

3.5 Selbstorganisation der Phosphonatporphyrine auf Gold (pH =13), Darstellung molekular dünner Porphyrinsäulen

3.5.1 Darstellung segregierter und 6 nm hoher Porphyrinaggregate auf Au(111)

Ein mit Gold bedampftes Glasplättchen wurde auf einem Ceranfeld in der H₂-Flamme für einige Sekunden zum Glühen gebracht. Die Gaszufuhr wurde dann kontinuierlich vermindert. Die Wasserstoffflamme war schließlich farblos und weiteres Glühen wurde vermieden. Die Goldoberfläche wurde so weitere 10 Minuten getempert. Die Oberfläche wurde durch Bewegen des Ceranfeldes aus der Flamme genommen und nach 2 Minuten vorsichtig und noch auf dem Ceranfeld mit einer Lösung des Phosphonatporphyrins ($c = 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 n NaOH abgeschreckt. Nach $t = 2$ Minuten wurde der Überstand mit einem Streifen Filterpapier aufgenommen. Die Probenoberflächen wurden dann 60 Minuten getrocknet und durch ein optisches Auflichtmikroskop betrachtet. Es fanden sich vereinzelt dendritische Kristallfiguren aus Natriumlauge und/oder eingetrockneten Lösungsrückständen (ohne eigene Abbildung). Weite Bereiche der Goldoberfläche waren jedoch sichtlich unbedeckt. Die Sonde wurde über diesen Domänen positioniert und die Präparatoberfläche dann kraftmikroskopisch untersucht. Der nominelle Spitzenradius der eingesetzten Sonde betrug $r_{tip} = 15$ nm. (Experiment 2a) bzw. $r_{tip} = 5$ nm.

Die Goldoberfläche wird aus Au(111)-Terrassen gebildet, die in Form von dreieckigen Abschnitten, jedoch in komplexer Weise miteinander verzahnt sind. Die Oberfläche ist daher von nur atomarer

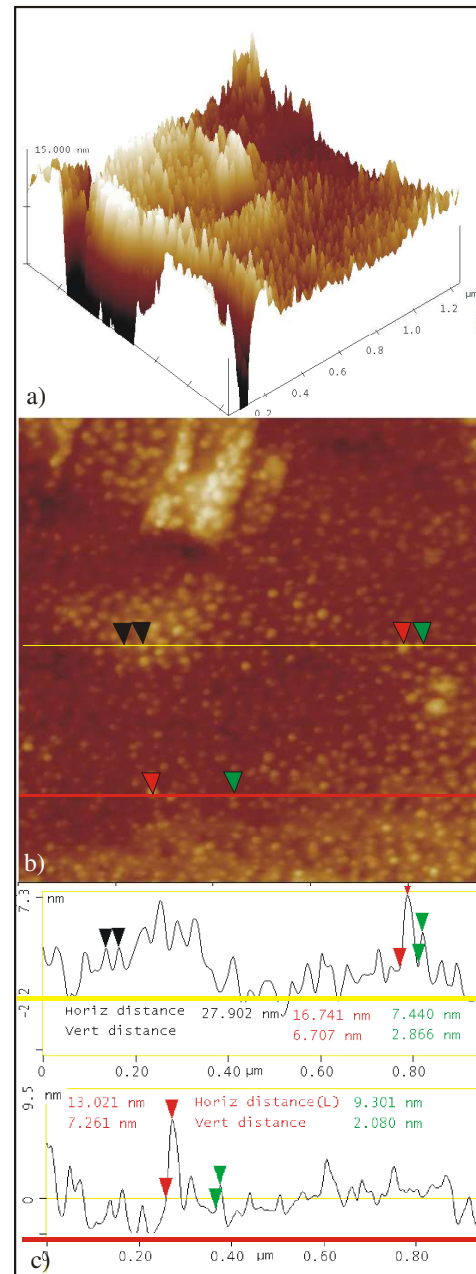


Abbildung 39: Topologische Aufnahme separierter Aggregate auf einer Au(111)-Oberfläche nach Standardpräparation des Porphyrins aus 0,1 n Na(OH) und Profile nach Präparation auf Au(111). **Bild a** zeigt eine 3D Darstellung. **Bild b** ist ein Übersichtsbild ($z = 15$ nm), die Rasterzeilen korrelieren farblich mit den Profilen in **Bild c**.

Rauheit jedoch stufen- oder/und defektreich (Abschnitt 2.3.4). Auf der Au(111)-Oberfläche finden sich ca. $h = 6$ nm hohe, segregierte und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte

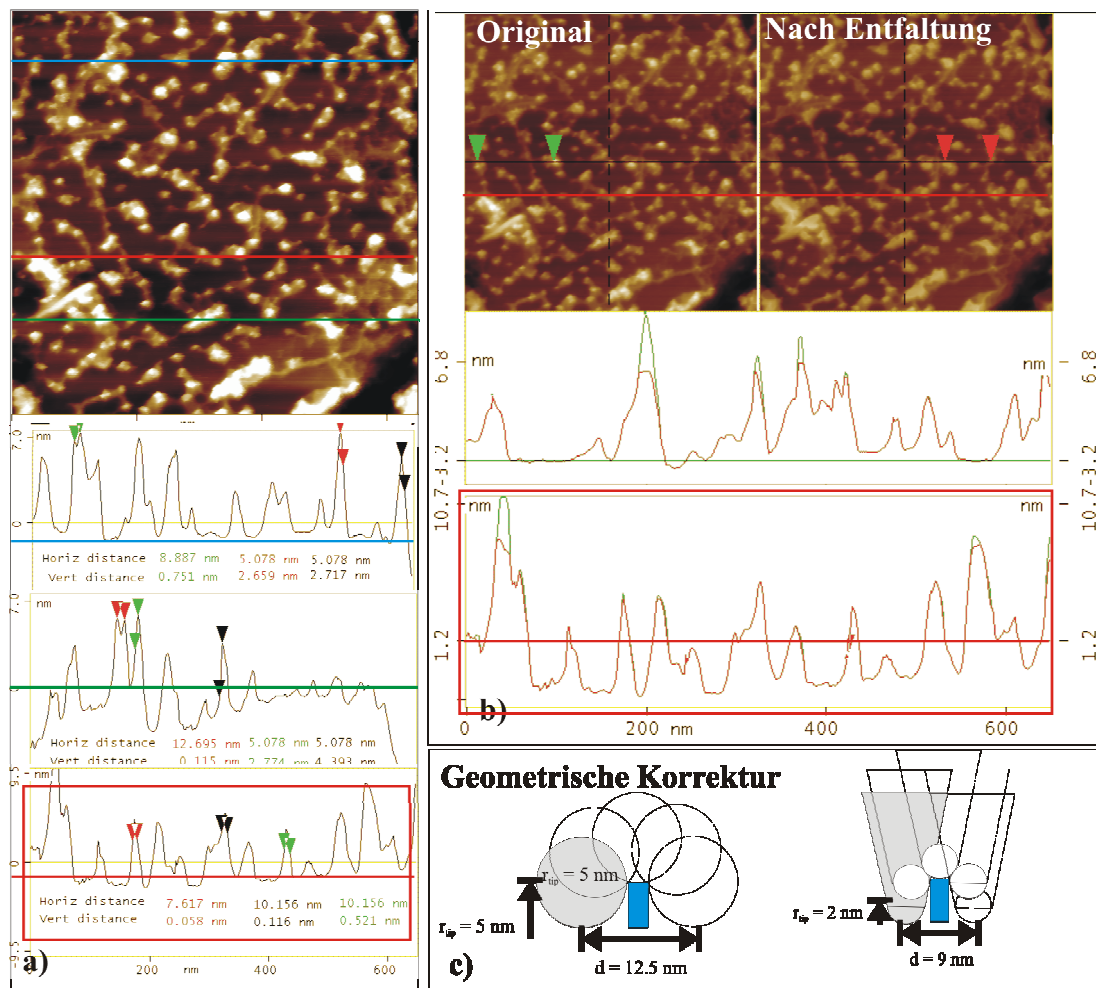


Abbildung 40: Topologie der Oberfläche (Messung mit scharfer Sonde)

Bild a zeigt einen etwa 600×600 nm² großen topologischen Ausschnitt der Goldoberfläche nach Standardpräparation. Es finden sich $h = 8$ nm hohe Aggregate, die meist auf flachen Inseln aus Material stehen. Die eingezeichneten Rasterzeilen entsprechen den darunter aufgeführten Profilen. Es finden sich zahlreiche Objekte die bei einer Höhe von $h = 3$ bis 5 nm eine topologische Breite von $b = 10$ nm zeigen.

Bild b zeigt die gleiche Aufnahme im Original und nach approximativer Entfaltung. Die eingezeichneten Rasterzeilen korrelieren farblich mit den abgebildeten Profilen. Das grüne Profil entspricht den Rasterzeilen im Original, während das rote Profil Elemente der entfalteten Aufnahme widerspiegelt. Der Entfaltungsvorgang führte nicht zu einer Verminderung der topologischen Breite („Erwartung“!). Das Profil verlor an vertikalem Kontrast.

Bild c zeigt einfach gehaltene geometrische Überlegungen zur Abschätzung der Objektdurchmesser.

Aggregate (Abbildung 39). Sie nehmen Distanzen von zwischen $r = 30$ bis $r = 60$ nm zueinander ein. Faserartige Strukturen wie auf Glimmer oder Graphit werden jedoch nicht gefunden. Blindproben mit 0,1 n NaOH zeigen keine vergleichbaren Resultate. Aggregate, die eine Höhe von $h = 7$ nm haben, wurden durch die Spitze vom Radius $r_{ip} = 10$ nm als zwischen

$b = (30 \pm 4)$ nm (Abbildung 39c) breite Objekte abgebildet. Aggregate mit einer Höhe von $h = 2,5$ nm erscheinen als $b = (17,5 \pm 2,5)$ nm breite Objekte.

Die gemessene topologische Breite b wird durch die Krümmung der Sondenspitze verfälscht (siehe dazu Abschnitt 2.2). Anhand einfach gehaltener geometrischer Konstruktionen ist für eine freistehende und $d = 2,5$ nm starke Säule der Höhe $h = 5$ nm mit einer topologischen Breite von zwischen $b_1 = (23,5 \pm 3,5)$ nm zu rechnen (Abbildung 10). Eine Unschärfe von wenigstens $\delta = 7$ nm geht allein auf den unbekanntem Radius r_{tip} der Spitze zurück.

Um die laterale Auflösung zu verbessern, wurden dann auf gleiche Weise präparierte Oberfläche mit einer schärferen Sonde vermessen (Abbildung 8). Der nominelle Spitzenradius der eingesetzten Siliziumsonde betrug zwischen $r_{\text{tip}} = 2$ und 5 nm.

Die Aggregate wurden schärfer abgebildet. Sie stehen auf meist nicht einheitlich strukturierten Inseln, die eine Höhe von ca. $h = 0,7$ nm haben. Die Aggregatbasis ist daher nicht einheitlich und die gemessene Aggregatbreiten b einzelner Objekte sind nicht vergleichend bestimmbar (Abbildung 40a). Die Bildpunktanalyse wurde daher in Bezug zum höchsten Punkt der Aggregate vorgenommen. Die gemessene Breite zahlreicher Aggregate beträgt bei einer Höhe zwischen $h = (4 \pm 1)$ nm zwischen $b_1 = (9 \pm 2)$ nm.

Ein säulenförmiges Objekt der Höhe $h = 5$ nm und des Durchmessers $d = 2,5$ nm würde durch eine Spitze mit dem Radius $r_{\text{tip}} = (3,5 \pm 1,5)$ nm, als $b = (10 \pm 2,5)$ nm breites Objekt abgebildet werden (Abbildung 40c). Die durch den Spitzenradius bedingte Unschärfe Fehler liegt in der Größenordnung von $\delta = 5$ nm (Abbildung 40c).

Einzelne Aufnahmen wurden approximativ entfaltet (Abschnitt 2.2.2)⁴³. Die Spitzenmorphologie wurde dazu aus 6 unabhängigen Aufnahmen approximiert. Das Konvergenzkriterium erfüllt. Einzelne Aufnahme wurden dann entfaltet.

Abbildung 40c zeigt Original- und ein Korrekturbild in einer Gegenüberstellung. Höhere oder steil flankierte Objekte, die aus nur wenigen Pixel zusammengesetzt sind, zeigen sich nach der Entfaltung stumpf, die Aggregatbasis bzw. der Untergrund dagegen unverändert! Es ist ungewiss, ob es sich um Aggregate mit einer einheitlichen geometrischen Form und einheitlichem horizontalem Durchmesser handelt oder nicht. Folgende Aussagen können zunächst extrahiert werden:

- 1.) Auf Gold werden keine Faseraggregate gefunden.
- 2.) Die Aggregate können höher als breit sein, sie sind keinesfalls breiter als hoch. Der Durchmesser der Aggregate liegt innerhalb der durch den unbekanntem Spitzenradius verursachten lateralen Unschärfe von unter 5 nm.
- 3.) Die Aggregate sind segregiert.

3.5.2 Bemerkung zur Korrektur der topologischen Breite (der lateralen Auflösung)

Um den Durchmesser unterschiedlich hoher Objekte unbekannter Geometrie zu bestimmen, muss ein zweifelhafter Messaufwand betrieben werden. Die Rasterkraftmikroskopie eignet sich zur Klärung dieser Fragestellungen nicht (Abschnitt 2.2.2). Der Gedanke sei ausgeführt: Würde man eine $d = 0,1$ nm dicke Idealsäule mit einer Höhe $h = 5$ nm mit einer Spitze des Radius $r_{\text{tip}} = 5$ nm ausmessen, wäre eine topologische Breite von $b = 10,1$ nm zu erwarten ($r_{\text{tip}} + r_{\text{tip}} + d = b$, wenn $h = r_{\text{tip}}$). Eine Säule, die genauso hoch, jedoch 25 mal dicker ist bzw. einen Durchmesser von $d = 2,5$ nm aufweist, würde mit einer topologischen Breite von $b = 12,5$ nm abgebildet ($r_{\text{tip}} + r_{\text{tip}} + 2,5 \text{ nm} = 12,5 \text{ nm}$, wenn $h = r_{\text{tip}}$). Wäre die Sondengestalt mit einem Fehler von um $0,1$ nm bekannt, könnte man die topologische Breite der Säulen theoretisch auch atomar genau bestimmen. Die Forderung lässt sich in der Praxis kaum realisieren, die Gestalt der Sonde ist nicht ausreichend bestimmbar. Um schließlich eine horizontale Bildauflösung von $0,1$ nm zu erzielen, müsste ein Ausschnitt von $25 \times 25 \text{ nm}^2$ betrachtet werden (also ein Aggregat, Abschnitt 2.1.1). Jedes Pixel der Aufnahme würde dann eine Fläche von $0,1 \times 0,1 \text{ nm}^2$ repräsentieren²⁴. Jedes Pixel wäre dann durch eine Sonde generiert, die ihrerseits einen Radius von $r_{\text{tip}} = 5$ nm aufweist! Die Spitze kann aufgrund ihrer Form die Säulenwände jedoch nicht kontaktieren. Die Säulenwände können daher auch nicht zum topologischen Kontrast beitragen. Es kann also bestenfalls das Profil der Sonde zuzüglich der Durchmesser $d = 0,1$ bzw. $2,5$ nm gemessen werden³⁹. Die Aggregatgeometrie lässt sich also keinesfalls direkt bestimmen. Eine approximative Entfaltung kann die horizontalen Werte auch im nachhinein nicht verbessern⁴². Die entfalteten Aufnahmen bzw. Profile würden sich mit den des Originals decken. Die Kraftmikroskopie kann dieser Fragestellung daher nicht beikommen.

In der Praxis ist der Spitzenradius meist nicht ausreichend bekannt ($r_{\text{tip}} = 12,5 \pm 2,5$ nm bzw. $r_{\text{tip}} = 3,5 \pm 1,5$ nm). Die Sondenmorphologie ist durch TEM nur mit einem Fehler von um ± 1 nm bestimmbar⁸². Die experimentell bedingte Unschärfe liegt in einer Größenordnung, die dem erwarteten Durchmesser einer um $d = 3$ nm dünnen Säule entspricht. Um kraftmikroskopisch doch noch beweisen oder nahe legen zu können, dass das Phosphonatporphyrin auf Gold säulenartige Stäbe von monomolekularer Stärke bildet, müssten die experimentellen Unschärfen deutlich reduziert werden. Dies kann jedoch auch dadurch geschehen, dass Oberflächen präpariert werden, die höhere Aggregate zeigen. Die zu erwartende Topologie entspricht im Extremfall der Sondenmorphologie⁴¹. Eine Säule von z.B. $h = 100$ nm Höhe und $d = 2,5$ nm könnte nur im Rahmen eines lateralen Messfehlers zur Profilbreite beitragen und würde die Morphologie der Sonde reflektieren (Abbildung 11).

3.5.3 Kristallisation partiell schwebender Fasern bzw. senkrecht orientierter Säulen von bis zu $h = 1500$ nm Höhe

Um größere bzw. höhere Aggregate zu erhalten, wurden auf gleiche Weise präparierte Proben über einen Zeitraum von einer Woche in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre untergebracht (liegend). Die Präparatoberfläche wurde nach Begasen mit Argon rasterkraftmikroskopisch untersucht. In mit Material unbedeckt anmutenden Bereichen finden sich die Ebene bananenartig überragende Fasern (Abbildung 41). Sie siedeln meist in Gräben oder Schluchten zwischen Gold-Kristallen. In ihrer unmittelbaren Umgebung finden sich den Horizont überragende Faserstümpfe.

Abbildung 42 zeigt solche Stümpfe, sie sind $h = 10$ bis 20 nm hoch. Bei einer Höhe $h = 10,5$ nm wird eine topologische Breite von $b = 24$ nm gemessen. Der Wert entspricht dem, was man für eine Säule mit einem Durchmesser von $d = 4$ nm erwartet ($r_{\text{tip}} + r_{\text{tip}} + 4 \text{ nm} = 24 \text{ nm}$). Andere derselben Rasterzeile zeigen bei einer Höhe von $h = 6$ nm, eine topologische Breite von $b = 20$ nm. Das entspricht dem was man anhand geometrischer Überlegungen für eine Säule eines Durchmessers von unter $d = 3$ nm mit einem Spitzenradius von $r_{\text{tip}} = 10$ nm berechnet (Abbildung 10).

Die Fasern sind topologisch einheitlich und segregiert. Ihr Durchmesser lässt sich auch hier nicht exakt bestimmen, dies hat folgende Ursachen: Zum einen ist die räumliche Lage der Aggregate nicht fixiert. Ausgedehnte Bereiche der Fasern befinden sich in keinem definierten Abstand zur Goldoberfläche, zum anderen ist die Ebene mit Aggregaten bedeckt und die Oberfläche daher rau.

Es werden Hinweise darauf gefunden, dass schwebende Fasern oder auch Faserabschnitte durch den Messvorgang in Schwingung geraten. Abbildung 43 zeigt das Phänomen. Um die Aufnahme zu erhalten, wurde ein Rasterwinkel gewählt, der die Lage bzw. den Verlauf nur

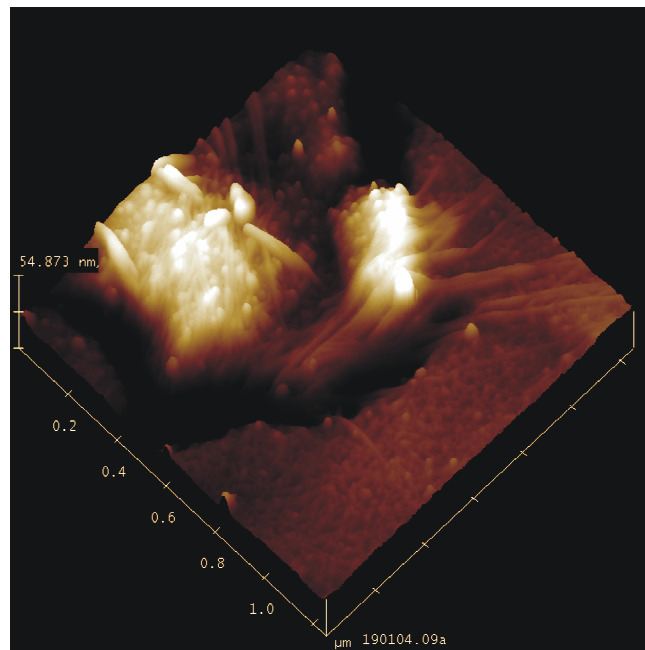


Abbildung 41: Topologische Aufnahme in einer 3-dim. Darstellung.

In Gegenwart von Feuchtigkeit kristallisierten auf der Oberfläche bananenförmig überragende Fasern mit einer Länge von über 1000 nm. Es fanden sich zahlreiche Faserstümpfe sowie Aggregate die hinsichtlich ihrer Topologie und Verteilung denen in Abschnitt 3.6.1 ähneln bzw. gleichen.

einer Faser im Raum abbildete (Abbildung 43a bzw. 43c). Die Rasterzeile verläuft so zu

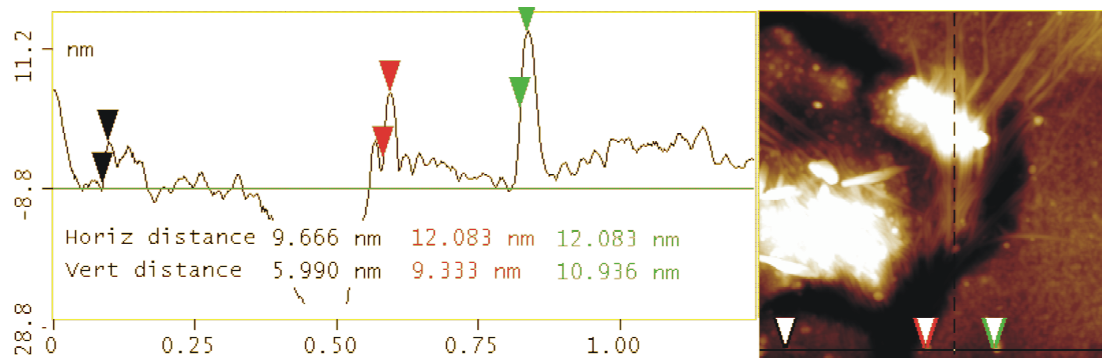


Abbildung 42: Topologisches Profil einzelner Aggregate bzw. Faserstümpfe

sagen auf dem Grat einer Faser. Sich der Ebene neigende bzw. steigende Abschnitte ist ein hochfrequentes topologisches Rauschen überlagert. Das in Abbildung 43 c dargestellte Profil zeigt einen etwa 400 nm langen sich in Schwebung befindenden Faserabschnitt (blau gestrichelte Linie, siehe dazu auch Übersichtsbild 43a). Die Skalierung der z-Achse wurde so gewählt, dass das topologische Rauschen deutlich zu erkennen ist (z.B. blau gestricheltes

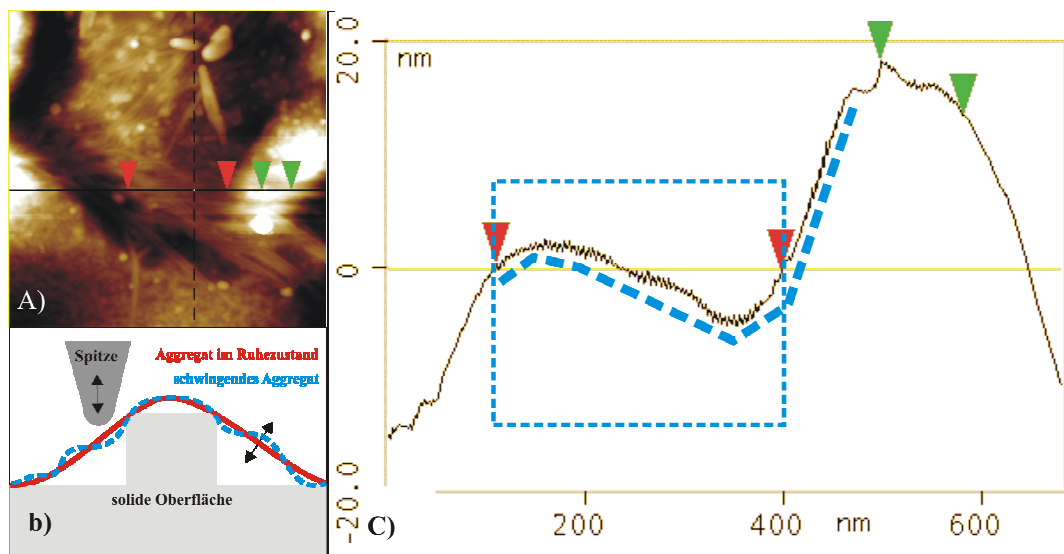


Abbildung 43: Schwingende Fasern und topologisches Rauschen

Bild a zeigt einen etwa $800 \times 800 \text{ nm}^2$ großen topologischen Ausschnitt, der Bildkontrast entspricht $z = 60 \text{ nm}$. Die eingezeichnete Rasterzeile verläuft auf dem "Grat" einer räumlich nicht fixierten Faser.

Bild b ist ein Schema. Eine ruhende Faser (rote Kurve) wird durch eine schwingende Spitze in Schwingung versetzt (blau gestrichelte Kurve).

Bild c zeigt das topologische Profil des Faserrückgrats aus Bild a. Sich der Oberfläche neigende bzw. steigende Abschnitte ist ein hochfrequentes topologisches Rauschen mit einer Amplitude von um $A = 2 \text{ nm}$ überlagert. Die blau gestrichelte Linie skizziert den räumlichen Verlauf der vermutlich schwingenden Faser.

Kästchen). Die Faser erscheint dadurch stark gebogen. Es sei angemerkt, dass die Neigung der Faser z. B. innerhalb des Kästchens jedoch unter 2 bis 4 % beträgt.

Es wurden Versuche durchgeführt, die sich darauf konzentrierten, senkrecht stehende und höhere Aggregate zu präparieren. Von Natriumlauge weitgehend befreite Oberflächen mit säulenförmigen Aggregaten konnten durch „Waschen“ der Oberflächen mit Wasserdampf erhalten werden. Ein mit Gold bedampftes Glasplättchen wurde dazu in der H₂-Flamme 10

Minuten getempert und dann durch einen Tropfen, einer gesättigten Lösung aus Phosphonatporphyrin in 0,1n NaOH, abgeschreckt. Der Tropfen wurde jedoch nicht von der Oberfläche entfernt, sondern im Hochvakuum eingetrocknet. Auf der Goldoberfläche bildete sich so ein deutlich sichtbarer, rötlich-violett gefärbter und kristalliner Rückstand. Die Probe wurde dann an der Unterseite eines Uhrglases befestigt. Das Uhrglas auf ein mit Wasser gefülltes Gläschen gelegt und das Gefäß so verschlossen. Das Wasser wurde durch eine externe Heizquelle auf etwa $T = 45^\circ$ gebracht. Über einen Zeitraum von vier Stunden konnte so auf dem Rückstand ein erster Tropfen kondensieren, er war rötlich-violett gefärbt und wuchs zu einer ungewöhnlichen Größe. Der Rest der Oberfläche blieb unbenetzt.

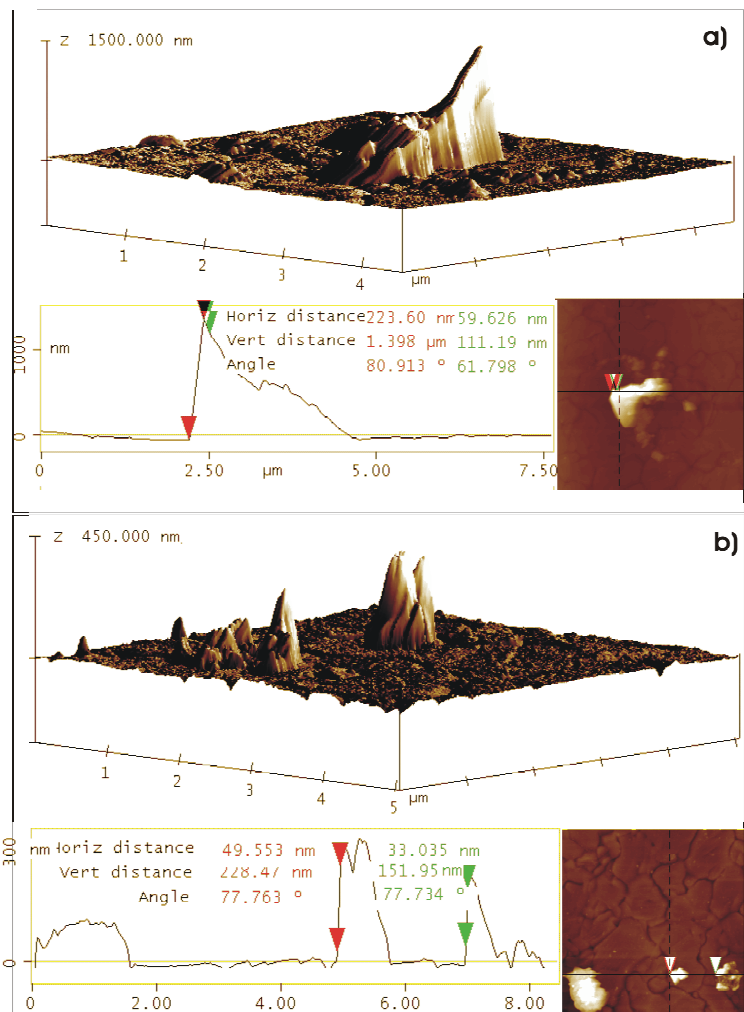


Abbildung 44: topologische Aufnahmen bis zu 1500 nm hoher Porphyrinsäulen

Die gemessenen topologischen Profile decken sich mit charakteristischen Merkmalen der Sondengeometrie. Es finden sich die für die verwendeten Sonden spezifischen Öffnungswinkel von $\alpha_{\text{Mitte}} = 35^\circ$ (Bild a). Häufig stehen erhabene Säulen auf Inseln und in Gruppen beisammen, es finden sich steil zulaufende Flanken, die auf die steile Frontseite der Sonde zurückgehen (Bild b).

Der Tropfen hatte schließlich einen Durchmesser von $d = 2 \text{ cm}$, dann löste er sich von der Probenoberfläche. Über einen Zeitraum von etwa 12 Stunden bildeten sich zwei weitere

Tropfen. Schließlich wurde Material von der Goldoberfläche abgetragen. Der letzte Tropfen war dann farblos und wuchs dann auch nur noch auf ein Volumen ca. 10 % im Vergleich zum Ersten. Das Präparat wurde dann in einer Argonatmosphäre getrocknet.

Die Probenoberfläche zeigte sich im optischen Mikroskop einheitlich (ohne Abbildung). Die Präparatoberfläche wurde hinsichtlich ihrer Topologie untersucht. Die Proben-topologie zeigte Goldmikrokristallite. Ferner wurden von der Oberfläche erhabene und steil flankierte Aggregate gefunden, sie haben eine Höhe von bis zu $h = 1500$ nm. Die Aggregate standen auf ausgedehnten Inseln aus analytisch kaum zugänglichem Material. Die Inseln hatten einen Abstand von $r = 2$ bis $3 \mu\text{m}$ zueinander.

Die Ausmessung der Oberflächentopologie erforderte Zeit. Meist verlor die Sonde den Kontakt mit der Probenoberfläche. In anderen Fällen veränderte sich die Auflösung bzw. die Gestalt der Sonde. Durch Verwendung eines Q-Moduls, harten „Feedback – Einstellungen“ (Abschnitt 2.1.3) und behutsameren Bildaufbau (1,5 Stunden) wurden die Messungen optimiert. Objekte mit einer Höhe von über $h = 1 \mu\text{m}$ produzierten unerwartete und bislang nicht beschriebene Abbildungseffekte (Artefakte). Die Objekte wurden in Abhängigkeit der Rasterrichtung unterschiedlich hoch abgebildet. Eine sinnvolle Abbildung wurde nur erhalten, wenn die Sonde den Objekten von vorne bzw. in einem Rasterwinkel von $\alpha_{\text{Rasterwinkel}} = 0^\circ$ genähert wurde. Es wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

Abbildung 44a zeigt ein besonders erhabenes Profil in unterschiedlichen Darstellungen. Das Profil ist nicht zentrosymmetrisch. Eine Spiegelebene ist zu erkennen (Aufsichtsbild). Das Profil entspricht der Sondenmorphologie⁴³. Geometrische Merkmale können daher direkt abgelesen werden. Die Sonde hatte demnach einen Kantenöffnungswinkel von $\alpha_{\text{Mitte}} = 35^\circ$ (Kantenwinkel $\alpha_{\text{Mitte}} = (90^\circ - \text{Angle}) + (90^\circ - \text{Angle}) \approx 35^\circ$ / Abschnitt 2.1.3). Die erhaltenen Werte decken sich im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Angaben des Spitzenherstellers. Da der Waschvorgang den pH-Wert der Lösung herabsetzt, kann im Analogieschluss zu den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Ergebnissen nicht zwangsläufig von Aggregaten mit monomolekularem Durchmesser ausgegangen werden. Einzelne und besonders hohe Aggregate gingen meist aus massiven Inseln aus Material hervor (Abbildung 44b). Blindproben produzierten keine vergleichbaren Strukturen.

3.5.4 Darstellung von Porphyrinsäulen durch Akkumulation nanoskopischer Luftblasen

Die Präparationslösung wurde auf einen Objektträger mit Mulde getropft und die Mulde durch ein Abdeckglas verschlossen. Das Präparat wurde durch ein Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Abbildung 45 zeigt eine unter dem Abdeckglas haftende mikroskopische Luftblase in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Aufnahme zeigt einen rot fluoreszierenden

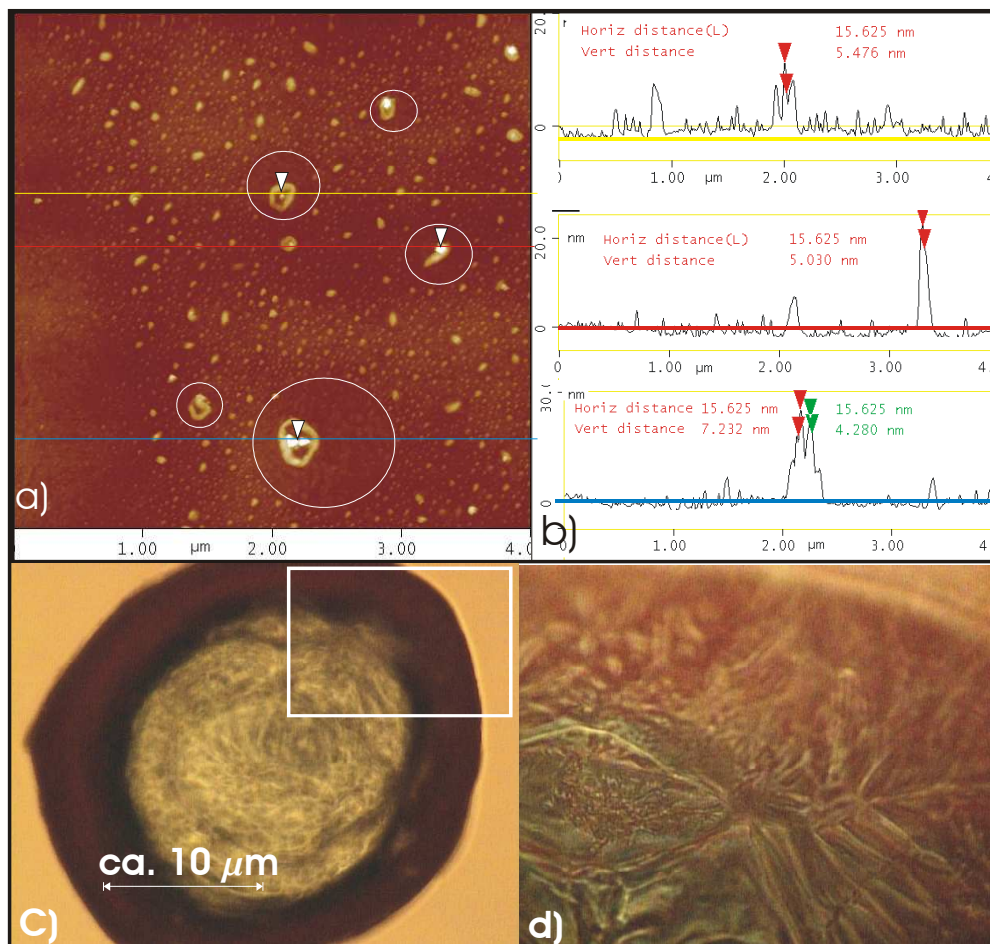


Abbildung 45: Probenpräparation durch Adsorption nanoskopischer mit Porphyrin ummantelter Luftblasen

Bild a ist eine topologische Aufnahme. Die Oberfläche ist durch Blasen bedeckt. Größere Blasen sind geplatzt, es finden sich ringartige Gebilde in deren Zentrum Aggregate von $h = 20$ nm stehen. Die weißen Markierungen skizzieren den vermuteten ursprünglichen Platzbedarf einzelner geplatzter Blasen.

Bild b zeigt Profile, die mit den markierten Rasterzeilen in Bild a in Beziehung stehen. Die Aggregate korrelieren topologisch mit denen in Abbildung 39.

Bild c zeigt eine durchlichtmikroskopische Aufnahme einer an einer Glaswand haftenden Luftblase in Lösung (Perspektive in die Luftblase). Der rötliche Schimmer der Aufnahme geht auf eine Fluoreszenz der Porphyrine zurück (Fluoreszenzmikroskopie). Der Bildkontrast war ohne weitere Ausleuchtung zu dunkel, die gezeigte Skala spiegelt nur die Größenordnung wieder.

Bild d ist ein Ausschnitt aus Bild c. An der Phasengrenze Luft/Lösung scheint sich eine rot fluoreszierende und „runzlige“ Haut gebildet zu haben.

Ring. Die stärker aufgelöste Aufnahme wurde auf die Phasengrenze im inneren der Blase fokussiert. Die Oberfläche ist faltig und fluoresziert rötlich.

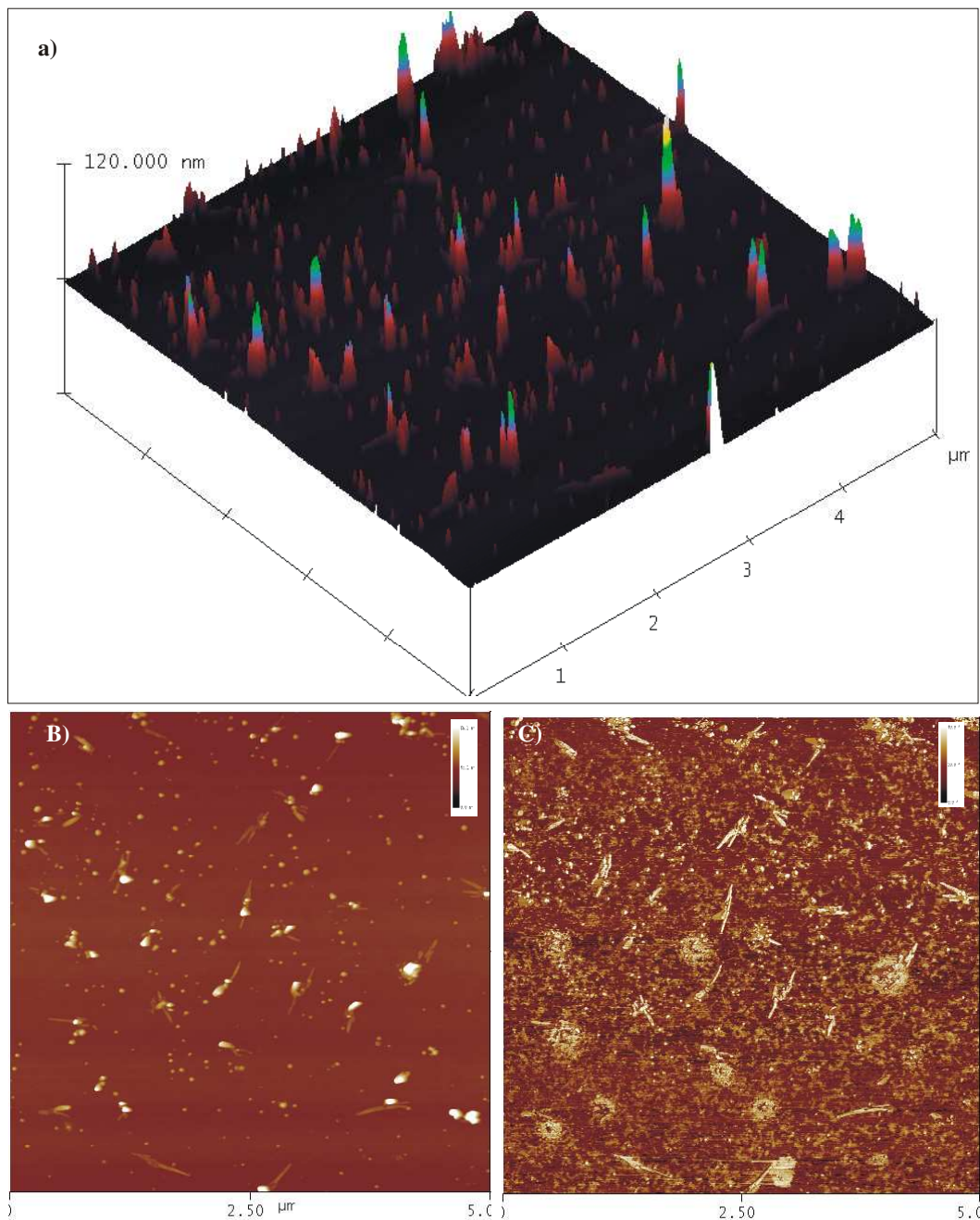


Abbildung 46:

Bild a ist eine topologische Aufnahme in einer räumlichen Darstellung. Die Oberfläche wird von Säulen, die bis zu $h = 120 \text{ nm}$ hoch sind, besiedelt.

Bild b ist eine topologische Übersichtsaufnahme. Der Kontrast beträgt $z = 100 \text{ nm}$ (hell zu dunkel). In der Umgebung der Säulen finden sich häufig längliche Aggregate, ihre Verteilung auf der Oberfläche ist nicht systematisch. Sie zeigen keine einheitliche Höhe. **Bild c** zeigt die zu Bild b gehörende Phasenkontrastaufnahme. Alle Aggregate stehen im Zentrum eines Kreises.

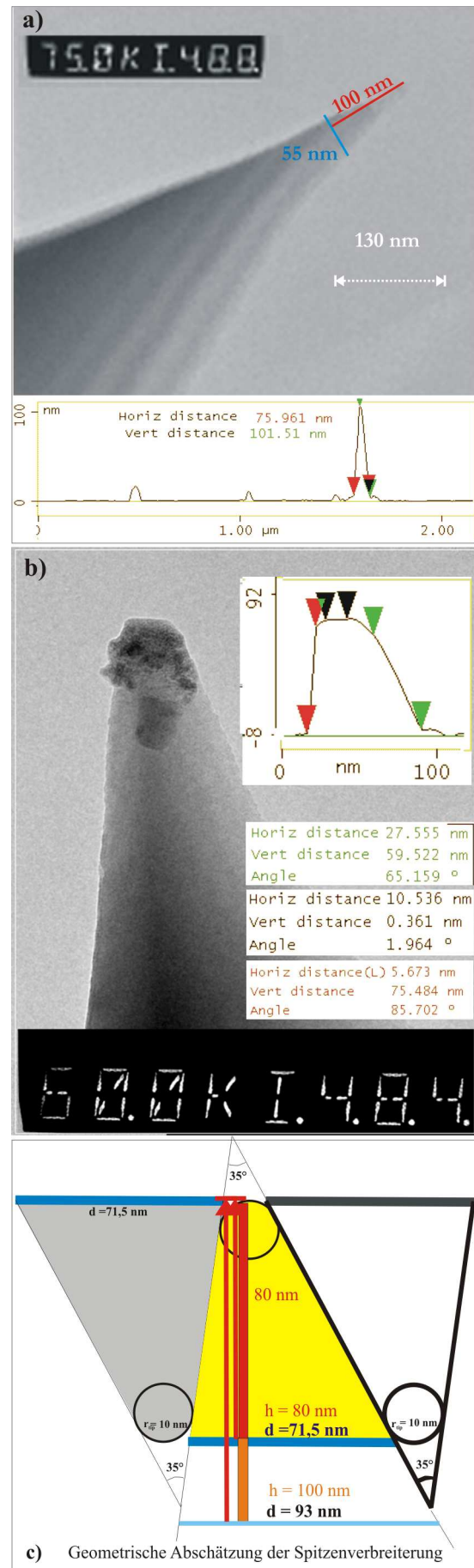
Abbildung 47: TEM unterschiedlicher Spitzen und geometrische Konstruktion:

Bild a) TEM-Aufnahme einer neuen und scharfen Siliziumsonde vom Spitzenradius $r_{\text{tip}} = 6$ nm. Der Sondendurchmesser beträgt in einem Abstand von ca. $h = 100$ nm $\rightarrow d = 55$ nm. Für eine ca. $h = 100$ nm hohe Säule wird in der Regel ein Durchmesser zwischen ca. $d = 65$ bis 85 nm gemessen (je nach Sonde).

Bild b) zeigt eine TEM-Aufnahme einer Siliziumsonde nach intensiven Messeinsatz. Die Spitze ist stark abgenutzt und durch aufgelesenes Material überzogen. Das eingefügte Profil könnte auf Faltung einer vergleichbar strukturierten Sonde mit einer Säule der Höhe $h = 75$ nm zurückgehen. Aus den Winkelangaben ergibt sich ein Öffnungswinkel von $\alpha = 29^\circ$.

Bild c) zeigt eine geometrische Konstruktion einer typischen Siliziumsonde ($r_{\text{tip}} = 10$ nm und $\alpha = 35^\circ$). Demnach würde eine 80 nm hohe Säule als $b = 71,5$ nm breites und eine $h = 100$ nm hohe Säule als $b = 93$ nm breites Objekt abgebildet.

Eine Graphitoberfläche wurde freigelegt. Auf der Oberfläche wurde ein gründlich gereinigter hydrophober O-Ring (eine Silikondichtung) positioniert, einer wie er zum Abdichten der Messzelle in der Kraftmikroskopie verwendet wird. Dieser O-Ring bzw. das so erzeugte Behältnis wurde dann mit einer auf $T = 5^\circ \text{C}$ temperierten $c = 10^{-4}$ mol/l Lösung des Porphyrins in 0,1 n NaOH gefüllt. Der konvex geformte Flüssigkeitsmeniskus konnte die Abschlusskante des Ringes dabei überragen. Eine polykristalline Goldoberfläche (TSG-Gold – 100°C , Abschnitt 2.3.3) wurde mit der Goldseite nach unten auf den O-Ring gelegt. Sich in der Lösung befindliche mikros- bzw. mesoskopisch grosse Luftblasen sollten sich so an der Phasengrenze der Goldoberfläche/Lösung sammeln. Nach $t = 5$ Minuten wurde dann ein Filterpapier zwischen den O-Ring und das



Graphit geschoben, die Präparationslösung wurde so aus dem „Behälter“ abgezogen (nach unten und von der Probe weg). Das Präparat wurde kurz darauf kraftmikroskopisch charakterisiert.

Die Oberflächentopolgie zeigte Merkmale, die auf an der Oberfläche haftenden und ummantelte Luftblasen zurückgehen können (Abbildung 45a). Nanoskopische Blasen werden häufig auf Goldoberflächen beobachtet¹⁰¹, sind sonst aber der Messung in Lösung vorbehalten. Die erhaltenen Aufnahmen erinnern in vielen Details bekannten Aufnahmen von Blasen¹⁰². Niedrige und leicht gewölbte Strukturen, haben hier eine Höhe von zwischen $h = 10$ und 15 nm. Ihr horizontaler Durchmesser schwankt zwischen $d = 50$ und $d = 300$ nm. Zeitweise findet sich unbesetzter Raum. Er hat eine kreisförmige Grundfläche. Innerhalb dieser unbesiedelten Plätze finden sich häufiger Ringe, in deren Zentrum sich ein, zwei oder drei Objekte mit einer Höhe zwischen $h = 20$ und 30 nm zentrieren.

In gut gelungenen Fällen und bei längeren Präparationzeiten von $t = 30$ Minuten sind einzelne Oberflächen durch zahlreiche und bis zu 120 nm hohe säulenförmige Aggregate besiedelt (Abbildung 46). Sie stehen immer im Zentrum kreisförmiger Inseln, die in der beigefügten Phasenaufnahme deutlich erkannt werden können. Auf der Oberfläche und häufiger auch in unmittelbarer Umgebung der Säulen werden meist längliche Aggregate gefunden. Diese haben keine einheitliche Höhe. Sie können Reliquien einer zigarrenartig eingerollte Monoschicht (Blasenhaut) sein.

Zur Abschätzung des zu erwartenden Säuelndurchmessers d wurden schliesslich die Geometrien diverser Silizium-Sonden mit Hilfe der TEM bestimmt und dann mit dem topologischen Profilen einzelner RKM-Aufnahmen verglichen (Abbildung 47a und b). Der Sondendurchmesser zeigt sich mit der topologischen Breite über $h > 60$ nm hoher Objekte im Rahmen der Messgenauigkeit ähnlich. Im Trend zeigte sich jedoch, dass eine exakte Auswertung und Korrelation schwierig und in der Praxis meist fehlerhaft verläuft. Dies hat folgende Ursachen:

- 1.) Die Geometrie der Sonde ist in der Praxis häufig nicht konstant und die Gestalt der gebrauchten Sonde kann erheblich von dem der ungebrauchten oder der neuen Sonde abweichen. Dieser Effekt fällt dann dramatisch aus, wenn die Sonde mehrfach von der Oberfläche entfernt und neu angenähert werden musste.
- 2.) Die Sonde befindet sich in Vibration und es ist nicht exakt zu klären in welchem Winkel sich Säule und Sonde begegnen (Neigungswinkel der Sonde zur Oberfläche), daher entsteht ein Ablesespielraum, der bei Objekten von über $h = 70$ nm hoher Objekte zu erheblichen Abweichungen führen kann.

Entsprechend groß zeigten sich hier die Unterschiede der RKM-gemessenen Sondenprofile mit denen der TEM-Aufnahmen. Der exakte Säulendurchmesser ist in der Praxis daher nicht zugänglich. Die geometrische Konstruktion kann jedoch unterstützend zeigen, dass die Objekte von vernachlässigbarer Dicke sein müssen (Abbildung 47c). Alle gemessenen Säulentopologien reflektieren in den erhaltenen Aufnahmen signifikante geometrische Merkmale der Sonde. Es handelt sich zweifelsfrei um erhabene, senkrecht orientierte, segregierte und einheitliche Stäbe, deren exakte Dicke hier jedoch so nicht exakt bestimmt werden konnte (Abbildung 48).

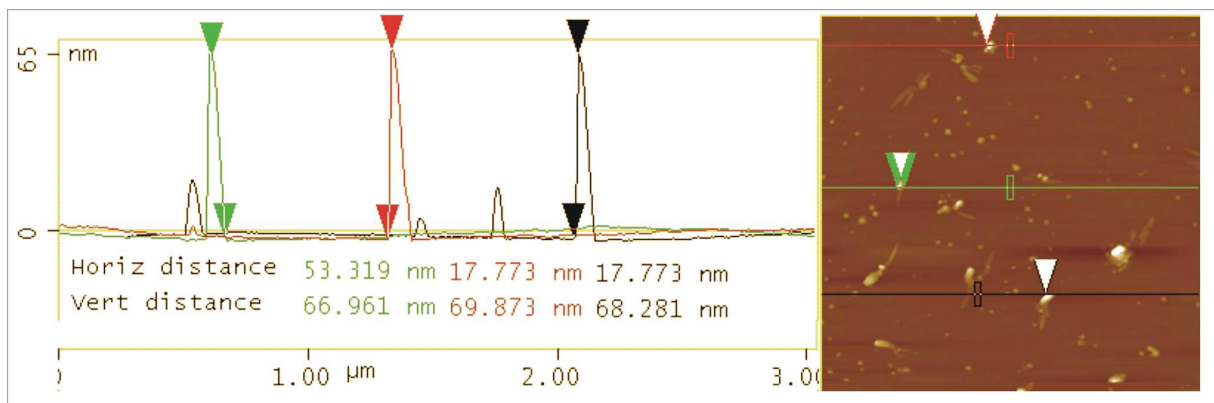


Abbildung 48: Topologie von drei ca. $h = 70$ nm hoher Objekte.

3.5.5 Diskussion der Ergebnisse auf Gold

Tetraphenylporphyrine und Phosphonate haben keine Affinität zu Gold, stabile Adsorbatfilme aus Tetra-Phenyl-Porphyrin sind bei Raumbedingungen unbekannt. Die Rolle des Substitutionsmusters bei der Selbstorganisation der Tetra-Phenyl-Porphyrine kann jedoch bei $T = 84 \text{ K}$ im Ultrahochvakuum und durch STM verifiziert werden⁸. Die Charakterisierung 2-dimensional geordneter Phtalocyanine bei Raumtemperatur erfordert eine adhäsionsvermittelnde Lage aus Jodid-Anionen¹⁰³. Sondenmikroskopische Aufnahmen von Tetra-Phenyl-Porphyrin ohne chemische Ankergruppen aus Thiol-¹⁰⁴, Disulfid-¹⁰⁵ oder Aminogruppen sind unter Raumbedingungen auf Gold nicht ausreichend fixiert und mobil. Einzelne Octacarboxylporphyrine können jedoch bei einem $\text{pH} = 13$ als Maskenmoleküle zum Aufbau definierter $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ grosser Poren in rigiden und fluiden Membranen fest auf Gold verankert werden. Eine Bedeckung von 50% kann nur auf rauhen und polykristallin strukturierten Goldoberflächen erzielt werden.¹⁰⁶ Segregierte $\pi \rightarrow \pi$ Stapelaggregate aus vorstrukturieren 3×3 Porphyrinplättchen siedeln vereinzelt an Stufen, Kanten und anderen Defekten der Au(111)-Oberfläche. Sie sind fixiert und können durch AFM und STM lokalisiert werden¹⁰⁷. Eine Anbindung einzelner Porphyrine, Moleküle oder auch ionischer Gruppen¹⁰⁸ ist prinzipiell möglich, wenn rauhe und polykristalline Goldoberflächen eingesetzt werden. Diese zunächst experimentellen Befunde wurden mit dem Smoluchowski-Effekt in Zusammenhang gebracht¹⁰⁹. Die Verteilung der Elektronendichte an Stufen, Kanten oder Verwerfungen weicht von der ungestörten und defektfreien Au(111)-Oberfläche ab. Es entstehen fest lokalisierte Di- und Multipole, die eine elektrostatische Anbindung polarer Gruppen ermöglichen.

Einzelne Porphyrine oder auch Aggregatinseln können dort binden bzw. siedeln und sind immobil. Fest verankerte und einzelne Phosphonatporphyrine sind hier initiale Kristallisationskeime auf einer sonst „inerten“ Oberfläche¹¹⁰. Im Analogieschluss zu den vorgestellten rein eindimensionalen Aggregationseigenschaften der Phosphonatporphyrine bei einem $\text{pH} = 13$ auf Graphit und Glimmer, besteht daher die Möglichkeit auch säulenartige Aggregate zu erhalten.

Durch Anwendung unterschiedliche Präparationstechniken wurden hier segregierte Inselaggregate, einheitliche und die Oberfläche überragende Fasern bzw. Stäbe sowie senkrecht stehende und monomolekular dünne Säulen erhalten. Ihr Durchmesser lässt sich durch die Rasterelektronenmikroskopie nur sehr ungenau bestimmen. Mit Gewissheit lässt sich feststellen, dass der Durchmesser der gefundenen Aggregate, Stäbe und Säulen unter 6 nm

beträgt. Es finden sich jedoch zahlreiche Hinweise dafür, dass die Objekte einen Durchmesser von nur $d = 3$ nm haben. Zur Untermauerung dieser Hypothese sei eine weitere topologische Aufnahme gezeigt, die auf Experimente im Anfangsstadium des Projekts zurückgeht. Sie ist von minderer Qualität, zeigt jedoch eine Reihe von Phänomenen, die die Probleme der lateralen Objektauflösung und der Präparation transparenter machen können und die Diskussion um den Aggregatdurchmesser daher vereinfacht:

Abbildung 48 zeigt mehrere einzelne Mikrokristallite mit Au(111)-Terrassenstruktur. Das Goldsubstrat ist nicht ausreichend getempert und daher noch stufenreich, die „Umkristallisation“ ist nicht abgeschlossen (Abschnitt 2.3.3). Die eigentlichen Au(111)-Terrassen sind unbedeckt. Nur Stufen und Kanten, die durch unterschiedliche Au(111)-Atomlagen hervorgerufen werden, sind teilweise bedeckt. An diesen Kanten siedeln unmittelbar nach Standardpräparation einzelne Aggregate. Das im Profil abgebildete Aggregat ist $h = 11$ nm hoch und die topologische Breite beträgt $b = 11,5$ bzw. 23 nm. Die Breite entspricht dem, was man für ein Säule des Durchmessers $d = 3$ nm mit einer Spitze vom Radius $r_{\text{tip}} = 10$ nm theoretisch überhaupt nur messen kann. Die Feedbackereinstellungen waren jedoch nicht optimal gewählt und die Oberfläche wurde daher zu schnell gerastert. Das erhaltene Objekt ist daher nur von einer Seite scharf abgebildet, bzw. viel zu breit (von rechts). Die Angabe der topologischen Breite ist daher Streitbar. Etwa in der Mitte der Aufnahme verliert die Sonde dann vorübergehend den Kontakt mit der Oberfläche. Regelte man die Set-Point Einstellungen jetzt jedoch nach (Kontaktaufnahme), wurden überhaupt gar keine erhabenen Aggregate mehr auf der Oberfläche gefunden. Dafür fanden sich dann jedoch vermehrt

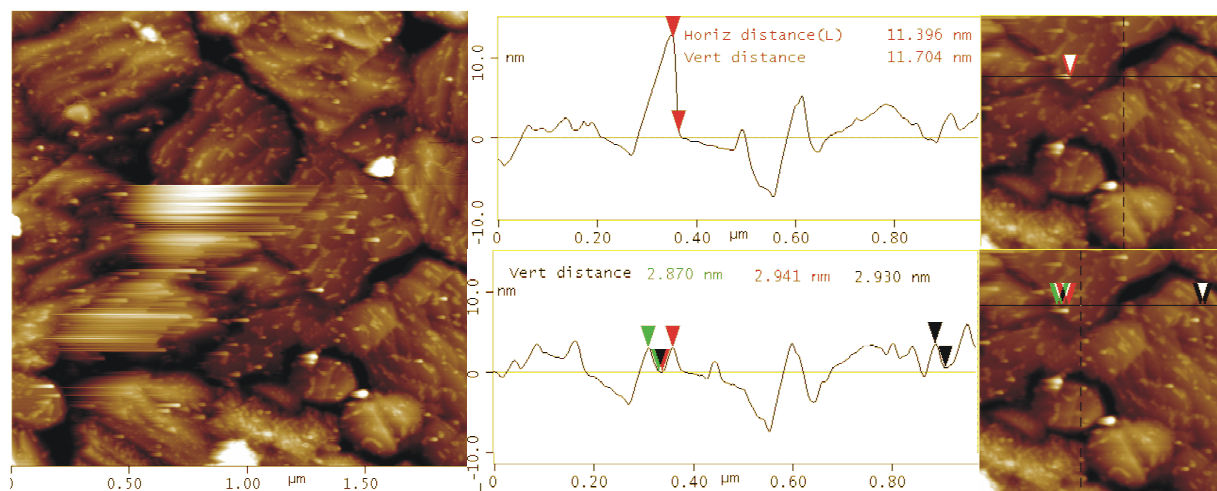


Abbildung 49: Topologie und Verteilung der Aggregate auf einer nicht ausreichend getemperten Au(111)-Elektrode

längliche Stäbchen, die wiederum an Stufen und Kanten lagerten. Ihr topologischer Durchmesser bzw. ihre Höhe betrug $h = 2,9$ nm. Der maximale Durchmesser eines

Phosphonatporphyrins beträgt $d = 2,8$ nm. Es konnten dünnere, jedoch keine dickeren Aggregate gefunden werden. Die liegenden und längliche Aggregate waren nicht stabil und verschmierten bald zu uneinheitlichen Strukturen. Dieses hier beschriebene Phänomen tritt, wie sich später herausstellte, nur unmittelbar nach Präparation der Probe auf.

Präparierte man auf polykristallinen Goldoberflächen (TSG-100°), wurde eine dichtere Bedeckung mit Aggregaten erhalten. Diese Oberflächen wurden durch die Gegenwart der Aggregate dann jedoch auch wesentlich hydrophiler. Die anhaftende Präparationslösung ließ sich dann nicht mehr zügig genug von der Oberfläche absaugen. Eintrocknungseffekte und Rückstände aus Natronlauge dominierten dann die Gestalt dieser Oberflächen. Einen Kompromiß stellt die Verwendung überhitzter Goldoberflächen dar. Diese sind glatt genug, um darauf mikroskopisch arbeiten zu können, jedoch von ausreichender kristallografischer Unperfektion, um noch eine ausreichende Bedeckungen erzielen zu können. Die Defekte dieses Oberflächentyps wurden durch Ätzen mit Dodecanthiol in Tetrachlormethan „sichtbar“ (Abbildung 16, Au(111)-Flächen wurden schneller abgetragen als die Kanten!).

Nachdem Präparate zugänglich waren, die eine befriedigende und einheitliche Bedeckung aufwiesen, wurden schliesslich Versuche unternommen, um die Aggregate in die Höhe zu treiben. Entsprechend vorpräparierte Oberflächen wurden dazu für eine begrenzte Zeit der Luftfeuchte ausgesetzt. Vermutlich konnten auf der Oberfläche mikroskopisch kleine Tröpfchen kondensieren, die die Aggregate dann aufnahmen und lösten. Die Fusion vieler kleiner Tröpfchen könnte dann die Bedeckung der Oberfläche vollkommen verändert haben, so dass sich das Phosphonatporphyrin ungleichmässig und neu verteilen konnte. In Schluchten und Gräben zwischen Kristalliten, also Räumen in denen Wasser schneller immobil ist, bzw. kondensiert, kristallisierten Stäbe von unter $d = 4$ nm Durchmesser. Im Trend war festzustellen, dass die Orientierung der Oberfläche im Raum (hängend oder liegend), die Orientierung der Säulen bzw. der Stäbe beeinflusst.

Erhabene und senkrecht stehende Säulen konnten auch erhalten werden, wenn ein mit Phosphonatporphyrin konzentrierter kristalliner Rückstand im Wasserdampf umkristallisiert wurde. Die Natronlauge wurde dabei weitgehend von der Oberfläche heruntergewaschen und das Phosphonatporphyrin unlöslich.

Um Präparationsrückstände möglichst vollständig von der Oberfläche zu verdrängen, wurde mit einer neuen Technik experimentiert. Wie kürzlich durch Neutronenstreuung und Kraftmikroskopie verifiziert wurde, bilden sich an hydrophoben Flächen in Wasser und so auch auf Gold nanoskopische Blasen aus sonst „gelöster“ Luft^{102, 103, 111}.

Zunächst wurde auf die Goldoberfläche eine möglichst geschlossene Monoschicht aus Phosphonatporphyrinen präpariert (siehe dazu 3.3.1). Die Goldoberfläche wurde dann auf die Präparationslösung gelegt. In der Lösung befindliche nanos- bzw. mikroskopische Luftblasen konnten sich so an der Goldoberfläche besser sammeln und die Monoschicht vermutlich auch durchdringen. Zwischen der Goldoberfläche und der Monoschicht entstanden so vielleicht

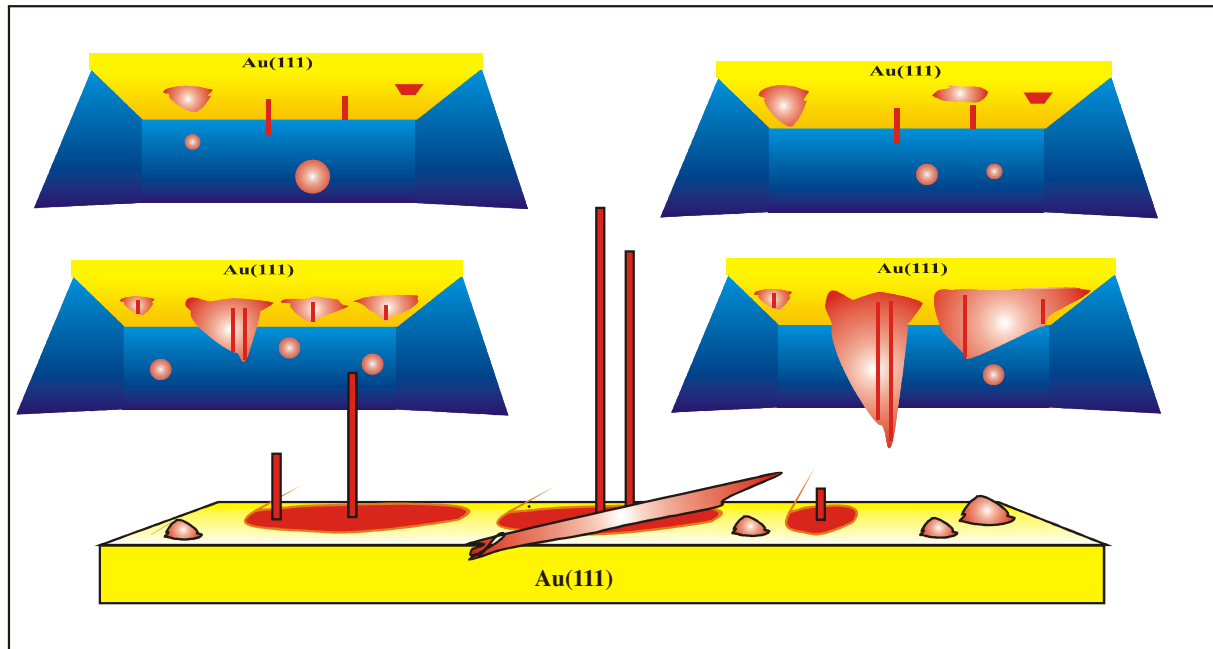


Abbildung 50: Modell der Blasenpräparation:

Nanoskopische Blasen aus gelöster Luft diffundieren an eine Goldoberfläche (Kugeln). Die Blasen sind durch Phosphonatporphyrin ummantelt (rote Farbe). Die Blasen haften auf Gold. Durch Fusion vieler kleiner Blasen entstehen größere. Aus der Lösung werden weitere ummantelte Blasen angetragen. Initial verankerte Phosphonatporphyrine und kleinere Aggregate (rote Stäbe und Quadrate) entwickeln sich zu nanoskopischen Gasdrusen. Über die Blasenoberfläche kann Phosphonatporphyrin permanent angetragen werden. An Raumluft sind größere Blasen nicht stabil. Um Säulen finden sich Ringe und/oder Fragmente der kollabierten Monoschicht. Kleiner Blasen sind durch die Ummantelung hingegen auch an Luft ausreichend stabil.

nanoskopische Hohlräume (Abbildung 45a). Diese Monoschicht wurde durch die sich akkumulierende Luft von der Goldoberfläche dann weiter verdrängt oder abgelöst. Nur initiale und fest auf die Oberfläche gebundene Phosphonatporphyrine sollten dann haften bleiben können. Mit wachsendem Blasenvolumen könnten so senkrecht orientierte und hängende Säulen entstehen, in Art einer nanoskopischen Gasdruse. Da sich an der Blasenoberfläche bzw. an der Phasengrenze Luft/Lösung Phosphonatporphyrine in vermutlich flacher Orientierung (Abbildung 45c und b) befinden, sollte zügig und permanent Material nachdiffundieren können. Gebildete Aggregate aber auch die Blasenhaut, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit der Lösung steht, kann daher mit der sich vergrößernden Luftblase mitwachsen. Zur Vermeidung von Querkräften wurde das Lösungsmittel dann nach

unten abgezogen und die Präparatoberfläche so schließlich freigegeben. Auf diese Weise präparierte und gelungene Proben sind vergleichsweise hydrophob, es verbleiben daher kaum Lösungsrückstände. Beim Trocknen platzen grosse Blasen und sofern initiale Keime vorhanden sind, können senkrecht stehende Aggregate erhalten werden. Haben sich grosse und einheitliche Blasen bilden können (mehrere μm Durchmesser), dann finden sich auf der Oberfläche Reliquien und erhabene freistehende Porphyrinsäulen von vermutlich monomolekularer Stärke (Abbildung 46 und 50).

-
- ¹⁰¹ Holmberg, M.; Kühle, A.; Garneas, J.; Morch, K. A.; Boisen, A.; *Langmuir*, **2003**, 19, 10510
- ¹⁰² St, Reitz; Gutberlet, T.; Hauss, T.; Klösgen, B.; Kratev, R.; Schemmel, S.; Simonsen, A. C.; Findenegg, G. H.; *Langmuir*, **2003**, 19, 2409
- ¹⁰³ Kunitake, M.; Akiba, U.; Batina, N.; Itaya, K.; *Langmuir*, **1997**, 13,1607
- ¹⁰⁴ Boeckel, M. S.; Brambeltt, A. L.; Hauch, K. D.; Sasaki, T.; Ratner, B. D.; Rogers Jr., J.W.; *Langmuir*, **2000**, 16,5644
- ¹⁰⁵ Wan, L.-J.; Shundo, S.; Inukai, J.; Itaya, K.; *Langmuir* ,**1999**, 99
- ¹⁰⁶ Fudickar, W.; Zimmermann, J.; Ruhlmann, L.; Roeder, B.; Siggel, U.; Fuhrhop, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9539
- ¹⁰⁷ Drain, M. C.; Nitifias, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D.; *Angew. Chem.* ,**1998**, 110 (7), 2478
- ¹⁰⁸ Riemann, A.; Dissertation, Physik FU-Berlin: 2002
- ¹⁰⁹ Smoluchowski, *Physical Review* **1941**, 661.
- ¹¹⁰ Takano, H.; Kenseth, R. J.; Wong, S.-S.; O'Brien, J. C.; Porter, M. D.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2845.
- ¹¹¹ Tyrrell, J. W. G.; Attard, P. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 176104.