

## 5. Gemischte Monoschichten aus **b**-Tetraethyl-**b**-tetrapyridyl-porphyrin **9** und Tetracosansäure

Der Aufbau gemischter Monoschichten aus nicht mischbaren, und daher domänenbildenden Bestandteilen stellt eine weitere Möglichkeit dar, Oberflächen mesoskopisch zu strukturieren.

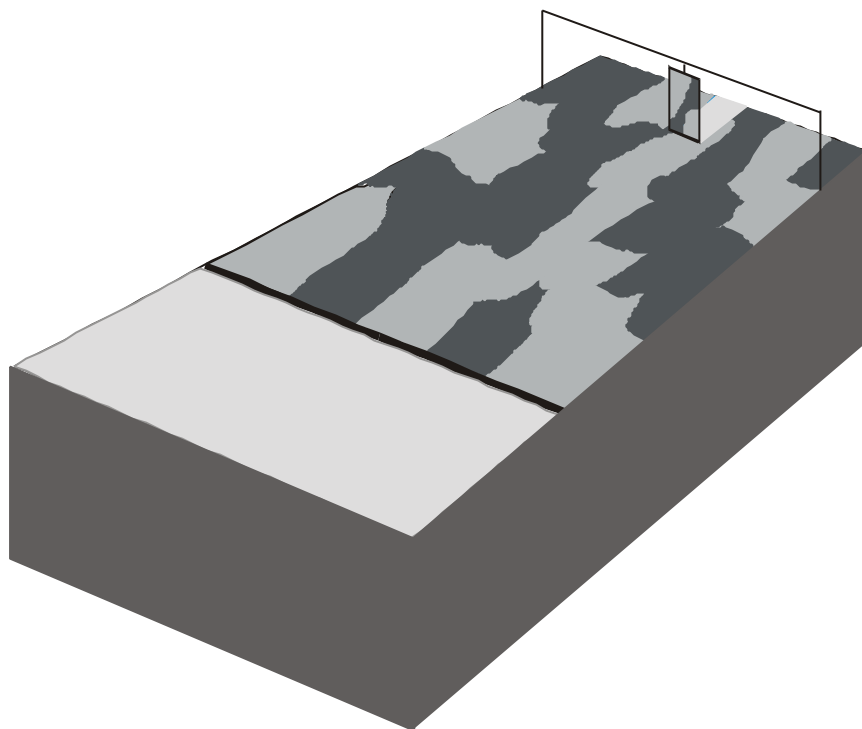
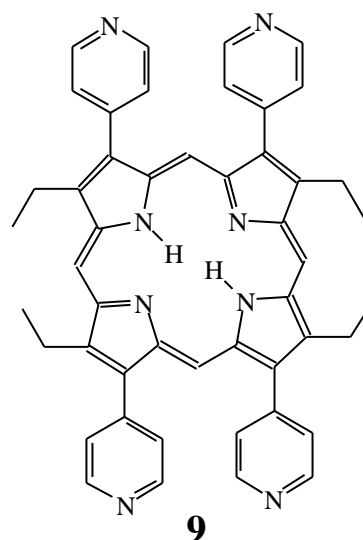


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der Übertragung einer gemischten Monoschicht vom Langmuir-Trog auf einen festen Träger

Die Langmuir-Blodgett-Technik<sup>27,191,192</sup> stellt eine gut erforschte Möglichkeit dar, sehr definiert Monoschichten aufzubauen. Abbildung 5-1 zeigt schematisch die Übertragung einer domänenbildenden Monoschicht auf einen festen Träger.

Als ein Bestandteil des gemischten Films wurde das Porphyrin **9** gewählt, das von Endisch und Donner synthetisiert wurde<sup>54,193</sup> und das über außergewöhnliche optische Eigenschaften verfügt<sup>53</sup>: Im Gegensatz zu anderen Porphyrinen bildet es ein Aggregat, das eine starke Excitonen-Kopplung zeigt, dabei aber eine eigene Fluoreszenz besitzt. Andere Porphyrinaggregate hingegen zeigen entweder starke Excitonen-Wechselwirkungen und keine Fluoreszenz (Protoporphyrinderivate) oder keine Excitonen-Wechselwirkung und starke Fluoreszenz

Im Gegensatz zum sequentiellen Aufbau der Monoschicht, der im vorangegangenen Kapitel angewandt wurde, strukturiert sich der Film bei diesem Ansatz auf der Wasseroberfläche eines Langmuir-Troges vor und wird dann als Langmuir-Blodgett-Film<sup>190</sup> auf eine feste Oberfläche übertragen. Die Langmuir-Blod-



(Tetraphenylporphyrinderivate)<sup>23</sup>. Die Kombination von beiden jedoch läßt auf ein den Scheibe-Aggregaten<sup>194,195</sup> aus Methincyanin-Farbstoffen ähnliches Verhalten hoffen, d.h. eine starke Delokalisierung der Excitonen. Diese Aggregate sollten daher gut geeignet sein, in einem Ladungstransfersystem die Rolle des Elektronendonators einzunehmen. Ziel des Aufbaus der gemischten Monoschichten aus Porphyrin **9** und einem weiteren Bestandteil ist daher der Aufbau einer Schicht aus einem Elektronendonator und einem inerten System, dem anschließend eine Schicht Elektronenakzeptor überlagert werden kann. Diese gemischte Schicht hat gegenüber einer reinen Schicht aus **9** den Vorteil, daß für Fluoreszenzuntersuchungen mit dem Rasternahfeldmikroskop neben den fluoreszierenden Bereichen auch Domänen zur Bestimmung des Nullwertes vorliegen.

Auf diese Weise lassen sich Energie- oder Elektronentransfersysteme aufbauen, deren räumliche Abstände klar definiert eingestellt werden können, wie Kuhn und Möbius demonstrierten<sup>44,45</sup>. Energietransfer kann dabei nach dem Försterschen Mechanismus<sup>196</sup> über Distanzen von 50Å und mehr erfolgen, während Elektronentransfer nur kurzreichweitig ist. Dabei spielt es aber keine Rolle, ob Elektronenakzeptor und -donator in derselben oder angrenzenden Schichten (direkt übereinander) sind<sup>45</sup>. Diese in Schichten fixierten Donor/Akzeptor-Systeme haben gegenüber Systemen in Lösung<sup>197-199</sup> den Vorteil, daß die Abstände im System klar definiert sind und Schwingungen minimiert werden.

Der zweite Bestandteil der gemischten Monoschicht muß so gewählt werden, daß das Porphyrin **9** darin unlöslich ist, so daß Domänenbildung induziert wird. Während Phospholipide und hydrophobe Porphyrine recht gut mischbar sind (die Löslichkeit von Magnesiumoctaethylporphyrin in flüssigen Phospholipiden beträgt 10%<sup>200</sup>), wurden für Fettsäuren abhängig vom jeweiligen System entweder geringe druck- und temperaturabhängige Mischbarkeit<sup>46,201</sup> oder keine Mischbarkeit<sup>46,202</sup> gefunden. Die Wahl fiel hier auf Tetracosansäure, deren langer Alkylrest die Zuordnung der Domänen im AFM-Höhenprofil erleichtern sollte.

Eine weitere interessante Fragestellung ist, ob sich die Fettsäuredomänen im gemischten Film anders als reine Fettsäureschichten bei gleichen Bedingungen verhalten. Im Falle der Tetracosansäure gibt es umfangreiche Untersuchungen des Phasenverhaltens, welches komplexer ist als jenes kürzerer Fettsäuren<sup>203</sup>. Interessant ist dabei insbesondere der Einfluß der Oberfläche, auf die der Langmuir-Film übertragen wurde.

## 5.1. Langmuir-Blodgett-Filme der Einzelkomponenten

Um eine Zuordnung der Domänen im gemischten Film zu ermöglichen wurden zunächst die Langmuir-Blodgett-Filme der Einzelsubstanzen untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf das Phasenverhalten der Tetracosansäure und die pH-Abhängigkeit der LB-Filme des Porphyrins **9** gelegt.

### 5.1.1. Tetracosansäure

Die Tetracosansäure ist mit 24 Kohlenstoffatomen eine der längsten käuflich zu erwerbenden Fettsäuren. In der *all-trans*-Konformation hat sie eine Länge von ca. 32Å.



Tetracosansäure

#### 5.1.1.1. Isothermen und Phasenübergänge

Beim Durchlaufen einer Isothermen wird zunächst eine definierte Menge der zu untersuchenden Substanz als niedrig konzentrierte Lösung in einem flüchtigen Lösungsmittel auf den Langmuir-Trog aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittel liegen die Moleküle als sogenanntes zweidimensionales Gas vor, da die Abstände zwischen den Molekülen recht groß sind. In einem vereinfachten Schema werden bei Verkleinerung der Fläche nacheinander folgende Phasen durchlaufen:

- liquid expanded (LE)
- liquid condensed (LC)
- solid (S)

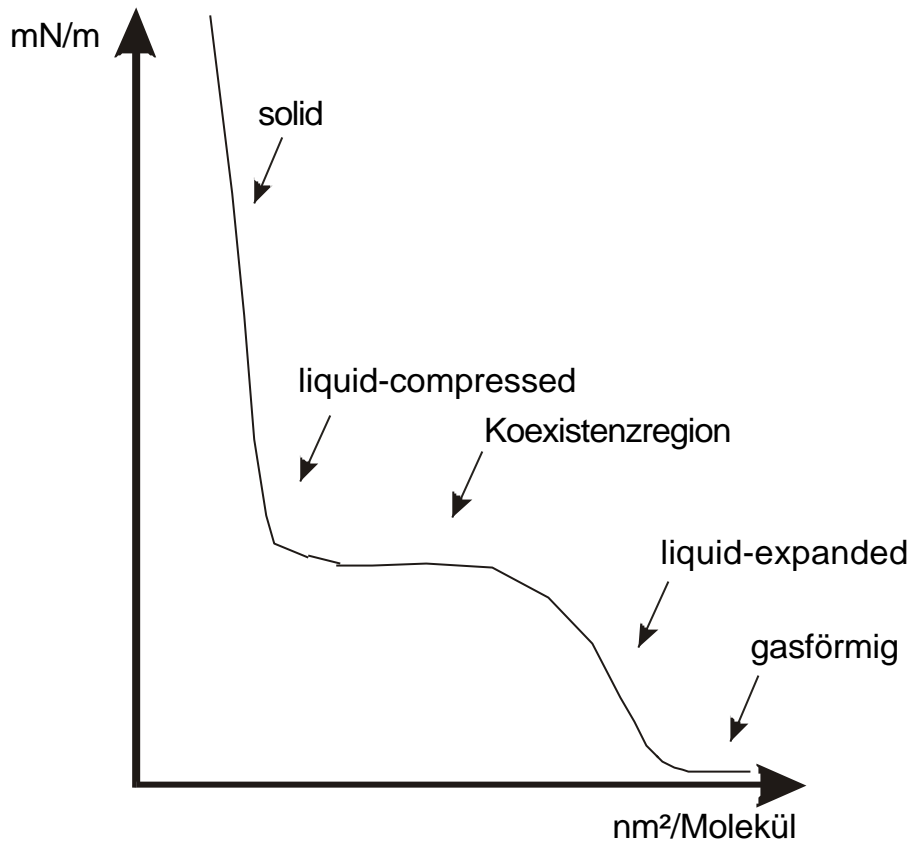


Abb. 5-2: Schematische Darstellung einer Isothermen mit Phasenübergängen

Die in Abbildung 5-2 dargestellte Isotherme entspricht ungefähr der Isothermen von Pentadecansäure bei  $20^\circ\text{C}$ <sup>204</sup>. Phasenübergänge können an Plateauregionen (wie in Abb. 5-2 zwischen LC und LE) oder Änderungen der Steigung (in Abb. 5-2 zwischen LE und gasförmig) erkannt werden<sup>204</sup>. Isothermen längerer Fettsäuren wie Stearinsäure zeigen bei  $20^\circ\text{C}$  keine Plateaus mehr<sup>27</sup>, sondern zwei Steigungsänderungen beim Phasenübergang gasförmig  $\rightarrow$  flüssig sowie flüssig  $\rightarrow$  solid. Eine Verlängerung der Kohlenstoffkette führt zu einer größeren van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Ketten, so daß korrespondierende Phasen bei einer Temperatur anzutreffen sind, die sich um 6-10K pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterscheidet<sup>42,205</sup>. Die Plateauregion wird daher erst bei höheren Temperaturen sichtbar, bei  $20^\circ\text{C}$  jedoch nicht.

Tetracosansäure jedoch verhält sich entgegen diesem Trend. Abbildung 5-3 zeigt Isothermen bei  $20,5^\circ\text{C}$ ,  $17,5^\circ\text{C}$  und  $15,5^\circ\text{C}$ .

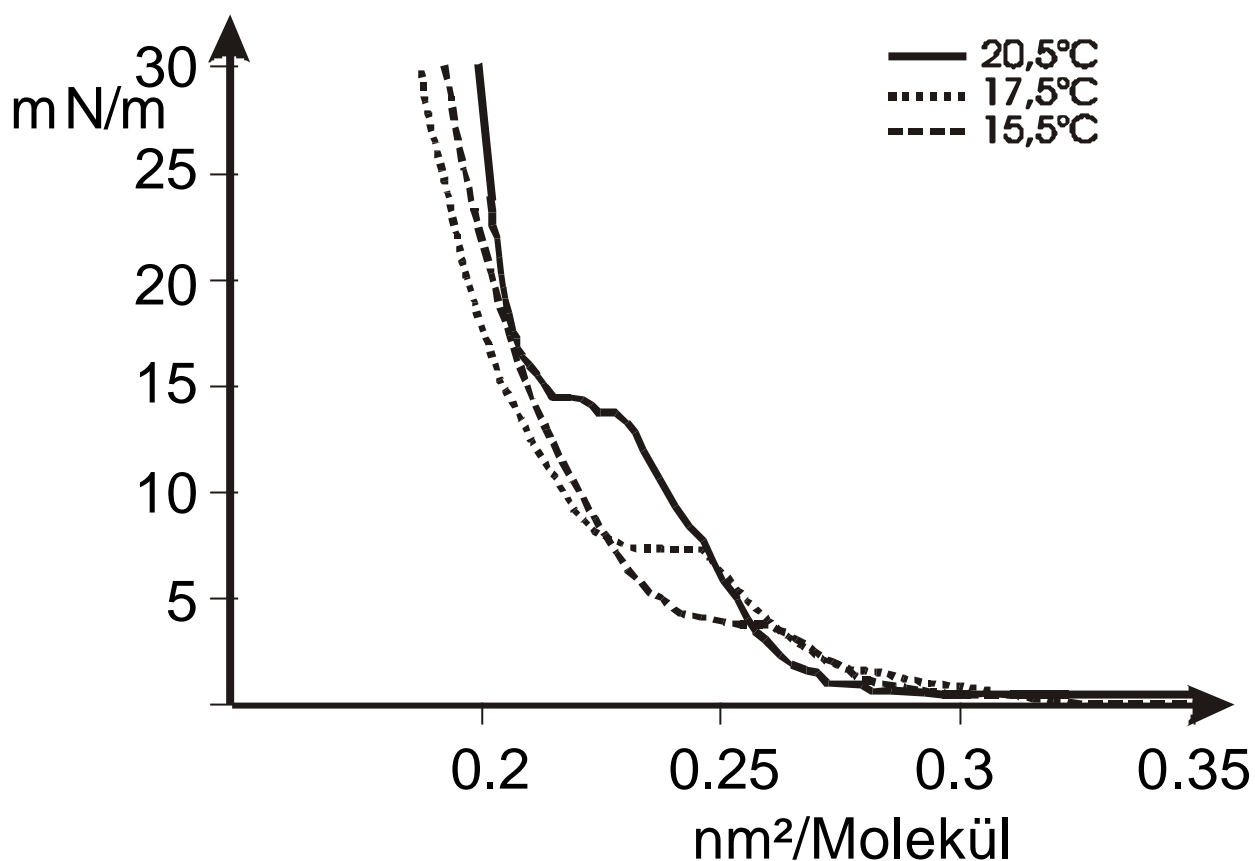


Abb.5-3: Isothermen von Tetracosansäure bei verschiedenen Temperaturen.

Tetracosansäure zeigt bereits bei 15,5°C ein Plateau, das bei weiterem Anstieg der Temperatur noch ausgeprägter wird.

Schwartz *et al.*<sup>203</sup> führte ausführliche Röntgendiffraktionsmessungen eines Tetracosansäurefilms bei unterschiedlichen Drücken durch und teilte infolgedessen die gemessenen Isothermen in fünf Bereiche ein:

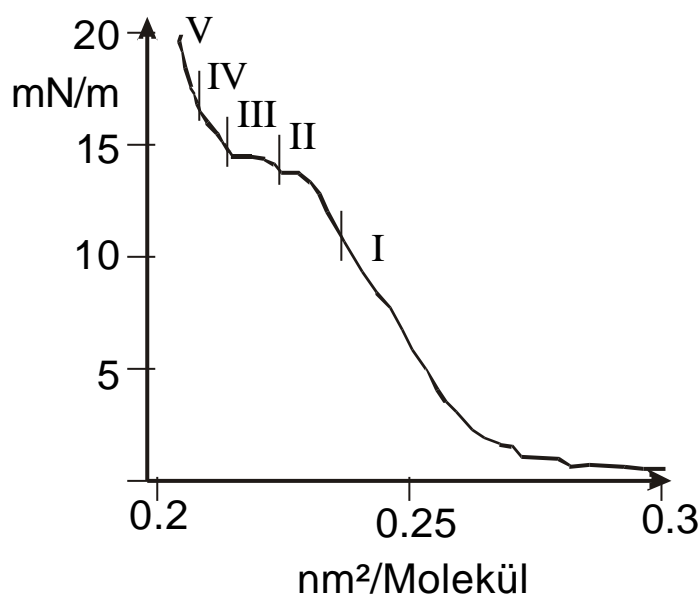


Abb.5-4: Einteilung der Isothermen von Tetracosansäure in 5 Phasen am Beispiel der Isotherme bei 20,5°C

- a) Region I: Der Film ist in dieser ersten Phase noch nicht richtig ausgeprägt. Die Moleküle befinden sich entweder im gasförmigen Zustand oder bilden vereinzelte Inseln, deren Größe durch elektrostatische Abstoßung festgelegt ist<sup>206</sup>. Die Moleküle nehmen hierbei einen Winkel von 32-34° ein.
- b) Region II: In dieser Phase ist der Film lückenlos und homogen. Die Moleküle sind geneigt, wobei der Winkel innerhalb der Phase von 34° auf 27° abnimmt.
- c) Region III: In dieser inhomogenen Phase liegen zwei unterschiedliche Anordnungen der Tetracosansäuremoleküle vor: Neben Bereichen mit ungeordneten Molekülen niedriger Dichte liegen Bereiche aufrecht stehender Moleküle.
- d) Region IV: Überraschenderweise treten in dieser inhomogenen Phase erneut Bereiche auf, die eine Neigung von 27° aufweisen. Daneben liegen Bereiche vor, die ungeordnet sind, aber eine höhere Dichte aufweisen.
- e) Region V: Bei dieser homogenen Phase handelt es sich um hochgeordnete, aufrecht stehende Moleküle.

Tabelle 5-1 faßt die Ergebnisse zusammen:

Region	homogen (hom.) oder inhomogen (inhom.)	
I	inhom.	geordnete, geneigte (35 <sup>0</sup> ) Moleküle + ungeordnete Bereiche
II	hom.	geordnete, geneigte (35 <sup>0</sup> ...27 <sup>0</sup> ) Moleküle
III	inhom.	geordnete, aufrechte Moleküle + ungeordnete Bereiche niedriger Dichte
IV	inhom.	geordnete, geneigte (27 <sup>0</sup> ) Moleküle + ungeordnete Bereiche höherer Dichte
V	hom.	geordnete, aufrechte Moleküle

Tabelle 5-1: In Langmuir-Filmen von Tetracosansäure auftretende Phasen nach Schwartz *et al.*<sup>203</sup>

Eine mögliche Erklärung für das Phasenverhalten sind die Packungseigenschaften all-trans-ständiger Alkylketten. Die günstigste Packung tritt ein, wenn ein Wasserstoffatom eines Moleküls auf die Vertiefung zwischen drei Wasserstoffatomen eines benachbarten Moleküls

trifft<sup>207,208</sup>. Es sind daher nur bestimmte Neigungswinkel möglich, die zu einer dichten Packung führen. Für eine orthorhombische Monoschicht, die hier vorliegt, sind Winkel von  $34,5^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $19^\circ$  und  $0^\circ$  begünstigt<sup>207</sup>. Region II ist homogen, und weiterer Druck wird durch Aufrichten der Moleküle bis zu einem Winkel von  $27^\circ$  kompensiert. Das anschließende Auftreten von inhomogenen Phasen kann dadurch erklärt werden, daß zwischen  $27^\circ$  und  $19^\circ$  Neigungswinkel keine Möglichkeit zu einer dichten Packung besteht. Überraschend bleibt jedoch das erneute Auftreten der um  $27^\circ$  geneigten Moleküle in Region IV.

### 5.1.1.2. Langmuir-Blodgett-Film aus Tetracosansäure bei 20 mN/m

Gemäß der Isotherme bei  $20,5^\circ\text{C}$  (Abb. 5-3) befindet sich ein Film bei einem Druck von 20 mN/m in Region V. Es ist daher ein homogener Film zu erwarten. Abbildung 5-5a zeigt in der Tat einen einheitlichen Film. Das in Abbildung 5-5c gemessene Höhenprofil zeigt mit 2,9 nm eine geringere Höhe der Tetracosansäureschicht an als entsprechend der Moleküllänge zu erwarten war. Dieser Befund läßt sich mit partiellem Eindringen der Spitze in den weichen Fettsäurefilm erklären, so daß kleinere Höhen gemessen werden. Je weicher der gemessene Film, desto größer die Eindringtiefe, so daß bei Stearinsäure ein Höhenunterschied zwischen LC- und LE-Phase von bis zu  $20\text{\AA}$  gemessen wurde<sup>209</sup>.

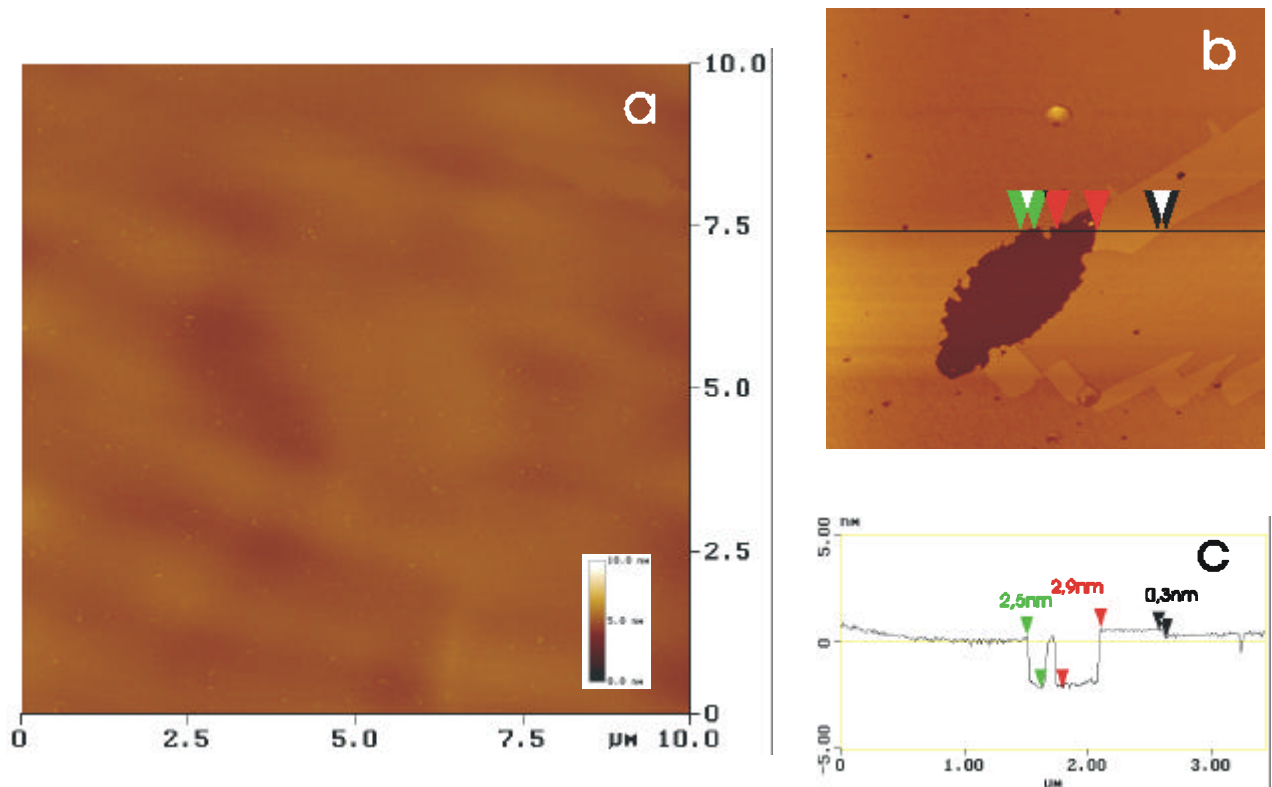


Abb.5-5: Tetracosansäure übertragen bei 20 mN/m und  $20,5^\circ\text{C}$ . a) Übersichtsbild; b) Defektstelle, an der das in c) dargestellte Höhenprofil gemessen wurde

Die große Defektstelle in Abbildung 5-5b ist untypisch, während die kleineren kreisrunden Defektstellen für Langmuir-Blodgett-Filme von Fettsäuren bekannt sind<sup>210,211</sup>. Die Anzahl und Größe dieser Defekte ist abhängig von der Oberfläche und dem pH der Subphase. Während auf Siliziumdioxid keine runden Defektstellen gefunden wurden, wurde auf Glimmer eine größere Anzahl an Defekten bei niedrigerem pH gefunden<sup>212</sup>. Der bei 20 mN/m übertragene Film entspricht dem Film in Region V. Er ist auch bei längerem Rastern im dynamischen Meßmodus stabil, so daß man davon ausgehen kann, daß er sich auch nach dem Übertragen auf Glimmer im Gleichgewicht befindet.

### 5.1.1.3. Langmuir-Blodgett-Film aus Tetracosansäure bei 15 mN/m

Ein Langmuir-Film bei 15mN/m und 20,5°C befindet sich in Region IV, d.h. er ist inhomogen

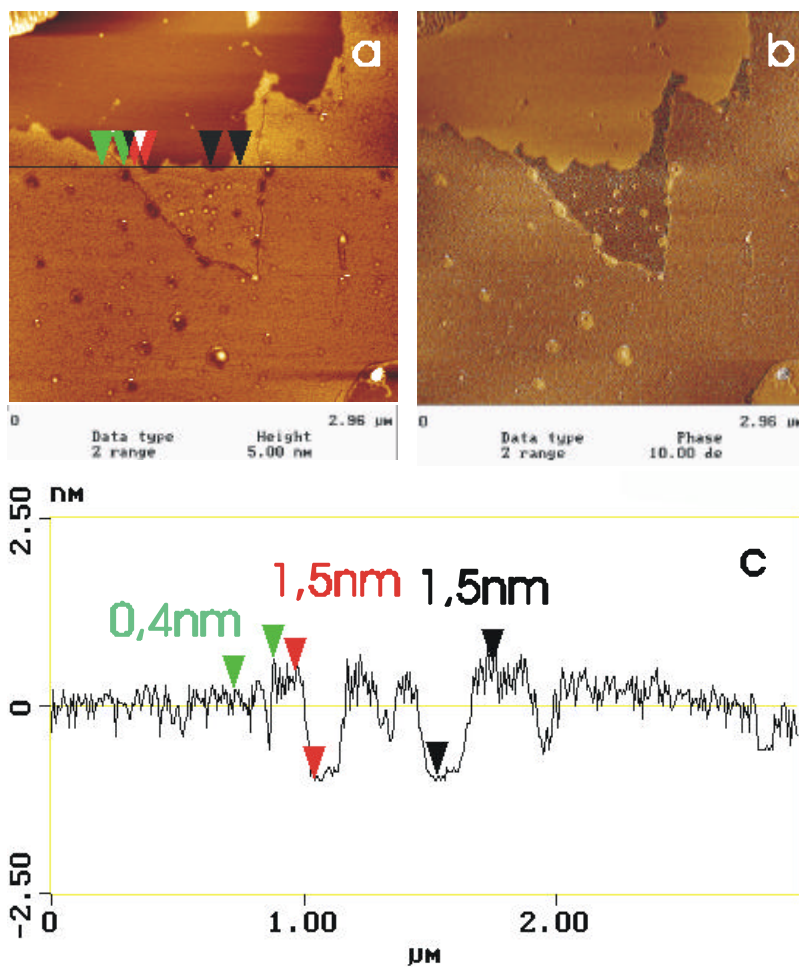


Abb.5-6: Tetracosansäure übertragen bei 15 mN/m und 20,5°C. a) Höhenbild; b) Phasenbild; c) Höhenprofil entlang der Linie in a)

und besteht aus Molekülen, die um 27° geneigt sind, und Bereichen, die ungeordnet sind, aber eine höhere Dichte aufweisen. In der Tat kann man in AFM-Aufnahmen (Abb. 5-6) zwei Bereiche erkennen. Im Höhenbild und dessen Profil ist eine Unterscheidung der Bereiche indes kaum möglich, da sie sich nur geringfügig unterscheiden. Die Höhen sind allgemein wenig aussagekräftig, da bei diesem weichen Film das partielle Eindringen der Spitze besonders zum

Tragen kommt. So kann man Höhen um die 1,5 nm messen, die auch bei einem Winkel von



27° anders nicht zu erklären sind. Die Zuordnung der Bereiche kann aber über die Phasenverschiebungen erfolgen. Gemäß der in Kapitel 2 diskutierten Interpretation der Phasenwinkel entsprechen beim hier angewandten geringen Auflagedruck große Phasenkontraste härteren Stellen der Probenoberfläche. Da die ungeordneten Bereiche in Region IV eine größere Dichte aufweisen, kann man sie als härter als die geordneten, aber gekippten Bereiche einstufen. Demzufolge ist der größere Teil des in Abbildung 5-6 zu sehenden Films ein ungeordneter Bereich.

#### 5.1.1.4. Langmuir-Blodgett-Film aus Tetracosansäure bei 10 mN/m

Ein Tetracosansäurefilm bei 10 mN/m und 20,5°C befindet sich im Grenzgebiet der Phasen I und II. Das heißt, es ist ein homogener Film zu erwarten, mit einem einheitlichen Kippwinkel von 32-34°. Abbildung 5-7 zeigt die erste Rasterung eines unter diesen Bedingungen auf Glimmer übertragenen Films. Der Film ist homogen, und die niedrigen Höhen im Profil weisen auf ein starkes Eindringen der Spitze in den Film, also auf einen sehr weichen Film hin.

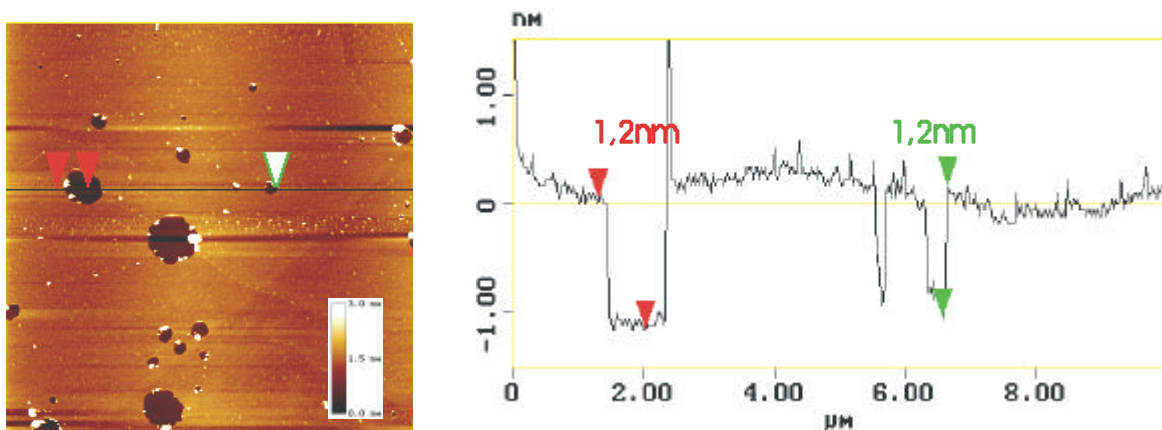


Abb.5-7: Links: Erste Rasterung eines bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms; rechts: Höhenprofil entlang der im linken Bild eingezeichneten Linie.

In der Mitte von Abbildung 5-7 ist jedoch ein Streifen inhomogenerer Film zu erkennen, der sich vom Rest des Bildes durch Inseln unterscheidet, die aus dem ansonsten homogen erscheinenden Film herausragen. Die AFM-Software sieht vor, daß eine Rasterung stets in der Bildmitte beginnt. Der inhomogene Bereich ist also die Stelle, an der die Rasterung begonnen hat und die Parameter, insbesondere der Auflagedruck, justiert wurden. Anschließend wurde die Rasterung neu von oben nach unten durchgeführt. Im Gegensatz zum Rest des Bildes ist

der inhomogene Streifen bereits zweimal gerastert worden. Nach zweimaliger Rasterung des gesamten Bereiches findet man Inseln auf die gesamte Fläche verteilt (Abbildung 5-8, links). Die Dichte der Inseln nimmt nach dreimaliger Rasterung noch weiter zu (Abbildung 5-8, rechts).

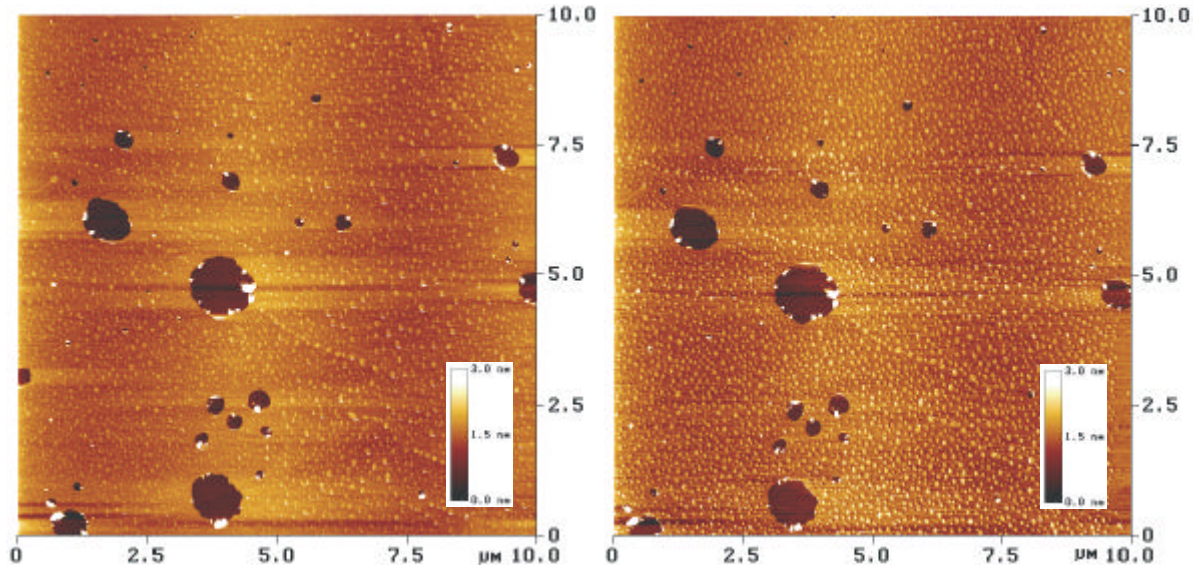


Abb.5-8: links: bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragener Tetracosansäurefilm nach 2 Rasterungen; rechts: nach 3 Rasterungen.

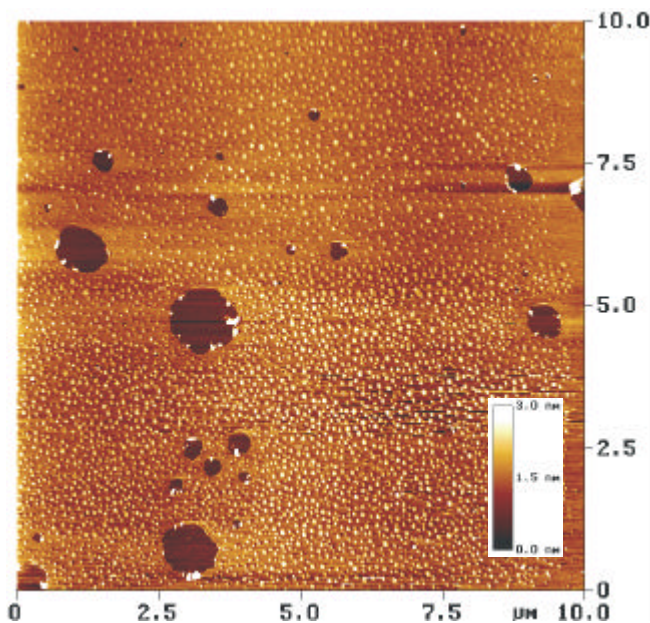


Abb.5-9: bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragener Tetracosansäurefilm, untere Bildhälfte einmal häufiger gerastert als obere Bildhälfte

Besonders gut ist die Zunahme der Inseln in Abbildung 5-9 zu sehen. Hier wurde die untere einmal mehr als die obere Bildhälfte gerastert. Infolgedessen ist die Dichte der Inseln im unteren Teil des Bildes deutlich höher als im oberen Teil. Die Höhe des die Inseln umgebenden Films ist mit 1,2 nm gleich wie beim ersten Rastern. Die Inseln selbst sind 6-8 Å höher als der Rest des Films (Abbildung 5-10). Dieser Höhenunterschied ist aus den bereits erwähnten Gründen<sup>209</sup> nur mit

Vorsicht zu interpretieren, besonders da der Phasenkontrast der Inseln sich stark von dem des Films unterscheidet: Die Inseln weisen einen größeren Phasenwinkel auf (Abbildung 5-11). Sie sind daher der Bereich mit der größeren Härte.

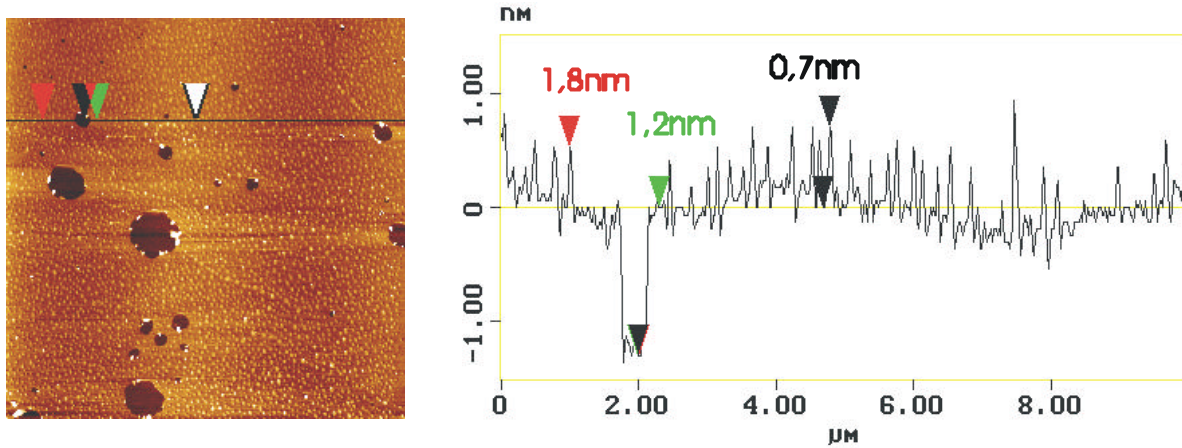


Abb.5-10: Höhenprofil eines bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms nach mehrmaligem Rastern, entlang der eingezeichneten Linie

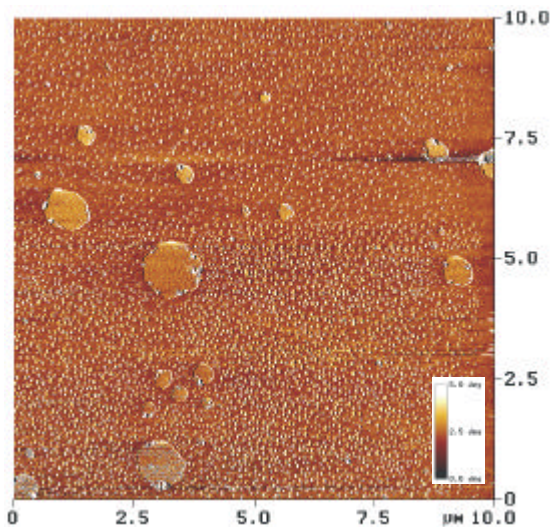


Abb. 5-11: Phasenbild eines bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms nach mehrmaligem Rastern

Nach einigen Rasterungen steigt die Anzahl der Inseln nicht mehr an. Es wird eine Art Gleichgewichtszustand erreicht, wobei sich zwar noch weitere Inseln bilden können, diese aber über die Dauer einer Rasterung keinen Bestand haben. Dabei spielt die Richtung der Rasterung eine Rolle: Die Anzahl der Inseln im Bild ist abhängig davon, ob die Rasterung von oben nach unten oder anders herum durchgeführt wurde. Im hier untersuchten Fall

wurden mehr Inseln gefunden, wenn die Rasterung am oberen Bildrand begonnen wurde. In der darauffolgenden Rasterung von

unten nach oben war die Anzahl der Inseln wieder gesunken. Dieser Vorgang ist reversibel und über mehrere Rasterungen hinweg reproduzierbar, wie Abbildung 5-12 verdeutlicht. Diese Vorzugsrichtung der Inselbildung weist darauf hin, daß der Kippwinkel von 32-34° eine wichtige Rolle spielt. Die Anzahl der Inseln bei gegebener Richtung der Rasterung bleibt aber über die sechs Rasterungen hinweg konstant.



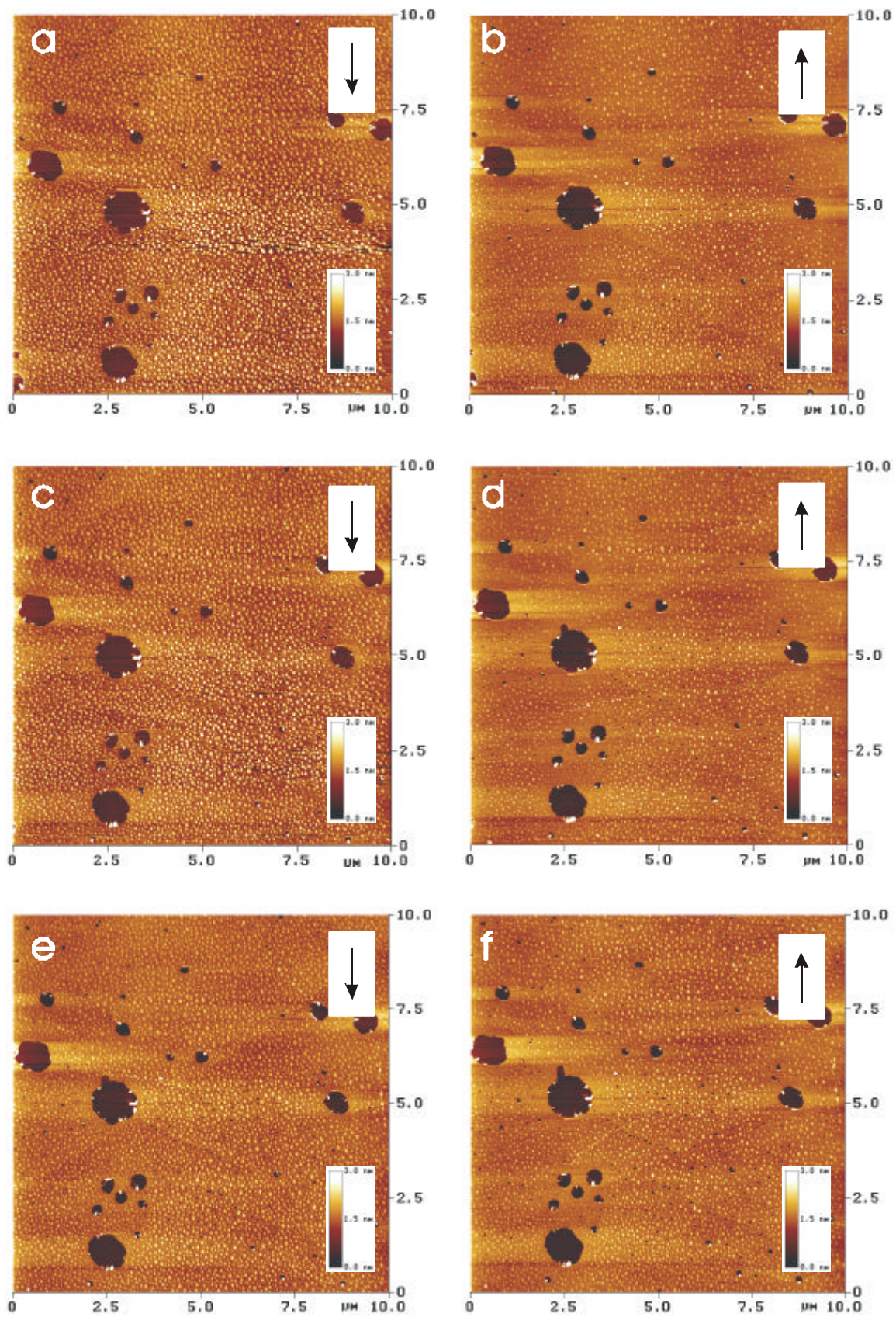


Abb.5-12: 6 aufeinanderfolgende Rasterungen eines bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms. Die Richtung der Rasterung entspricht den eingezeichneten Pfeilen



Vergrößert man die Rasterungsfläche, so kann man deutlich einen Unterschied zwischen dem bereits gerasterten Bereich und dem Rest des Films erkennen.

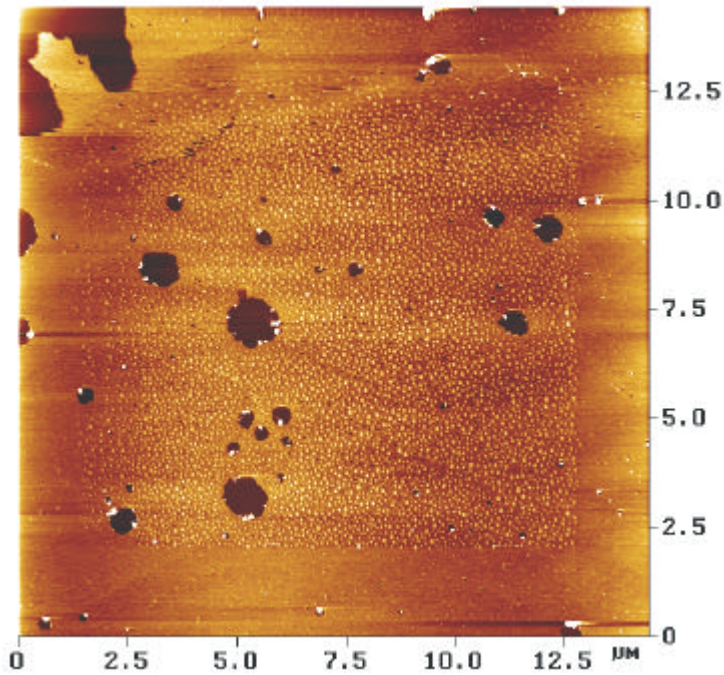


Abb. 5-13: Vergrößerter Rasterungsbereich als in Abb.5-12. Der ursprüngliche Bereich ist in der Bildmitte.

deutlicht die Einstellung des Gleichgewichts auch im äußeren Bereich der Rasterung.

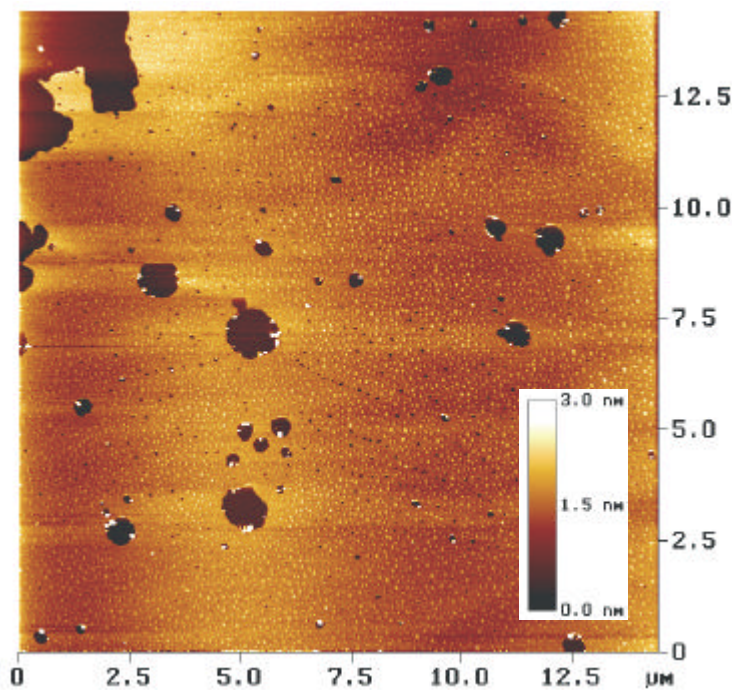


Abb.5-14: 5 Rasterungen nach Abb.5-13. Der äußere Rasterungsbereich weist eine gleich hohe Dichte an Inseln auf wie der innere.

Der gerasterte Bereich erscheint als ein Quadrat mit Inseln in der Mitte des Bildes (Abbildung 5-13). Nach einigen weiteren Rasterungen der vergrößerten Fläche erscheinen jedoch die Inseln auch im äußeren Bereich des Bildes. Nach 5 Rasterungen ist der später gerasterte nicht mehr vom inneren Bereich zu unterscheiden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Einstellung eines Gleichgewichts bei der Bildung der Inseln. Abbildung 5-14 ver-

Um der Frage nachzugehen, ob das so erreichte Gleichgewicht nur unter fortlaufender Rasterung bestand hat oder ob es sich um ein neues thermodynamisches Gleichgewicht handelt, das längerfristig erhalten bleibt, wurde die Rasterung für zwei Stunden unterbrochen. Die gleiche Stelle wurde anschließend noch einmal untersucht, wobei die Inseln wiedergefunden werden konnten. Die Dichte der Inseln hat allerdings abgenommen. Das

nun vermutlich erreichte thermodynamische Gleichgewicht unterscheidet sich also durch die Anzahl der Inseln vom Zustand des gerasterten Films, nicht aber in seiner generellen Erscheinung. Der Film hat seine Homogenität verloren und ist in einen neuen Gleichgewichtszustand übergetreten, der durch eine andere Phase gekennzeichnet ist.

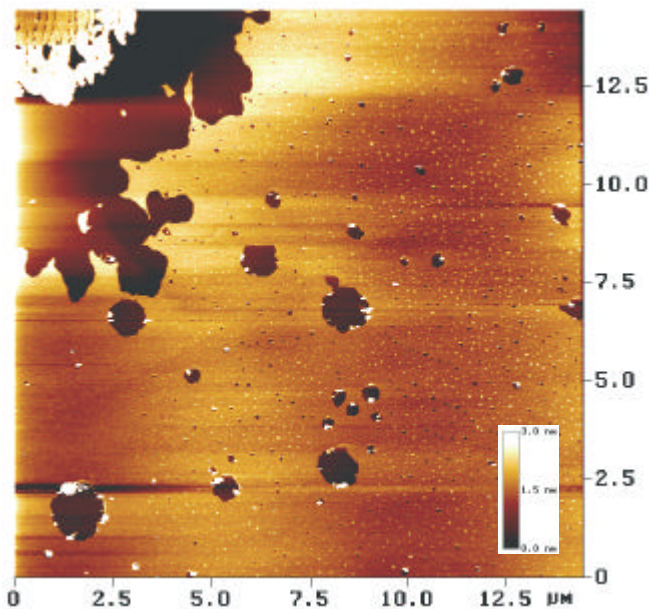


Abb. 5-15: Wiederaufnahme der Rasterung des bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms nach einer zweistündigen Pause

Nach Entfernen und Wiederannähern der Spitze hat sich der Rasterungsbereich leicht nach links verschoben. Im äußeren linken Bereich sind daher keine Inseln auffindbar. Doch es konnte auch in diesem Fall die Einstellung eines Gleichgewichts im erstmals gerasterten Bereich (wie in Abb 5-13 und 5-14) reproduziert werden.

#### 5.1.1.5. Interpretation des Phasenverhaltens des bei 10 mN/m übertragenen Tetracosansäurefilms

Bei der Übertragung des Tetracosansäurefilms von der Wasseroberfläche auf einen festen Träger wird die Bewegungsfreiheit der Fettsäuremoleküle eingeschränkt. Dies ist vergleichbar mit einer Temperaturerniedrigung des Wassers der Subphase. Man kann also den übertragenen Film qualitativ durch die Isotherme eines Langmuir-Films bei niedrigerer Temperatur charakterisieren. Wenn man die Fläche pro Molekül als konstant annimmt, entspricht also die Übertragung des Films einem senkrechten Übergang zu einer Kurve niedrigerer Temperatur in der Isotherme. Abbildung 5-16 verdeutlicht die drei in Kapitel 5.1.1.2 - 5.1.1.4. behandelten Fälle bei 20, 15 und 10 mN/m anhand der gemessenen Isothermen bei 20,5°C und 15,5°C. Die Temperaturdifferenz von 5°C ist willkürlich gewählt. Die römischen Zahlen entsprechen der Einteilung in Regionen gemäß Schwartz *et al.*<sup>203</sup>.

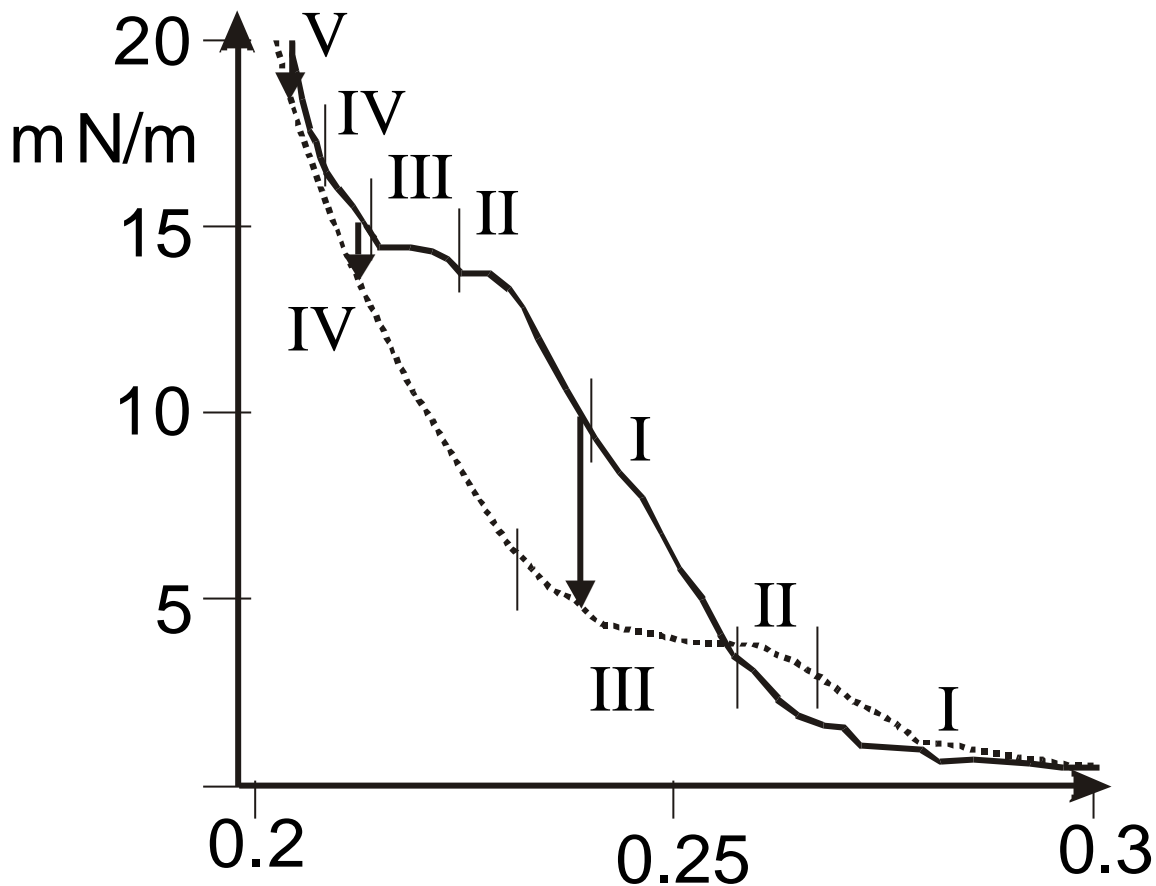


Abb.5-16: Schematische Darstellung des Übergangs von einer Isotherme bei höherer Temperatur zu einer Isotherme bei niedrigerer Temperatur beim Übertragen des Films von der Wasseroberfläche auf einen festen Träger. Die römischen Zahlen entsprechen der Einteilung der Isothermen in Regionen gemäß Schwartz *et al.*<sup>203</sup>

Bei den in Kapitel 5.1.1.2 und 5.1.1.3 behandelten Fälle bei 20 mN/m und 15 mN/m ist der Effekt der Oberfläche nicht so groß. Der Film bleibt in der Region, in der er sich bereits auf der Wasseroberfläche befunden hat. Bei 10 mN/m jedoch findet ein Übergang von der Grenze der Regionen I und II in die Region III statt. Während Region II homogen ist, handelt es sich bei Region III um eine inhomogene Phase. Neben Bereichen mit ungeordneten Molekülen niedriger Dichte liegen Bereiche aufrecht stehender Moleküle.

Nach dem Übertragen des Films auf Glimmer findet man zunächst einen homogenen Film vor, der dem in Region II entspricht. Die gemessene Höhe ist mit 1,2 nm (Abbildung 5-7) noch einmal niedriger als bei 15 mN/m (1,5 nm, Abbildung 5-6). Der Film bei 10 mN/m ist also noch weicher als der der Region IV zugeordnete Film bei 15 mN/m. Dieser Film befindet sich aber gemäß der in Abbildung 5-16 angestellten Überlegung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Um zu relaxieren muß eine Umwandlung in Region III stattfinden. Dieser Übergang findet jedoch offensichtlich nicht spontan statt, sondern benötigt Aktivierungsenergie. Das Rastern im dynamischen Modus kann diese Energie liefern, so daß

eine Umwandlung in die inhomogene Phase III möglich wird. Die gefundenen Inseln entsprechen dann den aufrecht stehenden Bereichen der Phase, während der Rest des Films die ungeordneteren Bereichen niedrigerer Dichte sind. Diese Interpretation wird auch von den gemessenen Phasenkontrasten (Abbildung 5-11) unterstützt. Die Inseln mit einem höheren Phasenwinkel sind somit die härteren Bereiche des Films, während die ungeordneten weicheren Bereiche einen kleineren Phasenkontrast aufweisen.

In einer Schmelze nahe dem Festpunkt gibt es gemäß Nabarro<sup>213</sup> sich bewegende Fehlstellen in einem relativ geordneten, kristallähnlichen System. Kosterlitz und Thouless<sup>214</sup> beschäftigen sich in ihrer Theorie mit Phasenübergängen in zweidimensionalen Systemen. Die Resultate für Dipole in zweidimensionalen Kristallen ähneln dabei denen für magnetische Spins. Isolierte Fehlstellen können bei niedrigen Temperaturen nicht entstehen, da deren Energie logarithmisch mit der Größe des Systems wächst. Fehlstellenpaare hingegen müssen aufgrund der thermischen Anregung existieren.

Es muß Energie aufgebracht werden, um eine Fehlstelle zu induzieren. Die Entropie nimmt dabei aber zu. Ab einer kritischen Temperatur überwiegt der Entropieterm über den Energieterm, so daß einzelne Fehlstellen gebildet werden können. Fehlstellenpaare können anschließend die kritische Temperatur herabsetzen, so daß die Bildung weiterer Paare begünstigt wird. Eine anfängliche Aktivierungsenergie muß aber aufgebracht werden, im vorliegenden Fall durch das dynamische Messen mit dem AFM. Es gibt ein Energieminimum für eine definierte Größe eines zweidimensionalen Wirbels. Daher sind alle Inseln etwa gleich groß. Dadurch wird auch ein definierter Abstand zwischen den Paaren bedingt.

Übertragen auf das Tetracosansäuresystem bedeutet eine Fehlstelle das teilweise Aufrichten der um  $27\text{-}33^\circ$  gewinkelten Moleküle der homogenen Phase II, so daß die inhomogene Phase III entsteht. Dieses Aufrichten geschieht offenbar nicht spontan, so daß die Aktivierungsenergie dazu durch die dynamische Messung aufgebracht werden muß. Um Fettsäuren aufzurichten, müssen die benachbarten Moleküle sich ebenfalls teilweise aufrichten, so daß alle Winkel bis zur Senkrechten durchlaufen werden. Auf der anderen Seite des Wirbels ist der Verlauf spiegelbildlich, so daß wiederum um  $27^\circ$  gekippte Fettsäuren vorliegen, die aber zur entgegengesetzten Seite gekippt sind. Der zugehörige zweite Wirbel durchläuft ebenfalls die senkrecht stehenden Fettsäuren und stellt auf seiner Rückseite die ursprüngliche Kipprichtung wieder her. Abbildung 5-17 verdeutlicht den Sachverhalt.



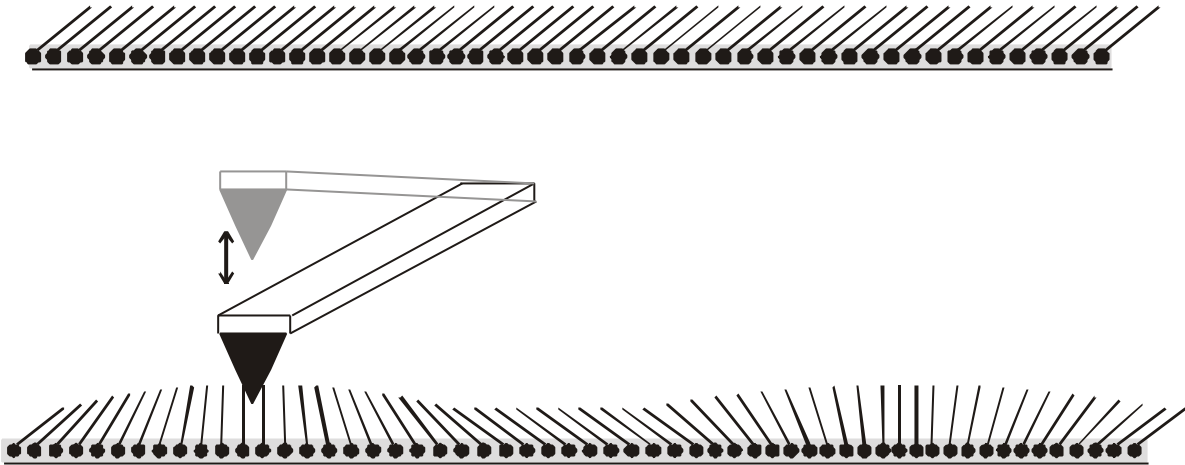


Abb.5-17: Modell der Entstehung der Inseln im bei 10 mN/m und 20,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilm. Nach Kosterlitz und Thouless<sup>214</sup> entstehen Wirbel als Paare.

Der Abstand der zusammengehörigen Wirbel eines Paares konnte im Falle der weiter unten diskutierten gemischten Monoschichten (Abb.5-45) bestimmt werden. Er entspricht dem Abstand des ersten Wirbels zum Rand einer Domäne. Im Randbereich existieren keine Wirbel (Abb.5-44), da dort keine allmähliche Verkleinerung der Winkel zur Senkrechten möglich ist. In einem bei 15,5°C und 10 mN/m übertragenen Film konnte keine Bildung von Singularitäten festgestellt werden. Wie aus Abbildung 5-16 ersichtlich befindet sich der Tetracosansäurefilm unter diesen Bedingungen in Phase IV, so daß er dem Film in Abbildung 5-6 gleicht. Auch nach 5 Rasterungen bleibt der Film unverändert, wie Abbildung 5-18 veranschaulicht.

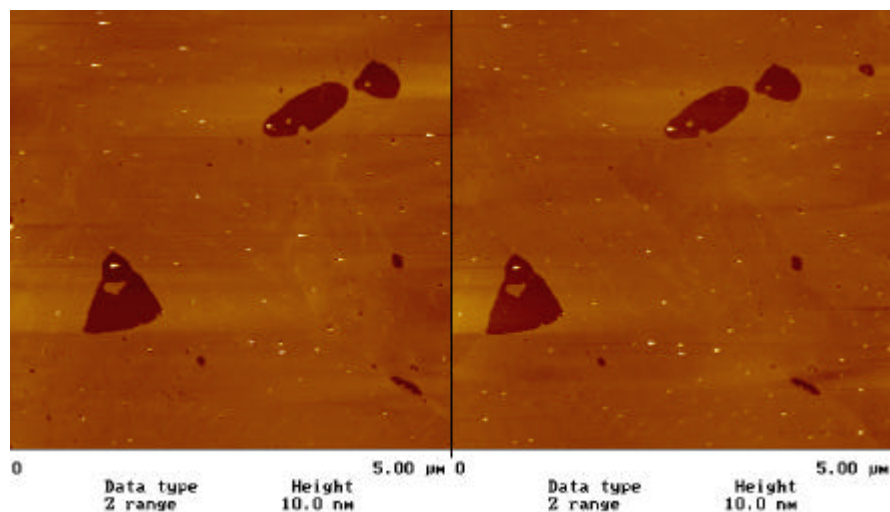


Abb.5-18: Rasterungen eines bei 10 mN/m und 15,5°C auf Glimmer übertragenen Tetracosansäurefilms. Links: Vor und rechts: nach fünfmaliger Rasterung

### 5.1.1.6. Messungen eines bei 10 mN/m übertragenen Tetracosansäurefilms bei hohem Auflagedruck

Es ist schwierig, den Auflagedruck im dynamischen Meßmodus zu bestimmen. Im Gegensatz zum statischen Meßmodus (Contact Mode) ist die Spitze nur während eines Bruchteils der Zeit in Kontakt mit der Probe. Die ausgeübte Maximalkraft wiederum wird am Umkehrpunkt der Schwingung ausgeübt, also während eines noch kleineren Teils der Schwingung. Andererseits ist die Schwingung der Spitze mit ca. 300 kHz so schnell, daß jeder Punkt, der vermessen wird, dieser Maximalkraft unterworfen ist.

Um die Maximalkraft grob abzuschätzen wurde eine Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen, woraus die Dämpfung der Amplitude während der Messung abgelesen werden kann. Abbildung 5-19 stellt die Kraft-Abstands-Kurve bei niedrigem der bei hohem Auflagedruck gegenüber. Der Abstand zwischen Spitze und Probe nimmt von rechts nach links ab. Zunächst herrscht kein Kontakt. Die auftretenden Wellen sind auf Interferenzen zurückzuführen, die

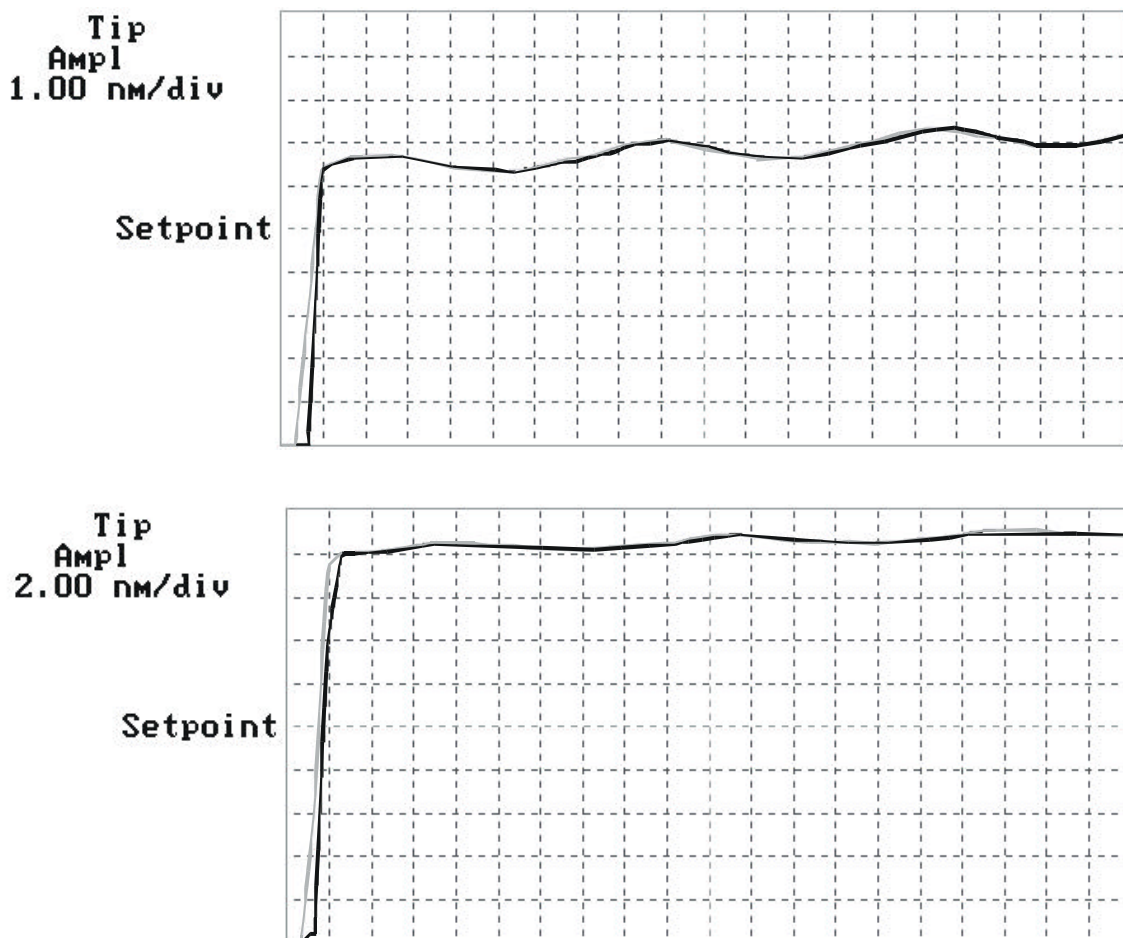


Abb.5-19: Kraft-Abstands-Kurven bei niedrigem (oben) und hohem (unten) Auflagedruck im dynamischen Meßmodus

aber in den meisten Fällen keine negativen Auswirkungen auf die Messung haben<sup>71</sup>. Bei Kontakt mit der Probe nimmt die nach oben abgetragene Amplitude infolge Dämpfung stark ab. Der konstant zu haltende Wert der Dämpfung (setpoint) stellt die Mitte der y-Achse dar. Die Differenz zwischen freier und gedämpfter Schwingung in Nanometern kann man ablesen, in dem man den Abstand der Kurve der freien Schwingung zum Mittelpunkt der y-Achse ausmisst. Dabei ist zu beachten, daß sich die Skala der y-Achse der beiden Kraft-Abstandskurven unterscheidet: Während bei der oberen Kurve bei geringem Auflagedruck eine Unterteilung der y-Achse 1 nm entspricht, sind es im Falle des hohen Auflagedrucks 2 nm. Die Dämpfung der Amplituden beträgt also 1,5 nm bei niedrigem und 8 nm bei hohem Druck. Die Umrechnung in Nanonewton ist aus den genannten Gründen gewagt. Festzuhalten bleibt jedoch, daß die Dämpfung der Amplitude bei den hier gewählten Versuchsbedingungen viermal größer im Falle des hohen Auflagedrucks als im Falle des Niederen ist.

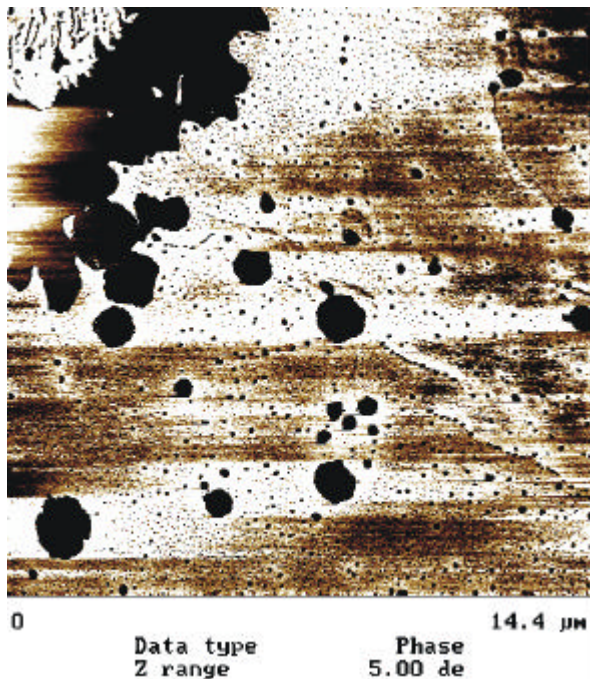


Abb.5-20: Invertiertes Phasenbild (vgl. Abb.5-11) bei erhöhtem Auflagedruck

Aus den in Kapitel 2.5.1 diskutierten Gründen kann es bei hohem Auflagedruck zu einer Inversion des Phasenkontrastes kommen. Bei niedrigem Auflagedruck weist Silizium aufgrund seiner größeren Härte einen größeren Phasenwinkel als der Tetracosansäurefilm auf (Abbildung 5-11). Die Löcher im Film erscheinen daher heller im Phasenbild. Bei hohem Auflagedruck tritt eine Inversion des Kontrastes auf, da nun die Kontaktfläche entscheidend für die Phasenverschiebung wird. Durch ein Eintauchen in den Fettsäurefilm ist die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe dort größer als auf den Probereichen mit

blankem Silizium. Längeres Rastern unter diesen recht groben Meßbedingungen führt zu Veränderungen im Film: Die bei geringem Druck zuvor gebildeten Inseln verschwinden vollständig und neue Löcher im Film entstehen. Abbildung 5-21 zeigt ein Höhenbild, das fünf Rasterungen nach Erhöhung des Auflagedrucks aufgenommen wurde. Erniedrigt man den Druck wieder auf den ursprünglichen Wert, erscheinen die Inseln nach 3 Rasterungen von Neuem (Abbildung 5-22). Die entstandenen Löcher jedoch bleiben erhalten.

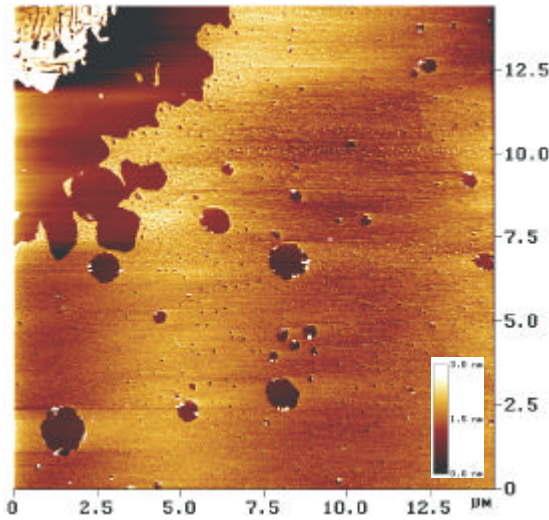


Abb.5-21: Höhenbild nach 5 Rasterungen bei erhöhtem Auflagedruck. Die Inseln sind nicht mehr vorhanden.

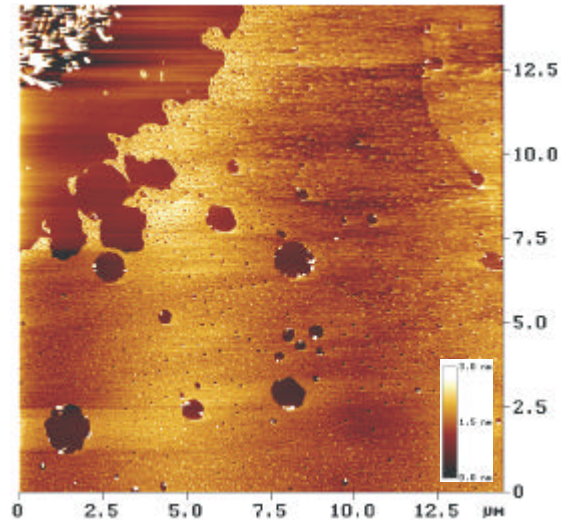


Abb.5-22: Höhenbild nach 3 Rasterungen mit erniedrigtem Auflagedruck im Anschluß an Abbildung 5-21

### 5.1.2. $\beta$ -Tetraethyl- $\beta$ -tetrapyridyl-porphyrin **9**

Der zweite Bestandteil der gemischten Monoschichten, Porphyrin **9** wurde erstmals von

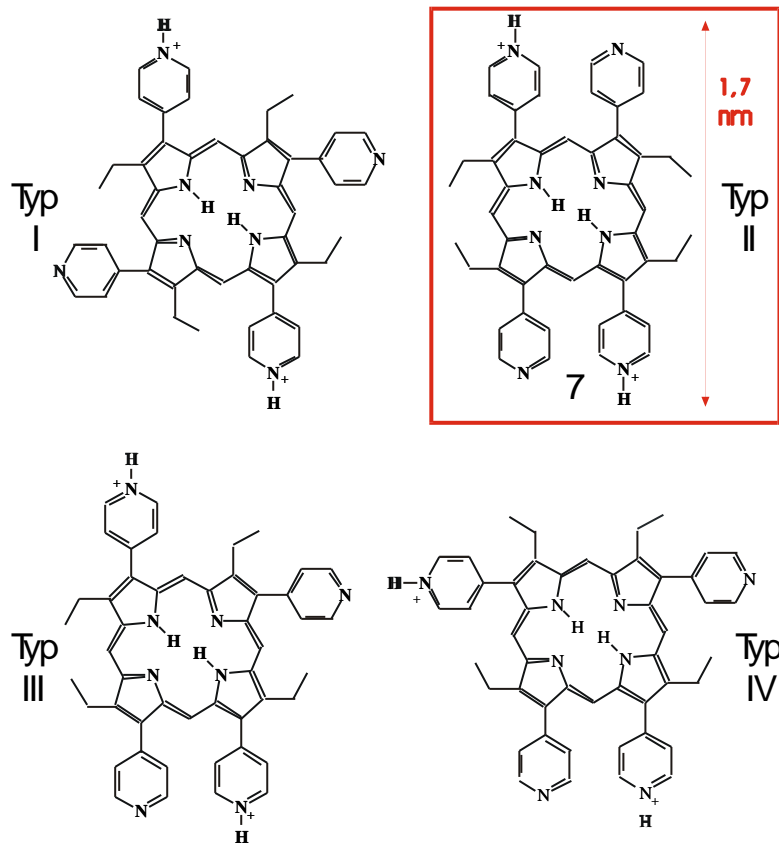


Abb.5-23: Die vier Isomere von  $\beta$ -Tetraethyl- $\beta$ -tetrapyridyl-porphyrin **9** bei pH = 2,5

Endisch<sup>53,54</sup> dargestellt und charakterisiert. Er stellte eine Mischung von vier Isomeren dar, die sich durch die Anordnung der Substituenten Ethyl und Pyridyl unterscheiden (Abbildung 5-23). Isomer II hat besondere Eigenschaften: Wenn bei Protonierung die Pyridylsubstituenten polar werden, hat es eine polare Nord- und Südkante und eine unpolare Ost- und Westseite. Es handelt sich also um ein Bolaamphiphil. Donner gelang es, dieses interessante Isomer rein herzustellen<sup>193</sup>, so daß die aufwendige Reinigung entfällt und Isomerenreinheit gewährleistet ist. Porphyrin **9** ist nur bei sehr saurem pH löslich. Eine pH-Titration ausgehend von pH = 1, wenn alle Pyridyl-Substituenten protoniert sind, führt zu einer Aufspaltung der Soret-Bande in einen blau- und einen rotverschobenen Anteil bei pH = 2,5 (Abbildung 5-24). Der pH-Wert steigt bei Werten um 2,5 sehr schnell, da dort der pKs-Wert der Pyridyle erreicht ist. Man kann auf diese Weise Porphyrine erhalten, die nur zweifach protoniert sind. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes werden die Porphyrine neutral und infolgedessen unlöslich, so daß sie ausfallen.

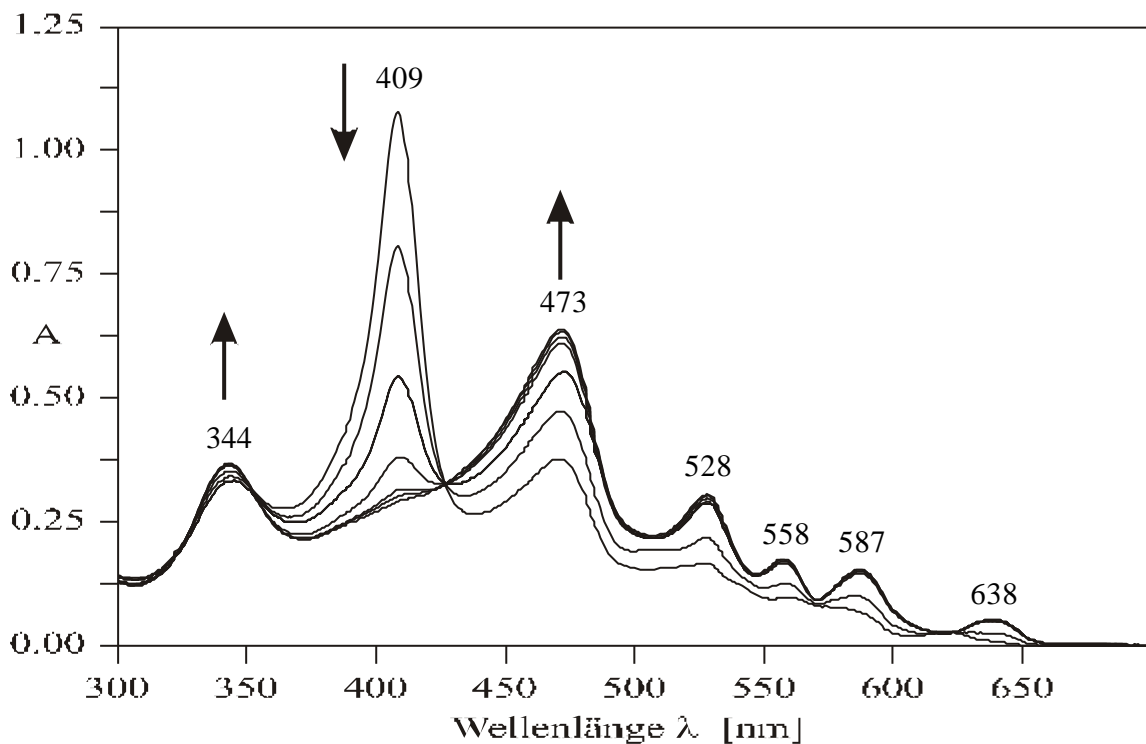


Abb.5-24: UV-vis-Spektren einer pH-Titration von **9** ausgehend von pH = 1 bis pH = 2,5. Die Aufspaltung der Soret-Bande deutet auf eine laterale wie faciale Aggregation hin.



Kasha<sup>215</sup> stellte ein Modell der Excitonenkopplung vor. Er unterschied den Fall der parallelen (facial aggregierten) und der hintereinanderliegenden (lateral aggregierten) Dipole. Im Falle der parallelen Dipole führt eine antiparallele Anordnung der Dipolmomente zu einer Absenkung der Energie, während eine parallele Anordnung zu einer Erhöhung der Energie des Übergangs aus dem Grundzustand führt. Bei antiparalleler Anordnung heben sich jedoch die Dipolmomente auf, so daß das Übergangsmoment null wird und nur der höherenergetische Übergang zu parallelen Dipolmomenten erlaubt ist. Die Folge ist eine Blauverschiebung der Übergangsbände. Im Falle lateraler Aggregation führt die antiparallele Anordnung der Dipolmomente zu einer Abstoßung und folglich einer Energierhöhung. Dieser Zustand ist jedoch verboten, da sich die Dipolmomente aufheben, und das Übergangsmoment null ist. Eine parallele Anordnung ist erlaubt und führt in diesem Fall der Aggregation zu einer Energieabsenkung. Beide Fälle sind in Abbildung 5-25a,b dargestellt. Die Situation bei Porphyrinen ist komplizierter, da zwei senkrecht aufeinander stehende Dipolmomente vorliegen. Für den Fall einer facialis Aggregation der Porphyrine ist für beide Dipolmomente eine parallele Anordnung gegeben, so daß man mit einer Blauverschiebung der Soret-Bande

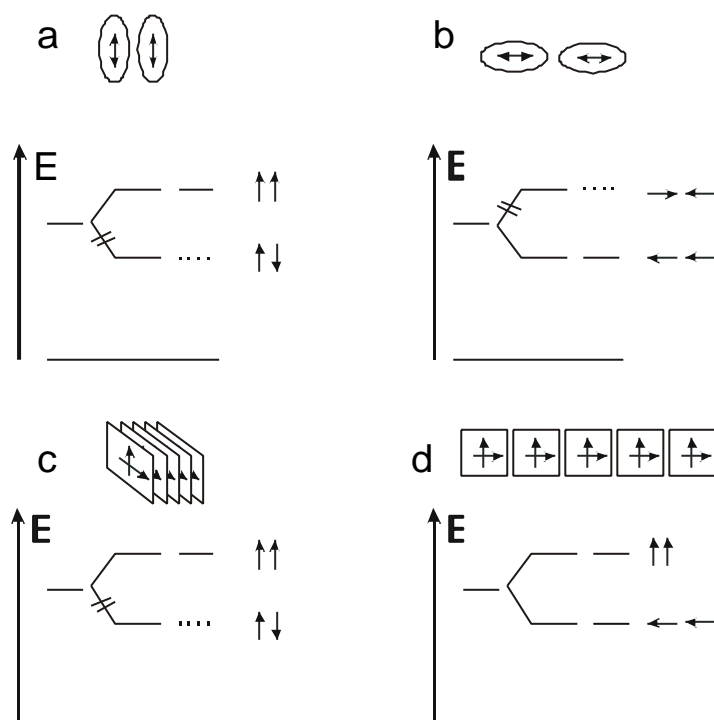


Abb.5-25: Schematische Darstellung der Kasha-Theorie<sup>215</sup>: a) Parallele Dipole; b) Hintereinanderliegende Dipole; c) Facial aggregierte Porphyrine; d) Lateral aggregierte Porphyrine

rechnen kann, wie sie auch mehrfach gefunden wurde<sup>216-218</sup>. Bei einer lateralen Aggregation - unter der unbewiesenen Annahme, daß die beiden Dipolmomente parallel und hintereinanderliegend zur Aggregationsrichtung angeordnet sind - liegen beide in Abbildung 5-25 a und b verdeutlichten Fälle gleichzeitig vor. Daraus folgt eine gleichzeitige Rot- und Blauverschiebung der Soret-Bande, so daß sich diese aufspaltet<sup>219,220</sup>. Abbildung 5-25 c und d verdeutlichen die Situation bei facialer und lateraler

Anordnung im Porphyrinaggregat. Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahmen<sup>53</sup> zeigen, daß beide Aggregationsformen nebeneinander vorliegen. Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5-24 fällt auf, daß sich der blauverschobene Teil der Soret-Bande offenbar sofort

ausbildet, während der rotverschobene Teil der Bande einige Zeit dazu benötigt. Dies ist auch der Fall, wenn man den pH-Wert der Lösung von vornherein auf  $\text{pH} = 2,5$  einstellt. Die vollständige Ausbildung der rotverschobenen Teilbande benötigt unter diesen Bedingungen etwa eine halbe bis eine volle Stunde. Aus dieser Beobachtung läßt sich schlußfolgern, daß die faciale Aggregation schneller vonstatten geht als die laterale Aggregation. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Proben, die sofort nach Ansetzen der Aggregatlösung hergestellt wurden, zeigen ganz andere Strukturen als Proben, die nach zweistündigem Altern der Aggregatlösung angefertigt wurden. Proben, die durch Auftragen der frischen Lösung hergestellt wurden, zeigen faserartige Aggregate, die über  $1\mu\text{m}$  lang und  $40 - 60 \text{ nm}$  breit sind (Abbildung 5-26). Letzterer Wert ist unter Berücksichtigung der Spitzenverbreiterung korrigiert.

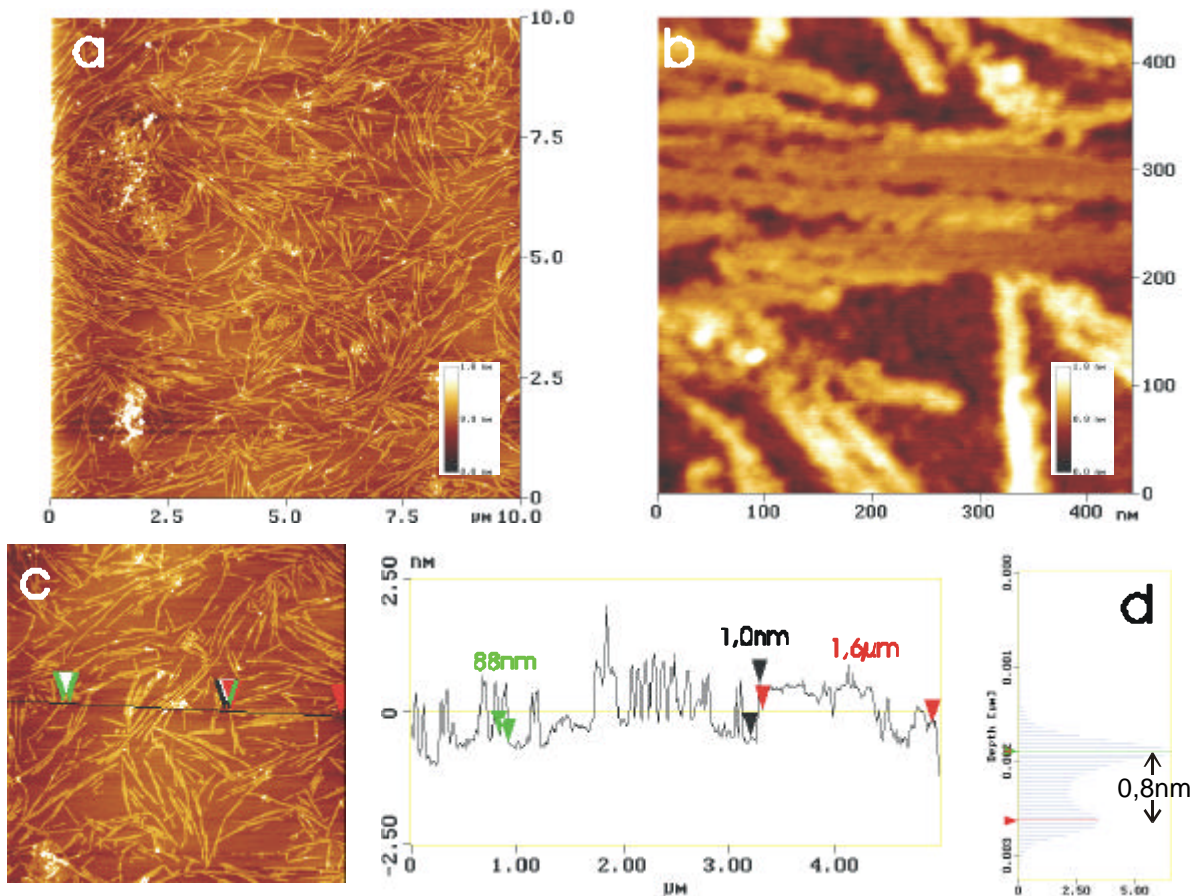


Abb. 5-26: Aggregate aus Porphyrin **9** aus frischer Lösung bei  $\text{pH} = 2,5$  auf Glimmer aufgetropft. a) Übersichtsbild; b) Ausschnitt aus a); c) Höhenprofil entlang der markierten Linie; d) Höhenhistogramm zu b)

Die Höhe der Aggregate von nur  $0,9 \pm 0,1$  nm schließt senkrecht stehende Porphyrine aus, da diese eine Höhe von mindestens 1,6 nm aufweisen. Eine Doppelschicht dagegen hätte eine Höhe von etwa 0,7 nm und würde zudem die UV-Spektren nicht erklären können. Die wahrscheinlichste Anordnung ist daher die eines gekippten Aggregats, bei dem die Aggregation in facialer Orientierung schneller vonstatten geht als die Aggregation in lateraler Anordnung. Die Breite der Aggregate von 40 - 60 nm ist allerdings weit von molekularen Dimensionen entfernt, so daß eine Aggregation in lateraler Richtung ebenfalls stattfinden muß. Die Aggregation in facialer Richtung jedoch ist um ein Vielfaches schneller, so daß die Aggregate Längen von einigen Mikrometern aufweisen.

Läßt man die Lösung einige Stunden bis einen Tag altern, bevor man sie auf Glimmer auftröpfert, so findet man Aggregate, die in Form und Größe denen ähneln, die in der Transmissions-Elektronenmikroskopie nach Kontrastierung mit Uranylacetat gefunden wurden<sup>53</sup> (Abbildung 5-27). Die Höhe von  $1,6 \pm 0,1$  nm entspricht einer Monoschicht aufrecht stehender Porphyrine, so wie sie in den kontrastierten Aggregaten gefunden wurden. Es muß also ein Umlagerungsprozeß der Aggregate stattgefunden haben. Abbildung 5-28 verdeutlicht den vorgeschlagenen Umlagerungsprozeß.

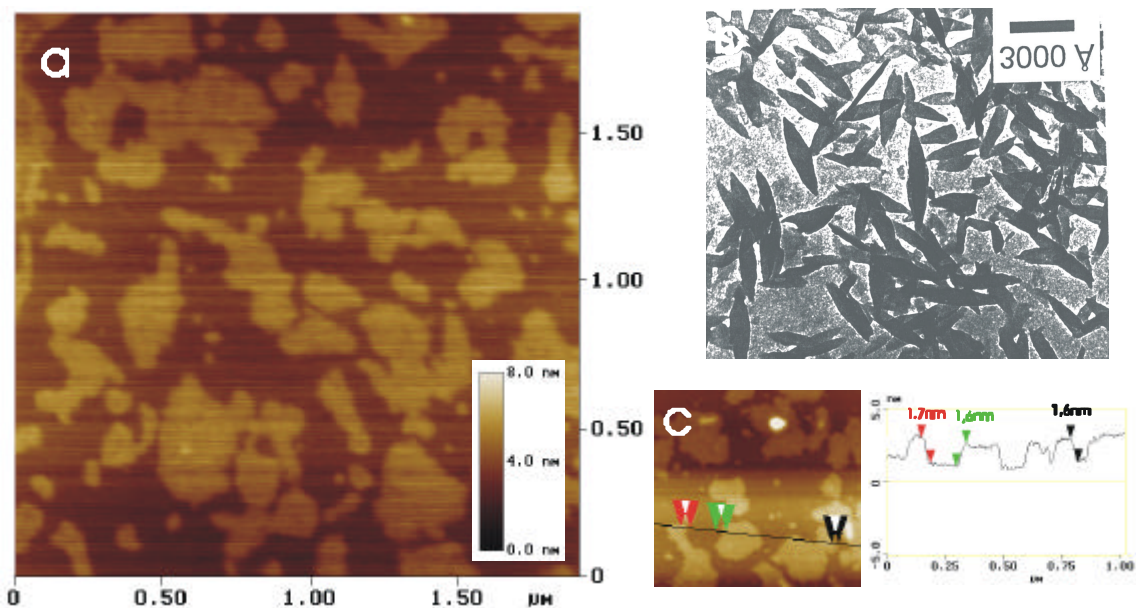


Abb.5-27: Aggregate aus Porphyrin **9** aus gealterter Lösung bei pH = 2,5. a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme nach Auftropfen auf Glimmer; b) Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahme nach Kontrastierung mit Uranylacetat<sup>53</sup>; c) Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie



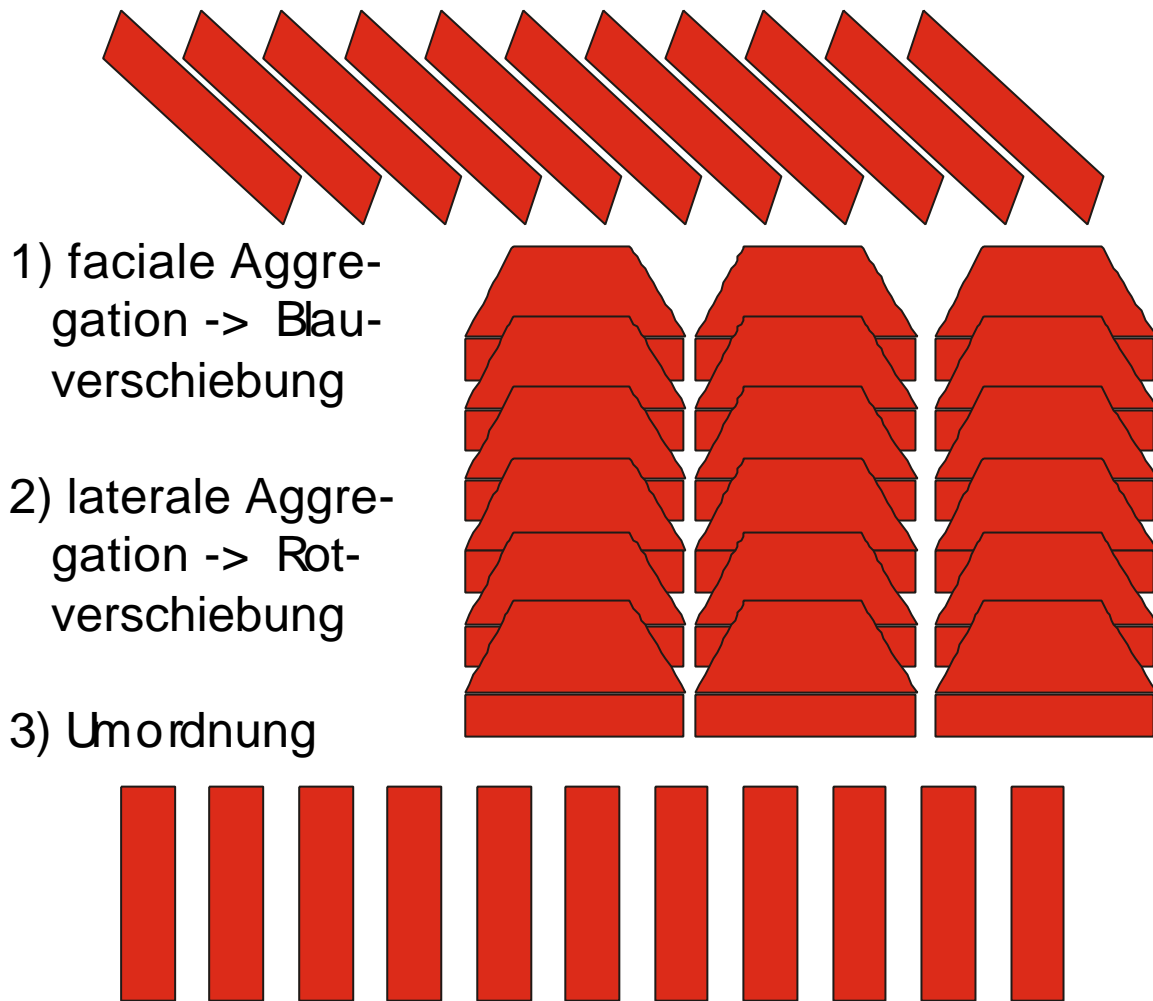


Abb. 5-28: Schema der zeitlichen Abfolge der Aggregation von Porphyrin **9**

Die optischen Eigenschaften dieser Porphyrinaggregate sind aufgrund ihrer excitonischen Wechselwirkung und gleichzeitiger Fluoreszenz einzigartig. Eine Verwendung in Monoschichten als Elektronendonator birgt daher interessante Möglichkeiten. Es wurde deshalb untersucht, ob sich sämtliche Porphyrine auf dem Langmuir-Trog aufrichten können. Generell bevorzugen Porphyrine und Phthalocyanine zwar eine Anordnung parallel zur Wasseroberfläche<sup>221-223</sup>, andererseits bevorzugt Protoporphyrin-IX-dimethylester auf Gold eine aufrechte Anordnung<sup>224</sup>. Entscheidend ist, ob die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und Wasser größer oder kleiner als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen selbst sind. Als störend könnten sich dabei die Ethylgruppen an Porphyrin **9** erweisen, die aber für die Löslichkeit essentiell sind.  $\beta$ -unsubstituierte oder -methylsubstituierte Porphyrine sind in praktisch allen Lösungsmitteln unlöslich. Ethyl- und längerkettig substituierte Porphyrine dagegen bilden Dimere, die eine Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ermöglichen<sup>225,226</sup>.

Bei pH=7 findet man für Porphyrin **9** die in Abbildung 5-29 dargestellte Isotherme. Der Fläche/Molekül-Wert beträgt  $0,87 \pm 0,05 \text{ nm}^2$ . Bei einer Moleküllänge von etwa  $17 \text{ \AA}$  und

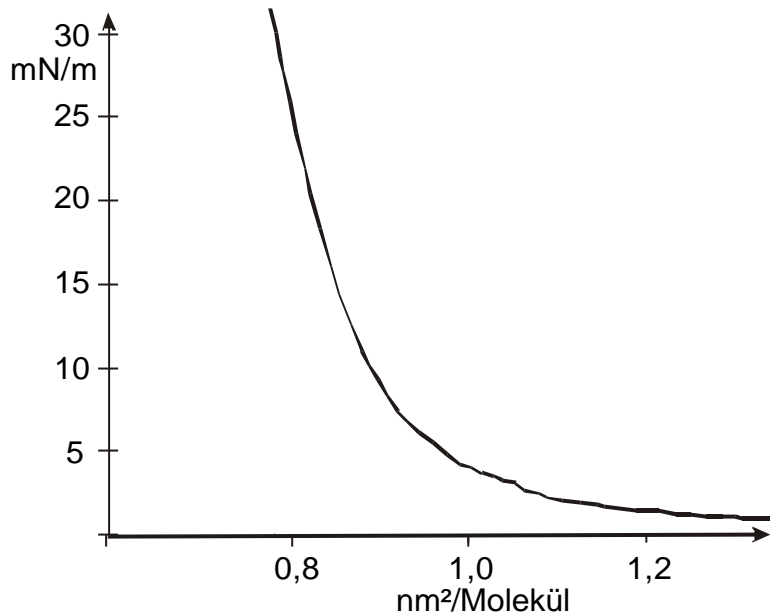


Abb. 5-29: Isotherme von **9**. Subphase: reines Wasser pH=7

einer Breite von ca.  $10 \text{ \AA}$  würde einem flach liegenden Molekül eine Fläche von  $1,7 \text{ nm}^2$  entsprechen. Der gefundene Wert ist die erwartete Fläche für ein flach liegendes Porphyrindimer, wie es bereits in einem anderen Fall vorgeschlagen wurde<sup>227</sup>. Die Wechselwirkung innerhalb des Dimers scheint also größer als die mit der Wasseroberfläche zu sein. Da aber eine weitere faciale Aggregation aufgrund der Ethylsubstituenten ausgeschlossen ist, liegen die Dimere letztendlich flach auf der Wasseroberfläche. Nach zweistündigem Relaxieren auf der Wasseroberfläche hat sich die Fläche pro Molekül auf  $0,76 \text{ nm}^2$  stabilisiert. Diese Abnahme der Fläche pro Molekül ist nicht außergewöhnlich und wurde bei vielen Substanzen beobachtet<sup>192,203,228,229</sup>. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen eines bei 20, 25 oder 30 mN/m auf Glimmer übertragenen Films zeigen einen sehr einheitlichen Film, der absolut flach ist (Abbildung 5-30). Bereits mit bloßem Auge ist der Film auf der Glimmeroberfläche gelblich erkennbar. UV/vis-Absorptionsmessungen auf der Glimmeroberfläche (Abbildung 5-31, oben) lassen deutlich die Soret-Bande erkennen, deren Halbwertsbreite mit 30 nm der eines Dimers entspricht<sup>23</sup>. Die Lage der Soret-Bande bei 435 nm stellt eine Rotverschiebung dar, die auf laterale Aggregation an der Oberfläche schließen läßt.

Die Wechselwirkung innerhalb des Dimers scheint also größer als die mit der Wasseroberfläche zu sein. Da

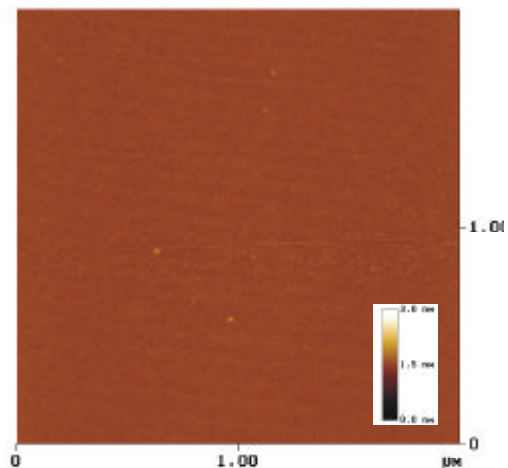


Abb. 5-30: Langmuir-Blodgett-Film von **7** bei pH=7 und bei 20 mN/m auf Glimmer übertragen.

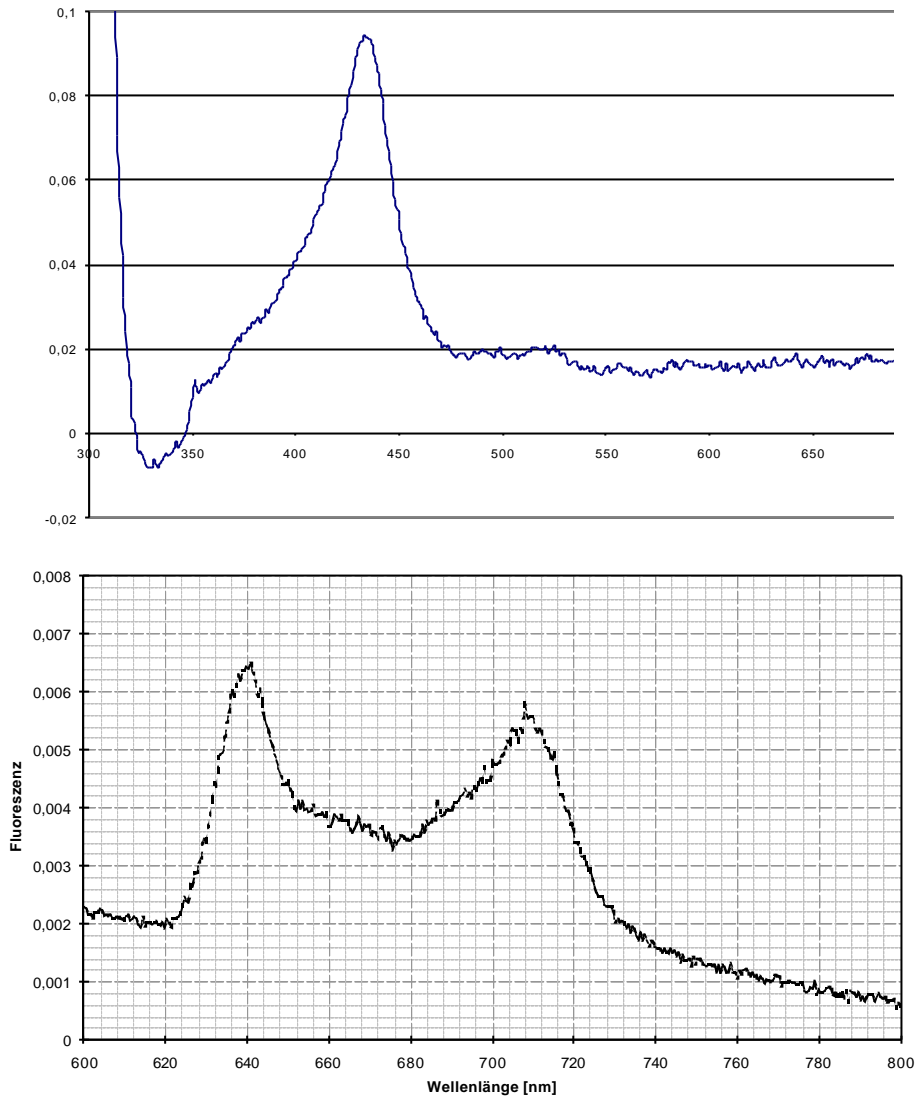


Abb. 5-31: UV/vis-Spektrum (oben) und Fluoreszenzspektrum (unten) eines Langmuir-Blodgett-Films von Porphyrin **9** bei pH = 7 auf Glimmer (Anregungswellenlänge: 488 nm).

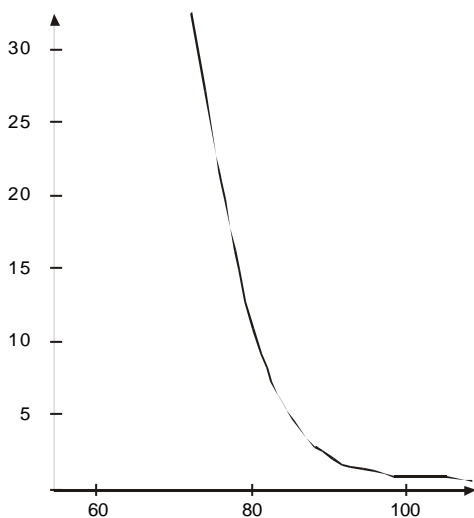


Abb. 5-32: Isotherme von **7**. Subphase: pH=2,5 (angesäuert mit HCl)

Das Fluoreszenzspektrum der gleichen Probe weist zwei Maxima bei 640 nm und 709 nm auf und entspricht damit dem Spektrum der dimeren Lösung von **9** in Chloroform<sup>53</sup>.

Bei pH = 2,5, wenn die Porphyrine halb protoniert sind, könnten sie sich auf dem Wasser aufrichten. Dazu müßten die beiden positiven Ladungen auf den beiden Pyridinringen einer Seite des Moleküls fixiert werden, so daß diese Seite dem Wasser

zugewandt ist, während die unprotonierten Pyridinsubstituenten sich nach oben orientieren. Auf diese Weise sollte sich im günstigsten Fall der gesamte Film umlagern, so daß ein großes Aggregat entsteht.

Die Isotherme eines Films bei  $\text{pH} = 2,5$  (Abb. 5-32) jedoch entspricht ungefähr derjenigen bei  $\text{pH} = 7$ . Der Flächenbedarf pro Molekül beträgt  $0,82 \text{ nm}^2$  und ist somit nur geringfügig kleiner als jener bei  $\text{pH} = 7$ . Auch in diesem Fall verringert sich die Fläche pro Molekül im Laufe von etwa 2 Stunden auf  $0,76 \text{ nm}^2$ , was durch erhöhte Ordnung im relaxierenden Film zu erklären ist. Auf der Wasseroberfläche liegen also nach wie vor flach liegende Porphyrin-Dimere vor. Nach dem Aufziehen auf Glimmer jedoch findet man keinen flachen Film wie bei  $\text{pH} = 7$ , sondern einen Film, der eine charakteristische Streifung aufweist (Abbildung 5-33). Das Höhenprofil in Abbildung 5-33b weist zwei herausragende Höhen auf: Zum einen eine Höhe von  $0,7 \pm 0,1 \text{ nm}$ , die den Porphyrin-Dimeren entspricht, zum anderen eine Höhe von  $1,7 \pm$

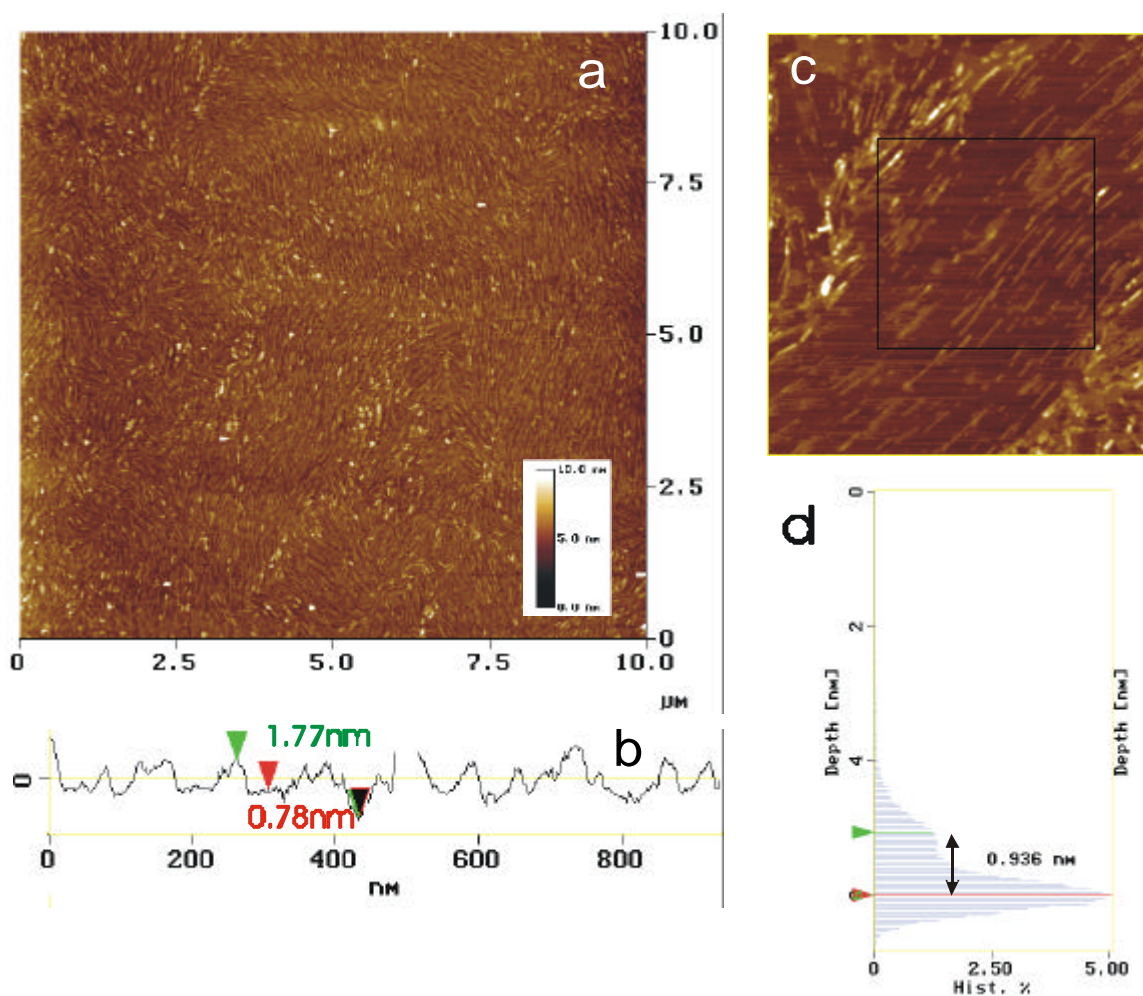


Abb.5-33 : Langmuir-Blodgett-Film von **7** bei  $\text{pH}=2,5$  und bei  $20 \text{ mN/m}$  auf Glimmer übertragen. a) Übersichtsbild; b) Höhenprofil eines Ausschnitts aus a), man erkennt zwei prominente Höhen:  $0,7 \pm 0,1 \text{ nm}$  (flach liegende Porphyrin-Dimere) und  $1,7 \pm 0,1 \text{ nm}$  (senkrecht stehende Porphyrine); c) Ausschnitt aus a); d) Höhenhistogramm des in c) umrandeten Bereichs: Die markierte Differenz von  $0,936 \text{ nm}$  entspricht derjenigen zwischen den Maxima für die flach liegenden Dimere und für die senkrecht stehenden Porphyrine

0,1 nm, die den aufrecht stehenden Molekülen zugeordnet werden kann (die Moleküllänge beträgt 1,7 nm). Das Höhenhistogramm in Abbildung 5-33d zeigt zwei Maxima, die den beiden möglichen Anordnungen der Porphyrine entsprechen. Die flach liegenden Porphyrine bedecken den Hauptteil der Probe. Die Differenz zwischen den beiden Maxima entspricht mit ca. 0,9 nm der Differenz von 1,7 - 0,7 nm. Die Streifen senkrecht stehender Porphyrine verlaufen parallel zueinander in einem Abstand von ca. 100 nm. Die Streifung tritt nicht auf, wenn als Oberfläche Gold anstatt Glimmer verwendet wird. Alle Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß das Aufrichten der Porphyrine erst beim Aufziehen auf den negativ geladenen Glimmer auftritt. Die Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Ladungen reicht nun aus, die Ladungen im Porphyrin an einer Seite zu lokalisieren, so daß ein Aufrichten möglich wird. Zur Beantwortung der Frage, warum die charakteristische Streifung durch senkrecht stehende Porphyrine auftritt, müssen die Energien betrachtet werden, die bei der Bildung von Domänen auftreten. Die senkrecht stehenden Porphyrinmoleküle weisen aufgrund der Fixierung der positiven Ladungen ein starkes Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf. Eine Annäherung der Dipole, wie sie bei Bildung der Streifen geschieht, ist energetisch ungünstig, da die Dipole sich abstoßen. Eine Vergrößerung der senkrecht stehenden Domäne verringert jedoch die Oberflächenspannung, da die Grenzlinie zwischen flach liegenden und senkrecht stehenden Domänen kürzer wird. Es wirken also zwei gegenläufige Kräfte, so daß der Endzustand des Systems einem Minimum der freien Energie-Funktion gemäß

$$G = G_{el} + G_I \quad \text{mit } G_{el} = \text{elektrostatischer Energie} \\ \text{und } G_I = \text{Oberflächenspannung}$$

entspricht<sup>42,43</sup>. Es treten hierbei sowohl im Gleichgewicht<sup>230</sup> als auch bei Diffusionskontrolle<sup>231</sup> sehr definierte Strukturen auf. Die sehr regelmäßige Streifung im hier untersuchten System ist also kein Einzelfall. Der regelmäßige Abstand der einzelnen Streifen von etwa 100 nm läßt sich dadurch erklären, daß sich die einzelnen Dipolmomente bei der Aggregation zu einem effektiven Dipolmoment addieren. Die effektiven Dipolmomente benachbarter Streifen stoßen sich ab. Da die Streifen stets ungefähr die gleiche Breite aufweisen, sind auch die Abstoßungsenergien gleich groß, was zu einem konstanten Abstand der Streifen führt. Alle vorangegangenen Argumente können aber nicht den länglichen Charakter der Aggregate erklären. Dieser ist den Molekülen immanent, da die faciale Aggregation schneller als die laterale Aggregation vonstatten geht, was bereits zu länglichen Aggregaten in wäßriger Lösung geführt hatte (Abbildung 5-26, 5-27).

Das Fluoreszenzspektrum (Abbildung 5-34) des bei pH=2,5 auf Glimmer übertragenen unterscheidet sich vom Spektrum des bei pH=7 übertragenen Films. Das linke Maximum hat sich verbreitert, was darauf zurückzuführen ist, daß sich zwei verschiedene Spektren überlagern. Zum einen das Spektrum der flach liegenden Porphyrine bei 640 nm, das dem bei pH=7 entspricht (Abbildung 5-31), zum anderen das rotverschobene Aggregatspektrum bei 660 nm, das aus der Lösung bekannt ist<sup>53</sup>. Das rechte Maximum verschiebt sich bei Aggregation kaum, so daß dort keine Verbreiterung zu beobachten ist. Dieses Ergebnis stellt einen weiteren Beweis für die Interpretation der Streifung im Langmuir-Blodgett-Film bei pH=2,5 dar. Abbildung 5-35 verdeutlicht die Zuordnung der Banden.

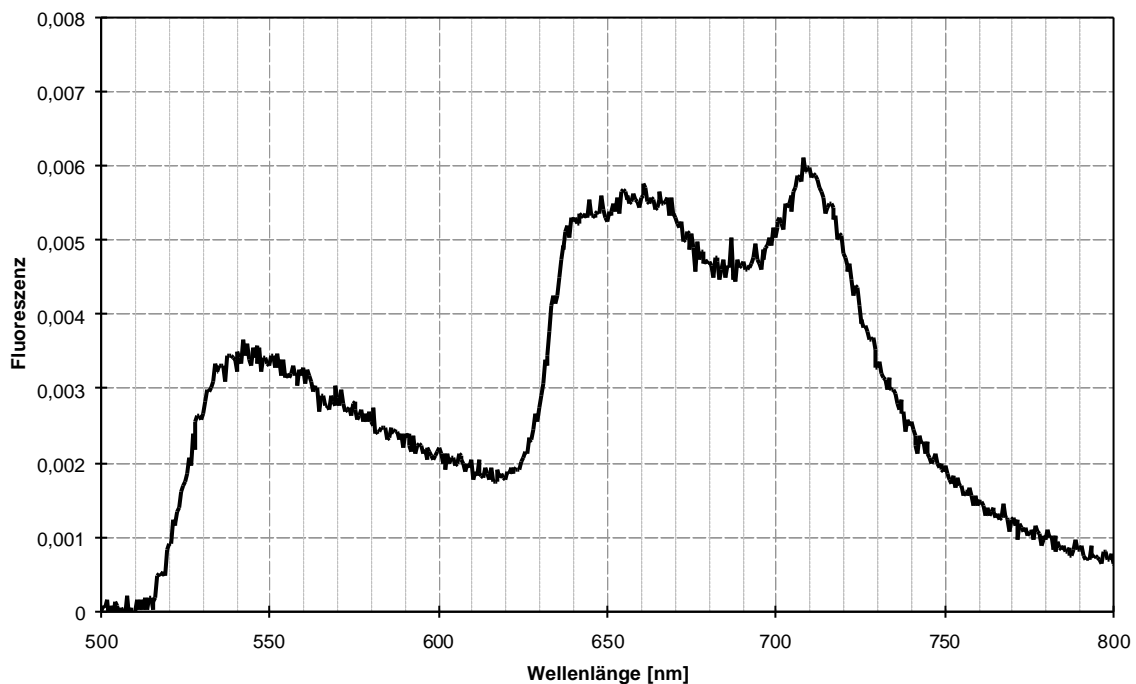


Abb.5-34: Fluoreszenzspektrum eines Langmuir-Blodgett-Film von **9**, bei pH=2,5 und bei 20 mN/m auf Glimmer übertragen (Anregungswellenlänge: 488 nm).

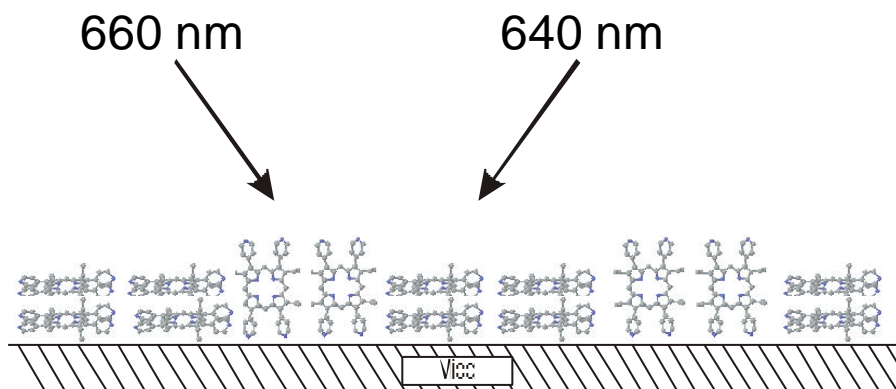


Abb.5-35: Modell eines Langmuir-Blodgett-Film von **9**, bei pH=2,5 und bei 20 mN/m auf Glimmer übertragen. Die Fluoreszenzwellenlängen der flach liegenden und senkrechten Porphyrine sind angegeben.

## 5.2. Gemischte Monoschichten

### 5.2.1. Charakterisierung mittels Isothermen

Um entscheiden zu können, ob die aus Tetracosansäure und Porphyrin **9** bestehenden gemischten Monoschichten Domänen ausformen, und die Komponenten somit unmischbar sind, oder ob eine echte Mischung gebildet wird, kann neben der Rasterkraftmikroskopie die Betrachtung der Isothermen von Nutzen sein. Es gilt, daß bei Unmischbarkeit der Komponenten die Fläche pro Molekül im gemischten Film gleich der Summe der Flächen der Einzelkomponenten ist<sup>40,45,202</sup>. Für echte Mischungen weicht der gefundene Wert von der Summe ab, da aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen andere Flächen eingenommen werden.

Des weiteren muß eine Auftragung der Fläche geteilt durch die Summe der Äquivalente der Einzelkomponenten gegen den molaren prozentualen Anteil einer Komponente für verschiedene Mischungen eine gerade Linie ergeben<sup>232</sup>.

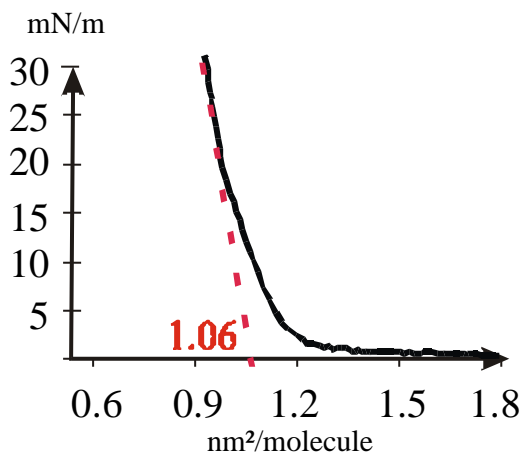


Abb. 5-36: Isotherme einer 1:1 Mischung von Tetracosansäure und Porphyrin **9** bei 20,5°C und pH = 2,5.

Abbildung 5-36 zeigt eine Isotherme einer 1:1 Mischung von Tetracosansäure und Porphyrin **9** bei 20,5°C. Die Fläche pro Molekül beträgt 1,06 nm<sup>2</sup>. Die Summe der Einzelkomponenten Tetracosansäure (0,203 nm<sup>2</sup>, Abb. 5-3) und Porphyrin **9** (0,82 nm<sup>2</sup>, Abb. 5-32) beträgt ca. 1,02 nm<sup>2</sup>. Die gemessene Fläche pro Molekül entspricht somit im Rahmen der Meßgenauigkeit der Summe der Flächenbedürfnisse der einzelnen Komponenten.

Bei Mischungen, die eine Komponente im Überschuß aufweisen, muß die Fläche bezogen werden entweder auf die mittlere Molekularität oder auf eine der beiden Komponenten als Matrix. Zur Verdeutlichung ein Beispiel: Bei einer 2:1 Mischung Tetracosansäure : Porphyrin **9** müßte bei Domänenbildung im ersten Fall der ermittelte Flächenbedarf gleich der Summe der drei Flächen pro Einzelmolekül durch 3 geteilt sein, im zweiten Fall bei einer Fettsäurematrix die Summe durch 2 geteilt werden und bei einer Porphyrinmatrix unverändert bleiben. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse für gemischte Filme mit Überschußkomponenten beziehen sich auf eine Tetracosansäurematrix. Beim oben genannten Beispiel erwartet man also einen



Flächenbedarf von  $(0,2 + 0,2 + 0,82)/2 \text{ nm}^2 = 0,61 \text{ nm}^2$ . Gefunden wurden  $0,62 \text{ nm}^2$ . Tabelle 5-2 faßt die Ergebnisse für verschiedene Mischungen bei  $\text{pH} = 2,5$  und  $\text{pH} = 7$  zusammen und vergleicht sie mit den theoretischen Werten für Domänenbildung.

Mischverhältnis Tetracosansäure Porphyrin 7	Flächenbedarf : [nm <sup>2</sup> /Molekül] pH = 2,5	Flächenbedarf [nm <sup>2</sup> /Molekül] pH = 7	theoretischer Flächenbedarf [nm <sup>2</sup> /Molekül] für Domänenbildung
1:1	1,06	1,2	1,02
2:1	0,62	0,86	0,61
1:2	1,94	2,02	1,84
4:1	0,45	0,47	0,41
1:4	3,71	4,39	3,48
10:1	0,30	0,32	0,28

Tabelle 5-2: Flächenbedarf pro Molekül bezogen auf eine Matrix aus Tetracosansäure für Mischfilme von Tetracosansäure mit Porphyrin **9** bei verschiedenen Mischverhältnissen und pH-Werten

Die gefundenen Werte und die theoretischen Werte stimmen im allgemeinen recht gut überein. Die gemessenen Werte sind meist etwas zu groß, was auf noch nicht vollständig im Gleichgewicht befindliche Filme hinweist. Eine Verkleinerung der Fläche nach mehrstündigem Warten wurde bereits für das reine Porphyrin **9** festgestellt. Da zur Aufnahme einer Isotherme ein Kompressions-/Relaxationskreislauf von etwa 10 Minuten durchlaufen wird, ist eine Gleichgewichtseinstellung auszuschließen. Diese Methode der Isothermenaufzeichnung ist weit verbreitet<sup>205,233</sup>, kann aber zu anderen, speziell größeren Ergebnissen für den Flächenbedarf führen<sup>203</sup>. Auffallend ist, daß die Unordnung im Film besonders bei  $\text{pH}=7$  auftritt, wo der Wert stärker vom theoretischen Wert abweicht als für  $\text{pH}=2,5$ .

Trägt man die Fläche geteilt durch die Summe der Äquivalente der Einzelkomponenten gegen den molaren prozentualen Anteil einer Komponente auf, so erhält man für Domänenbildung eine Gerade. Abbildung 5-37 vergleicht die gemessenen Werte mit einer theoretischen Gerade für Unmischbarkeit des Filmes. Die gute Übereinstimmung der theoretischen Gerade mit der gemessenen Kurve ist ein weiterer Hinweis auf Domänenbildung.



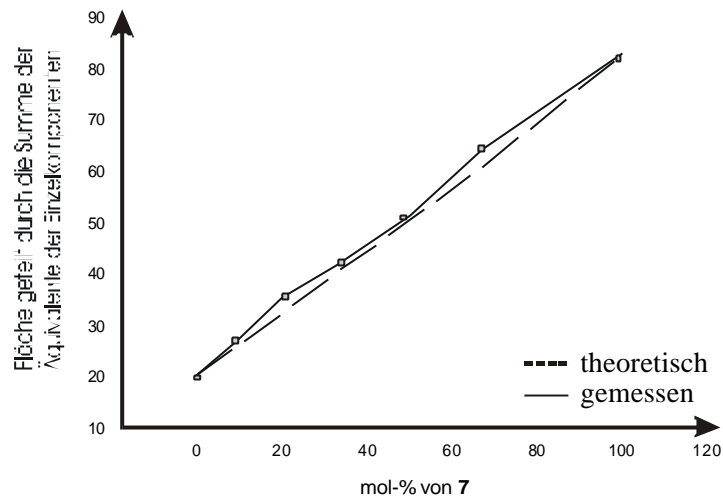


Abb.5-37: Auftragung der Fläche geteilt durch die Summe der Äquivalente der Einzelkomponenten gegen den molaren prozentualen Anteil einer Komponente

## 5.2.2. Charakterisierung der gemischten Filme mit dem Rasterkraftmikroskop

Im Rasterkraftmikroskop sind deutlich verschiedene Domänen des gemischten Films zu

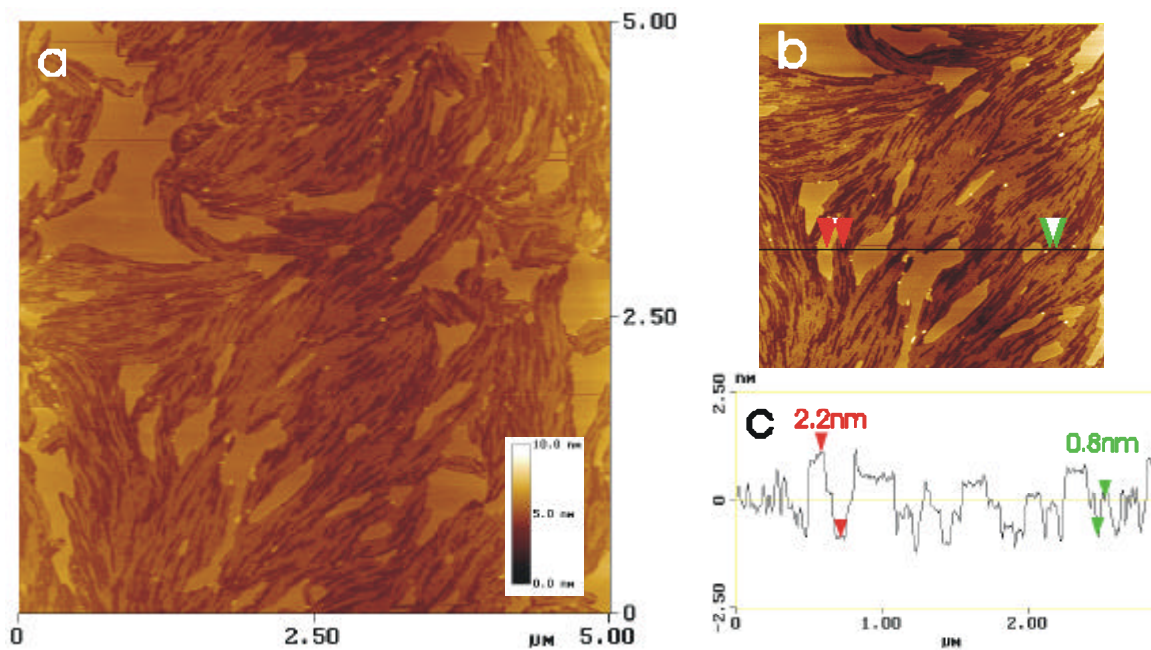


Abb.5-38: Gemischter Monofilms aus Tetracosansäure und Porphyrin **9** (1:1) auf Glimmer übertragen bei 20 mN/m und pH=7. a) Übersicht; b) Ausschnitt; c) Höhenprofil entlang der Linie in b)

identifizieren. Abbildung 5-38 zeigt einen gemischten Film (1:1), der bei pH=7 auf Glimmer übertragen wurde.

Man kann höhere Domänen (2,2 nm), die der Tetracosansäure zugewiesen werden können, und Domänen, die mit 0,8 nm den flach liegenden Dimeren entsprechen, erkennen. Die Porphyrindomänen bilden keine einheitliche Fläche, sondern weisen viele Löcher auf. Diese könnten die Ursache für den erhöhten Flächenbedarf pro Molekül für den gemischten Film bei pH = 7 sein (Tabelle 5-2).

Die Resultate der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung bestätigen, daß Tetracosansäure und Porphyrin **9** unmischbar sind, und somit für die gewünschte Nanostrukturierung von Oberflächen ein geeignetes System darstellen.

Ein bei pH=2,5 übertragener Film der gleichen Mischung läßt außer den bei pH=7 auftretenden Strukturen auch senkrecht stehende Porphyrine erkennen, die sich wie im reinen Porphyrinfilm in Streifen anordnen (Abbildung 5-39). Die Höhe der Streifen von 1,6 nm entspricht der bereits im reinen Porphyrin-Monofilm gefundenen Höhe.

Für beide pH-Werte stellen die Fettsäuredomänen Inseln im Film der Porphyrine dar. Dies entspricht der Erwartung obwohl eine 1:1 Mischung vorliegt, denn der Platzbedarf des Porphyrins ist bei pH=7 viermal größer als der der Tetracosansäure. Bei partiellem Aufrichten der Porphyrine wird sich dieses Verhältnis zwar ändern, aber nicht so gravierend, daß sich das Gesamtbild des Filmes verändern wird.

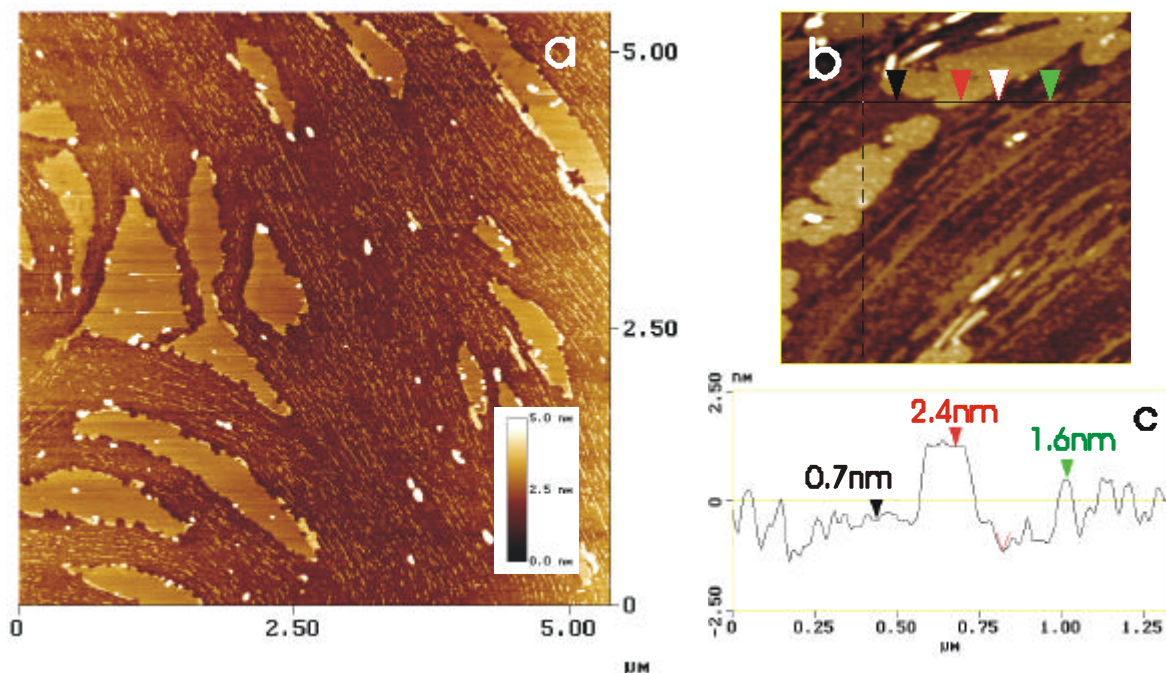


Abb.5-39: Gemischter Monofilm aus Tetracosansäure und Porphyrin **9** (1:1) auf Glimmer übertragen bei 20 mN/m und pH=2,5. a) Übersicht; b) Ausschnitt; c) Höhenprofil entlang der Linie in b)

Zur Überprüfung der Zuordnung der Domänen wurden Messungen im "Force Modulation" und im "Pulsed Force" Meßmodus durchgeführt (Kapitel 2.5.2).

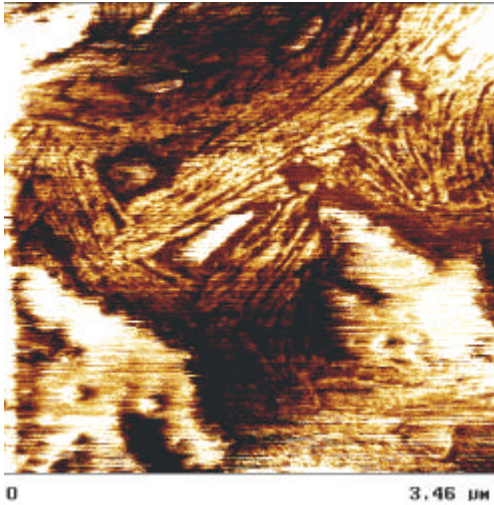


Abb.5-40: "Force Modulation"-Bild der gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin 9 (1:1)

In Abbildung 5-40, die mit der „Force Modulation“ Technik aufgenommen wurde, kann man die charakteristische Streifung der Porphyrine wiedererkennen. Einen größeren Kontrast jedoch verursachen die Fettsäuredomänen, wie z.B. im unteren Bereich von Abbildung 5-40. Dies ist eine Bestätigung der Zuweisung der Domänen im gemischten Film.

Abbildung 5-41 faßt die Ergebnisse der Untersuchungen im „Pulsed Force Mode“ zusammen und zeigt, an welchen Stellen der Annäherungskurve die Aufnahmen gemacht

wurden. Die beiden Modi Steifigkeit und Adhäsion können nicht gleichzeitig aufgezeichnet werden, so daß die Bilder nicht direkt miteinander verglichen werden können. Die Kontrastierung, die durch die Software vorgegeben ist, stellt bei Steifigkeitsmessungen weichere Bereiche dunkler dar und bei Adhäsionsmessungen Bereiche mit höherer Adhäsion ebenfalls dunkel. Im Adhäsionsbild zeigen die Porphyrindomänen eine größere Adhäsion, besonders in flach liegenden Bereichen, wo die positiven Ladungen nicht fixiert sind. Die Wechselwirkungen mit der Spitze sind in diesen Bereichen am größten, gefolgt von den senkrecht stehenden Porphyrinstreifen, deren Ladungen in der Wechselwirkung mit dem Glimmer fixiert sind. Am kleinsten sind die Wechselwirkungen mit den Fettsäuredomänen, deren Alkylketten mit der Siliziumspitze kaum wechselwirken können. Das Steifigkeitsbild ist dagegen wenig aussagekräftig (Abbildung 5-41). Aussagen über Härte und Weichheit einer Probe lassen sich besser mit einem Phasenverschiebungsbild treffen.

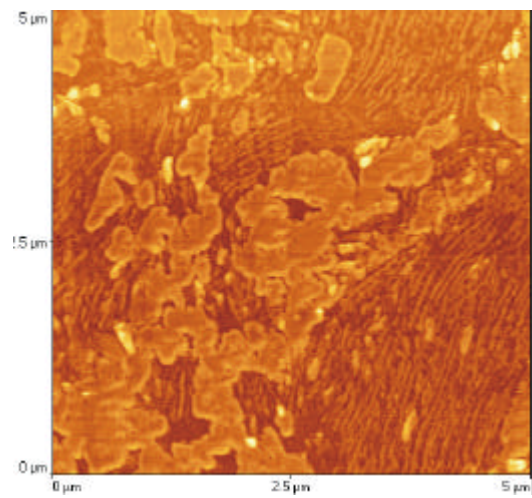
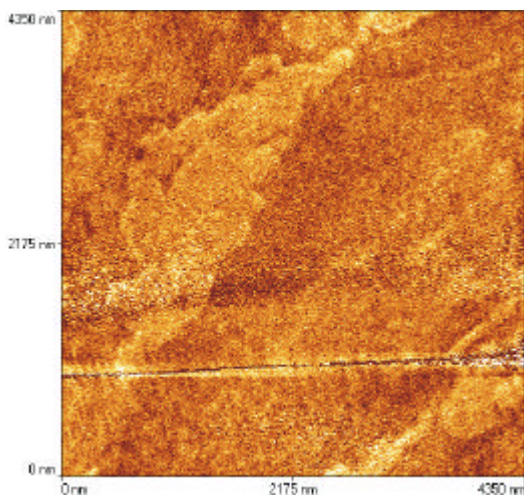
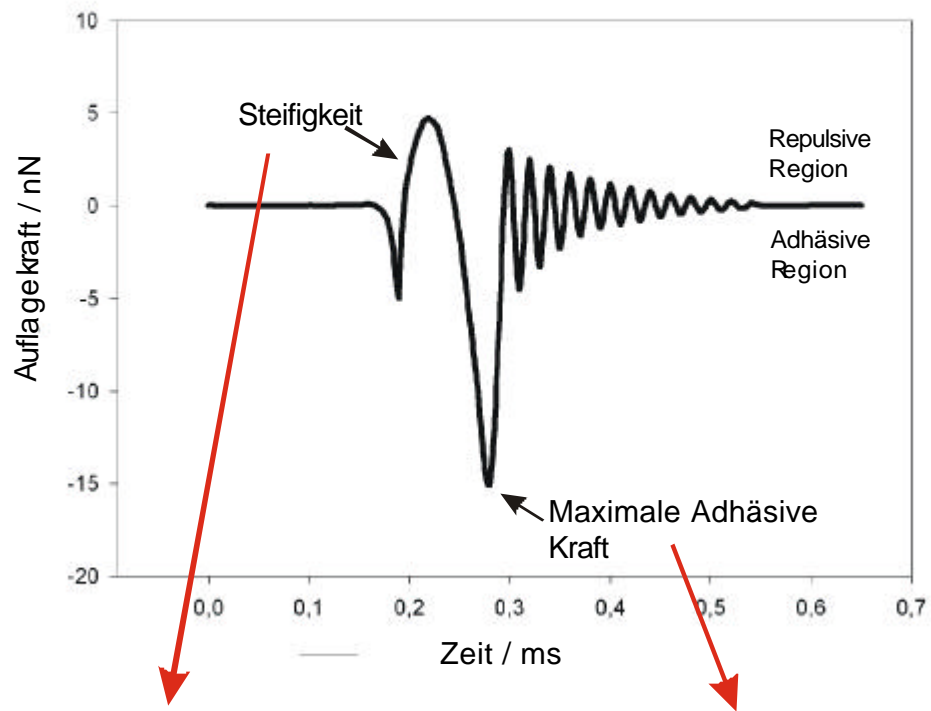


Abb.5-41: Der "Pulsed Force" Meßmodus. Oben: Schematische Meßkurve mit eingezeichneten Meßpunkten. Unten: Gemessene Bilder im jeweiligen Modus



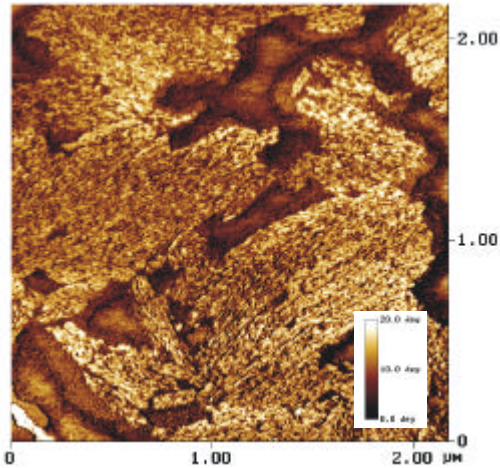


Abb.5-42: Phasenverschiebungsbild einer gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1) bei pH=2,5

Wie in Kapitel 2-5 dargelegt, verursachen härtere Proben (mit größerem Young-Modulus) größere Phasenverschiebungen. Im gemischten System weisen die Porphyrine die größere Härte auf. In Abbildung 5-42 lassen sich Porphyrin- und Fettsäuredomänen leicht unterscheiden. Während die Porphyrine, die den größeren Teil der Fläche einnehmen, heller erscheinen, weisen die Tetracosansäuredomänen einen geringeren Phasenwinkel auf. Dies steht im Einklang mit der Theorie<sup>90</sup>, die anhand des Systems Silizium/Polymer<sup>90</sup> und phasenseparierter

Polymermischungen<sup>234</sup>, die unterschiedliche Härte aufweisen, bestätigt wurde.

Erhöht man den Auflagedruck, so findet aus den in Kapitel 2-5 erläuterten Gründen eine Phaseninversion statt. Abbildung 5-42 wurde bei einem Verhältnis von gedämpfter zu freier Amplitude von  $r_{sp}=0,96$  aufgenommen. Bei einer stärkeren Dämpfung der Amplitude mit

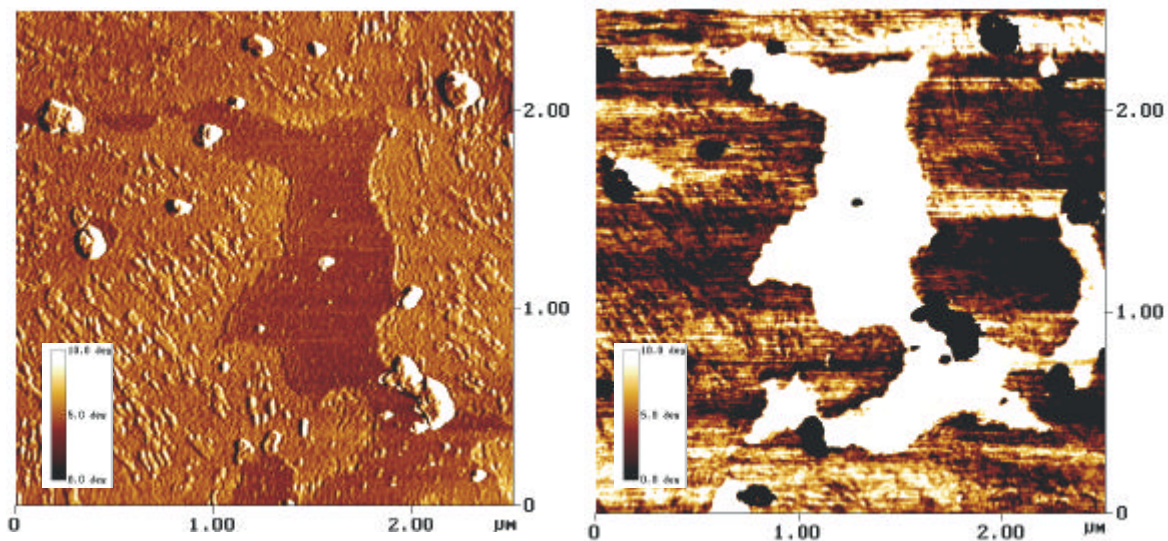


Abb.5-43: Phasenverschiebungsbilder einer gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1) bei pH=2,5 und unterschiedlichen Auflagedrücken: links:  $r_{sp}=0,96$ ; rechts:  $r_{sp}=0,77$

$r_{sp}=0,77$  konnte eine Phaseninversion festgestellt werden. In Abbildung 5-43 sind zwei Rasterungen der gleichen Stelle bei den erwähnten Auflagedrücken nebeneinandergestellt.

### 5.2.3. Manipulation der Fettsäuredomänen bei verschiedenen Auflagedrücken

Wie in den reinen Tetracosansäurefilmen kann auch in den mit Porphyrin **9** gemischten Filmen bei geringem Auflagedruck ( $r_{sp}=0,96$ ) eine Bildung von Singularitäten beobachtet

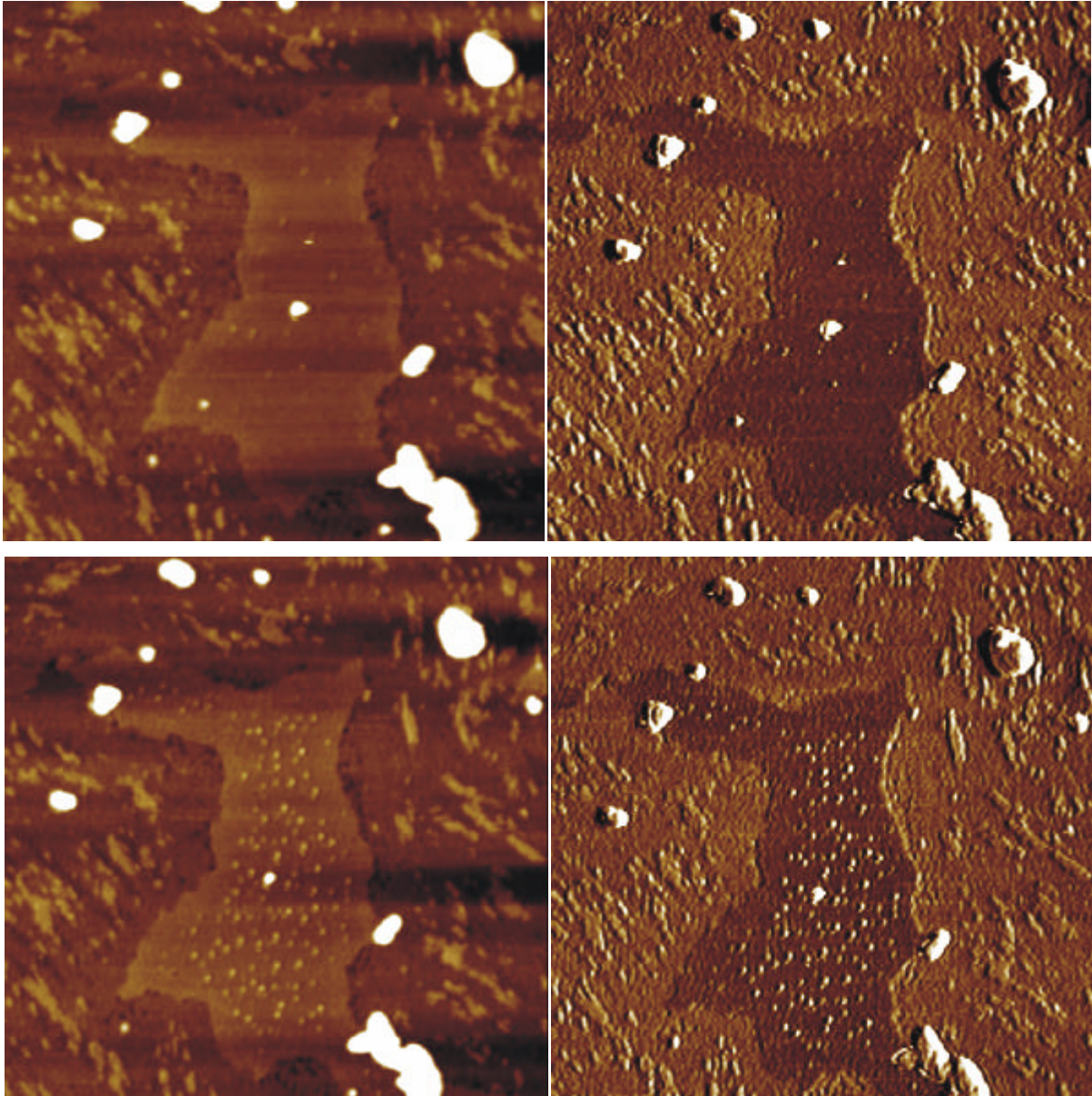


Abb.5-44: Rasterungen bei  $r_{sp}=0,96$  einer bei 20 mN/m und pH=2,5 auf Glimmer übertragenen gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1); Oben: Höhen-(links) und Phasenbild (rechts) nach 1 Rasterung; unten: Höhen-(links) und Phasenbild (rechts) nach 4 Rasterungen

werden. In Abbildung 5-44 ist die gleiche Stelle nach einem und nach vier Rasterungen dargestellt.

Auffallend ist, daß die Bildung von Singularitäten im gemischten Film bei 20 mN/m stattfindet, während bei diesem Druck ein reiner Tetracosansäurefilm keine Inselbildung aufweist (Abbildung 5-5), da sich sowohl der Film auf dem Wasser als auch auf dem



Glimmer in Region IV befinden (Abbildung 5-16). Dieser Befund ist erklärbar, da sich, wie in Kapitel 5.1.2. dargelegt, die Porphyrine bei  $\text{pH}=2,5$  beim Übertragen des Films auf Glimmer teilweise aufrichten und so weniger Platz beanspruchen. Die Tetracosansäure domänen haben mehr Platz zur Verfügung, so daß der effektive Übertragungsdruck geringer ist und sich ungefähr bei  $10 \text{ mN/m}$  befinden könnte. Somit sind Phänomene, die beim reinen Film erst bei einem so geringen Übertragungsdruck wie  $10 \text{ mN/m}$  beobachten lassen, im gemischten Film schon bei höheren Drücken sichtbar.

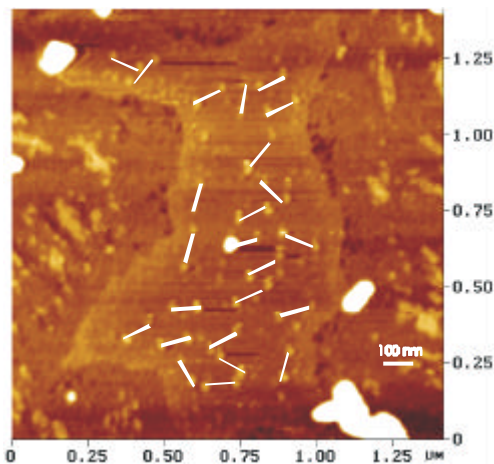


Abb.5-45: Zweite Rasterung einer bei  $20 \text{ mN/m}$  und  $\text{pH}=2,5$  auf Glimmer übertragenen gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1), die entstandenen Singularitäten lassen sich paarweise zuordnen. Der Abstand zwischen den Inseln beträgt  $100 \text{ nm}$

Der Mechanismus der Inselbildung wurde bereits in Kapitel 5.1.5. dargelegt. Im gemischten Film wurde ein Versuch unternommen, die nur wenigen, nach 2 Rasterungen vorhandenen Wirbel paarweise zuzuordnen (Abbildung 5-45). Wenn man einen Abstand von  $100 \text{ nm}$  zwischen den Wirbelpaaren annimmt, so läßt sich zu jeder Insel ein Partner finden. Dieser Abstand läßt sich auch in Abbildung 5-44 wiederfinden. Nach viermaligem Rastern ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, d.h. daß die maximale Anzahl der Singularitäten erreicht ist.

Im Randgebiet der Tetracosansäure domäne jedoch findet man keine Inseln. Dieser Randstreifen hat eine Breite von etwa  $100 \text{ nm}$ . Diese Distanz könnte die Distanz zwischen zwei Wirbeln, die ein Paar bilden, sein.

Bei der Bildung der Wirbel findet eine Materialverdichtung statt. Diese wird durch einen Materialtransport vom Rand der Domäne zu den Wirbeln erreicht. Infolgedessen entstehen am Rande der Tetracosansäure domänen Löcher im Film. Abbildung 5-46 zeigt die Entstehung dieser Löcher im Laufe fortgesetzter Rasterung der gleichen Stelle.

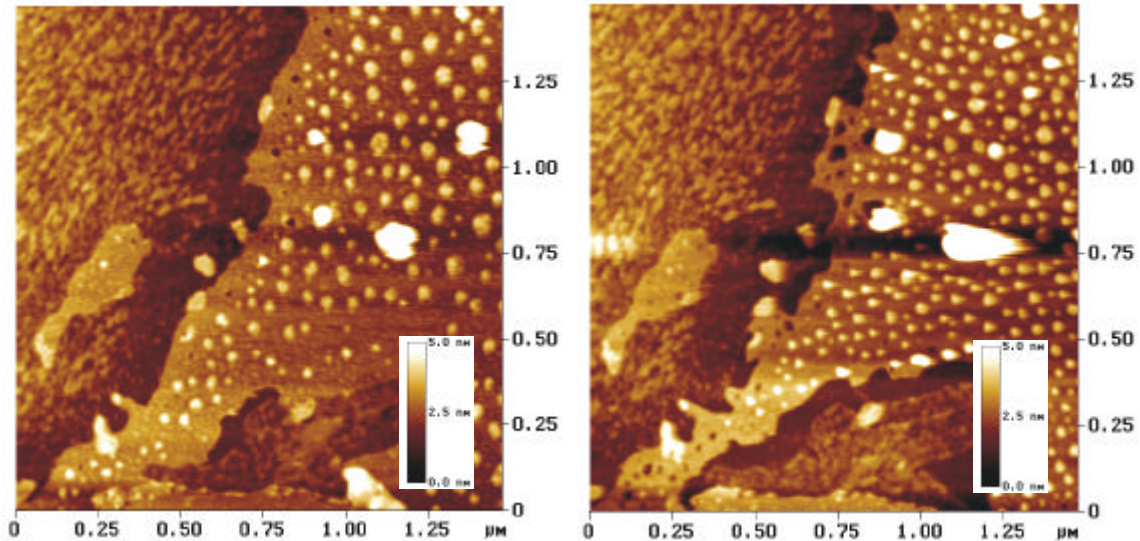


Abb.5-46: Rasterungen einer bei 20 mN/m und pH=2,5 auf Glimmer übertragenen gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1); links: 3. Rasterung; rechts: 8. Rasterung; im Randbereich der Tetracosansäuredomäne sind Löcher entstanden.

Erhöht man den Auflagedruck, verschwinden die Inseln und nach einigen Rasterungen werden Löcher in der Tetracosansäuredomäne induziert. Durch fortgesetzte Rasterung kann man selektiv große Bereiche der Fettsäuredomäne entfernen. Die Porphyrindomänen bleiben dabei unverändert. Abbildung 5-47a zeigt die bereits in Abbildung 5-44 und 5-45 abgebildete Fettsäuredomäne nach zehnmalem Rastern bei hohem Auflagedruck ( $r_{sp}=0,77$ ).

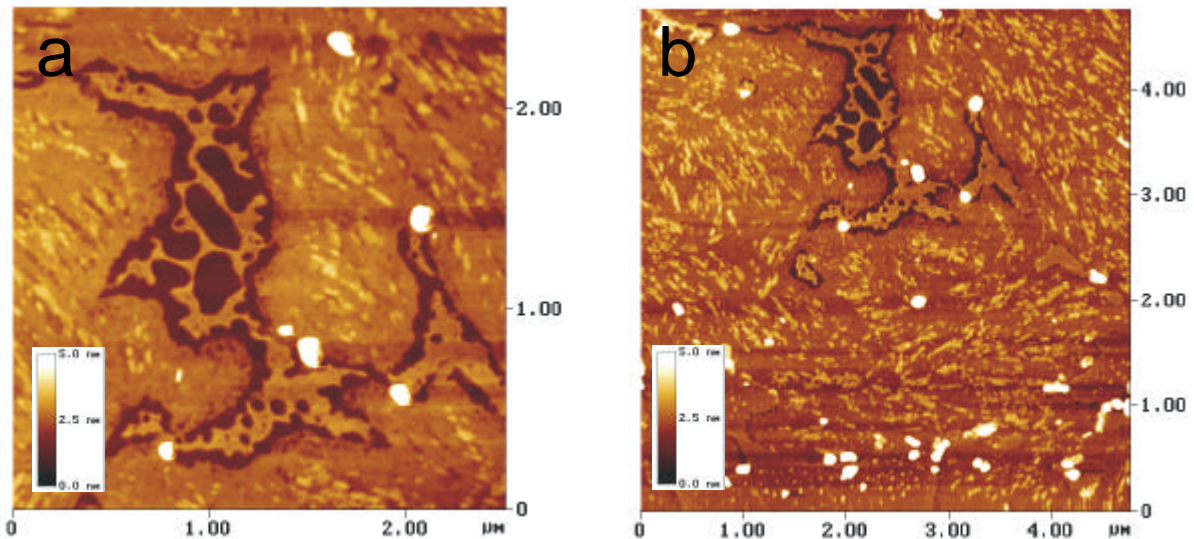


Abb.5-47: Rasterungen einer bei 20 mN/m und pH=2,5 auf Glimmer übertragenen gemischten Monoschicht Tetracosansäure: Porphyrin **9** (1:1); a) nach 10 Rasterungen bei hohem Auflagedruck ( $r_{sp}=0,77$ ); b) anschließende Rasterung mit vergrößertem Ausschnitt bei niedrigem Auflagedruck ( $r_{sp}=0,96$ )



Die in Abbildung 5-47b dargestellte Rasterung fand im Anschluß an die Rasterungen bei hohem Auflagedruck statt. Der Auflagedruck war wieder erniedrigt worden und der Rasterungsausschnitt vergrößert. Im oberen Teil des Bildes ist die zuvor modifizierte Fettsäuredomäne erkennbar, während im unteren Teil, der noch nicht gerastert worden war, wiederum Inseln in der Tetracosansäuredomäne entstehen.

#### 5.2.4. Rasternahfeldmikroskopische Untersuchungen

Das Rasternahfeldmikroskop, das in Kapitel 2-6 beschrieben wurde, stellt eine weitere interessante Methode dar, die gemischten Monoschichten zu charakterisieren. Dabei sollten bei  $\text{pH}=7$  neben nicht fluoreszierenden Tetracosansäuredomänen zweierlei Porphyrine auftreten: Flach liegende Dimere und senkrecht stehende Porphyrine. Die Streifen der

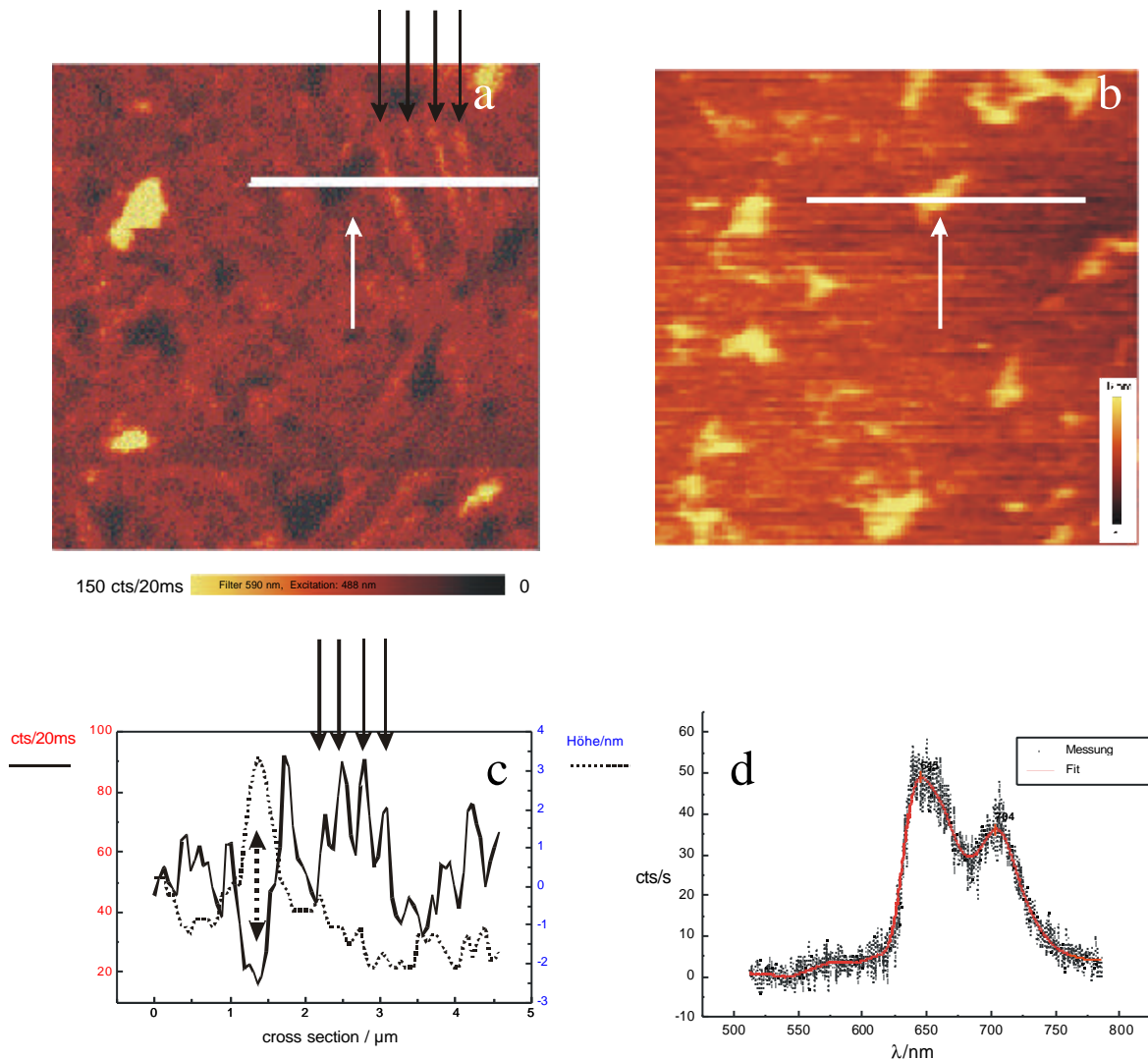


Abb.5-48: Rasternahfeldmikroskopische (SNOM) Untersuchungen: a) Fluoreszenzbild; b) Topographiebild; c) Profile entlang der in a) und b) eingezeichneten Linien, der gepunktete Doppelpfeil entspricht den weißen Pfeilen in a) und b); d) typisches Fluoreszenzspektrum, mit SNOM aufgenommen.

letzteren Spezies sind jedoch nur höchstens 100 nm voneinander entfernt, so daß die Auflösung der einzelnen Streifen an der durch die Spitzengröße bedingten Auflösungsgrenze liegt.

Das Fluoreszenzbild in Abbildung 5-48a zeigt fluoreszierende und nicht fluoreszierende Bereiche. Entlang der weißen Linie wurde durch das Fluoreszenzbild und durch das Topographiebild (5-48b) ein Profil erstellt, das in Abbildung 5-48c dargestellt ist. Man erkennt im linken Teil des Profils eine Stelle, die nicht fluoresziert, aber hoch ist. Es handelt sich hier um eine Tetracosansäuredomäne. Rechts davon sind im Fluoreszenzbild vier Streifen zu sehen, die man den charakteristischen Porphyrinstreifen zuordnen kann. Abbildung 5-48d schließlich zeigt ein typisches Porphyrinfluoreszenzspektrum. Es war allerdings nicht möglich, das Fluoreszenzspektrum orts aufgelöst zu messen. Auf den Streifen wäre ein anderes Spektrum als bei den flach liegenden Dimeren zu erwarten gewesen. Interessant ist die Frage, warum die Streifen stärker fluoreszierend erscheinen als die flach liegenden Porphyrindimere, wobei in Lösung Dimere 30% stärker fluoreszieren als Aggregate<sup>53</sup>. Die Zählrate im SNOM war 2,3 mal größer bei den senkrecht stehenden Porphyrinen als bei den flach liegenden. Man muß jedoch beachten, daß die Anzahl der Porphyrine pro Fläche bei senkrecht stehenden Molekülen höher ist. Bei einer Länge von 1,7 nm und einer Breite von ca. 1 nm erhält man für flach liegende Porphyrine eine Fläche von 1,7 nm<sup>2</sup>. Senkrecht stehende Porphyrine nehmen ungefähr eine Fläche von 1 nm \* 0,35 nm ein, entsprechend 0,35 nm<sup>2</sup>. Das Verhältnis der beiden Flächen ist damit 4,8. Die flach liegenden Porphyrine liegen jedoch dimer vor, so daß dieser Wert noch durch 2 geteilt werden muß, und man ein Dichteverhältnis von 2,4 erhält. Dieser Wert ist innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem gefundenen Unterschied in der Fluoreszenzintensität identisch. Man kann also auf diese Weise keine Selbstlöschungsphänomene durch Aggregation beobachten.