (16.6 \pm 1.9) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ein reaktiver Aufnahmekoeffizient von 9.6×10^{-5} . Dieser γ -Wert liegt im Bereich der Literatur (siehe Tab. 5.2).

In den VSFG-ssp-Spektren von Doen-Monolayern zeigten sich Hinweise auf eine mögliche Verunreinigung des Monolayers durch terminale CH_3 -Fettsäuren. Die Oberflächenkonzentration dieser nicht-terminal, Vinyl-substituierten Verunreinigung, konnte nicht bestimmt werden, was folglich zu Fehlern der Doen-Konzentration führen könnte. Zukünftig könnte eine experimentelle Optimierung der Justage des Oxidationsreaktors und eine somit verbesserte Reproduzierbarkeit der absoluten VSFG-Intensität der olefinische CH-Schwingung zur besseren Abschätzung der tatsächlichen Doen-Oberflächenkonzentration führen. Des Weiteren könnte ein gemischter Doen-SA-Monolayer die Abhängigkeit der olefinische VSFG-CH-Intensität zur Vinyl-Konzentration in der kondensierten 2D-Phase aufklären und folglich eine Abschätzung der tatsächlichen Doen-Konzentration auf der Oberfläche ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit konnte die Ozon-Oxidationskinetik der drei Octadecensäurederivate und der terminalen Doppelbindung des Doens an der Luft-Wasser-Grenzfläche mittels quantitativer VSFG-Spektroskopie erfolgreich etabliert und bestimmt werden. Die kinetischen Ergebnisse wurden mit Literaturdaten diskutiert und verglichen. Des Weiteren konnten wichtige Erkenntnisse zu auf der Oberflächen verbleibenden Produkten gewonnen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Kleber, K. Laß und G. Friedrichs. Quantitative Time-Resolved Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy as a Tool for Thin Film Kinetic Studies: New Insights into Oleic Acid Monolayer Oxidation. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117(33), 7863–7875. DOI: 10.1021/jp404087s.
- [2] D. J. Donaldson und V. Vaida. The Influence of Organic Films at the Air–Aqueous Boundary on Atmospheric Processes. *Chem. Rev.*, **2006**, 106(4), 1445–1461. DOI: 10.1021/cr040367c.
- [3] Y. Rudich, N. M. Donahue und T. F. Mentel. Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, 58(1), 321–352. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432.
- [4] F. Hoffmann, H. Hühnerfuss, J. Simon-Kutscher und W. Alpers. Morphology of Sea Slicks - Looking on the Sea Surface with the "Eye of a Chemist". In T. I. Stein (Hg.), *IEEE 1999 International Geoscience and Remote Sensing Symposium. IGARSS'99: Remote sensing of the System Earth - a challenge for the 21st century*, Volume 5, 1469–1471. IEEE, **1999**. DOI: 10.1109/IGARSS.1999.771990.
- [5] J. Zahardis und G. A. Petrucci. The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system – a review. *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7(5), 1237–1274. DOI: 10.5194/acp-7-1237-2007.
- [6] C. D. O'Dowd und G. de Leeuw. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2007**, 365(1856), 1753–1774. DOI: 10.1098/rsta.2007.2043.
- [7] U. Pöschl. Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte. *Angew. Chem.*, **2005**, 117(46), 7690–7712. DOI: 10.1002/ange.200501122.
M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C.

- Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J.-P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou und J. Wilson. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5(4), 1053–1123. DOI: 10.5194/acp-5-1053-2005.
- N. Meskhidze, J. Xu, B. Gantt, Y. Zhang, A. Nenes, S. J. Ghan, X. Liu, R. Easter und R. Zaveri. Global distribution and climate forcing of marine organic aerosol: 1. Model improvements and evaluation. *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(22), 11689–11705. DOI: 10.5194/acp-11-11689-2011.
- [8] M. Gade, H. Hühnerfuss und G. Korenowski (Hg.). Marine surface films: Chemical characteristics, influence on air-sea interactions and remote sensing. Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [9] GESAMP (IMO/FAO/Unesco-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). The Sea-surface microlayer and its role in global change, Volume 59 von *Rep. Stud. GESAMP*. World Meteorological Organization, Geneva, **1995**.
- [10] K. Laß und G. Friedrichs. Revealing structural properties of the marine nanolayer from vibrational sum frequency generation spectra. *J. Geophys. Res.: Oceans*, **2011**, 116(C8), C08042/1–15. DOI: 10.1029/2010JC006609.
- [11] F. Cavalli, M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, L. Emblico, S. Fuzzi, D. Ceburnis, Y. J. Yoon, C. D. O'Dowd, J.-P. Putaud und A. Dell'Acqua. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2004**, 109(D24), D24215/1–14. DOI: 10.1029/2004JD005137.
- [12] T. Reemtsma, A. These, P. Venkatachari, X. Xia, P. K. Hopke, A. Springer und M. Linscheid. Identification of Fulvic Acids and Sulfated and Nitrated Analogues in Atmospheric Aerosol by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(24), 8299–8304. DOI: 10.1021/ac061320p.
- [13] K. Mopper, A. Stubbins, J. D. Ritchie, H. M. Bialk und P. G. Hatcher. Advanced Instrumental Approaches for Characterization of Marine Dissolved Organic Matter: Extraction Techniques, Mass Spectrometry, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(2), 419–442. DOI: 10.1021/cr050359b.

- [14] U. Passow, A. L. Alldredge und B. E. Logan. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep Sea Res., Part I*, **1994**, 41(2), 335–357. DOI: 10.1016/0967-0637(94)90007-8.
- [15] K. Mopper, J. Zhou, K. Sri Ramana, U. Passow, H. G. Dam und D. T. Drapeau. The role of surface-active carbohydrates in the flocculation of a diatom bloom in a mesocosm. *Deep Sea Res., Part II*, **1995**, 42(1), 47–73. DOI: 10.1016/0967-0645(95)00004-A.
- [16] I. J. George und J. P. D. Abbatt. Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nat. Chem.*, **2010**, 2(9), 713–722. DOI: 10.1038/nchem.806.
- [17] Y. Rudich. Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles. *Chem. Rev.*, **2003**, 103(12), 5097–5124. DOI: 10.1021/cr020508f.
- [18] H. Hühnerfuss, P. Lange und W. Walter. Wave damping by monomolecular surface films and their chemical structure. Part I: Variation of the hydrophobic part of carboxylic acid ester. *J. Mar. Res.*, **1982**, 40(1), 209–225.
- [19] V. F. McNeill, G. M. Wolfe und J. A. Thornton. The Oxidation of Oleate in Submicron Aqueous Salt Aerosols: Evidence of a Surface Process. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(6), 1073–1083. DOI: 10.1021/jp066233f.
- [20] I. J. George, A. Vlasenko, J. G. Slowik, K. Broekhuizen und J. P. D. Abbatt. Heterogeneous oxidation of saturated organic aerosols by hydroxyl radicals: uptake kinetics, condensed-phase products, and particle size change. *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7(16), 4187–4201. DOI: 10.5194/acp-7-4187-2007.
- [21] T. Moise, R. K. Talukdar, G. J. Frost, R. W. Fox und Y. Rudich. Reactive uptake of NO₃ by liquid and frozen organics. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2002**, 107(D2), D24014/1–9. DOI: 10.1029/2001JD000334.
- [22] Z. Zhao, S. Husainy, C. T. Stoudemayer und G. D. Smith. Reactive uptake of NO₃ radicals by unsaturated fatty acid particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13(39), 17809–17817. DOI: 10.1039/c1cp21790a.
- [23] T. Moise und Y. Rudich. Reactive Uptake of Ozone by Aerosol-Associated Unsaturated Fatty Acids: Kinetics, Mechanism, and Products. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106(27), 6469–6476. DOI: 10.1021/jp025597e.

- [24] E. Aumann und A. Tabazadeh. Rate of organic film formation and oxidation on aqueous drops. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2008**, 113(D23), D23205/1–15. DOI: 10.1029/2007JD009738.
- [25] A. Morales, D. A. Birkholz und S. E. Hrudey. Analysis of pulp mill effluent contaminants in water, sediment, and fish bile–fatty and resin acids. *Water Environ. Res.*, **1992**, 64(5), 660–668. DOI: 10.2175/WER.64.5.2.
- [26] A. Limbeck und H. Puxbaum. Organic acids in continental background aerosols. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(12), 1847–1852. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00347-1.
- [27] J. W. Morris, P. Davidovits, J. T. Jayne, J. L. Jimenez, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, W. S. Barney und G. R. Cass. Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: A novel aerosol mass spectrometric technique. *Geophys. Res. Lett.*, **2002**, 29(9), 71/1–4. DOI: 10.1029/2002GL014692.
- [28] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass und B. R. T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25(6), 1112–1125. DOI: 10.1021/es00018a015.
- [29] J. D. Hearn und G. D. Smith. Kinetics and Product Studies for Ozonolysis Reactions of Organic Particles Using Aerosol CIMS. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108(45), 10019–10029. DOI: 10.1021/jp0404145.
- [30] J. D. Hearn, A. J. Lovett und G. D. Smith. Ozonolysis of oleic acid particles: evidence for a surface reaction and secondary reactions involving Criegee intermediates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7(3), 501–511. DOI: 10.1039/b414472d.
- [31] M. D. King, A. R. Rennie, K. C. Thompson, F. N. Fisher, C. C. Dong, R. K. Thomas, C. Pfrang und A. V. Hughes. Oxidation of oleic acid at the air–water interface and its potential effects on cloud critical supersaturations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11(35), 7699–7707. DOI: 10.1039/b906517b.
- [32] M. Mendez, N. Visez, S. Gosselin, V. Crenn, V. Riffault und D. Petitprez. Reactive and nonreactive ozone uptake during aging of oleic acid particles. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(40), 9471–9481. DOI: 10.1021/jp503572c.

- [33] T. Thornberry und J. P. D. Abbatt. Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6(1), 84–93. DOI: 10.1039/B310149E.
- [34] F. Sauer, C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie und G. K. Moortgat. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(2), 229–241. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00152-6.
- [35] T. H. Ha, D. Kyu Kim, M.-U. Choi und K. Kim. Influence of Poly(ethylenimine) on the Monolayer of Oleic Acid at the Air/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 226(1), 98–104. DOI: 10.1006/jcis.2000.6819.
- [36] R. Criegee. Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.*, **1975**, 87(21), 765–771. DOI: 10.1002/ange.19750872104.
- [37] M. Mochida, Y. Katrib, J. T. Jayne, D. R. Worsnop und S. T. Martin. The relative importance of competing pathways for the formation of high-molecular-weight peroxides in the ozonolysis of organic aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6(12), 4851–4866. DOI: 10.5194/acp-6-4851-2006.
- [38] M. D. King, K. C. Thompson und A. D. Ward. Laser Tweezers Raman Study of Optically Trapped Aerosol Droplets of Seawater and Oleic Acid Reacting with Ozone: Implications for Cloud-Droplet Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(51), 16710–16711. DOI: 10.1021/ja044717o.
- [39] A. N. Schwier, N. Sareen, T. L. Lathem, A. Nenes und V. F. McNeill. Ozone oxidation of oleic acid surface films decreases aerosol cloud condensation nuclei activity. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2011**, 116(D16), D16202/1–12. DOI: 10.1029/2010JD015520.
- [40] J. D. Hearn und G. D. Smith. Measuring rates of reaction in supercooled organic particles with implications for atmospheric aerosol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7(13), 2549–2551. DOI: 10.1039/b506424d.
- [41] H.-M. Hung und P. Ariya. Oxidation of Oleic Acid and Oleic Acid/Sodium Chloride(aq) Mixture Droplets with Ozone: Changes of Hygroscopicity and Role of Secondary Reactions. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(4), 620–632. DOI: 10.1021/jp0654563.
- [42] C. Pfrang, M. Shiraiwa und U. Pöschl. Coupling aerosol surface and bulk chemistry with a kinetic double layer model (K2-SUB): oxidation of oleic acid

- by ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10(10), 4537–4557. DOI: 10.5194/acp-10-4537-2010.
- [43] E. González-Labrada, R. Schmidt und C. E. DeWolf. Kinetic analysis of the ozone processing of an unsaturated organic monolayer as a model of an aerosol surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9(43), 5814–5821. DOI: 10.1039/b707890k.
- [44] C. Pfrang, F. Sebastiani, C. O. M. Lucas, M. D. King, I. D. Hoare, D. Chang und R. A. Campbell. Ozonolysis of methyl oleate monolayers at the air-water interface: oxidation kinetics, reaction products and atmospheric implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(26), 13220–13228. DOI: 10.1039/C4CP00775A.
- [45] L. F. Voss, M. F. Bazerbashi, C. P. Beekman, C. M. Hadad und H. C. Allen. Oxidation of oleic acid at air/liquid interfaces. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2007**, 112(D6), D06209/1–9. DOI: 10.1029/2006JD007677.
- [46] Y. Dubowski, J. Vieceli, D. J. Tobias, A. Gomez, A. Lin, S. A. Nizkorodov, T. M. McIntire und B. J. Finlayson-Pitts. Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108(47), 10473–10485. DOI: 10.1021/jp046604x.
- [47] G. Y. Stokes, A. M. Buchbinder, J. M. Gibbs-Davis, K. A. Scheidt und F. M. Geiger. Heterogeneous Ozone Oxidation Reactions of 1-Pentene, Cyclopentene, Cyclohexene, and a Menthenol Derivative Studied by Sum Frequency Generation. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112(46), 11688–11698. DOI: 10.1021/jp803277s.
- [48] N. Bloembergen und P. S. Pershan. Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media. *Phys. Rev.*, **1962**, 128(2), 606–622. DOI: 10.1103/PhysRev.128.606.
- [49] Y. R. Shen. The principles of nonlinear optics. J. Wiley, New York, **1984**.
- [50] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim und Y. R. Shen. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1999**, 59(19), 12632–12640. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.12632.
- [51] J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest und Y. R. Shen. Observation of C-H stretch vi-

- brations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 133(3), 189–192. DOI: 10.1016/0009-2614(87)87049-5.
- X. D. Zhu, H. Suhr und Y. R. Shen. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1987**, 35(6), 3047–3050. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.3047.
- P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt und Y. R. Shen. Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film: Study of molecular orientation of a two-dimensional system. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 59(14), 1597–1600. DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.1597.
- [52] M. Buck und M. Himmelhaus. Vibrational spectroscopy of interfaces by infrared–visible sum frequency generation. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **2001**, 19(6), 2717–2736. DOI: 10.1116/1.1414120.
- [53] H. C. Allen, N. N. Casillas-Ituarte, M. R. Sierra-Hernández, X. Chen und C. Y. Tang. Shedding light on water structure at air–aqueous interfaces: ions, lipids, and hydration. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11(27), 5538–5549. DOI: 10.1039/b901209e.
- [54] F. M. Geiger. Second Harmonic Generation, Sum Frequency Generation, and $\chi^{(3)}$: Dissecting Environmental Interfaces with a Nonlinear Optical Swiss Army Knife. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2009**, 60(1), 61–83. DOI: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093651.
- [55] M.-O. Diesner, C. Howell, V. Kurz, D. Verreault und P. Koelsch. In Vitro Characterization of Surface Properties Through Living Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(15), 2339–2342. DOI: 10.1021/jz100742j.
- [56] C. M. Johnson und S. Baldelli. Vibrational sum frequency spectroscopy studies of the influence of solutes and phospholipids at vapor/water interfaces relevant to biological and environmental systems. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(17), 8416–8446. DOI: 10.1021/cr4004902.
- [57] C. M. Knobler und R. C. Desai. Phase Transitions in Monolayers. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43(1), 207–236. DOI: 10.1146/annurev.pc.43.100192.001231.
- [58] V. Kaganer, H. Möhwald und P. Dutta. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Rev. Mod. Phys.*, **1999**, 71(3), 779–819. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.779.

- [59] D. Vollhardt und V. B. Fainerman. Phase transition in Langmuir monolayers. *Colloids Surf., A*, **2001**, 176(1), 117–124. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00619-1.
- [60] H.-F. Wang, W. Gan, R. Lu, Y. Rao und B.-H. Wu. Quantitative spectral and orientational analysis in surface sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS). *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2005**, 24, 191–256. DOI: 10.1080/01442350500225894.
- [61] S. Roke, J. Schins, M. Müller und M. Bonn. Vibrational Spectroscopic Investigation of the Phase Diagram of a Biomimetic Lipid Monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90(12), 128101/1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.128101.
- [62] L. F. Voss, C. M. Hadad und H. C. Allen. Competition between Atmospherically Relevant Fatty Acid Monolayers at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(39), 19487–19490. DOI: 10.1021/jp062595b.
- [63] J. F. D. Liljeblad. Biomimetic Membranes: Molecular Structure and Stability Studies by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *Dissertation*, KTH Royal Institute of Technology. Stockholm, Schweden. **2010**. urn:nbn:se:kth:diva-24465.
- [64] J. F. D. Liljeblad, V. Bulone, E. C. Tyrode, M. W. Rutland und C. M. Johnson. Phospholipid Monolayers Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy: Instability of Unsaturated Phospholipids. *Biophys. J.*, **2010**, 98(10), L50–L52. DOI: 10.1016/j.bpj.2010.02.009.
- [65] J. F. D. Liljeblad, M. W. Rutland, V. Bulone und C. M. Johnson. The Structure of Model Membranes Studied by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. In S. Bucak (Hg.), *Trends in Colloid and Interface Science XXIII*, Volume 137 von *Progress in Colloid and Polymer Science*, 9–12. Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**. DOI: 10.1007/978-3-642-13461-6_3.
- [66] J. F. D. Liljeblad, V. Bulone, M. W. Rutland und C. M. Johnson. Supported Phospholipid Monolayers. The Molecular Structure Investigated by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(21), 10617–10629. DOI: 10.1021/jp111587e.
- [67] E. C. Tyrode, P. Niga, M. Johnson und M. W. Rutland. Molecular Structure upon Compression and Stability toward Oxidation of Langmuir Films of Unsaturated Fatty Acids: A Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study. *Langmuir*, **2010**, 26(17), 14024–14031. DOI: 10.1021/la102189z.

- [68] G. Y. Stokes, A. M. Buchbinder, J. M. Gibbs-Davis, K. A. Scheidt und F. M. Geiger. Chemically diverse environmental interfaces and their reactions with ozone studied by sum frequency generation. *Vib. Spectrosc.*, **2009**, 50(1), 86–98. DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.08.003.
- [69] G. Y. Stokes, E. H. Chen, S. R. Walter und F. M. Geiger. Two Reactivity Modes in the Heterogeneous Cyclohexene Ozonolysis under Tropospherically Relevant Ozone-Rich and Ozone-Limited Conditions. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(31), 8985–8993. DOI: 10.1021/jp904104s.
- [70] G. Y. Stokes, E. H. Chen, A. M. Buchbinder, W. F. Paxton, A. Keeley und F. M. Geiger. Atmospheric Heterogeneous Stereochemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(38), 13733–13737. DOI: 10.1021/ja904206t.
- [71] H. Y. Erbil. Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Blackwell Pub., Oxford, United Kingdom und Malden, Massachusetts, USA, **2006**.
- [72] H.-D. Dörfler. Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim, **1994**.
- [73] G. Brezesinski und H.-J. Mögel. Grenzflächen und Kolloide: Physikalisch-chemische Grundlagen. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1993**.
- [74] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl. Physics and chemistry of interfaces. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [75] W. D. Harkins, T. F. Young und E. Boyd. The Thermodynamics of Films: Energy and Entropy of Extension and Spreading of Insoluble Monolayers. *J. Chem. Phys.*, **1940**, 8(12), 954. DOI: 10.1063/1.1750610.
- [76] P. C. Hiemenz und R. Rajagopalan. Principles of colloid and surface chemistry, Volume 4. M. Dekker, CRC, New York, 3. Edition, **1997**.
- [77] G. L. J. Gaines. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. John Wiley & Sons, New York, **1966**.
- [78] R. E. Heikkilä, C. N. Kwong und D. G. Cornwell. Stability of fatty acid monolayers and the relationship between equilibrium spreading pressure, phase transformations, and polymorphic crystal forms. *J. Lipid Res.*, **1970**, 11(3), 190–194.

- [79] C. M. Knobler. Seeing phenomena in flatland: studies of monolayers by fluorescence microscopy. *Science*, **1990**, 249(4971), 870–874. DOI: 10.1126/science.249.4971.870.
- [80] K.-i. Iimura, Y. Yamauchi, Y. Tsuchiya, T. Kato und M. Suzuki. Two-Dimensional Dendritic Growth of Condensed Phase Domains in Spread Monolayers of cis-Unsaturated Fatty Acids. *Langmuir*, **2001**, 17(15), 4602–4609. DOI: 10.1021/la010236w.
- [81] A. Stindt. Darstellung von Kohlenhydrat-Derivaten für VSFG-Untersuchungen an Wasseroberflächen. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Kiel, Deutschland. **2010**.
- [82] K. Lunkenheimer, W. Barzyk, R. Hirte und R. Rudert. Adsorption Properties of Soluble, Surface-Chemically Pure n-Alkanoic Acids at the Air/Water Interface and the Relationship to Insoluble Monolayer and Crystal Structure Properties. *Langmuir*, **2003**, 19(15), 6140–6150. DOI: 10.1021/la034379p.
- [83] A. G. Lambert, P. B. Davies und D. J. Neivandt. Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: A Tutorial Review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2005**, 40(2), 103–145. DOI: 10.1081/ASR-200038326.
- [84] K. Laß. Zur Schwingungs- und Photodesorptionsdynamik von Kohlenstoffmonoxid auf einer Silizium(100)-Oberfläche. *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen. Essen, Deutschland. **2008**. urn:nbn:de:hbz:465-20081218-080626-3.
- [85] C. Hirose, N. Akamatsu und K. Domen. Formulas for the analysis of surface sum-frequency generation spectrum by CH stretching modes of methyl and methylene groups. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96(2), 997–1004. DOI: 10.1063/1.462120.
- [86] N. Watanabe, H. Yamamoto, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, T. Ohtake und N. Mino. Vibrational sum-frequency generation (VSFG) spectra of n-alkyltrichlorosilanes chemisorbed on quartz plate. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1994**, 50(8-9), 1529–1537. DOI: 10.1016/0584-8539(94)E0064-H.
- [87] Scifinder. Technical report, Chemical Abstract Service, Columbus, Ohio, USA. Solubility. RN 506-30-9, 112-80-1, 112-79-8, 112-62-9, 123-99-9, 2553-17-5, 112-05-0, 124-19-6, 1931-63-1, 2104-19-0, 629-56-1, 144-62-7, 298-12-4, 544-63-8, 124-25-4, 53821-23-1, 64-18-6, 50-00-0, 505-55-5, 1034470-39-7.

- <https://scifinder.cas.org> (zugegriffen am 13. Februar 2015), calculated using ACD/Labs software, version 11.02 (1994-2013 ACD/Labs).
- [88] S. L. Duncan und R. G. Larson. Comparing Experimental and Simulated Pressure-Area Isotherms for DPPC. *Biophys. J.*, **2008**, 94(8), 2965–2986. DOI: 10.1529/biophysj.107.114215.
- [89] G. Ma und H. C. Allen. DPPC Langmuir Monolayer at the Air–Water Interface: Probing the Tail and Head Groups by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Langmuir*, **2006**, 22(12), 5341–5349. DOI: 10.1021/la0535227.
- [90] E. H. G. Backus, D. Bonn, S. Cantin, S. Roke und M. Bonn. Laser-Heating-Induced Displacement of Surfactants on the Water Surface. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116(9), 2703–2712. DOI: 10.1021/jp2074545.
- [91] M. Sovago, R. Campen, G. Wurpel, M. Müller, H. Bakker und M. Bonn. Vibrational Response of Hydrogen-Bonded Interfacial Water is Dominated by Intramolecular Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100(17), 173901/1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.173901.
- [92] Y. Fan, X. Chen, L. Yang, P. S. Cremer und Y. Q. Gao. On the Structure of Water at the Aqueous/Air Interface. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(34), 11672–11679. DOI: 10.1021/jp900117t.
- [93] R.-r. Feng, Y. Guo, R. Lü, L. Velarde und H.-F. Wang. Consistency in the sum frequency generation intensity and phase vibrational spectra of the air/ neat water interface: Supplementary Materials. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(23), 6015–6027. DOI: 10.1021/jp110404h.
- [94] S. Gopalakrishnan, D. Liu, H. C. Allen, M. Kuo und M. J. Shultz. Vibrational Spectroscopic Studies of Aqueous Interfaces: Salts, Acids, Bases, and Nanodrops. *Chem. Rev.*, **2006**, 106(4), 1155–1175. DOI: 10.1021/cr040361n.
- [95] Y. R. Shen und V. Ostroverkhov. Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy on Water Interfaces: Polar Orientation of Water Molecules at Interfaces. *Chem. Rev.*, **2006**, 106(4), 1140–1154. DOI: 10.1021/cr040377d.
- [96] K. Laß, J. Kleber und G. Friedrichs. Vibrational sum frequency generation as a probe for composition, chemical reactivity, and film formation dynamics of the sea surface nanolayer. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **2010**, 8, 216–228. DOI: 10.4319/lom.2010.8.216.

- [97] D. Liu, G. Ma, L. M. Levering und H. C. Allen. Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air–Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(7), 2252–2260. DOI: 10.1021/jp036169r.
- [98] M. Mucha, T. Frigato, L. M. Levering, H. C. Allen, D. J. Tobias, L. X. Dang und P. Jungwirth. Unified Molecular Picture of the Surfaces of Aqueous Acid, Base, and Salt Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(16), 7617–7623. DOI: 10.1021/jp0445730.
- [99] T. Ishiyama und A. Morita. Molecular Dynamics Analysis of Interfacial Structures and Sum Frequency Generation Spectra of Aqueous Hydrogen Halide Solutions. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(38), 9277–9285. DOI: 10.1021/jp072997z.
- [100] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, R.-r. Feng und H.-F. Wang. Polarization and experimental configuration analyses of sum frequency generation vibrational spectra, structure, and orientational motion of the air/water interface. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124(11), 114705/1–15. DOI: 10.1063/1.2179794.
- [101] C. Schnitzer, S. Baldelli, D. J. Campbell und M. J. Shultz. Sum Frequency Generation of O–H Vibrations on the Surface of H₂O/HNO₃ Solutions and Liquid HNO₃. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103(32), 6383–6386. DOI: 10.1021/jp9908956.
- [102] A. M. Jubb, W. Hua und H. C. Allen. Environmental Chemistry at Vapor/Water Interfaces: Insights from Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 63(1), 107–130. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032511-143811.
- [103] L. F. Scatena und G. L. Richmond. Isolated Molecular Ion Solvation at an Oil/Water Interface Investigated by Vibrational Sum-Frequency Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(33), 12518–12528. DOI: 10.1021/jp048378x.
- [104] M. R. Watry, T. L. Tarbuck und G. L. Richmond. Vibrational Sum-Frequency Studies of a Series of Phospholipid Monolayers and the Associated Water Structure at the Vapor/Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(2), 512–518. DOI: 10.1021/jp0216878.
- [105] Z. Zhang, D.-s. Zheng, Y. Guo und H.-f. Wang. Water penetration/accommodation and phase behaviour of the neutral langmuir monolayer

- at the air/water interface probed with sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11(6), 991–1002. DOI: 10.1039/B813187B.
- [106] G. Ma, X. Chen und H. C. Allen. Dangling OD Confined in a Langmuir Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(45), 14053–14057. DOI: 10.1021/ja075806e.
- [107] N. N. Casillas-Ituarte. Spectroscopic Studies of Atmospheric Relevant Air-Aqueous and Air-Silica Interfaces. *Dissertation*, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA. **2010**. OhioLINK:osu1268155570.
- [108] G. Ma und H. C. Allen. Real-Time Investigation of Lung Surfactant Respreading with Surface Vibrational Spectroscopy. *Langmuir*, **2006**, 22(26), 11267–11274. DOI: 10.1021/la061476k.
- [109] K. C. Thompson, A. R. Rennie, M. D. King, S. J. O. Hardman, C. O. M. Lucas, C. Pfrang, B. R. Hughes und A. V. Hughes. Reaction of a Phospholipid Monolayer with Gas-Phase Ozone at the Air–Water Interface: Measurement of Surface Excess and Surface Pressure in Real Time. *Langmuir*, **2010**, 26(22), 17295–17303. DOI: 10.1021/la1022714.
- [110] H. Sakai und J. Umemura. Molecular-Orientation Change in Langmuir Films of Stearic Acid and Cadmium Stearate upon Surface Compression, as Studied by Infrared External-Reflection Spectroscopy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70(5), 1027–1032. DOI: 10.1246/bcsj.70.1027.
- [111] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer und H. Moehwald. Synchrotron x-ray diffraction and reflection studies of arachidic acid monolayers at the air-water interface. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93(8), 3200–3206. DOI: 10.1021/j100345a063.
- [112] J. Israelachvili. Self-Assembly in Two Dimensions: Surface Micelles and Domain Formation in Monolayers. *Langmuir*, **1994**, 10(10), 3774–3781. DOI: 10.1021/la00022a062.
- [113] A. Meister. Aggregationsverhalten klassischer und bipolarer Amphiphile an der Luft-Wasser-Grenzfläche und in wässriger Volumenphase. *Habilitationschrift*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle, Deutschland. **2008**. urn:nbn:de:gbv:3-000014687.

- [114] F. Kaneko, J. Yano und K. Sato. Diversity in the fatty-acid conformation and chain packing of cis-unsaturated lipids. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1998**, 8(4), 417–425. DOI: 10.1016/S0959-440X(98)80117-6.
- [115] S. Abrahamsson und I. Ryderstedt-Nahringbauer. The crystal structure of the low-melting form of oleic acid. *Acta Cryst*, **1962**, 15(12), 1261–1268. DOI: 10.1107/S0365110X62003321.
- [116] M. Kobayashi, F. Kaneko, K. Sato und M. Suzuki. Vibrational spectroscopic study on polymorphism and order-disorder phase transition in oleic acid. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90(23), 6371–6378. DOI: 10.1021/j100281a062.
- [117] C. Y. Tang. Interfacial Studies of Fatty Acid Monolayers: Structure, Organization, and Solvation by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *Dissertation*, The Ohio State University. Columbus, Ohio, USA. **2010**. Ohio-LINK:osu1275495138.
- [118] Y. Hifeda und G. Rayfield. Phase transitions in fatty acid monolayers containing a single double bond in the fatty acid tail. *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, 104(1), 209–215. DOI: 10.1016/0021-9797(85)90025-6.
- [119] A. Gericke und H. Hühnerfuss. The Conformational Order and Headgroup Structure of Long-Chain Alkanoic Acid Ester Monolayers at the Air/Water Interface. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **1995**, 99(4), 641–650. DOI: 10.1002/bbpc.19950990408.
- [120] A. Gericke. Infrarotspektroskopische Charakterisierung von monomolekularen organischen Oberflächenfilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft. *Berichte aus der Chemie*. Shaker, Aachen, als ms. gedr. Edition, **1994**.
- [121] A. Gericke und H. Hühnerfuss. Investigation of Z- and E-Unsaturated Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Fatty Alcohols at the Air/Water Interface by Infrared Spectroscopy. *Langmuir*, **1995**, 11(1), 225–230. DOI: 10.1021/la00001a039.
- [122] D. Vollhardt. Effect of Unsaturation in Fatty Acids on the Main Characteristics of Langmuir Monolayers. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(18), 6805–6812. DOI: 10.1021/jp0704822.
- [123] P. B. Miranda und Y. R. Shen. Interaction of water with a fatty acid Langmuir film. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 286(1-2), 1–8. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01476-0.

- [124] S. Takahama und L. M. Russell. A molecular dynamics study of water mass accommodation on condensed phase water coated by fatty acid monolayers. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2011**, 116(D2), D02203/1–14. DOI: 10.1029/2010JD014842.
- [125] M. Picquart, T. Lefèvre und G. Lacrampe. Solvation of Lauric Acid Studied by Vibrational Spectroscopies. *Appl. Spectrosc.*, **1995**, 49(9), 1268–1274. DOI: 10.1366/0003702953965353.
- [126] A. Meister, M. J. Weygand, G. Brezesinski, A. Kerth, S. Drescher, B. Dobner und A. Blume. Evidence for a Reverse U-Shaped Conformation of Single-Chain Bolaamphiphiles at the Air–Water Interface. *Langmuir*, **2007**, 23(11), 6063–6069. DOI: 10.1021/la070029h.
- [127] H. Steinbach und C. Sucker. Über die Assoziation des Wassers an gespreiteten Filmen VIII.: Ölsäure und andere ungesättigte Fettsäuren. *Colloid Polym. Sci.*, **1977**, 255(3), 237–251. DOI: 10.1007/BF01381283.
- [128] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, M. G. Brown und G. L. Richmond. Hydrogen-Bonding Interactions at the Vapor/Water Interface Investigated by Vibrational Sum-Frequency Spectroscopy of HOD/H₂O/D₂O Mixtures and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(2), 546–556. DOI: 10.1021/jp021366w.
- [129] K. Laß, H. W. Bange und G. Friedrichs. Seasonal signatures in SFG vibrational spectra of the sea surface nanolayer at Boknis Eck Time Series Station (SW Baltic Sea). *Biogeosciences*, **2013**, 10(8), 5325–5334. DOI: 10.5194/bg-10-5325-2013.
- [130] A. Dabrowski. Untersuchung der Ozonolyse von cis-Vaccensäure-Monolagen mittels VSFG. *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Kiel, Deutschland. **2014**.
- [131] H. Sakai und J. Umemura. Effect of Infrared Radiation and Air Flow on Fourier Transform Infrared External Reflection Spectra of Langmuir Monolayers. *Langmuir*, **1997**, 13(3), 502–505. DOI: 10.1021/la960915k.
- [132] C. C. Lai, S. H. Yang und B. J. Finlayson-Pitts. Interactions of monolayers of unsaturated phosphocholines with ozone at the air-water interface. *Langmuir*, **1994**, 10(12), 4637–4644. DOI: 10.1021/la00024a041.

- [133] E. R. Thomas, G. J. Frost und Y. Rudich. Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface-bound and gas-phase products. *J. Geophys. Res.*, **2001**, 106(D3), 3045–3056. DOI: 10.1029/2000JD900595.
- [134] G. D. Smith, E. Woods 3rd, C. L. DeForest, T. Baer und R. E. Miller. Reactive Uptake of Ozone by Oleic Acid Aerosol Particles: Application of Single-Particle Mass Spectrometry to Heterogeneous Reaction Kinetics. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106(35), 8085–8095. DOI: 10.1021/jp020527t.
- [135] P. J. Ziemann. Aerosol products, mechanisms, and kinetics of heterogeneous reactions of ozone with oleic acid in pure and mixed particles. *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 469–490. DOI: 10.1039/b417502f.
- [136] Y. Katrib, S. T. Martin, H.-M. Hung, Y. Rudich, H. Zhang, J. G. Slowik, P. Davidovits, J. T. Jayne und D. R. Worsnop. Products and Mechanisms of Ozone Reactions with Oleic Acid for Aerosol Particles Having Core–Shell Morphologies. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108(32), 6686–6695. DOI: 10.1021/jp049759d.
- [137] R. L. Grimm, R. Hodyss und J. L. Beauchamp. Probing Interfacial Chemistry of Single Droplets with Field-Induced Droplet Ionization Mass Spectrometry: Physical Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Ozonolysis of Oleic Acid and Related Compounds. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(11), 3800–3806. DOI: 10.1021/ac0601922.
- [138] H.-M. Hung, Y. Katrib und S. T. Martin. Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 4517–4530. DOI: 10.1021/jp0500900.
- [139] Y. Wadia, D. J. Tobias, R. Stafford und B. J. Finlayson-Pitts. Real-Time Monitoring of the Kinetics and Gas-Phase Products of the Reaction of Ozone with an Unsaturated Phospholipid at the Air–Water Interface. *Langmuir*, **2000**, 16 (24), 9321–9330. DOI: 10.1021/la0006622.
- [140] E. V. SriSankar und L. K. Patterson. Reactions of Ozone with Fatty Acid Monolayers: A Model System for Disruption of Lipid Molecular Assemblies by Ozone. *Arch. Environ. Health*, **1979**, 34(5), 346–349. DOI: 10.1080/00039896.1979.10667429.
- [141] L. Cwiklik und P. Jungwirth. Massive oxidation of phospholipid membranes leads to pore creation and bilayer disintegration. *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 486 (4-6), 99–103. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.01.010.

- [142] M. Khabiri, M. Roeselova und L. Cwiklik. Properties of oxidized phospholipid monolayers: An atomistic molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 519-520, 93–99. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.016.
- [143] M. Agrawal und R. D. Neuman. Surface diffusion in monomolecular films: I. Lateral profile shift in radiotracer method. *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 121 (2), 355–365. DOI: 10.1016/0021-9797(88)90439-0.
- [144] R. E. Heikkila, D. W. Deamer und D. G. Cornwell. Solution of fatty acids from monolayers spread at the air-water interface: identification of phase transformations and the estimation of surface charge. *J. Lipid Res.*, **1970**, 11(3), 195–200.
- [145] B. J. Dennis-Smith, R. E. H. Miles und J. P. Reid. Oxidative aging of mixed oleic acid/sodium chloride aerosol particles. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2012**, 117(D20), D20204/1–13. DOI: 10.1029/2012JD018163.
- [146] P. Neeb, O. Horie und G. K. Moortgat. The Ethene–Ozone Reaction in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102(34), 6778–6785. DOI: 10.1021/jp981264z.
- [147] L. R. Fiegland, M. McCorn Saint Fleur und J. R. Morris. Reactions of C=C-Terminated Self-Assembled Monolayers with Gas-Phase Ozone. *Langmuir*, **2005**, 21(7), 2660–2661. DOI: 10.1021/la050044r.
- [148] A. K. Biń. Ozone Solubility in Liquids. *Ozone: Sci. Eng.*, **2006**, 28(2), 67–75. DOI: 10.1080/01919510600558635.
- [149] M. D. King, K. C. Thompson, A. D. Ward, C. Pfrang und B. R. Hughes. Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: a kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers. *Faraday Discuss.*, **2008**, 137, 173–192. DOI: 10.1039/b702199b.
- [150] T. Moise und Y. Rudich. Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface versus bulk processes. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, **2000**, 105 (D11), 14667–14676. DOI: 10.1029/2000JD900071.
- [151] B. T. Mmereki und D. J. Donaldson. Direct Observation of the Kinetics of an Atmospherically Important Reaction at the Air–Aqueous Interface. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107(50), 11038–11042. DOI: 10.1021/jp036119m.

- [152] B. T. Mmereki, D. Donaldson, J. B. Gilman, T. Eliason und V. Vaida. Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air–aqueous interface. *Atmos. Environ.*, **2004**, 38(36), 6091–6103. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.014.
- [153] E. González-Labrada, R. Schmidt und C. E. DeWolf. Real-time monitoring of the ozonolysis of unsaturated organic monolayers. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2006**, (23), 2471–2473. DOI: 10.1039/b603501a.
- [154] S. D. Razumovskii und G. E. Zaikov. Effect of Structure of an unsaturated Compound on Rate of its Reaction with Ozone. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl. of Zh. Org. Khim.)*, **1972**, 8, 468–472.
- [155] J. W. Lu und J. R. Morris. Gas–Surface Scattering Dynamics of CO₂, NO₂, and O₃ in Collisions with Model Organic Surfaces. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(23), 6194–6201. DOI: 10.1021/jp111395z.
- [156] A. B. Voges, G. Y. Stokes, J. M. Gibbs-Davis, R. B. Lettan, P. A. Bertin, R. C. Pike, S. T. Nguyen, K. A. Scheidt und F. M. Geiger. Insights into Heterogeneous Atmospheric Oxidation Chemistry: Development of a Tailor-Made Synthetic Model for Studying Tropospheric Surface Chemistry. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(4), 1567–1578. DOI: 10.1021/jp065277l.
- [157] M. Becker. Messung des Oberflächendrucks von Lipidschichten und Seewasserproben mittels Langmuir-Wilhelmy-Methode. *PC-F3 Protokoll*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Kiel, Deutschland. **2009**.
- [158] M. Tomoaia-Cotișel, J. Zsakó, A. Mocanu, M. Lupea und E. Chifu. Insoluble mixed monolayers: III. The ionization characteristics of some fatty acids at the air/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 117(2), 464–476. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90407-3.
- [159] D. Lewis und J. Hadgraft. Mixed monolayers of dipalmitoylphosphatidylcholine with Azone or oleic acid at the air-water interface. *Int. J. Pharm.*, **1990**, 65(3), 211–218. DOI: 10.1016/0378-5173(90)90145-T.
- [160] A. I. Feher, F. D. Collins und T. W. Healy. Mixed monolayers of simple saturated and unsaturated fatty acids. *Aust. J. Chem.*, **1977**, 30(3), 511–519. DOI: 10.1071/CH9770511.

- [161] G. L. Clark und J. V. Robinson. 50. A study of monolayers of some esters and chlorinated derivatives possibly useful as lubricating addition agents. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62(8), 1948–1951. DOI: 10.1021/ja01865a011.
- [162] P. Baglioni, L. Dei und M. Puggelli. Bidimensional mixtures of polymethylmethacrylate with fatty esters at water-air interface. *Colloid Polym. Sci.*, **1985**, 263(3), 266–271. DOI: 10.1007/BF01415511.
- [163] W. D. Garrett. Collection of slick-forming materials from the sea surface. *Limnol. Oceanogr.*, **1965**, 10(4), 602–605. DOI: 10.4319/lo.1965.10.4.0602.
- [164] W. D. Garrett. Comments on "Laboratory comparisons of four surface microlayer samplers" (R. F. Hatcher and B. C. Parker). *Limnol. Oceanogr.*, **1974**, 19(1), 166–167. DOI: 10.4319/lo.1974.19.1.0166.
- [165] Intergovernmental Oceanographic Commission. Procedure for sampling the sea-surface microlayer: IOC. Manuals and guides, **1985**. Webseite: <http://unesdoc.unesco.org/images/0006/000659/065956eo.pdf>.

Anhang

Der Anhang gliedert sich in folgende Teile:

- 1 Reinstwasser-Standard,
- 2 Referenzsubstanz DPPC,
- 3 Octadecensäurederivate und
- 4 Natürliche Meeresoberfläche.

1 Reinstwasser-Standard

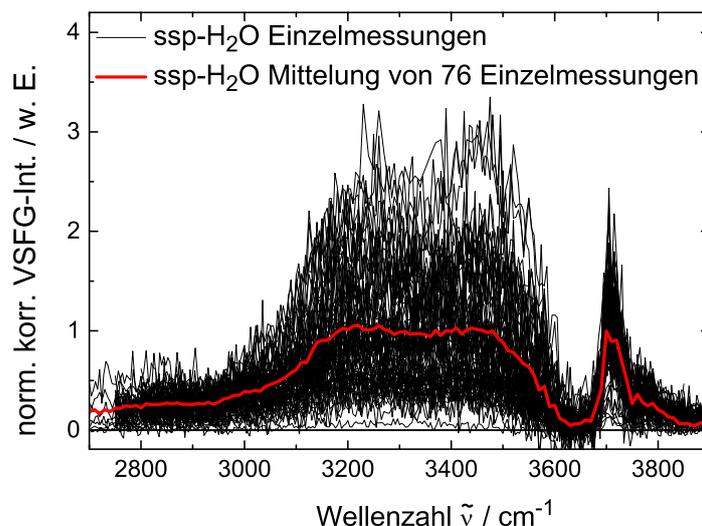


Abbildung A1: Die schwarzen Kurven bilden jeweils eine Einzelmessung ab und die rote Kurve stellt die Mittelung von 76 ssp-H₂O-Spektren eines Jahres dar.

In Abbildung A1 sind VSFG-ssp-H₂O-Spektren, die im Zeitraum eines Jahres gemessen wurden, aufgetragen. Es ist deutlich die große Veränderung der Intensität im Bereich der OH-Brückenbande und den freien OH-Peak bei 3710 cm^{-1} zu sehen. Die rote Kurve zeigt die Mittelung über alle 76 Einzelmessungen.

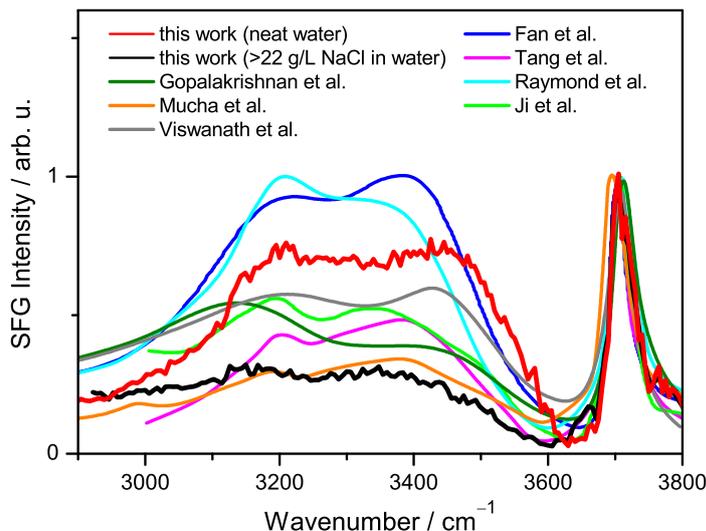


Abbildung A2: Vergleich von Literaturspektren mit den H₂O-Spektren dieser Arbeit in ssp-Polarisationskombination. Das Bild wurde aus den Supporting Informationen der Publikation von Laß und Friedrichs^[10] entnommen.

In Abbildung A2 ist das gemittelte VSFG-ssp-H₂O-Spektrum aus Abbildung A1 in rot dargestellt. Es sind zusätzlich die in der Literatur veröffentlichten Spektren abgebildet. Die Spektren wurden alle auf den freien OH-Peak normiert. Trotz dieser Normierung sind Intensitätsschwankungen im Bereich der OH-Brückenbande zwischen den verschiedenen Spektren deutlich sichtbar. Die schwarze Kurve zeigt das VSFG-Spektrum einer Natriumchlorid-Lösung.

2 Referenzsubstanz DPPC

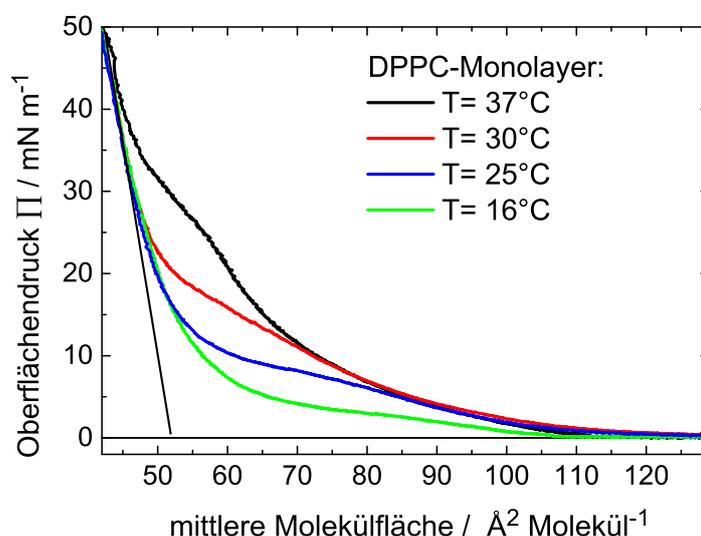


Abbildung B3: Π -A-Isotherme eines DPPC-Monolayers bei verschiedenen Temperaturen. Übernommen aus dem PC-F3-Protokoll von M. Becker. ^[157]

In Abbildung B3 sind verschiedene Π -A-Isotherme eines DPPC-Monolayers bei vier verschiedenen Temperaturen abgebildet. Die Verlängerung des steilen Anstiegs bei kleinen mittleren Molekülflächen auf die Abszisse gibt einen molekularen Platzbedarf von $\sim 52 \text{ \AA}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ auf der Oberfläche an. Die LE-LC-Koexistenzphase, welche sich durch ein Abflachen der Steigung kennzeichnet, nimmt bei steigenden Temperaturen ab.

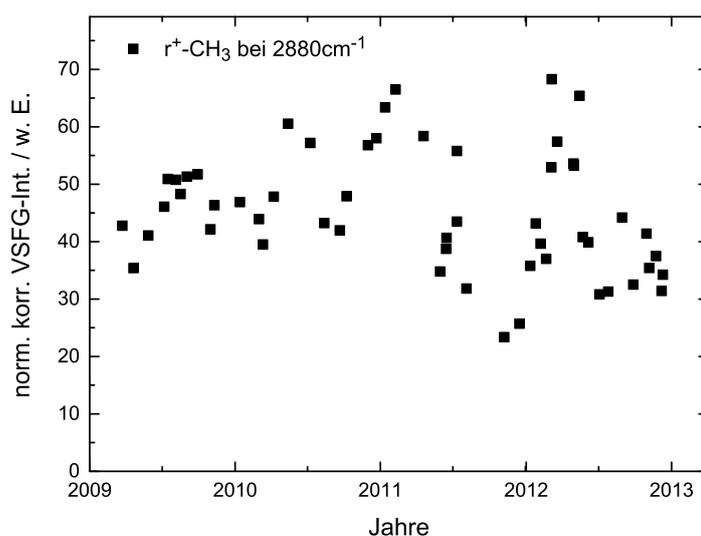


Abbildung B4: Trend der korrigierten VSFG-Intensität des r^+ -CH₃-Peaks bei 2880 cm^{-1} im Verlauf von mehreren Jahren.

In Abbildung B4 ist die korrigierte VSFG-Intensität des r^+ -CH₃-Peaks bei 2880 cm⁻¹ bei der Messung eines DPPC-Referenz-Monolayers dargestellt. Über einen Zeitraum von mehreren Monaten sind deutliche Schwankungen der VSFG-Intensität, welche größer als 10% sind, zu erkennen. Dies zeigt, dass für Langzeitstudien und für eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit die Verwendung einer Referenz notwendig ist. Die Spektren der DPPC-Referenz zeigen bei Messungen innerhalb eines Tages hingegen eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

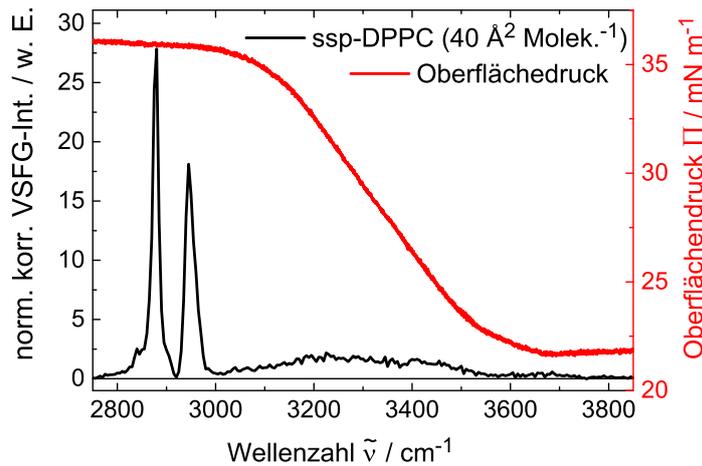


Abbildung B5: Ablation eines DPPC-Monolayers bei einer VSFG-Messung im Bereich der OH-Brückenbande.

Abbildung B5 zeigt die Oberflächendruckmessung während einer Aufnahme eines VSFG-Spektrums beginnend von 2750 cm⁻¹ in Richtung 3850 cm⁻¹. Es ist deutlich, dass im Bereich der OH-Brückenbande ab etwa 3000 cm⁻¹ eine deutliche Abnahme im Oberflächendruck zu erkennen ist. Diese Abnahme zeigt den Verlust der DPPC-Oberflächenkonzentration an. Die Abnahme endet bei etwa 3670 cm⁻¹. Der spektrale Bereich, in dem die Ablation auftritt, passt also gut zum IR-Absorptionsspektrum von Wasser. Offensichtlich führt die IR-Absorption zu Aufheizeffekten des Wassers und zur Ablation des DPPC-Monolayers.

3 Octadecensäurederivate

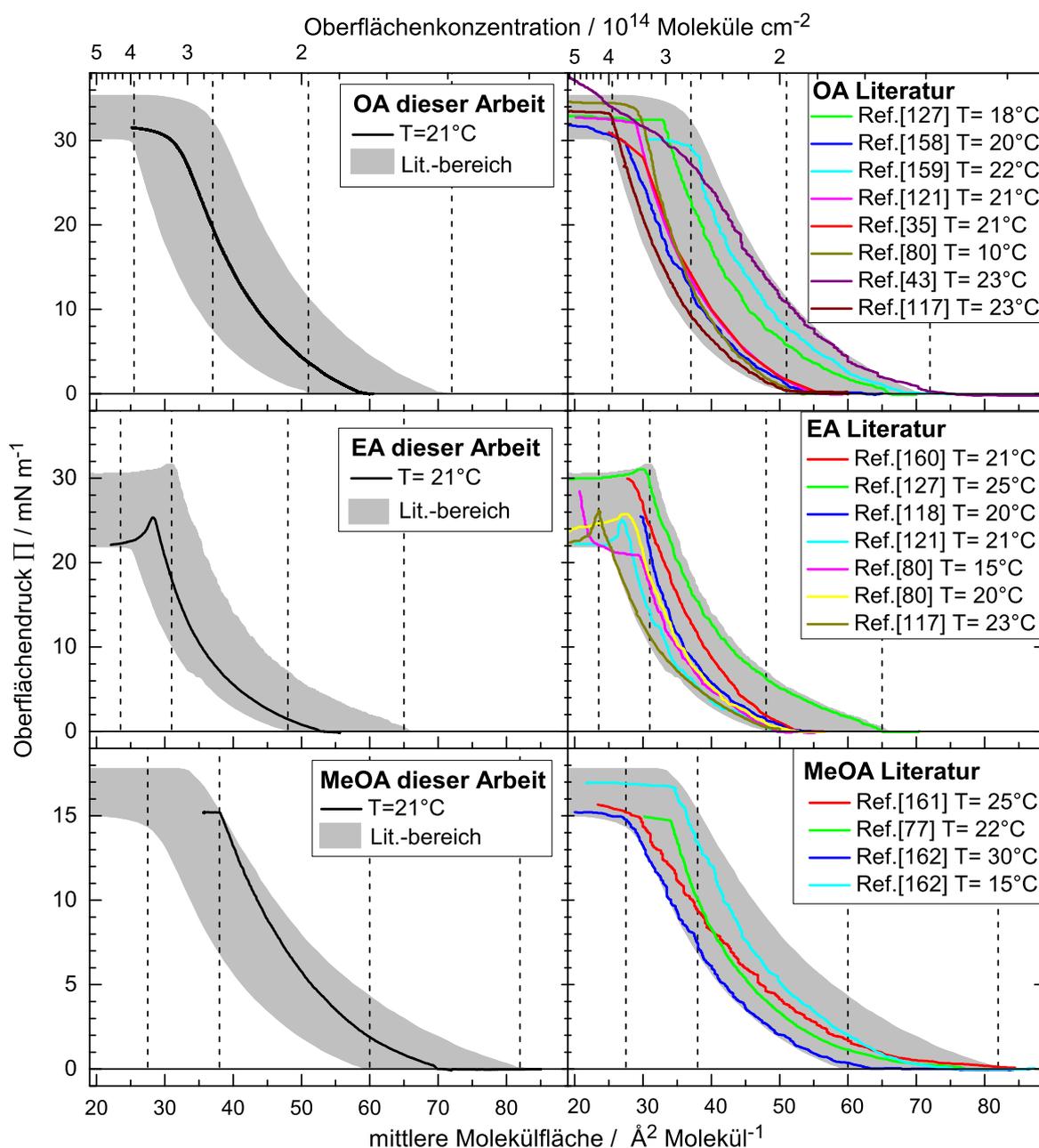


Abbildung C6: Vergleich der Π -A-Isothermen der Octadecensäurederivate mit Literaturmessungen bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung C6 sind die Π -A-Isothermen der Octadecensäurederivate dieser Arbeit, welche den VSFG-Kalibrierkurven zugrundeliegen, mit Literaturmessungen bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Der sich aus den verschiedenen Literaturdaten ergebende Variationsbereich ist grau hinterlegt. Die in dieser Arbeit gemessenen Π -A-Isothermen liegen jeweils in diesem Bereich. Es wurden folgende Li-

temperaturmessungen verwendet: Für die OA-Isothermen Steinbach und Sucker,^[127] Tomoaia-Cotișel et al.,^[158] Lewis und Hadgraft,^[159] Gericke und Hühnerfuss,^[121] Ha et al.,^[35] Iimura et al.,^[80] González-Labrada et al.^[43] und Tang^[117], für die EA-Isothermen Feher et al.,^[160] Steinbach und Sucker,^[127] Hifeda und Rayfield,^[118] Gericke und Hühnerfuss,^[121] Iimura et al.,^[80] und Tang^[117] sowie für die MeOA-Isothermen Clark und Robinson,^[161] Gaines,^[77] und Baglioni et al.^[162]

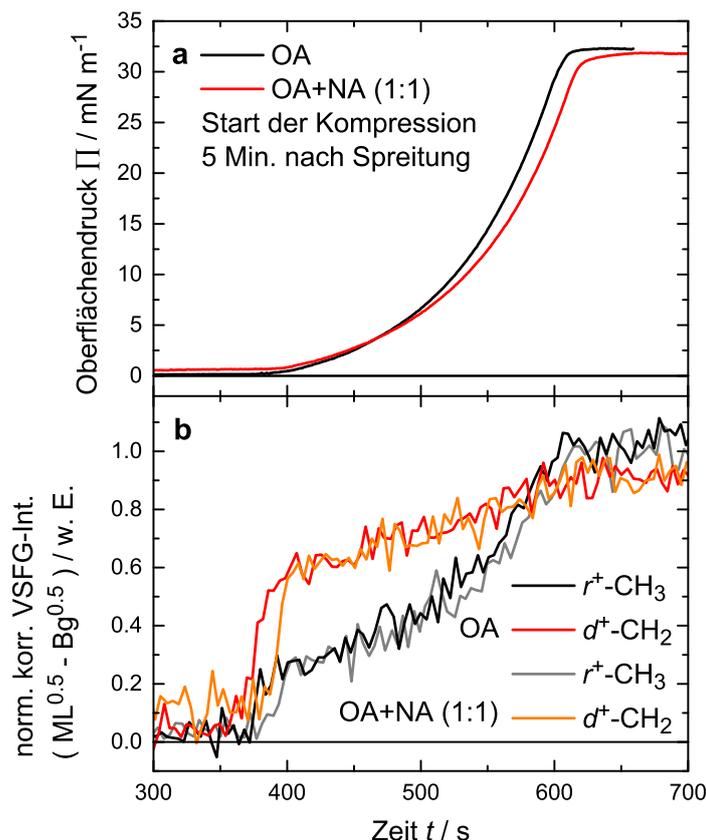


Abbildung C7: Vergleich einer Kompression eines reinen OA-Monolayers und einer gemeinsamen Spreitung von OA und NA im Verhältnis 1:1 auf der Oberfläche. Start der Kompression bei 5 Minuten nach der Spreitung. (a) Oberflächendruck während der Kompression gegen die Zeit. (b) VSFG-Signalintensitäten von r^+ -CH₃ bei 2880 cm^{-1} (schwarz OA-Monolayer, grau OA+NA-Monolayer) und d^+ -CH₂ bei 2850 cm^{-1} (rot OA-Monolayer, orangefarben OA+NA-Monolayer) im Verlauf der Kompression.

Abbildung C7 zeigt den Vergleich einer Kompression (5 Minuten Wartezeit nach Spreitung des Monolayers bis zum Start der Kompression) eines reinen OA-Monolayers und bei einer zusätzlichen Spreitung der gleichen Menge von NA (OA+NA). Es ist zu erkennen, dass beim Vergleich des Verlaufs des Oberflächendrucks in Graph a sowie ebenfalls bei den VSFG-Intensitätstrends r^+ -CH₃ bei 2880 cm^{-1} und d^+ -CH₂ bei 2850 cm^{-1} in Graph b keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Messungen ergeben. Die Messung zeigt, dass sich NA in der Subphase löst und nicht den OA-Monolayer sowie sein spezifisches 2D-Phasenverhalten beeinflusst.

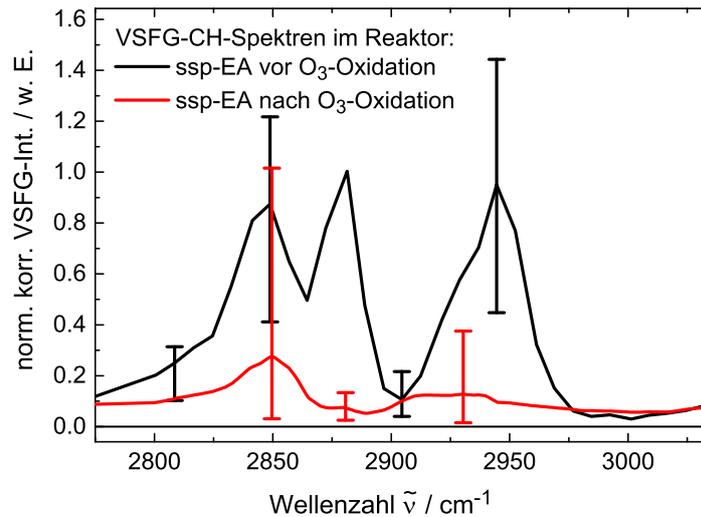


Abbildung C8: VSFG-Spektrum eines EA-Monolayers im Reaktor vor der Oxidation (schwarze Kurve, Mittelung von sechs Messungen) und nach der Oxidation (rote Kurve, Mittelung von 19 Messungen). Die Ausgangsspektren wurden vor der Mittelung auf die Intensität des r^+ -Peaks bei 2880 cm⁻¹ normiert. Die Fehlerbalken geben den Variationsbereich der Intensität der weiteren Peaks aller Messungen an.

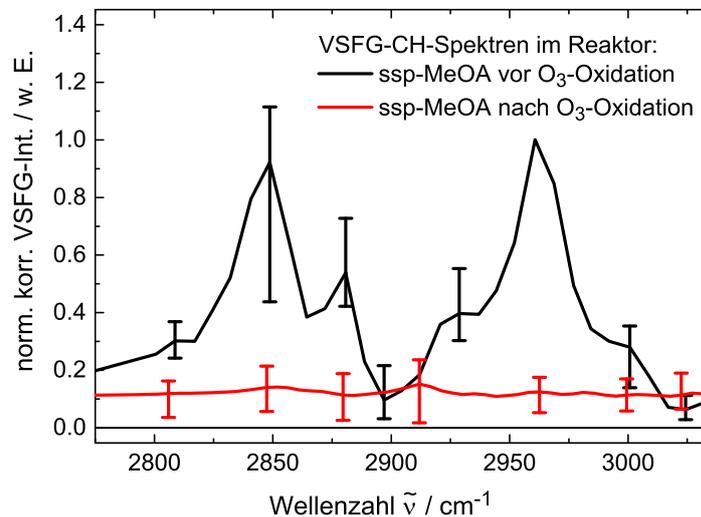


Abbildung C9: VSFG-Spektrum eines MeOA-Monolayers im Reaktor vor der Oxidation (schwarze Kurve, Mittelung von sieben Messungen) und nach der Oxidation (rote Kurve, Mittelung von 19 Messungen). Die Ausgangsspektren wurden vor der Mittelung auf die Intensität des r^+ -MeO-Peaks bei 2960 cm⁻¹ normiert. Die Fehlerbalken geben den Variationsbereich der Intensität der weiteren Peaks aller Messungen an.

Abbildungen C8 und C9 zeigen die VSFG-Spektren vor und nach der O₃-Oxidation für die EA- und MeOA-Monolayer. EA und MeOA zeigen größeren Intensitätsvariationen im Vergleich zu OA in Abbildung 4.16 bei der Spreitung einer bestimmten Oberflächenkonzentration (4.08×10^{14} Moleküle cm⁻² für EA und 2.95×10^{14} Moleküle cm⁻² für MeOA). Bei EA ist ein deutliches CH₂-Signal nach der Oxidation zu detektieren und bei MeOA ist hingegen keinerlei Unterschied zum VSFG-Spektrum einer Reinstwasseroberfläche zu erkennen.

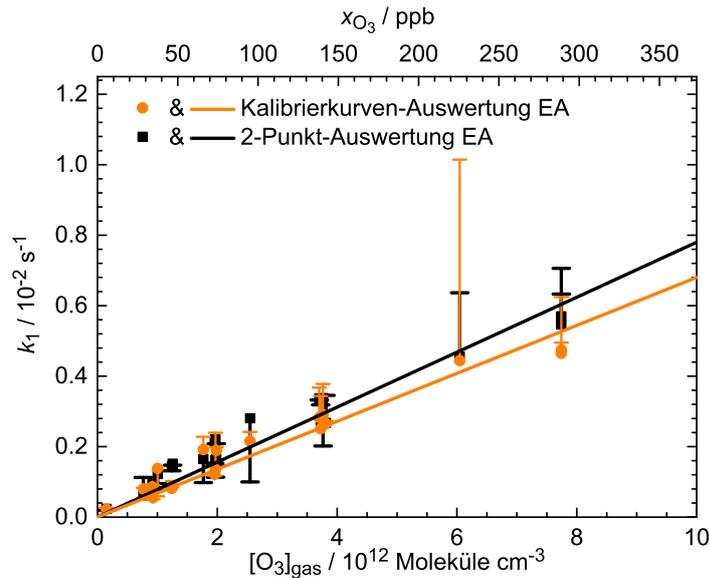


Abbildung C10: Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion EA+O₃. Die schwarzen Datenpunkte wurden nach der Zwei-Punkt-Auswertung analysiert. Die Fehlerbalken wurden über die zeitliche Unsicherheit der VSFG-Intensitätsstufe bestimmt. Die orangefarbenen Datenpunkte wurden über die VSFG-EA-Oberflächenkonzentrations-Kalibrierkurve ausgewertet. Hierbei geben die Fehlerbalken die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante k_1 bei einer Auswertungen nur mit der ersten Hälfte des dynamischen Bereiches an.

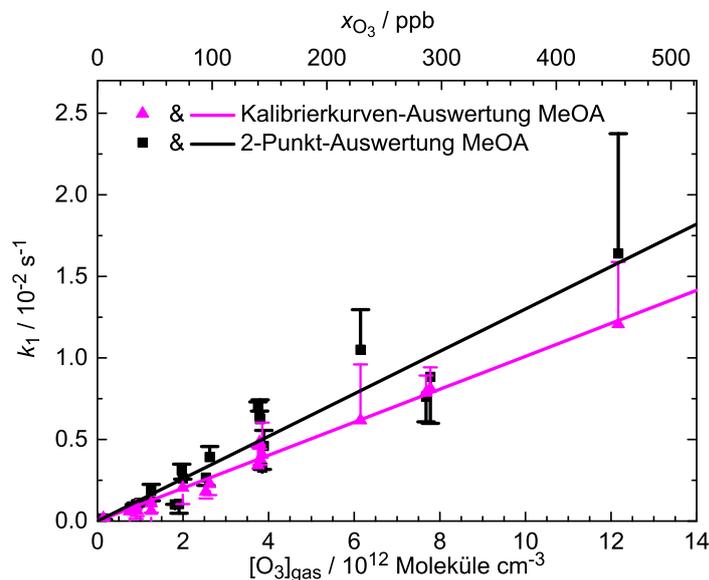


Abbildung C11: Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Reaktion MeOA+O₃. Die schwarzen Datenpunkte wurden nach der Zwei-Punkt-Auswertung analysiert. Die Fehlerbalken wurden über die zeitliche Unsicherheit der VSFG-Stufe bestimmt. Die magentafarbenen Datenpunkte wurden über die VSFG-MeOA-Oberflächenkonzentrations-Kalibrierkurve ausgewertet. Hier geben die Fehlerbalken die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante k_1 bei der Auswertung an, wenn nur die Hälfte des dynamischen Bereiches verwendet wird.

In Abbildung C10 und C11 werden die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen zwei verschiedenen Auswertemethoden für EA und MeOA verglichen. Die farblichen Datenpunkte geben die Ergebnisse der Kalibrierkurven-Auswertung wieder und die schwarzen Datenpunkte die k_1 -Werte der 2-Punkt-Auswertung. Es zeigt sich, genau wie bei OA, dass die Datenpunkte der Kalibrierkurven-Auswertung eine höhere Genauigkeit besitzen. Die Fehlerbalken der Kalibrierkurven-Auswertung zeigen die Veränderung des k_1 -Wertes, wenn nur die erste Hälfte des dynamischen Bereichs für die Auswertung verwendet wird. Die Fehlerbalken der 2-Punkt-Auswertung ergeben sich aus dem zeitliche Unsicherheit beim Ablesen der charakteristischen VSF-G-Intensitätsstufe am G-LE-Übergang der Octadecensäurederivate.

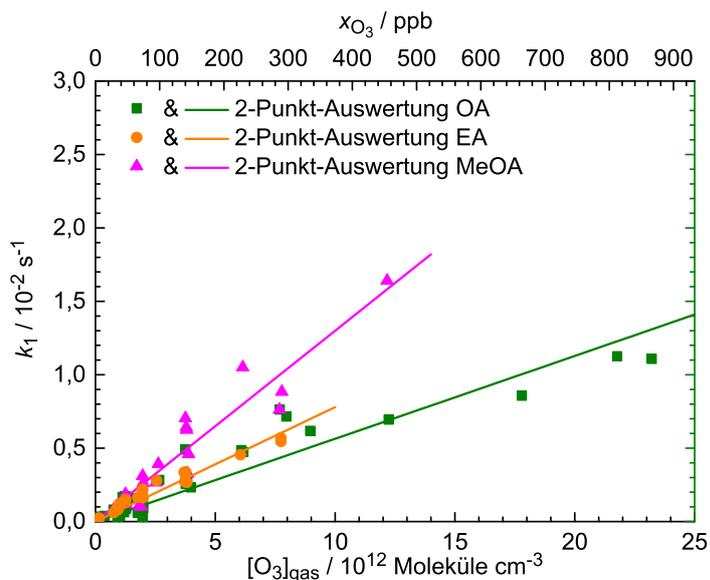


Abbildung C12: Vergleichende Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Zwei-Punkt-Auswertung für OA, EA und MeOA. Grüne Quadrate für OA, orangefarbene Kreise für EA und magentafarbene Dreiecke für MeOA.

Abbildung C12 zeigt den Vergleich der drei Octadecensäurederivate für die Auftragung pseudo-erster Ordnung nach der 2-Punkt-Auswertung. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich aus der Steigung (siehe Tabelle 4.4).

4 Natürliche Meeresoberfläche

Die hier gezeigten Ergebnisse der VSFG-spektroskopische Untersuchungen an natürlichen Meerwasserproben (engl. *sea surface microlayer samples* - SML) sind zu Teilen in der Publikation von Laß et al.^[96] veröffentlicht. Zusätzlich zu den dort beschriebenen Ergebnissen wurden in dieser Arbeit Kompressionsexperimente mit Hilfe des Langmuir-Trogs durchgeführt und es wurde testweise erprobt, ob die O₃-Oxidation einer natürlichen organischen Schicht mittels VSFG-Spektroskopie zu auswertbaren Ergebnissen führt.

4.1 SML-Probenentnahme

Als natürliches Testsystem wurden Microlayerproben der Meeresoberfläche verwendet. Diese SML-Proben wurden von Kristian Laß an der Probennahmestelle Boknis Eck (BE) im Bereich der Eckernförder Bucht (54°31'N, 10°2'S) mittels eines etablierten Entnahmeverfahrens (*grid sampling*), entwickelt von Garrett^[163,164] und empfohlen von der IOC^[165], entnommen. Dazu wurden mittels Edelstahlsieb mit einem Durchmesser von 30 cm, mit genormter Maschengröße, die obersten Millimeter Meeresoberfläche gesammelt, wobei jeweils ein ungefähres Volumen von 250 mL durch mehrfache, gepoolte Probennahme erreicht wurde. Eine genaue Beschreibung der Entnahmeprozedur kann der Veröffentlichungen von Laß et al.^[96] entnommen werden.

Die untersuchten SML-Proben wurden teilweise bei -20° C gelagert und für die Ozon-Oxidationsexperimente wieder aufgetaut. Das gesamte Probenvolumen wurde in eine Teflonschale mit einem Durchmesser von 14 cm überführt und ein VSFG-Spektrum (siehe 3.2.1 Aufnahme der VSFG-Spektren) aufgenommen. Durch Absaugen der Subphase wurde das Volumen der Probe auf ungefähr 10 mL eingeeengt und in eine kleine Teflonschale überführt, um eine Messung im Oxidationsreaktor (siehe 3.2.3 VSFG-Oxidations-Experimente) zu ermöglichen.

Die Oxidation der Meeresoberfläche-SML-Proben wurde bei einer hohen Ozonkonzentration von ~ 660 ppm untersucht.

4.2 VSFG-Spektren der SML-Proben

Abbildung D13 zeigt drei verschiedene ssp-Spektren des CH- und OH-Schwingungsbereiches. Das schwarze Spektrum wurde in der großen Schale mit dem gesamten SML-Probevolumen aufgenommen. Das rote Spektrum wurde nach der in Abschnitt

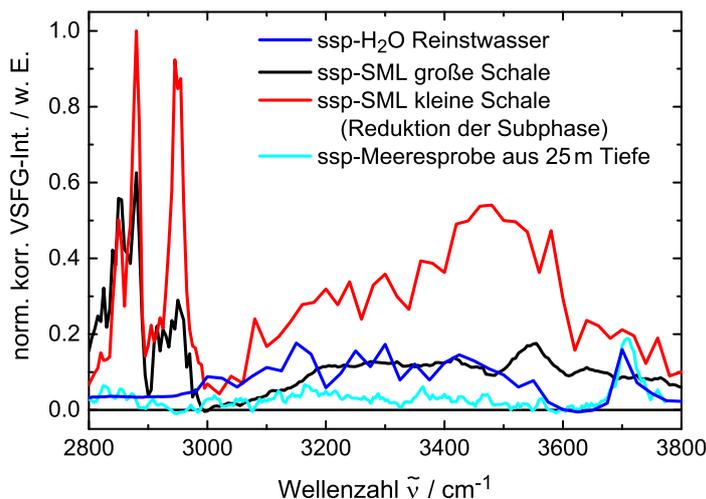


Abbildung D13: VSFG-ssp H₂O-Spektren der Reinstwasseroberfläche (dunkelblau) aufgenommen am selben Messtag und VSFG-Spektren der SML-Probenoberfläche in einer großen Schale (schwarz). Spektrum in einer kleinen Schale (rot) nach der Reduzierung des Volumens auf ~ 10 mL durch Absaugen der Subphase (Beschreibung der Prozedur siehe Text). ssp-Spektrum (hellblau) der Meerwasserprobe aus 25 Meter Tiefe von Laß und Friedrichs.^[10]

4.1 des Anhangs beschriebenen Reduktion des Probenvolumens auf ~ 10 mL aufgenommen. Die dunkelblaue Kurve zeigt das ssp-Spektrum der Reinstwasseroberfläche, welches am selben Messtag aufgenommen wurde. Die hellblaue Kurve ist ein Spektrum einer Meerwasserprobe aus 25 Metern Tiefe.^[10]

In den zwei Spektren des Nanolayers der SML-Proben sind deutliche Banden im CH-Schwingungsbereich zu sehen. Dies zeigt die Anwesenheit oberflächenaktiver Moleküle an, welche Alkylketten enthalten.^[96] Es sind deutlich die r^+ -Mode der CH₃-Gruppe bei 2880 cm^{-1} und ihre Fermi-Resonanz (r_{FR}^+) bei 2950 cm^{-1} zu sehen. Das d^+ -Signal der CH₂-Gruppe bei 2850 cm^{-1} ist in den Spektren unterschiedlich stark ausgeprägt. Im OH-Schwingungsbereich, ist im Vergleich zu der Referenz-Meerwasserprobe aus 25 Metern Tiefe, eine Intensitätszunahme bei beiden SML-Proben zu erkennen. Diese Zunahme ist am ausgeprägtesten im Bereich von 3500 bis 3600 cm^{-1} .

Die Signalintensität in beiden Schwingungsbereichen ist bei der Messung der kleinen Schale deutlich höher, was durch eine Komprimierung des Nanolayers auf die kleine Oberfläche der kleinen Schale erklärt werden kann.

4.3 VSFG-LT-Messungen der SML-Proben

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Detektion der r^+ -Signalintensität soll im Folgenden exemplarisch die Kompression von SML-Proben untersucht werden. In Abbildung D14 a sind Oberflächendrucke von sieben SML-Proben während der Kompression der Oberfläche in verschiedenen Farben gezeigt. In Graph b sind die parallel gemessenen VSFG-Intensitäten der r^+ - CH_3 -Mode bei 2880 cm^{-1} in den gleichen Farben abgebildet.

Die Kompression des Microlayers führt zu sehr unterschiedlichen Oberflächendruck-Kompressionsisothermen. Der maximal erreichte Oberflächendruck variiert von ~ 30 bis $\sim 2\text{ mN m}^{-1}$. Der Lift-off-Punkt des Oberflächendrucks variiert von Probe zu Probe und ebenso die Steigung unterscheidet sich stark. Auffällig ist der Ver-

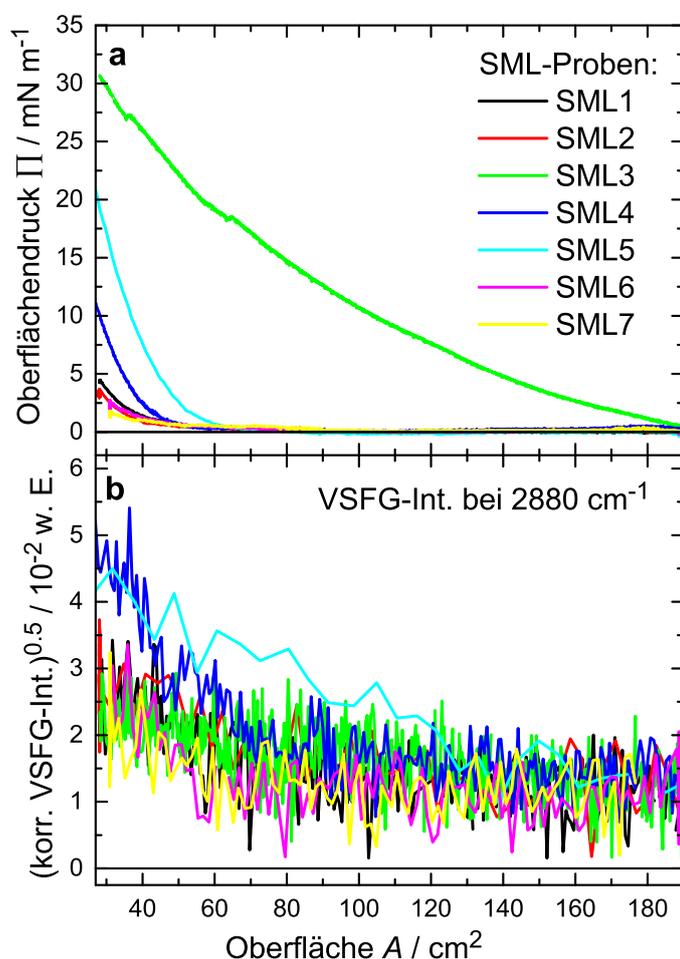


Abbildung D14: VSFG-LT-Messungen der SML-Proben bei $21\text{ }^\circ\text{C}$. In Graph a ist die Abhängigkeit des Oberflächendruckes Π der sieben SML-Proben von der Kompression der Oberfläche A zwischen den Barrieren gezeigt. Graph b zeigt die radizierten, korrigierten VSFG-Intensitäten in ssp-Polarisation der r^+ - CH_3 -Signale in den gleichen Farben.

lauf der Probe SML3 in Abbildung D14 a, welche auch den höchsten Wert beim Oberflächendruck erreicht. Die parallel gemessene VSFG-Intensität des r^+ -CH₃-Signals, welche in der passenden Farbe abgebildet ist, steigt bei allen Proben mit der Kompression an. Die gemessene VSFG-Intensität lässt sich aber nicht ohne weiteres mit dem gemessenen Oberflächendruck korrelieren. So zeigen die Proben SML4 und SML5 die höchste Intensität, wohingegen SML3 sich hinsichtlich der VSFG-Intensität nicht von den anderen Proben unterscheidet.

4.4 VSFG-Analyse der Ozon-SML-Proben-Oxidation

In Abbildung D15 ist das ssp-VSFG-Spektrum des CH-Bereiches der SML-Probenoberfläche im Oxidationsreaktor in schwarz dargestellt. Ebenfalls ist das ssp-CH-Spektrum direkt nach der O₃-Oxidation in rot gezeigt. Das grüne ssp-SML-Spektrum wurde nach einer Wartezeit von sechs Stunden ohne weitere O₃-Oxidation aufgenommen. Das schwarze Spektrum des SML-Probe vor der Oxidation zeigt genau wie in Abbildung D15, deutliche CH-Schwingungssignale im Bereich von 2825 bis 3040 cm⁻¹. Es können Signale von CH₃- und CH₂-Gruppen detektiert werden. Das Spektrum direkt nach Oxidation (660 ppm) zeigt kein CH-Signal und unterscheidet sich im CH-Bereich nicht vom Spektrum einer Reinstwasser Oberfläche. Bei dem grünen VSFG-Spektrum nach sechs Stunden (6h) nach Ende der Oxidation zeigen sich wiederum CH-Signale mit leicht schwächerer Intensität und mit einer

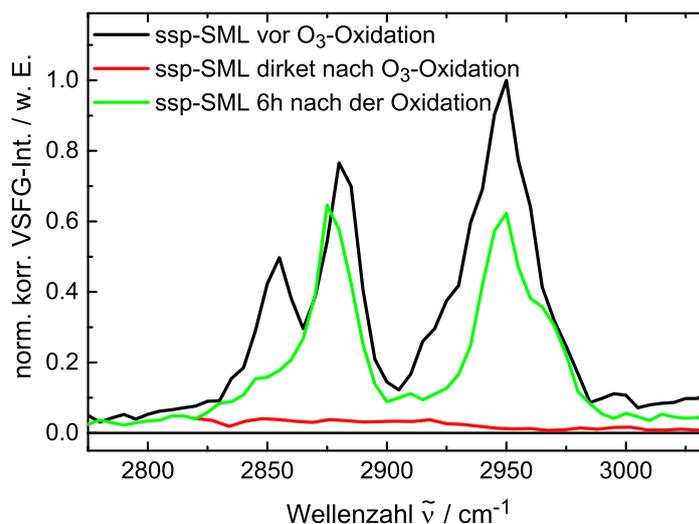


Abbildung D15: VSFG-Spektrum des CH-Bereiches der SML-Proben vor der Oxidation (schwarzes Spektrum), nach der Oxidation (rotes Spektrum) und nach einer Neubildung des Nanolayer aus der Subphase durch *Auftauchen* von löslichen, oberflächenaktiven Substanzen aus der Subphase nach 6h (grünes Spektrum).

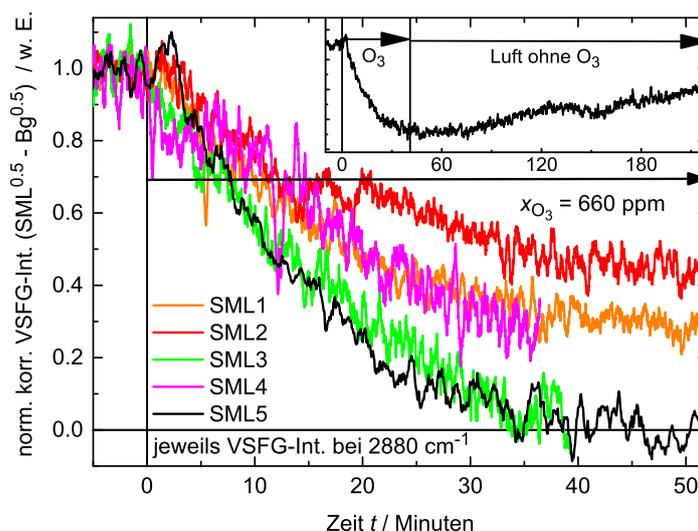


Abbildung D16: VSFG-Signalintensitätsverlauf von r^+ -CH₃ bei 2880 cm⁻¹ während der O₃-Oxidation bei ~ 660 ppm für fünf verschiedene SML-Proben (SML1-5). Die Intensität wurde auf eins normiert. Im Einschub ist das Auftauchen von oberflächenaktiven Substanzen nach Beendigung der Oxidation und die damit verbundene VSFG-Intensitätszunahme abgebildet.

leicht veränderten spektralen Struktur. Es ist ein deutlich schwächeres Signal bei 2850 cm⁻¹ zu erkennen.

In Abbildung D16 ist der VSFG-Intensitätsverlauf des r^+ -CH₃-Signals bei 2880 cm⁻¹ von verschiedenen SML-Proben während der O₃-Oxidation (~ 660 ppm) gezeigt. Innerhalb der hier gezeigten 50 Minuten nehmen die Intensitäten unterschiedlich schnell ab und erreichen bei nur zwei Proben das Intensitätsniveau des Wasserhintergrundes. Der zeitliche Intensitätsabfall liegt eher im Bereich des bei der DPPC-Oxidation beobachteten Verhaltens. Der Einschub in der Abbildung zeigt den für Probe SML5 längeren zeitlichen Bereich von 220 Minuten. Die Oxidation wurde nach 40 Minuten gestoppt und der Intensitätsverlauf wurde weiter aufgezeichnet. Innerhalb von 3 Stunden steigt die Intensität des r^+ -CH₃-Signals wieder an und erreicht dabei ungefähr die Hälfte der Ausgangsintensität. Dies zeigt deutlich das Auftauchen von löslichen oberflächenaktiven Substanzen aus der Subphase an die Oberfläche. So bildet sich nach der Oxidation ein neuer Adsorptionlayer aus der Subphase heraus und die Oberfläche ist wiederum mit Alkylketten enthaltene Substanzen belegt. Diese Messung bestätigt auch die zuvor gezeigten Spektren in Abbildung D15. Die hier vorgestellten vorläufigen Ergebnisse der SML-Proben zeigen die Anwendbarkeit der anhand der Modellsubstanzen entwickelten Methodik auch bei den natürlichen filmbedeckten Meerwasserproben. Es handelt sich aber um komplexe Stoffgemische,^[10] so dass an dieser Stelle keine quantitative Auswertung der Messungen möglich war.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich auf die eine oder andere Weise bei der Anfertigung dieser Doktorarbeit unterstützt haben:

Meinem Lehrer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gernot Friedrichs, danke ich für die Anregung, Förderung und Betreuung, sowie sein stetiges und nichts endendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe, bei den ehemaligen, kurzfristigen und langjährigen Kollegen, Kolleginnen und Mitgliedern. Im Speziellen bei den Labor-Kollegen und Kolleginnen, Kristian, Saira und dem SFG-Team, die mich mit Justage, Einführung und gemeinsamen Interpretation vorangebracht haben.

Ein großes Dankeschön für die gute und wissenserzeugende Zusammenarbeit während langer Besprechungen über Labor, Auswertung und Diskussion geht an Alex.

Mein besonderer Dank gilt Inga und Nancy für die Hilfe bei der Fertigstellung meiner Arbeit und für eine gutes und angenehmes Büroklima, sowie meiner weiteren Bürokollegin Meike.

Ich bedanke mich außerdem bei dem gesamten Institut, den technischen Mitarbeitern, der Institutswerkstatt und unserer Sekretärin für die Unterstützung.

Ein weiterer Dank geht an Mitglieder des Arbeitskreises Temps (u.a. Mayra, Käthe, Juba, Ole, Thrun, Uta, Hendrik, Mats), des AK Grottemeyer (u.a. Martin, Heiko, Tassilo, Claus) und des AK Beyer und Hartke für die gemeinsame Zeit über imaginäre AK-Grenzen hinweg.

Ich danke meinen kollegialen Mentoring-Gruppen (Dilshod, Saskia, Melanie, Stephan, Uta, Imke, Fred und Lars), die mich seit März 2012 in regelmäßigen Treffen immer wieder als Motivationskatalysatoren, zur Fokuspunktschärfung und mit ständigem Austausch von positiven und negativen Erfahrungen auf dem Weg bis zum Ende meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Für die gemeinsame verbrachte Zeit bedanke ich mich bei meinen Freunden und Studienkollegen, insbesondere bei Paul, Hannes, Johann, Lucke, Moritz, Chrisi, Thomas, Johannes und einigen mehr.

Des Weiteren bedanke ich mich auch bei meinen Freunden aus Schul- und Heimatzeiten.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an meine Familie, die mich immer unterstützt hat und mir bei vielen Telefonaten und Besuchen immer wieder andere Welten aufgezeigt hat.

Mein ganz besonders liebevoller Dank gilt Andrea für die Zeit, die sie mit mir und meiner Arbeit durchlebt hat und immer wieder sowohl Hochs als auch Tiefs durchschritten hat und auch zum Schluss mir den Rückhalt in den schweren Stunden gegeben hat.

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

1. J. Kleber, K. Laß und G. Friedrichs. Quantitative Time-Resolved Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy as a Tool for Thin Film Kinetic Studies: New Insights into Oleic Acid Monolayer Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117(33), 7863–7875. DOI: 10.1021/jp404087s.
2. K. Laß, J. Kleber und G. Friedrichs. Vibrational sum-frequency generation as a probe for composition, chemical reactivity, and film formation dynamics of the sea surface nanolayer. *Limnology and Oceanography: Methods*, **2010**, 8, 216–228, DOI: 10.4319/lom.2010.8.216.
3. M. C. Stuhldreier, C. Schüler, J. Kleber und F. Temps. Femtosecond Fluorescence Measurements of the Adenine Dinucleotide: Direct Observation of the Excimer State. *Ultrafast Phenomena XVII*, 553 - 555. M. Chergui, D. M. Jonas, E. Riedle, R. W. Schoenlein, A. J. Taylor (Hg.), Oxford University Press, Oxford, **2011**.

Tagungsvorträge

1. J. Kleber, K. Laß und G. Friedrichs. Kinetic study of the oxidation of oleic acid at the air-water interface using vibrational sum frequency generation spectroscopy. 109. Bunsentagung (im Hauptthema „Interfacial System Chemistry: Out of the Vacuum, Trough the Liquid, Into the Cell”), Bielefeld, **2010**.
2. J. Kleber und G. Friedrichs. VSFG study of octadecenoic acid monolayers at the air-water interface and their heterogeneous O₃ oxidation. 113. Bunsentagung (in der Session „Interfaces”), Hamburg, **2014**.
3. G. Friedrichs, K. Laß, A. Dabrowski und J. Kleber. Combining VSFG Spectroscopy and Surface Pressure Measurements to Study O₃ Oxidation of Unsaturated Fatty Acids at the Water-Air Interface. International Workshop SFG Spectroscopy, Wiesbaden, **2015**.

4. K. Laß, J. Kleber, H. Bange, und G. Friedrichs. The Sea Surface in VSFG Spectra: Natural Samples, Lab Proxies and Environmental Monitoring. International Workshop SFG Spectroscopy, Wiesbaden, **2015**.
5. K. Laß, J. Kleber, H. Bange und G. Friedrichs. Sum-Frequency Generation Spectroscopy for Studying Organic Layers at Water-Air Interfaces: Microlayer Monitoring and Surface Reactivity. EGU General Assembly 2015 (in der Session Ocean Interfaces, BG3.3), Wien, **2015**.

Tagungsposter

1. K. Laß, J. Kleber und G. Friedrichs. Shedding Light on the Ocean Surface Nanolayer: SFG Spectroscopy at Environmental Interfaces. International Bunsen Discussion Meeting, Leipzig, **2009**.
2. K. Laß, J. Kleber und G. Friedrichs. Vibrational Spectroscopy of the Sea Surface Nanolayer: Comparison of Harbor and Offshore Samples. SOLAS Open Science Conference, Barcelona, Spanien, **2009**.
3. J. Kleber und G. Friedrichs. Oxidation Kinetics of an Oleic Acid Monolayer at the Air-Water Interface. 3rd Biannual Symposium "Future Ocean", Kiel, **2010**.
4. J. Kleber und G. Friedrichs. Studying heterogeneous monolayer kinetics by quantitative VSFG spectroscopy: The oleic acid - ozone reaction system. 2nd Young Scientist Excellence Cluster Conference on Marine and Climate Research, Bremen, **2011**.
5. J. Kleber und G. Friedrichs. Quantitative Time-Resolved Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy as a New Tool to Study Organic Film Reactivity at the Air-Water Boundary. SOLAS Open Science Conference, Cle Elum, Washington State, USA, **2012**.
6. J. Kleber und G. Friedrichs. Vibrational sum frequency generation study of the 2D phase behavior of Langmuir monolayers. 112. Bunsentagung, Karlsruhe, **2013**.
7. J. Kleber, K. Laß und G. Friedrichs. An Oleic Acid Monolayer Oxidation Study Using Quantitative Time Resolved Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. 32nd International Symposium on Free Radicals, Potsdam, **2013**.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Diese Arbeit wurde bis jetzt weder im Ganzen noch in Teilen an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Im Abschnitt 4.2.2 dieser Arbeit sind Teile bereits veröffentlichter Ergebnisse der Ölsäure-Ozon-Oxidation eingeflossen (siehe Abschnitt Publikationen und Präsentationen – 1. Publikation). Die im Anhang dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse des Oxidationsverhaltens der natürlichen Meeresoberflächenproben (Natürliche SML-Proben) wurden ebenfalls bereits in verkürzter Form publiziert (siehe Abschnitt Publikationen und Präsentationen – 2. Publikation).

Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den 27. Februar 2015

Joscha Kleber