

4. Zusammenfassung

4.1 Zusammenfassung

Natriumtetraphenylporphyrinphosphonat kristallisiert auf Glimmer in Form starrer, segregierter und molekular dünner Porphyrinstäbchen ($d = 2,8 \text{ nm}$). Die Kristallisation konnte mit einem Rasterkraftmikroskop induziert, beobachtet und gesteuert werden. Die Amplituden-Abstandsbeziehung indizierte eine Flüssigkeitsbrücke, die sich ab einer Sonden-Proben Distanz von unter $r < 20 \text{ nm}$ bilden kann. Die Sonde konnte die Oberfläche daher in zwei unterschiedlichen Weisen kontaktieren, bei großem Abstand gewöhnlich (nicht verbrückt) und in geringem Abstand durch Kapillarkräfte (verbrückt). Die Oberfläche konnte so wahlweise topologisch korrekt oder in einem invertiertem topologischem Kontrast abgebildet werden. Auf gleiche Weise konnte die mit Porphyrinen bedeckte Oberfläche entweder gemessen oder vergleichbar mit der kraftmikroskopischen Nanolithografie manipuliert werden.

Eine partielle Protonierung des Porphyrins hob die Segregation teilweise auf. Bei $\text{pH} = 11,5$ bildeten sich molekular dünne Platten ($d = 2,8 \text{ nm}$). Auf Graphit entstanden außerdem separierte Porphyrinreihen, deren molekulare Struktur im dynamischen Modus aufgelöst wurde.

Auf defektreichen Au(111) Terrassen wurden bei $\text{pH} = 13$ einheitlich über die Oberfläche verteilte, senkrecht orientierte und segregierte Porphyrinstapel von $h = 5 - 10 \text{ nm}$ Höhe dargestellt. Durch Einsatz unkonventioneller Präparationstechniken, die auf der Akkumulation nanoskopischer Gasblasen oder Umkristallisation in Gegenwart von Feuchtigkeit basierten, wurden segregierte und senkrecht stehende Säulen von bis zu 1500 nm Höhe sowie die Oberfläche überragende Stäbe dargestellt. Nach Bestimmung der Sondengeometrie (TEM) und geometrische Entfaltung konnte gezeigt werden, dass die Säulen einheitlich sind und einen Durchmesser von $d < 6 \text{ nm}$ haben. Es fanden sich zahlreiche Hinweise darauf, dass die Säulen nur einen Durchmesser von $d = 3 \text{ nm}$ haben und wahrscheinlich mit den auf Glimmer dargestellten Porphyrinstäben identisch sind.

4.2 English Conclusion

meso-Tetra(phenyl-*p*-phosphonate) porphyrin forms rigid and well-separated rods of monomolecular thickness ($d = 2.8$ nm) and lengths of several micrometers on mica at pH = 13 (octasodium salt). The formation of these rods could be directly observed and controlled by tapping mode Scanning Force Microscopy and was induced by capillary forces. Amplitude-distance curves indicated that a stable meniscus was formed on hydrophilic surface areas below a tip-sample separation of $r < 20$ nm. Alternatively, normal height images or images with a topographical inversion could be observed depending on the distance of the SFM tip. The meniscus let the original nanorods appear as ditches in the mica surface and enabled rearrangements. A partly protonated form of the same porphyrin (pH 11.5) gave separated rows of flat-lying porphyrins on graphite, which appear with molecular resolution in SFM images as well as two-dimensional platelets of monomolecular thickness. Self-Assembly of the same porphyrin (pH = 13) on ill-defined Au(111) surface led to well separated and upright-standing porphyrin stacks ($h = 5 - 10$ nm). Recrystallisation in dampness or the accumulation of nanoscopic gasbubbles by an unconventional preparation led to high (up to 1500 nm) and steep columns as well as overhanging rods. Indirect evidence suggests, that the width of these columns was less than 6 nm and probably identical to the 2,8 nm porphyrinrods on mica.