Rastertunnelmikroskopie an Molekülaggregaten und Untersuchung der Resonanzverstärkung des Tunnelstromes durch optische Anregung

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Holger Andreas Möltgen

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. K. Kleinermanns Korreferent: Prof. Dr. H. Bettermann

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1998 bis zum Dezember 2002 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt. Die Betreuung der Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns übernommen.

Ich versichere hiermit, daß ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die genannten Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Zitate wurden von mir an den verwendeten Stellen kenntlich gemacht.

Düsseldorf im Dezember 2002 Holger Möltgen Auch der längste Weg beginnt mit dem ersten Schritt (Chinesisches Sprichwort)

Für meine Familie

Teile dieser Arbeit wurden in den nachfolgenden Artikeln veröffentlicht:

E. Donkels, H. Bettermann, H. Möltgen, K. Kleinermanns, *Scanning tunneling microscopy of laser excited graphite*, Materials Letters, (2000), 45, 63-67

H. Möltgen, K. Kleinermanns, A. Jesorka, K. Schaffner, A. R. Holzwarth, Selfassembly of [E,E]-Bacteriochlorophyll c_{F} on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Revealed by Scanning Tunneling Microscopy, Photochem. Photobiol., (2002), 75, 619–626

R. Brause, H. Möltgen, K. Kleinermanns, *Characterization of laser ablated silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy*, Applied Physics B, (2002), im Druck / *Online First* [®] 25.10.2002

H. Möltgen, K. Kleinermanns, *Resonance Enhanced Scanning Tunneling Spectroscopy (REST)*, eingereicht an PCCP (2003)

C. Köpsel, H. Bettermann, B. Mayer, H. Möltgen, H. Schuch, H. Auweter, K. Kleinermanns, H.-D. Martin, *Structure investigations on assembled astaxanthin molecules*, eingereicht an Journal of Molecular Structure (2002)

1 Inhaltsverzeichnis

1	INHALTSVERZEICHNIS	5
2	EINLEITUNG	9
2.1	Rastersondentechniken	10
2.2	Die Technik der Rastertunnelmikroskopie	11
2.3	Arbeiten im Modus Konstante Höhe (Constant-Height)	12
2.4	Arbeiten im Modus Konstanter Strom (Constant-Current)	13
3	EXPERIMENTELLER TEIL	14
3.1	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit	
•		14
3.	.1.1 3'R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F	14
	3.1.1.1 Messungen auf Molybdandisulfidoberflächen (MOS_2)	17
	3.1.1.1.1 BUNI C-MONOMER	17
	3.1.1.1.2 BUNI C-DIMER	19
	3.1.1.1.3 BUNI C-TETRAMER	20
	3.1.1.2 Messungen auf HOPG	21
	3.1.1.2.1 BChi c-Wohomer	21
	3.1.1.2.2 DOIII C-DIIIIEI	22
	3.1.1.2.5 DOIII 6-Telidillet	23
	3.1.1.0 Nasterklattauthannen (INNN) von Doni C-Aygregaten	37
	3.1.1.5 Zusammenfassung der Messungen an BChl - Aggregaten	٥ <i>۲</i> ۸۵
З	1.2 MK_OL44	40
5.	3 1 2 1 Messung an Monomeren	42
	3 1 2 2 Messung von Aggregaten	43
3	1.3 MK-OI-46	45
0.	3 1 3 1 Messungen an Monomeren	45
	3.1.3.2 Messungen an Aggregaten.	47
	3.1.3.3 Zusammenfassung	49
3.	1.4 Das Porphyrin-Fullerensystem MK-106	49
	3.1.4.1 Monomere	50
	3.1.4.2 Aggregate	50
3.	1.5 Rastertunnelmikroskopie an C _{60/70} Fullerenen	52
3.2	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Carotinoiden	54
3.	.2.1 R,R-Astaxanthin	57
	3.2.1.1 Untersuchung von Monomeren	57
	3.2.1.2 Untersuchung von Aggregaten	58

3.2.2 Lycopin	63
3.2.2.1 Messungen an Monomeren	63
3.2.2.2 Messungen an Aggregaten	63
3.2.3 Capsanthin	65
3.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an	
Flüssigkristallsystemen	66
3.3.1 8-Cyano-Biphenyl (8 CB)	67
3.3.2 4-4'-Azoxyanisol	72
3.3.3 MBBA	75
3.4 Weitere untersuchte Moleküle	77
3 4 1 Malachitorün	77
3.4.2 Moleküle mit nicht verwertbaren RTM-Messungen	
3.4.2.1 MK-9403	79
3.4.2.2 MK-9401	79
3.4.2.3 MK-5203	80
3.4.2.4 All-trans-Retinal	80
3.4.2.5 DDTTCI	81
3.4.2.6 4-Dodecyl-resorcinol	82
3.4.2.7 1,0-Diaminonexan	ŏ∠
5.4.2.0 111011-A-100	02
3.5 Rastertunnelmikroskopische und rasterelektronenmikroskopi	sche
Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase	83
3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko	83 opie
Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	83 opie 100
Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	 83 opie 100 100
Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101 101
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 101 101 101 101 101
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 102 102
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101 101 101 101 101 102 102 103
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 106
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 107
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase	bpie 100 100 101 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 106 107
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 103 106 106 107 108 108 109
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 106 106 107 108 108 110
Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST) 3.6.1 Grundlegendes 3.6.2 Anforderungen an das Zielmolekül 3.6.2.1 Bildung definierter Strukturen auf HOPG 3.6.2.2 Stabilität gegenüber Raumtemperatur und Sauerstoff 3.6.2.3 Photostabilität in Bezug auf die verfügbaren Lichtquellen 3.6.2.4 UV/VIS-Absorbanzen im Bereich verfügbarer Lichtquellen 3.6.2.5 Zeitrahmen bis zur Detektion auf HOPG 3.6.2.7 Beurteilung für die Verwendung in REST 3.6.3 Apparative Anforderungen 3.6.4 Apparativer Aufbau 3.7.1 Voruntersuchungen 3.7.2 Aufnahmemodi von REST 3.7.2 Aufna	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 103 106 107 108 108 100 110
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 106 107 108 108 108 109 109 109 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 103 106 107 107 108 108 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 110 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	83 opie 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 103 106 107 108 101 108 110 111 112
 Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase 3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektrosko (REST)	bpie 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 102 103 106 106 107 108 107 108 109 109 109 100 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 101 102 103 106 107 106 107 108 108 110 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111 111

3.7.	3.2.1 3 ¹ R-[E,E]-BChl <i>c</i> _F	116
3.7.	3.2.2 R,R-Astaxanthin	118
3.7.	3.2.3 LC 8 CB	120
3.7.4	Messungen im Konstanter Strom Modus (CC) mit Lasereinkoppl	ung 121
3.7.4.	1 Unbelegte HOPG-Oberfläche	121
3.7.4.	2 Messung an Malachitgrün auf HOPG	124
3.7.5	Messungen im Konstanter Strom Modus (CC) mit durchstimmba	rer
	UV/VIS-Anregung	124
3.7.5.	1 Leerspektren von HOPG	125
3.7.5.	2 Messungen an mit Molekülen beschichteten Oberflächen	126
3.7	5.2.1 Malachitgrün	126
3.7.	5.2.2 4-4'-Azoxyanisol	128
3.7.	5.2.3 3 ¹ R-[E,E]-BChl <i>c</i> _F	129
38 7119	ammenfassung der RFST-Snektren	131
4 ANHA	NG	133
4.1 Ver	wendete Geräte	133
411	Rastertunnelmikroskop I - STM 3.0 Universität Bonn	133
4.1.2	Rastertunnelmikroskop II - Burleigh ARIS 2200	134
4.1.3	Diodenlaser EOSI, Modell ECU 2010.	134
4.1.4	HeNe-Laser	135
4.1.5	Hq-Dampflampe	136
4.1.6	Xe-Bogenlampe Oriel	136
4.1.7	Xe-Bogenlampe Photochemical Research Associates	137
4.1.8	IR-Lampe	138
4.1.9	UV/VIS-Spektrometer 1	138
4.1.10	Rasterelektronenmikroskop	138
4.1.11	Monochromator M4QIII	138
4.1.12	Monochromator M20	138
4.1.13	PC Rastertunnelmikroskop I	138
4.1.14	PC Digitalisierung Rastertunnelmikroskop I	139
4.1.15	AD-Wandler Conrad Electronics	139
4.2 Ver	wendete Oberflächen	139
4.2.1	HOPG	139
4.2.2	Gold	141
4.2.3	MoS ₂	143
4.3 Spi	tzenmaterialien und Spitzenpräparation	144
4.3.1	Platin-Iridium-Spitzen	144
4.3.2	Wolfram-Spitzen	144
A A4		4 4 5
4.4 Art	erakte im verlaute der Wessungen	145
4.4.1		145
4.4.Z	กบาษ-อเนเตา	147

4.	4.3 Moiré 147
4.5	Nomenklatur der Chlorophylle 148
5	DARSTELLUNG UND PRÄPARATIONEN DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZEN
5.1	Darstellung von Silberkolloiden durch chemische Reduktion 151
5.2	Darstellung von Silberkolloiden durch Laserablation
5.3	Spin-Coating 152
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 153
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS 155
8	LITERATUR
9	DANKSAGUNG 169

2 Einleitung

Die Nanotechnologie ist ein in den letzten zehn Jahren stark untersuchtes Forschungsfeld. Eine exakte Beschreibung des Stichwortes "Nanotechnologie" fehlt bis heute. Sie läßt sich am besten definieren als eine Wissenschaft, die sich mit Strukturen in den Dimensionen von 0,1 bis 100 nm beschäftigt. Diese Strukturen liegen im Bereich einzelner Moleküle und deutlich unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (400-800 nm).

Es handelt sich um eine vergleichsweise junge Wissenschaft, deren erste Durchbrüche erst wenige Jahre zurückliegen. Industrie und Forschung sind der Meinung, daß diese Wissenschaft erst am Anfang ihrer Entwicklung steht. Gleichzeitig wird in diesen Kreisen von einer "neuen industriellen Revolution" gesprochen [1]. Für Fortschritte in diesem Bereich werden sehr umfangreiche Geldmittel investiert. So förderte die USA ihre Nanoforschung im Jahre 2001 mit 422 Mio. USD, im Jahre 2002 werden rund 520 Mio USD an Fördergeldern fließen. Innerhalb der Europäischen Union werden zur Zeit rund 300 Mio EUR jährlich für die Nanoforschung bereitgestellt [1]. Diese Zahlen belegen das große Interesse an dem Gebiet.

Die von der Forschung erwarteten Anwendungen umspannen ein weitreichendes Fachgebiet:

Die Medizin erwartet sich Nanoroboter und Nanosonden, die viele Erkrankungen mit nur minimal invasiver Therapie behandeln können.

Die Computerindustrie arbeitet an feinsten Oberflächenstrukturen, um die Schaltzeiten in den Prozessoren zu reduzieren und die Rechenleistung zu beschleunigen. In diesem Bereich wird die Nanolithographie für die Herstellung von Strukturbreiten von unter 90 nm verwendet. Gleichzeitig wird Forschung an neuen Materialien mit deutlich niedrigeren Schaltzeiten als Silizium betrieben.

Eine neue Entwicklung in Richtung auf diese alternativen Materialien sind auf Silizium aufgedampfte Kohlenstoffröhrchen mit nur wenigen Nanometern Durchmesser (carbon nanotubes) [2]. Diese Kohlenstoffnanoröhrchen besitzen einige ungewöhnliche Eigenschaften:

Sie besitzen eine sehr große Zugfestigkeit. Damit eignen sie sich für die Herstellung von Werkstoffen von großer Festigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht.

Durch ihre besondere Struktur erlauben sie den schnellen Ladungstransport. Die zulässigen Stromdichten liegen bei ~ $10^{10} \text{ A} / \text{cm}^2$. Eine Stromdichte von 3,3 x $10^6 \text{ A} / \text{cm}^2$ ist mit Kupfer nicht mehr realisierbar [2].

Die hohle Struktur der Röhren und Kugeln erlaubt ein Einschleusen von Gast-Molekülen. Wasserstoff kann in großen Mengen in den Nanoröhrchen deponiert und bei Bedarf wieder abgezogen werden. Anwendungen sind gefahrlose, explosionsgeschützte Wasserstoff-Tanks für Brennstoffzellen, die auch in kleineren Haushaltsgeräten zu finden sind [3].

Schon zum heutigen Zeitpunkt finden Produkte aus der Nanotechnologie breite Anwendungen:

Kohlenstoffnanoröhrchen werden als PKW-Tankfüllungsmaterial verwendet. Es dient in den Tanks als gefahrloser Absorber von großen Mengen Wasserstoff für die von der Autoindustrie schon realisierten PKWs mit Brennstoffzellenantrieb.

Gezielte Oberflächenstrukturierungen, die meist unter dem Begriff Nanooptik firmieren, werden bei den Autoherstellern in Serie eingesetzt, um Amaturendisplays zu entspiegeln [4].

Nano-Halbleiterkristalle mit einer definierten Größe und Form, sowie einer engen Größenverteilung finden Verwendung in Anzeigetafeln [5].

Der Nanotechnologie kann, wie oben bereits dargelegt, kein spezielles Forschungsgebiet zugewiesen werden, hier treffen vor allem die Felder der Physik, Biologie und Chemie interdisziplinär zusammen. Beispiele hierfür sind z.B. die Materialwissenschaften, die Oberflächentechnologie und die Elektrochemie.

2.1 Rastersondentechniken

Für die Charakterisierung von Oberflächen und der darauf absorbierten Atome und Moleküle werden moderne Rastersondentechniken genutzt.

Alle Rastersondenverfahren basieren auf dem gleichen grundliegenden System, mit Hilfe einer speziellen Sonde eine Oberfläche zu analysieren. Die Wechselwirkung der eingesetzten Sonde mit der Probe wird hierbei Punkt für Punkt registriert und damit eine zweidimensionale Karte der Oberflächenstruktur erstellt.

Die Rastertunnelmikroskopie hat seit ihrer Entwicklung durch Binnig und Rohrer im Jahre 1982 eine ausgeprägte Evolution durchlebt. Aus dem ursprünglichen Prinzip der Rastertunnelmikroskopie haben sich zwischenzeitlich eine ganze Reihe von Mikroskopiertechniken entwickelt, die alle unter dem Begriff der Rastersondentechniken (SPX / SPM = Scanning Probe Microscopy) firmieren. Zu dieser Familie gehören u.a. die

- Rastertunnelmikroskopie (RTM, STM = Scanning Tunneling Microscopy), [6]
- Rasterkraftmikroskopie (RKM, AFM / SFM = Atomic / Scanning Force Microscopy), [7]
- Magnetkraftmikroskopie (MFM = Magnetic Force Microscopy)

•	Optische Nahfeldmikroskopie
	(SNOM = Scanning Near Optical Field Microscopy)

- Rasterkapazitätsmikroskopie (SCM = Scanning Capacitance Microscopy)
- Elektrostatische Rasterkraftmikroskopie (EFM = Electrostatic Force Microscopy)
- Raster-Kelvin-Mikroskopie (KFM = Kelvin Force Microscopy)
- Rasterthermomikroskopie (STHM = Scanning Thermal Microscopy)

Diese nicht vollständige Liste verdeutlicht, welche technisch und wissenschaftlich bedeutungsvollen Methoden der Molekül- und Oberflächenvisualisierung in den letzten zwanzig Jahren aus der eigentlichen Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie hervorgegangen sind. Diese Evolution ist zum heutigen Zeitpunkt noch nicht beendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde u.a. die Entwicklung einer neuen Form der optischen Rastertunnelspektroskopie als Symbiose der etablierten Verfahren von Rastertunnelmikroskopie und optischer Spektroskopie entwickelt.

Ein Übersichtsartikel über die wichtigsten Rastersondenmethoden findet sich in [8,9].

2.2 Die Technik der Rastertunnelmikroskopie

Es handelt sich bei der Rastertunnelmikroskopie um ein direktes Verfahren zur Visualisierung der Elektronendichte auf einer Oberfläche mittels einer Meßsonde.

Bringt man eine Spitze aus leitendem Material in die unmittelbare Nähe einer elektrisch leitenden Oberfläche – der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche sollte wenige Å nicht überschreiten – und legt eine Vorspannung an, so sollte aufgrund makroskopischer Erfahrungen kein meßbarer Strom fließen, da es sich um einen nicht geschlossenen Stromkreis handelt. Die experimentelle Überprüfung dieses Versuches zeigt allerdings einen Stromfluß im Nanoampere-Bereich.

Eine Einleitung in die Zusammenhänge zwischen dem Effekt des quantenmechanischen Tunnelns und der Rastertunnelmikroskopie findet sich in großer Zahl in der Literatur, u.a. auch in [10]. Es wird daher an dieser Stelle auf einen vertiefenden Einblick verzichtet. Ein wichtiger Zusammenhang zwischen den Größen Tunnelwahrscheinlichkeit, dem Abstand Spitze – Probe und dem gemessenen Tunnelstrom beschreiben die nachfolgenden Formeln:

$$I \sim T(E) = e^{-\alpha L}$$
$$\frac{\Delta I}{I} / \text{\AA} \approx 10 / \text{\AA}$$

Aus den Formeln leitet sich ab, daß der gemessene Tunnelstrom (I) in direktem Zusammenhang mit der Tunnelwahrscheinlichkeit (T) steht. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und der gemessene Tunnelstrom ist eine direkte Funktion des Abstandes zwischen der Meßspitze und der zu vermessenen Probe (L). Eine Änderung des Abstandes zwischen Probe und Spitze führt zu einer exponentiellen Änderung des gemessenen Tunnelstroms. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Breite der Tunnelbarriere macht eine besondere Schwingungsisolation notwendig. Diese wurde bereits in [10] beschrieben.

Es kommen prinzipiell zwei Methoden zur Abstandsmessung in Betracht:

2.3 Arbeiten im Modus Konstante Höhe (Constant-Height)

Im Aufnahmemodus der konstanten Höhe wird die Spitze mit Hilfe eines Piezoelementes auf einen Abstand von wenigen Å an die Probe herangefahren. Anschließend wird die Spannung des Piezoelementes konstant gehalten, d.h. die Spitze bleibt auf einem konstanten Abstand (=constant height) über der Probenoberfläche. Wird nun die Spitze in x-Richtung über die Probenoberfläche gefahren, so ändert sich der beobachtete Tunnelstrom aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs des Abstandes Spitze – Oberfläche fortlaufend. Die aufgenommenen Meßwerte für den Tunnelstrom können nun in einem I_{Tunnelstrom}(x)-Diagramm eingetragen werden und liefern so ein Höhenprofil der untersuchten Oberfläche.



2.4 Arbeiten im Modus Konstanter Strom (Constant-Current)

Im Aufnahmemodus des konstanten Stromes (= constant current) wird die Spitze mit Hilfe des Piezoelementes auf einen Abstand von wenigen Å an die Probe herangefahren. Es wird ein Tunnelstrom eingestellt, der für die nachfolgenden Meßwertaufnahmen eine Referenz darstellt. Wird nun die Spitze in x-Richtung über die Probenoberfläche gefahren, so ändert sich, wie in der Methode der konstanten Höhe, auch hier der beobachtete Tunnelstrom aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs von Abstand Spitze – Oberfläche fortlaufend. Aus diesem Grund wird durch eine Regelelektronik die Spitze mit Hilfe des Piezoelementes auf einen solchen Abstand eingestellt, daß der gemessene Tunnelstrom mit dem voreingestellten Referenzstrom abgeglichen wird.

Die Spitze folgt damit durch Variation der z-Piezo-Spannung den Konturen der Probenoberfläche. Die aufgenommenen Meßwerte für den Tunnelstrom können nun in einem U_{Piezosteuerspannung}(x)-Diagramm eingetragen werden und liefern auch hier ein Höhenprofil der untersuchten Oberfläche.



Abbildung 3 – Messung im Constant-Current-Modus

Abbildung 4 – Spannungs-Abstandsdiagramm

3 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche.

In einem ersten Teil wird die Struktur von Molekülaggregaten, die von teilweiser erheblicher biologischer und technischer Relevanz sind, auf Oberflächen untersucht. Die Bildgewinnung von Aggregaten auf Oberflächen dient dabei der Strukturanalyse. Spektroskopische Messungen deuten bei den verschiedenen Substanzen auf ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten. Durch eine Verknüpfung mit mikroskopischen Daten kann hier gezielt die noch unbekannte Aggregatstruktur aufgeklärt werden.

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeiten wird die Entwicklung einer neuen Form der optischen Rastertunnelspektroskopie beschrieben. Hier liefern die Ergebnisse aus dem ersten Teil wertvolle Informationen.

3.1 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen

Ein Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit ist die rastertunnelmikroskopische Charakterisierung nativer und synthetischer Bakteriochlorophylle. Diese Stoffgruppe beinhaltet als gemeinsames Strukturelement einen zentralen Porphyrin-Ring. Eine kurze Beschreibung der Nomenklatur der untersuchten Porphyrine ist dem Anhang zu entnehmen.

3.1.1 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F

Es ist aus der Literatur eingehend bekannt, daß in den Chlorosomen von phototrophen Grünbakterien (Chlorobium tepidium) ein großer Anteil von Bakteriochlorophyll *c* enthalten ist [11,12].



Abbildung 5 – Struktur von 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F}

Diese Pigmente sind in der Lage, auch ohne die in der Zelle vorkommenden strukturstützenden Proteine, selbstorganisierte und ausgedehnte Aggregate zu bilden [13,14]. Die Aggregation konnte *in vitro* durch eine Rotverschiebung der Qy-Bande von 662 nm (Monomer) nach 748 nm (Aggregat) sowie der Soret-Bande von 430 nm (Monomer) nach 452 nm (Aggregat) im unpolaren Lösungsmittel Hexan nachgewiesen werden. Nach einer Zugabe von Methanol wurden erneut die ursprünglichen Monomerenbanden beobachtet, d.h. die Aggregate wurden durch die Zugabe eines polaren Lösungsmittel wieder aufgelöst [15]. Weiterführende Experimente zeigten, daß sowohl die Hydroxylgruppe an C(3), als auch das Zentralmetallatom sowie die Carbonylfunktion an C(13) von essentieller Bedeutung für die Aggregation sind [10,16]. Die in der Literatur gefundenen und im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich aufgenommenen Infrarotspektren von 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll *c*_F–Aggregatfilmen untermauern diesen Befund [16,17].

Die OH-Streckschwingung an C(3) wird von ~3700 cm⁻¹ (freie OH-Gruppe) nach 3170 cm⁻¹ verschoben, dies spricht für eine starke Wasserstoffbrückenbindung. Zusätzlich verschieben sich die Carbonylstreckschwingungen an C(13) von 1705 cm⁻¹ für eine freie Schwingung nach 1650 cm⁻¹. Die beobachteten IR-Frequenzen von 1611 cm⁻¹, 1551 cm⁻¹ und 1537 cm⁻¹ sind charakteristisch für ein fünffach koordiniertes Magnesiumzentralmetallatom. Weitere Hinweise für ein extensives sowohl *in vivo* als auch *in vitro* Aggregationsverhalten liefern Untersuchungen von Resonanz Ramanspektren [18-21], Fluoreszenzmessungen [22,23], CD-Aufnahmen [24,25] sowie NMR- [26] und Röntgenstrukturanalysen [27-30].

Eine detaillierte Untersuchung und Verifikation der in der Literatur vielfältig vorgeschlagenen Aggregatstrukturen mit Hilfe von Rastersondenmethoden fehlte bis dato an dieser Stelle.

In einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr, Prof. Dr. Holzwarth, wurde die Struktur und das Aggregationsverhalten von 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F (BChl *c*), dem Stereoisomerengemisch von 3¹R/S- BChl *c* sowie einigen synthetischen Bakteriochlorophyllen untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit war die rastertunnelmikroskopische Charakterisierung der Bakteriochlorophylle und deren Eignung für die nachfolgend realisierte neue Form der optischen Rastertunnelspektroskopie. Teile dieser Arbeiten zu den Bakteriochlorophyllen wurden im Vorfeld als Teil der Dissertation veröffentlicht [31].

Jesorka zeigte im Rahmen seiner Dissertation [32], daß das Aggregationsverhalten von BChl *c* durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels gesteuert werden kann. In einer Lösung von BChl *c* in trockenem Tetrahydrofuran (polares Lösungsmittel) wurden Monomere gefunden, eine Lösung von BChl *c* in weniger polarem, getrocknetem Dichlormethan sollte zu Dimeren führen. BChl *c* in unpolarem Hexan schließlich führt zur Bildung von Oligomeren.



Abbildung 6 – UV/VIS-Spektren von 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F

Zur Überprüfung dieser These wurden von BChl *c* entsprechende Lösungen angefertigt und mit Hilfe der RTM untersucht.

Die Proben von BChl *c* wurden jeweils mit getrocknetem Tetrahydrofuran bzw. Dichlormethan aufgenommen und eine Konzentration von 0,1 mmol / I eingestellt. Die Lösung von BChl *c* in Hexan musste durch Verdünnung einer 1 mmol / I-Stammlösung von BChl *c* in Dichlormethan mit Hexan im Verhältnis 1:99 (vol:vol) dargestellt werden, da BChl *c* nicht in Hexan gelöst werden kann.

Die Auftragung auf die verwendeten Molybdänsulfid- bzw. HOPG-Oberflächen wurde für das Ziel einer homogenen Oberflächenbenetzung mit der Spin-off-Methode durchgeführt. Diese Beschichtungsmethode ist im Anhang beschrieben.

Zur Identifizierung wurden die gefundenen Moleküle mit Orbitalbildern (HOMO / LUMO) verglichen, die durch einfache semiempirische Rechnungen mit dem Programm Hyperchem¹ erhalten wurden.

¹ Rechnung und Modellierung mit HyperChem[®], Methode PM3



Abbildung 7 – HOMO

Diesen Abbildungen ist zu entnehmen, daß erwartungsgemäß die höchste Elektronendichte für HOMO und LUMO im Bereich des Porphinringgerüstes zu finden ist. Die Seitengruppen, insbesondere der Farnesylesterschwanz (hier der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet), sind nicht sichtbar. Das wiedergegebene Rastertunnelbild eines einzelnen Bakteriochlorophyll-Moleküls sollte bei planer Auflage auf dem Substrat demnach die Dimensionen von rund 0,85 x 1,15 nm besitzen.

Die nachfolgenden Messungen wurden auf den RTM-Standardoberflächen HOPG und MoS₂ durchgeführt. Wie dem Anhang zu entnehmen ist, zeigt HOPG unter bestimmten Umständen eine ausgeprägte Neigung zu Artefakten. Es zeigen sich auf HOPG teilweise ausgedehnte Moiré-Muster. Eine detailierte Untersuchung zu diesen störenden Effekten findet sich in erschöpfender Zahl in der Literatur [33]. MoS₂-Oberflächen zeigen dagegen keine Neigung zur Bildung von Artefakten. Dies wird jedoch mit einem Qualitätsverlust der erhaltenen Bilder erkauft. Bilder von Molybdändisulfidoberflächen erscheinen gegenüber HOPG von geringerer Schärfe und Kontrast. Aus diesen Gründen wurden vergleichende Messungen auf den Oberflächen HOPG und MoS₂ durchgeführt.

3.1.1.1 Messungen auf Molybdändisulfidoberflächen (MoS₂)

3.1.1.1.1 BChl *c*-Monomer

Die Lösung von BChl *c* in Tetrahydrofuran wurde, wie oben beschrieben, auf eine frisch präparierte MoS₂–Oberfläche gegeben und unmittelbar darauf mit RTM untersucht. Die Vorspannung betrug +1,6 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine typische Aufnahme eines einzelnen BChl *c*-Moleküls.

Abbildung 8 – LUMO



Abbildung 9 – Einzelmolekül von 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll *c*_F auf MoS₂

Diese Abbildung zeigt die leicht ovale Form eines einzelnen BChl *c*-Moleküls auf MoS_2 . Es konnten rund zwanzig dieser separierten Einzelmoleküle auf einem Größenabschnitt von 189 x 189 nm nachgewiesen werden. Eine numerische Auswertung ergibt eine Durchschnittsgröße von $0,86 \pm 0,05 \times 1,09 \pm 0,06$ nm. Verglichen mit durchgeführten PM3-Rechnungen (Ausdehnung von HOMO / LUMO: ~0,85 x 1,15 nm, s.o.) kann eine sehr gute Übereinstimmung der Größen aus semiempirischer Rechnung und Oberflächenmessung festgestellt werden. Die Höhe des Moleküls kann aus Profilschnitten auf rund 0,5 nm bestimmt werden.

Dem Bild ist zu entnehmen, daß der Farnesylesterrest des BChl *c*-Moleküls nicht detektiert werden kann. Dies konnte sowohl den semiempirischen Rechnungen als auch der Literatur vorab entnommen werden [34]. In Lit. [34] zeigen Rivera und Koautoren, daß eine Variation von Vorpannung und Tunnelstrom zu einer deutlich unterschiedlichen Tunnelbildmorphologie führen. Im vorliegenden Fall von BChl *c* auf MoS₂ sollten nur hohe Vorpannungen zu einer Detektion des Farnesylesterrestes führen. Gleichzeitig sollte es zu einem Ausblenden des Porphyrinringsystems kommen. Ein durchgeführter Versuch mit einer BIAS-Vorspannung von 2,5 Volt zeigte kein Indiz für das Vorhandensein des Esterrestes, lediglich das Porphyrin-Gerüst des BChl *c*-Moleküls wurde unschärfer. Es konnte eine gleichzeitige Zunahme des Rauschpegels registriert werden.

3.1.1.1.2 BChl *c*-Dimer

Spektroskopische Untersuchungen hatten gezeigt, daß BChl *c* in Dichlormethan sich in der flüssigen Phase zu Dimeren formiert [17]. Eine Untersuchung mit Hilfe von RTM sollte Aufschluß über die Struktur der Dimeren geben.

Die Lösung von BChl *c* in dem weniger polaren Lösungsmittel Dichlormethan wurde, wie oben beschrieben, auf eine frisch präparierte MoS_2 –Oberfläche gegeben und unmittelbar darauf mit RTM untersucht. Die Vorspannung betrug +1,6 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine typische Aufnahme eines einzelnen BChl *c*-Dimers.



Abbildung $10 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Dimer auf MoS₂

Die Dimensionen des oben abgebildeten BChl *c*-Dimers betragen 0,9 x 1,6 nm. Eine Auswertung von 200 deutlich voneinander separierter BChl *c*-Dimeren zeigt eine schmale Größenverteilung von $0,91 \pm 0,05 \times 1,58 \pm 0,07$ nm. Auch hier ist der Farnesylesterrest des Moleküls nicht zu detektieren.

3.1.1.1.3 BChl *c*-Tetramer

Die Lösung von BChl *c* in n-Hexan, dem im Laufe dieser Messreihe unpolarsten Lösungsmittel, wurde auf eine frisch präparierte MoS_2 –Oberfläche gegeben und unmittelbar darauf mit RTM untersucht. Die Vorspannung betrug +1,6 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Schon in der Präparationsphase der Lösung zeigte sich das ausgeprägte Aggregationsverhalten der Moleküle. Nach einer Verdünnung der BChl *c*-Stammlösung in Dichlormethan mit Hexan (s.o.) veränderte sich die Struktur der homogenen grünen Lösung.

Nach einer Zeitspanne von rund einer Minute wurden größere, mit dem Auge sichtbare Aggregate in der Lösung aufgebaut. Diese Aggregate schwammen bei gleichzeitigem, intensivem Größenwachstum analog einer Brown'schen Molekularbewegung in der Lösung umher. Gleichzeitig entfärbte sich die Lösung von dunkelgrün nach hellgrün.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine typische Aufnahme mehrerer separierter BChl *c*-Tetramere.



Abbildung $11 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Tetramer auf MoS₂

Die Dimensionen des oben abgebildeten BChl *c*-Tetramers betragen im Durchmesser 2,2 nm. Eine Auswertung von mehreren hundert deutlich separierter BChl *c*-Tetrameren zeigte eine Größenverteilung von 2,2 \pm 0,2 nm. Analog zu den vorangegangenen Messungen ist auch hier der Farnesylesterrest des Moleküls nicht zu detektieren.

3.1.1.2 Messungen auf HOPG

Aus Vergleichszwecken wurden die oben beschriebenen Messungen auf HOPG verifiziert. Im Gegensatz zu den Messungen auf MoS₂ zeigte eine direkt an die Beschichtung mit Probensubstanz angeschlossene Untersuchung keine Moleküle. Anstatt dessen wurde regelmäßig ein Kontakt der Spitze mit Objekten an der Oberfläche bzw. ein Kontakt mit der HOPG-Oberfläche festgestellt. Es konnte anschließend nur die unbelegte HOPG-Oberfläche gemessen werden. Bei diesen Messungen konnten weder einzeln separierte BChl *c*-Monomere, noch Dimere oder Tetramere auf HOPG detektiert werden.

Ein Kontakt mit Objekten auf der Oberfläche bzw. der Kontakt mit der Probenoberfläche machte jeweils einen Wechsel der verwendeten Tunnelspitze notwendig.

Erst nachdem der Probe eine Ruhezeit von mehreren Stunden eingeräumt wurde, konnten die nachfolgend abgebildeten Strukturen von BChl *c*-Molekülen auf HOPG nachgewiesen werden. Danach hat eine Reorganisation der Molekülaggregate auf der Oberfläche stattgefunden. Dieser Befund ist vergleichbar mit den Arbeiten von Bourque und Mitarbeitern, die Chlorophyll *a* in Form von Langmuir-Blodgett-Filmen untersuchten [35]. In der erwähnten Arbeit wurde eine Reorganisationszeit von 30 Minuten beziffert, die vor einer Untersuchung mit RTM abgewartet werden musste. Nach dieser Reorganisationszeit konnten geordnete Strukturen von Chlorophyll *a*-Dimeren nachgewiesen werden, die von Bourque als Basisstrukturen des Reaktionszentrums von Photosystem II bezeichnet wurden [35].

3.1.1.2.1 BChl *c*-Monomer

Die optisch blaue Lösung von BChl *c* in Tetrahydrofuran wurde, wie oben beschrieben, auf eine frisch präparierte HOPG–Oberfläche gegeben. Es wurde eine Reorganisationszeit von sechs Stunden abgewartet. Die Vorspannung betrug +0,8 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Es konnten keine BChl *c*-Moleküle auf HOPG nachgewiesen werden.

Auch die wiederholte Untersuchung verschiedener Chargen von BChl c auf diversen HOPG-Oberflächen, Variation der verwendeten Vorspannung im Bereich von +5 Volt bis –5 Volt und des Stromes (0,5 – 3 nA) führte zu keinem Nachweis von BChl c auf HOPG in Monomerenform. Eine optische Inaugenscheinnahme der jeweiligen Probenoberfläche zeigte jedoch eine sichtbare, partielle Belegung der Oberfläche.

Aus diesen Befunden kann abgeleitet werden, daß BChl *c*-Monomere keine ausreichende Wechselwirkung mit der untenliegenden HOPG-Oberfläche besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß die Moleküle bei Annäherung der Spitze von dieser zur Seite geschoben werden und sich deshalb einer Untersuchung entziehen.

3.1.1.2.2 BChl *c*-Dimer

Die optisch grüne Lösung von BChl *c* in Dichlormethan wurde auf eine frisch präparierte HOPG–Oberfläche gegeben. Es wurde eine Reorganisationszeit von sechs Stunden abgewartet. Die Vorspannung betrug +0,8 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Aufnahme eines strukturierten Aggregates, dessen Untereinheiten sich aus BChl *c*-Dimeren zusammensetzen.



Abbildung $12 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Dimer auf HOPG

Die Abbildung zeigt eine geschwungene, planare Anordnung von gestreckten Ringen. Die Ringe besitzen eine Dimension von $1,0 \pm 0,1 \times 1,6 \pm 0,1$ nm. Verglichen mit den Messungen auf MoS₂ ergibt sich eine sehr gute Größenübereinstimmung ($0,91 \pm 0,05 \times 1,58 \pm 0,07$ nm, s.o.). Durch einen direkten Vergleich mit den durchgeführten Elektronendichterechnungen kann auf die Strukturierung der gestreckten Ringe als BChl *c*-Dimer geschlossen werden. Die Aggregation der einzelnen Moleküle zu Dimeren ist durch C=O•••H-O•••Mg-Brückenbindungen gegeben. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht diesen Strukurvorschlag.



Abbildung 13 – Strukturen von 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} –Dimeren

Die beobachtete geschlängelte Struktur, sowie das bei optimalen Mg•••O-H und O-H•••O=C-Abständen gemessene Seitenverhältnis des BChl *c*-Dimers stehen im Einklang mit diesem Strukturvorschlag. Holzwarth und Schaffner postulierten auf Basis von semiempirischen Rechnungen einen Strukturvorschlag [36], der mit den durchgeführten RTM-Messungen bestätigt werden konnte.

3.1.1.2.3 BChl *c*-Tetramer

Die optisch grüne Lösung von BChl *c* in Hexan wurde auf eine frisch präparierte HOPG–Oberfläche gegeben. Es wurde eine Reorganisationszeit von sechs Stunden abgewartet. Die Vorspannung betrug +0,8 Volt, der vorgegebene Tunnelstrom 2 nA.

Prinzipiell wurden zwei Formen von Aggregaten auf der Oberfläche detektiert.

BChl c-Tetramere in Kettenform

Die häufigste gemessene Form von Aggregaten entspricht der nachstehend abgebildeten Kettenform.



Abbildung $14 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Tetramerketten auf HOPG

Diese Ketten von BChl *c*-Aggregaten konnten nur auf HOPG detektiert werden. Die Länge der Ketten variierte von einigen hundert nm bis zu mehr als 3 µm. Eine maximale Länge kann nicht wiedergeben werden, da der Aufnahmebereich der verwendeten Rastertunnelmikroskope nicht ausreichend groß war.

Sehr gut erkennbar ist in diesen Aufnahmen, daß die Ketten aus einzelnen, runden Substrukturen aufgebaut sind. Diese runden Bereiche besitzen einen Durchmesser von 2,2 \pm 0,2 nm und entsprechen damit in Form und Größe genau den auf MoS₂ gefundenen BChl *c*-Tetrameren. Der Abstand von Zentrum zu Zentrum der einzelnen Tetrameren beträgt in allen Aufnahmen 3,0 \pm 0,1 nm. Die nachfolgende Abbildung illustriert einen Höhenprofilschnitt durch eine Aggregat-Kette.





Neben dieser planaren Kettenstruktur konnte eine verschraubte Kettenstruktur auf HOPG detektiert werden. Diese ist den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen:



Abbildung 16 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Tetramerketten auf HOPG

Diese Bilder zeigen runde Strukturen, die den Tetrameraggregaten von BChl *c* zuzuordnen sind. Beachtenswert ist hier der in der Mitte der Abbildung sichtbare Versatz und die hinter den Aggregaten sichtbare Erhöhung der Ober-

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen

fläche. Die Bildanalyse zeigt für die HOPG-Höhen auf der linken und der rechten Bildseite die gleichen Werte. Es handelt sich bei dieser Erhöhung nicht um eine HOPG-Stufe.

Eine artifizielle Bildung der Struktur hinter den Aggregaten kann ausgeschlossen werden, da Doppelspitzenartefakte an dieser Stelle einen äquidistanten Abstand von den Aggregaten besitzen müssen. Dieses trifft hier nicht zu, die sichtbare Oberflächenerhöhung nimmt die Form einer Drehung an und mündet in einen Strang von BChl *c*-Tetrameren. Diese Schraubenstruktur ist einer Reihe von weiteren Aufnahmen zu entnehmen. Nachfolgend ist das Ende einer Kette gezeigt.



Abbildung $17 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Tetramerketten auf HOPG

Eine Erklärung für diese Struktur ist die Bildung von Röhren aus BChl *c*-Tetrameren, die hier aus der Lösung abgeschieden planar auf der HOPG-Oberfläche aufliegen. Die Existenz dieser Nanoröhren in den Antennensystemen wurde in der Literatur beschrieben, die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten für diese Stäbchen einen Durchmesser von 5 - 10 nm [37,38]. Dieser Durchmesser korreliert mit den oben gezeigten RTM-Bildern. Semiempirische Rechnungen zu diesen Nanoröhren finden sich in Lit. [36].

Diese besondere Form der Kette besitzt eine hohe Mobilität auf den verwendeten HOPG-Oberflächen. Das wird in den nachfolgenden Bildern deutlich.



Abbildung $18 - 3^{1}$ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG I

Das Bild zeigt eine Aufnahme einer HOPG-Oberfläche. Im oberen Bereich ist zur Orientierung eine HOPG-Stufe, im unteren Bereich ein Loch sichtbar.



Abbildung 19 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG II

Eine vergrößerte Aufnahme in Abbildung 19 zeigt die HOPG-Stufe und im Abstand von 140 nm einige BChl *c*-Aggregatstrukturen.



Abbildung 20 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG III

In einer weiteren Aufnahme ist dieser Bereich vergrößert. Die Aggregate bestehen aus mehreren der oben beschriebenen Röhrchen.



Abbildung 21 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG IV

In dem unmittelbar hierauf aufgenommenen Bild ist eine deutliche Veränderung der Aggregatlagen zu entnehmen.

Die nachfolgende Aufnahme zeigt vier separierte Ketten von BChl *c*.



Abbildung 22 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG V

Diese sind möglicherweise aus der Aufspaltung des Nanoröhrchens durch Interaktion mit der RTM-Nadel entstanden. Eine Mehrfachdarstellung der Röhrchen durch ein Doppelspitzenartefakt kann aber nicht ausgeschlossen werden. Im linken Bildbereich ist der oben gezeigte HOPG-Krater sichtbar.

Es kann die Strecke des Nanoröhrchens wie folgt beschrieben werden:



Abbildung 23 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG VI

Die zeitliche und räumliche Auswertung der Aufnahmen zeigt, daß in einem Zeitrahmen von 510 Sekunden eine Distanz von 311 nm überbrückt wurde. Dies entspricht einer konstanten Driftgeschwindigkeit von ~37 nm / min.

BChl c-Tetramere in Form 2D / 3D-Aggregaten

Neben der Struktur, in der die Aggregate in Form von Ketten auf der HOPG-Oberfläche aufliegen, konnte eine zweite Aggregatstruktur detektiert werden. Diese Modifikation zeigt eine komplette Oberflächenbedeckung:



Abbildung 24 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – 2D/3D-Oberfächenstruktur

Abbildung 24 zeigt eine hochstrukturierte, fehlstellenfreie Oberflächenbedeckung von trigonaler Struktur, die mit verschiedenen Proben von BChl *c* und diversen HOPG-Oberflächen einwandfrei reproduziert werden konnte. Die auf der Oberfläche detektierten kreisrunden Aggregate besitzen einen Durchmesser von 2,2 \pm 0,2 nm, der Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt eines solchen Aggregates beträgt 3,0 \pm 0,1 nm. Diese Daten entsprechen exakt den Daten für die Aggregate, die in Form einzeln separierter Strukturen auf MoS₂ (Durchmesser) und in Form von Ketten auf HOPG (Durchmesser und Abstand) gefunden wurden. Höhenprofil-Schnitte belegen die regelmäßige Strukturierung:



Abbildung 25 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Höhenprofil der 2D/3D-Oberflächenstruktur

Die gemessene Struktur kann durch den Aufbau eines BChl *c*-Tetramers erklärt werden, in dem vier einzelne BChl *c*-Moleküle durch C=O•••H-O-Brückenbindungen untereinander in Form eines Kreises verbunden sind. Durch eine Koordination dieser Bindungen mit Mg•••O-H-Brücken einer unterliegenden Aggregatschicht kann eine zusätzliche Stabilisierung der Aggregate erreicht werden.



Abbildung 26 – 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F – Tetramer-Struktur

Eine alternative Struktur, in der es zu einer Wasserstoffbrückenbindung der OH-Funktion mit der Ester-Carbonylfunktion und damit gleichfalls zur Bildung eines optisch runden Aggregates kommt, kann aufgrund spektroskopischer Messungen ausgeschlossen werden [16]. Die Streckschwingung der Ester-C=O-Gruppe liegt für Monomere bei 1735 - 1740 cm⁻¹. Für aggregiertes BChI c kann keine Änderung der Schwingungsfrequenz festgestellt werden, dies spricht gegen eine Bindung an die Ester-Carbonylgruppe.

Die oben gezeigte Abbildung zeigt das schematische Grundmodell eines BChl *c*-Tetramers. Aus diesen einzelnen Tetrameren kann durch Aneinanderreihung sowohl die makroskopische Kettenform als auch die komplette Oberflächenbelegung dargestellt werden:



Abbildung 27 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Schematische 2D/3D-Oberfächenstruktur

Vereinzelt konnte eine Mischung von Kettenstruktur und Komplettbelegung detektiert werden. In diesen wurden Aggregatketten beobachtet, die sowohl auf unbelegter HOPG-Oberfläche als auch auf von Molekülaggregaten komplett belegten Oberflächenbereichen wiedergefunden wurden.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, daß die detektierte Form von kompletter Oberflächenbedeckung eine Mehrfachbeschichtung mit BChl *c*-Aggregaten darstellt. Dies ist in einigen Bildern zu erkennen, in denen in den Lücken des trigonalen Musters, der durch die runden Bereiche aufgebaut wird, weitere runde Objekte sichtbar werden. Zusätzliche Hinweise auf eine mehrlagige Struktur konnten durch Höhenprofilschnitte an den Grenzbereichen zwischen HOPG und BChl *c*-Aggregat erhalten werden.



Abbildung 28 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Grenzfläche des Aggregates zur HOPG-Oberfläche

Abbildung 28 zeigt einen Oberflächenbereich, in deren oberen rechten Bereich eine komplette Oberflächenbeschichtung mit BChl *c* sichtbar ist. Im unteren linken Bereich ist die unbelegte HOPG-Oberfläche sichtbar. Durch einen Höhenprofilschnitt durch die Grenze des BChl *c*-Aggregates wird der mehrlagige Aufbau des Aggregates sichtbar.



Abbildung 29 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Höhenprofil des Grenzübergangs in Abb. 28

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Kantenhöhe im Bereich von 1 nm liegt. Es konnten in anderen Profilschnitten deutlich größere Aggregathöhen bis zu 10 nm festgestellt werden, dies entspricht mehr als fünf Schichten bei angenommener gleicher Querleitfähigkeit von HOPG und Bakteriochlorophyll-Aggregaten. Die gemessenen Aggregathöhen stehen im Gegensatz zu den gewählten Parametern von Vorspannung und Tunnelstrom, da die Tunnelbarriere zwischen Spitze, Aggregat und HOPG-Oberfläche in diesem Bereich zu groß werden sollte.

Die Messung von mehrlagigen Aggregaten steht im Kontrast zu der Annahme, daß RTM-Aufnahmen nur bei einer sehr dünnen Oberflächenbelegung wie einer Monoschicht möglich sind. Erst eine erhöhte vertikale Leitfähigkeit über mehrere Schichten hinweg ermöglicht Aufnahmen dieses Typus. Es wurde beobachtet, daß es einer Tunnelspannung ≥ 0.5 V bedurfte, um strukturierte BChl c-Bilder von Mehrschichtaggregaten zu erhalten. Bei kleineren Tunnelspannungen kollidierte die Nadel mit der Schicht, um den voreingestellten Sollwert von 2 nA Tunnelstrom zu erreichen. Eine Aufnahme von STM-Bildern war an dieser Stelle nicht mehr möglich. Eine Erklärung für die offensichtliche Leitfähigkeit der Mehrschichtaggregate bei höheren Tunnelspannungen ist eine starke Excitonenkopplung. Semiempirische Rechnungen sowie das stark rotverschobene Aggregatspektrum zeigen deutlich ausgeprägte Bandstrukturen. BChl c -Aggregate sind danach auch in vertikaler Richtung Halbleiter mit räumlich weitreichenden Leitfähigkeitsbändern. Tunnelelektronen werden in diese Leitfähigkeitsbänder injiziert, wenn ihre Energie ausreicht das (BChl c)_n Redoxpotential zu überwinden. Zur Prüfung dieser These müssen noch systematische Strom-Spannungskurven in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Aggregatstruktur aufgenommen werden. Zusätzlich empfehlen sich an dieser Stelle weitere Rechnungen, die am MPI für Strahlenchemie durchgeführt werden sollen [39].

3.1.1.3 Rasterkraftaufnahmen (RKM) von BChl c-Aggregaten

Für einen direkten Vergleich der Rastersondenmethoden und unter dem besonderen Aspekt der Methodenergänzung wurde eine HOPG-Oberfläche mit BChl *c*-Tetramerenbeschichtung mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Wie oben bereits beschrieben, wurde bei der Untersuchung von BChl *c*-Aggregaten eine häufige Berührung von Probenmolekülen mit der Spitze des RTM registriert, die regelmäßig zum Abbruch der Messung führte. Dies wurde als Hinweis auf eine teilweise amorphe und vielschichtige Oberflächenbedeckung gewertet. Von Interesse war hier, in welcher Form die supramolekulare Aggregatstruktur auf HOPG vorliegt. Ein weiterer Aspekt ist die statistische Verteilung der bei den RTM-Messungen gefundenen Ketten- bzw. 2/3D-Oberflächenbedeckungsformen.

Die ersten Aufnahmen wurden im Kontaktaufnahmemodus (contact mode) des RKM, in dem die Cantilever-Nadel über die Probenoberfläche gezogen wird, aufgenommen.

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen

Es zeigte sich, daß regelmäßig Störungen auftraten, die als an der Nadel anhaftende BChl *c*-Moleküle identifiziert wurden. In diesem Aufnahmemodus zerstörte die über die Probenoberfläche gezogene Nadel die vorhandenen Aggregatstrukturen. Dieser Befund lässt sich mit einer zu geringen Wechselwirkung von BChl *c*-Aggregaten und der HOPG-Oberfläche erklären. Auch bei minimaler Krafteinstellung und damit geringer Interaktion zwischen Nadel und Probe konnten keine BChl *c*-Aufnahmen gewonnen werden.

Die weiteren Aufnahmeversuche erfolgten im Oszillationsmodus (tapping mode), in dem die Cantilever-Nadel über der Probe zu Schwingungen angeregt wird und bei Interaktion mit Probenmolekülen eine Verschiebung der angeregten Schwingungsfrequenzen registriert werden kann. Dieser Modus wird auch als nicht-Kontakt Modus (non-contact mode) bezeichnet.



Hier konnten die nachfolgenden Aufnahmen gewonnen werden:

Abbildung 30 – RKM-Aufnahme von 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Aggregaten auf HOPG

Die Aufnahme zeigt einen Größenausschnitt von 3000 x 3000 nm der mit BChl *c*-Tetrameren beschichteten HOPG-Oberfläche. Im unteren Bildbereich zeigt sich eine große Struktur mit einem Durchmesser von rund 1000 nm. Die Aufnahme zeigt zusätzlich über dreißig statistisch verteilte Strukturen mit einem Durchmesser von 25 bis 100 nm. Einzeln separierte BChl *c*-Tetramere mit einem Durchmesser von 2 nm sind in dieser Aufnahme wegen der zu geringen lateralen Auflösung nicht nachweisbar.


Abbildung 31 – RKM-Aufnahme von $3^{1}R$ -[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Aggregaten auf HOPG

Abbildung 31 zeigt zentriert die oben beschriebene Struktur mit einem Durchmesser von 1000 nm. Es ist zu beachten, daß die Aufnahme zeitlich unmittelbar nach dem ersten Bild gemacht wurde, um Substrukturen in diesem Aggregat aufzuklären. Bei einer genauen Betrachtung der oberen Bildhälfte können keine der vormals sichtbaren kleineren Strukturen von 25 - 100 nm mehr nachgewiesen werden. In der unteren Bildhälfte sind diese Strukturen weiterhin nachweisbar. Dieser Befund wurde bei allen RKM-Aufnahmen registriert: Bei einer ersten Aufnahme konnten kleine Strukturen von BChl *c*-Aggreagten auf HOPG nachgewiesen werden, bei einer anschließenden zweiten Aufnahme waren diese nicht mehr nachweisbar.

Dieser Befund erklärt sich wie schon im Kontaktmodus mit einer zu geringen Wechselwirkung von Probenmolekülen und der HOPG-Oberfläche. Bei der ersten Aufnahme werden die Moleküle mit der Nadel weggeschoben.



Abbildung 32 – Höhenprofil von Abb. 31

Abbildung 32 zeigt ein Höhenprofil dieser großen Aggregatstruktur. Das Höhenprofil zeigt eine Ausdehnung von 1100 nm. Die Höhe der Substrukturen bestimmt sich auf 50 nm bei einer Breite von 50 - 200 nm. Eine weitere Feinstrukturierung ist dem Schnitt nicht zu entnehmen.

Eine Beurteilung der supramolekularen Struktur von BChl *c*-Aggregate mit der Fragestellung, ob BChl *c* primär in der Form der kompletten Oberflächenbedeckung oder in Form von Kettenstrukturen vorliegt, konnte mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie nicht abschließend geklärt werden. Für die makroskopische Strukturaufklärung bestand daher die Notwendigkeit einer weiteren, berührungsfreien Oberflächenuntersuchung.

3.1.1.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)

Für eine Strukturaufklärung der supramolekularen Erscheinungsform von BChl *c*-Aggregaten auf HOPG wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gewählt.



Abbildung 33 – REM-Aufnahme einer unbelegten HOPG-Oberfläche

Die Abbildung zeigt zu Vergleichszwecken eine unbeschichtete HOPG-Oberfläche, die mit dem REM aufgenommen wurde. Sie zeigt keine besonderen Strukturmerkmale, es sind mehrere durch Bruchkanten abgestufte Ebenen zu erkennen.

Analog zu den RTM- und RKM-Messungen wurde eine HOPG-Probenoberfläche mit BChl *c*-Tetrameren beschichtet. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche ergab die nachfolgenden Aufnahmen:

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen



Abbildung 34 – REM-Aufnahme von BChl c-Aggregaten auf HOPG

Die REM-Aufnahme zeigt eine Oberflächenaufnahme, in der helle und dunkle Bereiche erkennbar sind. Dabei entsprechen die hellen Bildbereiche der unbelegten HOPG-Oberfläche, die dunklen Bildbereiche entsprechen BChl *c*-Aggregaten. Eine dünne, in den REM-Aufnahmen nicht sichtbare Belegung mit Molekülen auch in den hellen Bildbereichen kann nicht ausgeschlossen werden. In den unbelegten Bildbereichen sind dunkle Inseln von Aggregaten sichtbar. Es ist keine symmetrische oder scharfe Begrenzung der hellen Bereiche zu erkennen. Die Gesamtstruktur kann mit den Attributen unscharf und wolkenähnlich beschrieben werden.



Abbildung 35 – REM-Aufnahme von BChl *c*-Aggregaten auf HOPG Abbildung 35 zeigt hier eine Aufteilung des Bildes in eine weitgehend dünn bzw. unbelegte Oberfläche im rechten Bildbereich und eine dicke Belegung im linken Bildbereich. Im dem mit Aggregaten belegten Bildbereich finden sich zwei HOPG-Bruchstücke. Eine HOPG-Bruchkante verläuft diagonal über die Aufnahme und überquert dabei alle Bedeckungsgrade.

Eine Vergrößerung der Aufnahme im Bereich des rechten HOPG-Bruchstücks verdeutlicht den Verlauf der Grenze von belegter zu unbelegter Oberfläche:



Abbildung 36 – REM-Aufnahme von BChl *c*-Aggregaten auf HOPG

Im linken Bildbereich ist deutlich eine Oberflächenbedeckung erkennbar, die unscharf in einen Bereich mit geringerer Bedeckung auf der rechten Bildseite übergeht. Die Anzahl der Inselstrukturen nimmt dabei mit der Entfernung zum beschichteten Teil stetig ab. Die Struktur dieser einzeln separierten Aggregatstrukturen wird in der nachfolgenden Abbildung veranschaulicht:



Abbildung 37 – REM-Aufnahme von BChl *c*-Aggregaten auf HOPG

Deutlich erkennbar ist hier eine unstrukturierte Oberflächenbedeckung mit BChl *c.* Es sind Teile mit vollkommener als auch partieller Bedeckung sichtbar. Es sind verschiedene Aggregathöhen zu erkennen.

Der Vergleich der Strukturen aus der Rasterelektronenmikroskopie mit den oben gezeigten RTM-Aufnahmen beinhaltet keinen Widerspruch. Es muß an dieser Stelle verdeutlicht werden, daß die RTM-Aufnahmen eine maximale Kantenlänge von 0,56 µm besitzen. RTM-Bilder von BChl *c*-Aggregaten wurden in der Regel mit Bildkantenlängen von 30 nm (=0,03 µm) aufgenommen. Die aufgenommenen REM-Bilder zeigen typische Bildgrößen im Bereich von 15 µm. Demzufolge wird bei der RTM nur ein kleiner Teilbereich der Oberfläche dargestellt, für den besondere Bedingungen gelten. Voraussetzung für RTM ist eine dünne Oberflächenbedeckung im Bereich weniger Moleküllagen. Die REM Bilder zeigen, daß dies nur an wenigen Stellen der Oberfläche zutrifft. Die in den REM-Bildern gezeigte vielschichtige Oberflächenbedeckung erklärt den bei RTM-Messungen oft registrierten Kontakt zwischen BChl *c*-Molekülen und der Nadelspitze.

3.1.1.5 Zusammenfassung der Messungen an BChl *c*-Aggregaten

Es konnte gezeigt werden, daß die Aggregation von BChl *c*-Molekülen durch die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittel gezielt gesteuert werden kann. Die Verwendung von polarem Tetrahydrofuran belässt das BChl *c* in der ursprünglichen Monomerenform. Durch ein weniger polares Medium, hier Dichlormethan, bilden sich Dimere. Die Verwendung von unpolarem Hexan schließlich führt zur Bildung von Tetrameren und Aggregaten. Dieses Modell beruhte bislang auf rein spektroskopischen Daten. Die vorliegende Arbeit konnte die Struktur der gebildeten Tetramer-Aggregate aufklären.

Die Monomeren entziehen sich auf HOPG wegen ihrer hohen Mobilität einer rastertunnelmikroskopischen Charakterisierung, auf MoS₂ konnte BChl *c* in Monomerenform nachgewiesen werden. BChl *c*-Dimere konnten sowohl auf HOPG als auch auf MoS₂ nachgewiesen werden. Die Form und Größe der Dimerenstrukturen auf HOPG unterscheidet sich nicht von der auf MoS₂.

Es findet sich jedoch ein deutlicher Strukturunterschied in Bezug auf eine zweidimensionale Anordnung. BChl *c*-Dimere werden auf MoS₂ in ihrer Erscheinungsform fixiert und können direkt vermessen werden. Auf HOPG kann der Nachweis erst nach einer Reorganisationszeit durchgeführt werden. In dieser Reorganisationszeit bewegen sich die einzelnen Dimeren auf der HOPG-Oberfläche. Diese Bewegung findet statt, bis das Aggregat auf eine Größe angewachsen ist, daß dieses eine ausreichende Wechselwirkung mit der HOPG-Oberfläche ausbildet und fixiert wird. Demzufolge werden die Dimeren in der Lösung gebildet, die regelmäßige Strukturierung ist eine Folge der Interaktion mit der HOPG-Oberfläche.

Die Untersuchung von BChl *c*-Aggregaten in ihrer Tetramerenform führt zu einem analogen Ergebnis. Die Aggregation zu Tetrameren findet auch hier in der Lösung statt, auf MoS₂ wird diese Modifikation fixiert und kann direkt vermessen werden. Auf HOPG muß eine Reorganisationszeit abgewartet werden, die

zur regelmäßigen Strukturierung in Form von zwei- und dreidimensionalen Aggregaten führt, die dann mit Hilfe des RTM untersucht werden konnten.

Im Rahmen der Kooperation mit dem MPI für Strahlenchemie wurde eine Reihe weiterer Chlorine auf ihre Struktureigenschaften mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht. Dort war es nach den strukturaufklärenden Untersuchungen am BChI *c* von besonderem Interesse, wie synthetische Chlorine aggregieren und welche Oberflächenstrukturierungen gebildet werden. In Lit. [32] wurde mit Photoaktionsspektroskopie (auf TiO₂) die Energieumwandlungseffizienz eines strukturverwandten Pigmentsystems untersucht. Bei einem geeigneten Molekül kann die Aggregatstruktur und deren Lage an Mikrooberflächenelektroden gezielt gesteuert werden. Das eröffnet eine neue Klasse von leistungsfähigen Solarzellen.

Ein Augenmerk gilt hier den Elektronentransfer-Dyaden. Diese bezeichnen eine Gruppe von Chlorinen, in denen die Ladungstrennung durch Lichteinstrahlung im Porphyrin-Ring stattfindet und die negative Ladung anschließend in einem Fulleren delokalisiert gespeichert wird. Nähere Informationen sind in der Dissertation des Kooperationspartners am MPI zu finden [40] und [32].

Zwei weitere im Rahmen dieser Arbeit untersuchte semisynthetische Chlorine sind die Verbindungen MK-OI-44 und MK-OI-46.





Abbildung 38 – Strukturformel MK-OI-44 Abbildung 39 – Strukturformel MK-OI-46

Sie besitzen zum untersuchten BChl *c* vergleichbare Struktureigenschaften.

Beide Chlorine unterscheiden sich voneinander durch die Länge ihres Esterrestes. Substanz MK-OI-44 besitzt einen Dodecyl-Rest (C_{12}), dieser ist bei MK-OI-46 durch einen Docosanyl-Rest (C_{22}) substituiert.

Aus spektroskopischen Voruntersuchungen am MPI wurde auch bei diesen beiden Substanzen ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel festgestellt.

3.1.2 MK-OI-44

3.1.2.1 Messung an Monomeren

Die Substanz wurde in THF gelöst und eine Konzentration von 10⁻⁴ mol / I eingestellt. Die blaue Lösung von Monomeren in THF wurde mit Spin-off auf HOPG aufgetragen. Anschließend wurde im Vakuum restliches Lösungsmittel abgezogen. Eine optische Inaugenscheinnahme zeigte eine dünne und homogene Oberflächenbedeckung. Es konnten die folgenden Aufnahmen gewonnen werden.



Abbildung 40 – MK-OI-44 (Monomer) auf HOPG

Die Abbildung zeigt eine HOPG-Oberfläche, in deren Zentrum eine horizontale Bruchkante ist. Eine weitere Bruchkante ist im unteren Aufnahmebereich zu erkennen. Es zeigt sich auf der Oberfläche eine wolkige und unvollständige Oberflächenbedeckung mit Molekülen.

Für eine detaillierte Betrachtung der erkennbaren Monomeren wurde ein entsprechender Bereich auf der Oberfläche ausgewählt und dieser eingehend untersucht. Der für diese Messungen gewählte Ausschnitt ist in der Abbildung durch das gestrichelte Quadrat angedeutet.

Es wurden bei der Untersuchung dieser und anderer Oberflächenbereiche keine Monomeren nachgewiesen. Die höher aufgelösten Aufnahmen zeigten einen unregelmäßigen Kontakt der Tunnelspitze mit Objekten an der Oberfläche, die jedoch nicht zur Zerstörung der Nadel führte. Vergleichbar mit den Befunden zum BChl *c* werden die Monomeren aufgrund nicht ausreichender Oberflächenhaftung bei der Bildaufnahme von der Spitze verdrängt. Dieses zeigt sich bei einer erneuten Bildaufnahme.



Abbildung 41 –MK-OI-44 (Monomer) auf HOPG

Diese Aufnahme zeigt den gleichen Bildbereich wie zu Beginn der Untersuchung (Vergleich der Lage der HOPG-Bruchkanten). Insgesamt zeigt die Abbildung eine deutlich geringere Oberflächenbedeckung mit Molekülen. Im Bereich des gestrichelten Quadrates, dem Bereich der besonders intensiv untersuchten Oberfläche, ist eine sehr deutliche Abnahme der Oberflächenbedeckung zu sehen.

Diese Aufnahme beweist die bei den Rastersondenmethoden selten kritisch hinterfragte Interaktion zwischen Sonde, Oberfläche und untersuchten Molekülen. Diese kann, wie gezeigt, zu deutlichen Strukturveränderungen an der Oberfläche bzw. an der Molekülstrukturierung führen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß es nicht möglich ist, MK-OI-44 in seiner Monomerenform mit Hilfe des RTM zu untersuchen.

3.1.2.2 Messung von Aggregaten

Analog zu BChl *c* aggregiert die Substanz bei Kombination der Lösungsmittel Dichlormethan und Hexan. Es wurde eine 10⁻² molare Stammlösung von MK-OI-44 in Dichlormethan hergestellt und diese im Verhältnis 1:100 mit Hexan verdünnt. Es wurde ein Farbumschlag von hellgrün nach dunkelgrün und nachfolgend ein Ausflocken der Aggregate festgestellt. Ein zu einer Testlösung gegebener Tropfen THF zerstörte diese Aggregate. Die Auflösung der Aggregatstrukturen wurde durch ein Aufklaren der Lösung und an einem Farbumschlag von grün nach blau sichtbar.

Es wurden drei Tropfen der Aggregatlösung mit Spin-off auf eine HOPG-Oberfläche gegeben. Restliches Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Auf der Oberfläche konnten die Aggregate von MK-OI-44 in Form von Ketten nachgewiesen werden.



Abbildung 42 – MK-OI-44 (Oligomer) auf HOPG

Die Aufnahme zeigt im unteren Bildbereich eine Kette von MK-OI-44 auf HOPG. Die Kette überquert ohne eine sichtbare Unterbrechung eine HOPG-Bruchkante. Die Kettenlänge kann mit über 2 µm angegeben werden. Die nachfolgende Aufnahme zeigt einen detaillierten Ausschnitt aus dieser Kette.



Abbildung 43 – MK-OI-44 (Oligomer) auf HOPG

Es zeigt sich hier eine leicht schraubenförmige Struktur. Der Durchmesser des Aggregats beträgt rund 2,7 nm. Der Abstand zwischen den Schraubenwindungen beträgt rund 1,5 nm. Dies entspricht der Länge eines C₁₂-Esterrestes, des-

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Porphyrin-Ring-Systemen

sen Länge ca. 1,4 nm beträgt. Auf den Windungen der Struktur sind hellere Bereiche zu erkennen. Diese besitzen einen Durchmesser von durchschnittlich 0,9 nm. Ein Vergleich mit dem Porphyrinring-Durchmesser von rund 0,8 -1,0 nm lässt darauf schließen, daß es sich bei diesen Strukturen auf den Windungen um das Porphyrinringsystem der Moleküle handelt.

Ein sicher fundiertes und detailliertes Modell der Aggregatstrukturen, wie bei den Messungen zum BChl *c*, kann aufgrund fehlender spektraler Informationen an dieser Stelle nicht gegeben werden. Eine schraubenförmige Struktur leitet sich bei einer möglichen C(13)=O•••H-O-C(3) Brückenbindung wie folgt ab:



Abbildung 44 –MK-OI-44 auf HOPG – Strukturvorschlag für die aggregierte Form

3.1.3 MK-OI-46

Im Rahmen der Vergleichsmessungen von MK-OI-44 zu MK-OI-46 sollte festgestellt werden, ob eine Variation der Esterrestlänge des Moleküls zu unterschiedlichen Strukturierungen führt.

3.1.3.1 Messungen an Monomeren

Die Probensubstanz wurde in THF gelöst und eine Konzentration von 10⁻⁴ mol / I eingestellt. Drei Tropfen der blauen Lösung wurden via Spin-off auf HOPG aufgetragen und Lösungsmittelreste anschließend im Vakuum abgezogen. Die Untersuchung der Oberfläche ergab die folgenden Aufnahmen.



Abbildung 45 – MK-OI-46 (Monomer) auf HOPG

Die Abbildung zeigt im unteren Bereich eine dichte, aber inhomogene Oberflächenbedeckung mit Monomeren. Der Grad der Bedeckung nimmt in Richtung des oberen Bildrandes hin ab. In der zentralen Bildlage ist eine vertikal verlaufende HOPG-Bruchkante sichtbar. Nachfolgend wurde der Bereich des gestrichelten Quadrates intensiv auf detaillierte Monomerenstrukturen untersucht. Auch hier konnten, analog zu den Experimenten am MK-OI-44, keine Monomeren lokalisiert werden. Eine erneute Aufnahme zeigte eine Umstrukturierung der Oberfläche.



Abbildung 46 – MK-OI-46 (Monomer) auf HOPG

Eine Verlagerung des Bildbereichs ist an der Verschiebung der HOPG-Stufe zu erkennen.

In dieser Aufnahme ist zu erkennen, daß im vorher intensiv untersuchten linken oberen Bildbereich nur noch vereinzelte Monomere nachweisbar sind. Im rechten und unteren Bildbereich liegen die unregelmäßigen Monomere weiterhin vor. Die in der ersten Aufnahme zentral liegende Bruchkante ist zu Vergleichszwecken im linken Bildbereich zu sehen.

Auch bei diesen Messungen ist festzustellen, daß es aufgrund seiner zu geringen Oberflächenhaftung nicht möglich ist, MK-OI-46 in seiner Monomerenform auf HOPG detailliert abzubilden.

3.1.3.2 Messungen an Aggregaten

Eine 10⁻² molare Stammlösung von MK-OI-46 aus Dichlormethan wurde im Verhältnis 1:100 mit Hexan verdünnt. Der schon bei den Experimenten zum MK-OI-44 beobachtete Farbumschlag von hellgrün nach dunkelgrün und nachfolgend ein Ausflocken der Aggregate konnte auch hier festgestellt werden.

Drei Tropfen der Aggregatlösung wurden mit Spin-off auf eine HOPG-Oberfläche gegeben. Restliches Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Auf der Oberfläche konnten, analog zum MK-OI-44, die Aggregate in Form von Ketten nachgewiesen werden.



Abbildung 47 – MK-OI-46 (Oligomer) auf HOPG

Es ist im unteren Bildbereich eine HOPG-Stufe zu erkennen. An dieser ist tangential eine Struktur von Molekülaggregaten in Form einer leicht gebogenen Kette zu sehen. Die Breite der Molekülkette beträgt im Durchschnitt rund 10 nm, es sind auch Bereiche mit einer Breite von ca. 15 nm sowie unterbrochene Bereiche zu erkennen. Eine Vergrößerung liefert nähere Strukturinformationen.



Abbildung 48 – MK-OI-46 (Aggregatstruktur) auf HOPG

Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Kettenstruktur. Sehr gut ist hier die schraubenförmige Struktur der Aggregate zu erkennen. Die Oberflächenmorphologie der Schraube ist strukturiert, eine genaue Bestimmung der Moleküllagen ist allerdings aufgrund der weichen Übergänge zwischen den Einzelmolekülen nicht möglich. Der Abstand der Windungen beträgt ca. 2,8 nm, vgl. Abbildung 48. Dieser Abstand entspricht damit der Länge des C₂₂-Esterrestes, der eine Länge von 2,6 nm besitzt.

Ein untersuchter Abschnitt der Schraubenstruktur zeigt einen einzelnen Porphyrinring. Es ist deutlich das Ringsystem des Moleküls zu erkennen.



Abbildung 50 – MK-OI-46 auf HOPG

Abbildung 49 – MK-OI-46 auf HOPG

Es handelt sich hier um eine besondere Aufnahme, da es bislang nicht möglich ist, einzelne Porphyrine mit ihrem Ringssystem hochaufgelöst unter Normalbedingungen auf HOPG darzustellen. Es handelt sich hier um ein Molekül in einer besonders exponierten Lage. Vergleichbare Aufnahmen zu anderen Zeitpunkten konnten nicht reproduziert werden.

3.1.3.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu den Molekülen MK-OI-44 und MK-OI-46 lassen sich wie folgt zusammenfassen: Beide Moleküle konnten in Form ihrer Monomeren auf HOPG nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer zu geringen Wechselwirkung mit der HOPG-Substratoberfläche wurden sie von der RTM-Spitze weggeschoben und entzogen sich einer eingehenden Untersuchung. Hier konnte eine Analogie zum BChl c festgestellt werden, welches in Form seiner Monomeren auf HOPG nicht detektiert werden konnte. Durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels wurden Aggregate der Moleküle dargestellt, die in Form von ausgedehnten Kettenstrukturen nachgewiesen werden konnten. Die Ketten besitzen jeweils eine schraubenförmige Struktur. Die Steigung, d.h. der Abstand der Windungen voneinander, unterscheidet sich bei beiden Molekülen. MK-OI-44 besitzt einen kürzeren C₁₂-Esterrest und zeigt gegenüber MK-OI-46 (C₂₂) einen kürzeren Abstand der Windungen. Die jeweils gemessenen Abstände korrelieren mit der Länge des Esterrestes. Dies spricht für die Platzhalterfunktion des Esterrestes. Die besondere Oberflächenmorphologie von BChl c in Form einer kompletten und homogenen Oberflächenbedeckung konnte bei diesen Molekülen nicht festgestellt werden.

3.1.4 Das Porphyrin-Fullerensystem MK-106

Die Elektronenstransfer-Dyade MK-106 besteht aus einem Porphyrin-Grundgerüst mit Zink als Zentralmetallatom und einem C_{60} -Fulleren, welches mit einem Phenylring als Platzhalter über eine Vinylbrücke an den zentralen Porphyrinring verbunden ist.



Abbildung 51 – Strukturformel MK-106

Das Molekül besitzt eine gute Löslichkeit in THF und Chloroform. Spektroskopische Untersuchungen am MPI attestieren dem Molekül eine starke Aggregation in Benzol. Diese zeigte sich makroskopisch in Form eines Farbumschlags von einer hellgrünen Lösung in Chloroform in eine dunkelgrüne, flockige Lösung bei Verdünnung in Benzol, analog zu den Experimenten zum BChl *c* (s.o.).

3.1.4.1 Monomere

Für die Charakterisierung von MK-106 auf HOPG wurde eine 10⁻⁴ molare Lösung von MK-106 in Tetrahydrofuran hergestellt. In dieser Lösung liegen die Moleküle in Form von Monomeren vor [41]. Die Lösung wurde mit Spin-off auf den Probenträger gegeben und im Vakuum getrocknet. Eine optische Kontrolle der Oberfläche zeigte eine sichtbare Belegung.

Die nachfolgende Untersuchung der Oberfläche mit dem RTM zeigte analog zu den Experimenten mit C_{60} / C_{70} nur Streifen und Einzelpunkte. Dieser Befund läßt auf eine Kollision mit dem Fullerenteil des Moleküls schließen. Es konnten keine Aufnahmen von MK-106-Monomeren auf HOPG gewonnen werden.

3.1.4.2 Aggregate

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von MK-106 in Benzol wurde eine 10⁻² molare Stammlösung in Chloroform angesetzt und diese im Verhältnis 1:100 mit Benzol verdünnt. Nach dem oben beschriebenen Farbumschlag wurde die Lösung mit Spin-off auf HOPG aufgetragen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Es konnten die nachfolgenden Aufnahmen von MK-106-Aggregaten auf HOPG gewonnen werden.



Abbildung 52 – MK-106 auf HOPG

Das Bild zeigt eine HOPG-Bruchkante, an der ein Molekülfaden verankert ist. Diese Molekülkette wurde mit einer Gesamtlänge von über 2 µm Länge nachgewiesen. Eine Ausschnittsvergrößerung der Molekülkette lässt einen ersten Aufschluß über die innere Struktur vor.



Abbildung 53 – MK-106 auf HOPG

Es ist zu erkennen, daß die Kette aus parallel zueinander stehenden und sprossenartig geschachtelten, S-förmigen Strukturen aufgebaut ist. In der unscharfen Ketten-Struktur ist im oberen Bereich jeweils ein hellerer, d.h. höherer Bereich zu erkennen. Durch die Bildung dieser Aggregatstrukturen wird das beobachtete Wegrollen der Einzelmoleküle unterbunden.

Eine weitere Aufnahme der Molekülkette an einer anderen Stelle erlaubt weitere Aufschlüsse über die Aggregatstruktur.



Abbildung 54 – MK-106 auf HOPG

Es liegt hier ein regelmäßig strukturiertes, molekulares Band vor. Die Breite dieser Bandstruktur beträgt im Mittel 2,7 nm. Die Hauptstruktur des Molekülstrangs wird von parallel zueinander stehenden, leicht gewinkelten Scheiben mit einem Durchmesser von 1,6 nm und einer Dicke von 0,4 nm aufgebaut. In einem Abstand von 0,4 nm von diesem Hauptstrang liegen einzeln separierte Kugeln mit einem Durchmesser von 0,7 nm. Das Verhältnis von sichtbaren Scheiben zu den Kugeln beträgt rund 1:1, d.h. jeder Scheibe kann eine Kugel zugeordnet werden. Eine einfache semiempirische Rechnung mit dem Programm HyperChem[®] ergibt für die Ausdehnung des Moleküls ca. 2,5 nm. Der Durchmesser des Fullerens beträgt aus dieser Rechnung 0,7 nm. Es ergibt sich aus der Auswertung der Aufnahmen die folgende Struktur von MK-106 auf HOPG:



Abbildung 55 – MK-106 auf HOPG - Strukturvorschlag

Die planaren Porphyrin-Ringe des Moleküls sind sprossenartig parallel zueinander gestapelt und stehen senkrecht auf der Oberfläche. Der sterisch anspruchsvolle C_{60} -Fullerenteil liegt auf der HOPG-Oberfläche auf.

Es ist festzustellen, daß alle Fullerene im oberen Bereich der Kette zu finden sind. Dies spricht für ein vorhandenes strukturgebendes Element innerhalb des Moleküls, da mit einer statistischen Verteilung der Fullerene oben und unten entlang der Kette zu rechnen ist. Eine weitere Besonderheit ist die senkrecht stehende Stapelung der Ringsysteme, denn alle in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme mit Porphyrin-Ring zeigen bislang eine planare Anordung des Ringes auf HOPG.

3.1.5 Rastertunnelmikroskopie an C_{60/70} Fullerenen

In einer Voruntersuchung für die nachfolgenden Arbeiten an den Chlorinen MK-106 bzw. MK5203, die C₆₀ / C₇₀ an ihren Endgruppen beinhalten, wurde eine Lösung von C₆₀ bzw. C₇₀-Fulleren auf HOPG aufgetragen. Die Fullerene C₆₀ bzw. C₇₀ wurden mit einer Konzentration von ~10⁻⁶ mol / I in Benzol gelöst. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit von Fullerenen wurde die Lösung 24h ruhen gelassen. In diesem Zeitfenster färbte sich die anfangs klare Lösung mit Bodensatz zu einer tiefblauen Lösung um. Ein Bodensatz war nicht mehr nachweisbar. Die Lösung wurde mit Hilfe der Spin-off-Methode auf einen HOPG-Probenträger aufgetragen. Nach dem Abtrocken der Probe im Vakuum konnte eine sichtbare Belegung festgestellt werden.

Der einschlägigen Literatur war im Vorfeld zu entnehmen, daß Fullerene bislang nicht unter Normalbedingungen auf HOPG nachgewiesen werden konnten. RTM-Aufnahmen von Fullerenen auf HOPG wurden bislang nur unter Vakuum und Tieftemperatur gewonnen [42].

Die daraus abgeleitete These, daß Fullerene unter Normalbedingungen nicht ausreichend auf HOPG haften, konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Die nachfolgende Aufnahme zeigt ein typisches Bild der mit C_{60} / C_{70} belegten HOPG-Probe.



Abbildung 56 – Fulleren-Artefakte auf HOPG

Das Bild zeigt eine unbelegte HOPG-Oberfläche, auf der einige helle Punkte und Streifen zu erkennen sind. Die hellen Bildbereiche stellen Kollisionspunkte mit auf der Oberfläche adsorbierten Fullerenen dar. Eine weitere Aufnahme des gleichen Ausschnitts zeigte keine der hellen Bildbereiche mehr. Zum Vergleich wurden in benachbarten Bildbereichen weitere Aufnahmen gewonnen, jeweils mit dem gleichen Befund. Es zeigte sich zusätzlich, daß nach der Aufnahme einer benachbarten Region und einer Rückkehr an die vorher untersuchte Bildstelle erneut Streifen bzw. Punkte erkennbar waren. Analoge Ergebnisse konnten auch für die C₇₀-Proben festgestellt werden.

Es kann damit zusammengefasst werden, daß die in der Literatur als "Fußball-Moleküle" bezeichneten Fullerene nicht auf HOPG haften, sondern von der Spitze des RTM nach einer Kollision weggerollt werden.

3.2 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Carotinoiden

Carotinoide sind in der Natur in vielfältiger Zahl vorkommende organische Verbindungen. Sie sind integraler Bestandteil für die verschiedenen Farben von Pflanzen und Tieren. In Flora und Fauna dienen auffällige Farben meistens der Signalgebung, so z.B. als Schutz vor Räubern als auch zum Anlocken von Partnern. Neben der farbgebenden Funktion der Carotinoide werden dieser Substanzgruppe Singulett-Sauerstoff unterdrückende und radikalabfangende Funktionen als internem Zellschutz zugeschrieben [43]. In den Lichtsammelkomplexen liegen Carotinoide in der Nähe der Chlorophylle vor.

Trotz der bewiesenen zellschützenden Funktion handelt es sich bei den Carotinoiden nicht um inerte Substanzen, sie besitzen sowohl eine Licht- als auch eine Sauerstoffempfindlichkeit. In Flora und Fauna sind sie in einer schützenden Umgebung. Astaxanthin liegt beispielsweise in Meeres-Schalentieren wie dem Hummer in Form eines Carotinoid-Protein-Komplexes vor. Die Farbe des Tieres ändert sich beim Kochen von blau-grün in ein tiefes Rot, da durch das Kochen der Komplex zerstört und Astaxanthin freigesetzt wird [44,45].

In der Literatur finden sich einige rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zu Carotinoiden. Es handelt sich hierbei in den meisten Fällen um modifizierte Carotinoide, deren Endgruppen mit einer Thiolfunktion (R-SH) substituiert wurden. Diese Carotinoid-Thiole eignen sich hervorragend zur Adsorption an Goldoberflächen. Die Untersuchungen zeigen, daß die Moleküle mit ihrer Thiolgruppe an die Goldoberfläche koppeln und weitgehend senkrecht in Form von Stäbchen von dieser Oberfläche abstehen. Dieses ist nachfolgend illustriert:



Abbildung 57 – Carotinoid 7'-Apo-7'-(4-mercaptomethylphenyl)- β -caroten auf Ag

Die vorgenannte Abbildung wurde Lit. [46] entnommen. Sie zeigt das mit einer SH-Gruppe substituierte Carotinoid 7'-Apo-7'-(4-mercaptomethylphenyl)- β -caroten.

Abbildung 58 – Strukturformel des Carotinoides

Es muß allerdings kritisch hinterfragt werden, ob diese modifizierten Carotinoide nicht ein deutlich anderes Verhalten in Bezug auf Aggregation und Strukturierung besitzen, als ihre in der Natur vorkommenden Vertreter. Die Untersuchungen der an Gold gekoppelten Thiole zielen auf die Überprüfung der Carotinoide als molekulare Drähte.

Eine rastertunnelmikroskopische Untersuchung von unmodifizierten und aggregierten Carotinoiden auf HOPG ist bis dato nicht in der Literatur zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit an Molekülen mit biologischer Relevanz wurde die selbstorganisierende Strukturierung von unmodifizierten Carotinoiden untersucht. Bei den untersuchten Substanzen handelt es sich um R,R-Astaxanthin, Lycopin und Capsanthin.

Die Aggregation von Astaxanthin wurde in der Literatur mit Hilfe spektroskopischer Methoden bereits eingehend untersucht [47-49]. Astaxanthin liegt in Lösung aus Aceton in Form von Monomeren vor. Durch die Addition von Wasser zu der Lösung bilden sich spontan Aggregate. Streuexperimente an entsprechend präparierten Lösungen liefern einen Hinweis auf Aggregate im Bereich von 50 nm bis hin zu 9 μ m [50]. Die Größe der Aggregate kann durch Variation des Verhältnisses Aceton : Wasser gesteuert werden.



Abbildung 59 – UV-Spektren von Astaxanthin

Bei einer geordneten Aggregation sind zwei Typen von Aggregaten denkbar. Es kann sowohl zu einer Anlagerung in Form von Kopf-Schwanz-Verbrückungen als auch in Form einer parallelen Anlagerung der Polyenketten kommen. Die nachfolgende schematische Abbildung soll diese Aggregatformen veranschaulichen:





Abbildung 60 – Vereinfachte Struktur von H-Aggregaten Abbildung 61 – Vereinfachte Struktur von J-Aggregaten

Die assoziierte Form in der Anordnung Kopf-Schwanz wird als J-Aggregat bezeichnet. Die Anordnung, in der die Polyenketten parallel ausgerichtet sind, trägt die Bezeichnung H-Aggregat. Die Übergänge zwischen diesen Aggregatformen sind fließend, da durch die Einführung eines Scherwinkels auf die H-Aggregate ein Übergang zur Form der J-Aggregate denkbar ist. Für Cyaninfarbstoffe liegt der Grenzwinkel bei rund 54°, bei einem Winkel unterhalb liegen die spektralen Eigenschaften eines H-Aggregates vor, bei einem Winkel oberhalb die eines J-Aggregates [50].

Unbekannt war an dieser Stelle die Struktur der gebildeten Aggregate. Von zentraler Fragestellung für den Fall der strukturierten Aggregation war es festzustellen, ob Astaxanthin stabile Assoziate in Form von H- bzw. J-Aggregaten bildet und sich diese für eine weitere Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Form der optischen Rastertunnelspektroskopie eignen.

Die Untersuchung der Carotinoide entstand in einer engen Zusammenarbeit mit dem Institut für Organische Chemie I, Prof. Dr. H.-D. Martin, an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Einige der Ergebnisse sind Teil einer Publikation zur Strukturuntersuchung von Astaxanthinaggregaten [51]. Weitere Details, insbesondere zur Synthese, optischer Spektroskopie (UV/VIS und CD) und Modellierung der Carotinoide, sind der Literatur zu entnehmen [50].

Die Strukturformel des Astaxanthins ist Abbildung 62 zu entnehmen. Es handelt sich hier um das R,R-Astaxanthin (3R,3'R-dihydroxy-4,4'-diketo-ß-caroten).



Abbildung 62 – Strukturformel R,R-Astaxanthin

Nachfolgend finden sich die Strukturformeln von Lycopin und Capsanthin



Abbildung 63 – Strukturformel Lycopin



Abbildung 64 – Strukturformel Capsanthin

Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff wurden alle untersuchten Carotinoide möglichst zeitnah nach ihrer Präparation untersucht.

3.2.1 R,R-Astaxanthin

3.2.1.1 Untersuchung von Monomeren

Eine Probe von R,R-Astaxanthin wurde in Aceton gelöst. Die orange Lösung wurde mit Hilfe von Spin-off auf eine frisch präparierte Probenoberfläche gegeben. Diese wurde anschließend im Vakuum getrocknet, um störende Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Eine Sichtprobe der HOPG-Oberfläche zeigte eine fleckige Beschichtung, es konnte daher von einer Beschichtung mit Molekülen ausgegangen werden.

Eine nach der Temperierung direkt angeschlossene Untersuchung der Probe mit RTM zeigte keine Astaxanthinmoleküle auf der Probenoberfläche. Auch die wiederholte Untersuchung einer anderen Charge von Astaxanthin auf anderen HOPG-Oberflächen, Variation der verwendeten Vorspannungen im Bereich von +2 Volt bis –2 Volt und des Stromes (0,5 – 3 nA) führte zu keinem Nachweis von Astaxanthin auf HOPG in Monomerenform. Eine optische Inaugenscheinnahme der jeweiligen Probenoberfläche zeigte jedoch eine sichtbare, partielle Belegung der Oberfläche. Aus diesen Befunden kann abgeleitet werden, daß Astaxanthin-Monomere keine ausreichende Wechselwirkung mit der HOPG-Unterfläche besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß die Moleküle bei Annäherung der Spitze von dieser zur Seite geschoben werden und sich deshalb einer Untersuchung entziehen.

3.2.1.2 Untersuchung von Aggregaten

Eine Probe von R,R-Astaxanthin wurde in Aceton gelöst und eine Konzentration von rund 1*10⁻⁴ mol / I eingestellt. Die orange Lösung wurde im Verhältnis 7:3 (v:v) mit Wasser verdünnt. Die Zugabe des Wassers führte spontan zu einer deutlichen Umfärbung von orange nach rosa. Abbildung 65 zeigt ein zur Kontrolle von diesen Lösungen aufgenommenes UV/VIS-Trockenfilm-Spektrum.





Dem Spektrum ist in einem direktem Vergleich zum Flüssigphasenspektrum (Abb. 59) zu entnehmen, daß sich die Zusammensetzung der Aggregate in Lösung und in abgetrockneter Form wahrscheinlich nicht unterscheiden. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß auch die Abscheidung der Aggregate auf HOPG keinen erheblich strukturverändernden Einfluß hat.

Die Lösung des aggregierten Astaxanthins wurde mit Hilfe des Spin-off-Verfahrens auf eine frisch präparierte Probenoberfläche gegeben. Eine anschließende Vakuumtrocknung entfernte Spuren von störenden Lösungsmittelrückstanden. Eine Inaugenscheinnahme zeigte auch hier, analog zu den Monomeren, eine makroskopisch gleichmäßige Oberflächenbedeckung.

Eine RTM-Untersuchung der Oberfläche zeigte Astaxanthinmoleküle auf HOPG. Abbildung 66 zeigt eine typische HOPG-Oberflächenaufnahme, auf der einige Stränge von Astaxanthin zu erkennen sind.



Abbildung 66 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG

Deutlich zu erkennen ist eine HOPG-Bruchkante mit einer Kantenhöhe von rund 1 nm, die von mehreren Astaxanthinaggregaten überbrückt wird. Die Länge dieses hier abgebildeten Aggregates kann mit über 5 µm angegeben werden, eine genaue Bemaßung der Gesamtlänge kann nicht erfolgen, da die Kette länger als der Aufnahmebereich des RTM war. Andere Stellen der Oberfläche und weitere untersuchte Proben von R,R-Astaxanthin einer anderen Charge zeigten ähnliche Bedeckungen der HOPG-Oberfläche.

Eine Vergrößerung der obigen Aufnahme zeigt erste Strukturen der Aggregate.



Abbildung 67 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG

In Abbildung 67 sind mehrere parallele Bänder von Astaxanthinaggregaten erkennbar. Der Abstand der Ketten liegt in dieser Aufnahme bei 33 nm, dieser variiert jedoch erwartungsgemäß in unterschiedlichen Aufnahmen. Gleichfalls erkennbar ist eine Variation der Kettenbreite, diese liegt in der obigen Aufnahme im Bereich von 2,5 – 8 nm.

Eine weitere Vergrößerung der Aufnahme zeigt submolekulare Details der Aggregate.



Abbildung 68 - R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG

Die nachfolgende Abbildung läßt Rückschlüsse auf die Struktur zu:



Abbildung 69 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG

Abbildung 69 zeigt einen Ausschnitt der Ketten von Abb 68. Es ist direkt erkennbar, daß das makroskopische Band hier aus drei parallelen Reihen von Astaxanthinmolekülen besteht. Die Astaxanthinmoleküle sind als Stäbchen mit jeweils einem runden, hellerem Ende sichtbar. Eine Auswertung von durch dieses Bild gelegter Schnitte zeigt eine Längenausdehnung von 2,37 nm jeweils von der Mitte der erkennbaren Ringe. Dieses steht in sehr gutem Einklang mit dem Abstand von Atom C(5) nach Atom C(5'), welcher mit Hilfe einfacher, semiempirischer Rechnungen² auf 2,33 nm bestimmt werden kann. Dem entsprechend handelt es sich bei den runden, hellen Bereichen um die Ringe an Kopf- und Schwanzende des Astaxanthins. Bei der sichtbaren, strukturierten Verbindung zwischen diesen Ringen handelt es sich um die Polyenkette des Moleküls. Eine Variation der BIAS-Vorspannung im Bereich von + 1,4 V nach – 1,4 V zeigte ähnliche Aufnahmen, dabei wurden bei höheren Vorspannungen $(\pm 1,2 - \pm 0,9 \text{ V})$ jeweils die Polyenketten, bei niedrigeren Vorspannungen $(\pm 0.6 - \pm 0.4 \text{ V})$ die Ringe sichtbarer. Bei Vorspannungen über $\pm 1.2 \text{ V}$ konnten keine Aggregate mehr nachgewiesen werden, die Aufnahmen hatten einen steigenden Rauschpegel. Bei der gewählten Vorspannung von 0.8 V wurden sowohl die Ringe als auch die Polyenkette sichtbar.

Bei genauer Betrachtung der Aufnahme zeigt sich eine leichte S-Struktur der Moleküle, diese steht im Einklang mit einfachen, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, semiempirischen Rechnungen.

² Rechnung und Modellierung mit HyperChem[®], Methode PM3



Abbildung 70 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG



Abbildung 71 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG mit eingelegter Strukturformel

Aufnahme 71 zeigt zur Verdeutlichung der Struktur eine RTM-Aufnahme, in die einige modellierte Astaxanthinmoleküle gelegt wurden. Das aufgenommene Assoziat besteht demnach aus einer Mischform von H- und J-Aggregaten. Die H-Aggregatform ist direkt als parallele Anordnung der Polyenketten sichtbar. Diese bilden drei parallele Ketten. Zusätzlich sind diese drei Ketten durch Verbrückungen an Kopf- bzw. Schwanzende untereinander koordiniert. Diese Anordnung lässt den Typus J-Aggregat erkennen.

Eine genaue Auswertung der Aufnahme und Schnitte durch das Aggregat lassen auf eine mehrschichtige Struktur schließen. So sind in den Lücken der Ring-Ring-Abstände weitere geordnete Strukturen sichtbar. Zusätzlich findet sich im unteren Bereich des Assoziates eine deutliche Abstufung. Diese lässt einen Rückschluß auf einen mehrlagigen Aufbau zu, vgl. Abbruchkante der Bedeckung in Abbildung 69. Eine artifizielle Abbildung durch ein mögliches, unerwünschtes mehrfaches Tunneln kommt aufgrund von Kontrollmessungen an gleich gelagerten HOPG-Bruchkanten im Laufe dieser Messung nicht in Frage.

Prinzipiell konnten Aggregate für einen Zeitraum von jeweils rund 48 h nachgewiesen werden. Innerhalb dieses Intervalls wurde keine Veränderung der Struktur verzeichnet. Nach diesem Zeitraum konnten keine weiteren Aggregate nachgewiesen werden. Als Erklärung kommt eine Auflösung der Aggregate durch eine mögliche Oxidation durch Sauerstoff und / oder Lichteinfluß und ein Wegschieben der gebildeten Bruchstücke von der Oberfläche in Frage.

Zusammenfassend konnte an R,R-Astaxanthin gezeigt werden, daß dieses Molekül unter geeigneten Präparationsbedingungen ausgedehnte Assoziate in Lösung bildet, die sicher auf HOPG abgeschieden und mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht werden konnten. Die gefundenen Aggregate bilden sowohl den Typus H- als auch J-Aggregat und weisen eine ausreichende Stabilität in Bezug auf ihre Haftung auf HOPG als auch gegen Einflüsse wie Sauerstoff und Licht für die angestrebten weiteren Messungen auf.

3.2.2 Lycopin

3.2.2.1 Messungen an Monomeren

Eine Probe von Lycopin wurde in Aceton gelöst und eine Konzentration von 10⁻⁵ mol / I eingestellt. Die Lösung wurde mit Hilfe von Spin-off auf eine HOPG-Substratoberfläche aufgetragen. Lösungsmittelreste wurden in Vakuum abgezogen und die Proben anschließend temperiert. Eine erste optische Kontrolle zeigte eine sichtbare Belegung der Oberfläche.

Eine unmittelbar angeschlossene Untersuchung der Probenoberfläche zeigte keine Hinweise auf Lycopin-Moleküle. Analog zu den Messungen am Astaxanthin führte auch hier die wiederholte Untersuchung einer anderen Probe oder eine Variation der verwendeten Vorspannung im Bereich von +2 Volt bis -2 Volt sowie des Stromes (0,5 – 3 nA) zu keinem Nachweis von Monomeren.

3.2.2.2 Messungen an Aggregaten

Eine Probe von Lycopin wurde in Aceton gelöst und eine Konzentration von $1*10^{-4}$ mol / I eingestellt. Die Lösung wurde im Verhältnis ~7:3 (v:v) mit Wasser verdünnt.

Die Lösung des aggregierten Lycopins wurde mit Hilfe von Spin-off auf eine frisch präparierte HOPG-Oberfläche gegeben. Eine anschließende Vakuumtrocknung entfernte Spuren von störenden Lösungsmittelrückständen. Auch zeigte eine optische Kontrolle eine verteilte Oberflächenbedeckung.

Die Untersuchung der Probenoberfläche mit dem RTM zeigte eine Oberflächenbelegung mit einzeln separierten Strängen. Diese lagen in Längen von über 1 µm vor. Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einem dieser Aggregate.





Abbildung 72 – Lycopin-Aggregate auf Abbildung 73 – Struktur von Lycopin HOPG

auf HOPG

Das Bild zeigt einen Lycopinstrang, der eine Breite von ca. 27 nm besitzt. Die Oberfläche des Stranges ist strukturiert, es ist zu erkennen, daß der Strang aus mehreren parallelen Ketten besteht (J-Aggregat). Sie bestehen aus einzelnen Molekülen, die mit ihrer Längsachse sprossenartig parallel zueinander stehen (H-Aggregat). Bei einer Berücksichtigung der molekularen Größen von Lycopin (Länge: ~3,2 nm, Breite: ~0,4 nm) kann die Struktur der Aggregate als eine Mischform von H- und J-Aggregaten abgeleitet werden. Damit zeigt es ein zum Astaxanthin analoges Verhalten.



Abbildung 74 zeigt im oberen Bildbereich zwei parallele Ketten des Lycopin-Aggregates. Die Breite der unteren Kette beträgt ~9 nm. Es leitet sich hieraus eine Strukturierung von drei parallelen H-Aggregat-Ketten Lycopins zu einem J-Aggregat ab.



Abbildung 76 – Lycopin-Aggregate auf HOPG

Abbildung 77 – Struktur von Lycopin auf HOPG

Abbildung 76 zeigt eine Mischform von H-Aggregat und J-Aggregat. Die Breite des Strangs von Lycopin beträgt an den beiden äußeren Bildbereichen 3,1 nm, d.h. die Breite beträgt genau die Länge des Lycopins. Es ist zu folgern, daß die Moleküle in diesem Bereich als H-Aggregate vorliegen. Im Zentrum der Aufnahme ist zu erkennen, daß die beiden Einzelketten mit einem Versatz aufeinander treffen. Dieser Versatz zeigt einen hohen Grad an Koordination, es zeigt sich hier die Form eines J-Aggregates.

Aus dieser Abbildung kann abgeleitet werden, daß in Lösung primär H-Aggregate von Lycopin gebildet werden, die untereinander zu J-Aggregaten koordinieren.

3.2.3 Capsanthin

Das Carotinoid Capsanthin besitzt an beiden Molekülenden jeweils eine OH-Gruppe. Diese können unter geeigneten Lösungsmittelumgebungen ausgeprägte Wasserstoffbrücken bilden. Die Bildung von H-Aggregaten wurde u.a. in Raman- und CD-Experimenten nachgewiesen [50].

Capsanthin wurde in Aceton gelöst und eine Konzentration von 1*10⁻⁴ mol / I eingestellt. Die Lösung wurde im Verhältnis ~1:9 (v:v) mit Wasser verdünnt. Drei Tropfen der rosa-farbenen Lösung wurde mit Hilfe von Spin-off auf einen HOPG-Probenträger aufgebracht und Lösungsmittelreste im Vakuum abgezogen.

Im Verlauf der eingehenden Untersuchungen mehrerer Proben auf molekulare Aggregate von Capsanthin konnte dieses nicht nachgewiesen werden. Dennoch kann das Vorliegen von Aggregaten auf den Oberflächen nicht ausgeschlossen werden, als Fehlerguellen kommen eine nicht statistische Verteilung auf der Oberfläche in Betracht. Eine nicht ausreichende Wechselwirkung mit HOPG verhindert wahrscheinlich eine erfolgreiche Detektion. Für eine Aufklärung sind an dieser Stelle weitere Messungen notwendig.

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an 3.3 Flüssigkristallsystemen

Im Festkörper des Kristalls besitzt jedes Atom eine eindeutig definierte Position. Dieser räumliche Aufbau und die damit verbundene dreidimensionale Orientierung wird als Kristallgitter bezeichnet. Wird die Substanz geschmolzen, wird in der sich bildenden Flüssigkeit die Ordnung weitgehend aufgehoben. In der flüssigen Phase wirken nur noch schwache intermolekulare Kräfte von geringer Reichweite. Eine Ausnahme von diesem Verhalten bildet das Wassermolekül, welches mit Nachbarmolekülen ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann. Wasser besitzt über einen weiten Temperaturbereich auch im flüssigen Zustand eine Nahordnungsstruktur.

Flüssigkristalle (LC = liquid crystal) kennzeichnen eine vielfältige Gruppe von organischen Materialien mit einer besonderen Eigenschaft. Diese besitzen in der Phase des Übergangs zwischen Festkörper und Flüssigkeit eine Mesophase. Im Falle der LC kann diese Phase z.B. als smektisch, nematisch oder cholesterisch charakterisiert werden. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht diese Phasen:







Abbilduna 78 -Nematische LC-Struktur Smektische LC-Struktur

Abbilduna 79 -

Abbilduna 80 -Cholestrische LC-Struktur

Viele der LCs stellen thermotrophe Systeme dar, d.h. die Temperatur des Systems bestimmt die Phase. Die morphologische Struktur ähnelt in den meisten Fällen einer Stäbchenform. Daneben finden sich auch scheibenförmige LCs. Eine Übersicht der Struktur und der physikalischen Eigenschaften der wichtigsten LCs findet sich in Lit. [52].

Flüssigkristalle besitzen vielfältige Anwendungsformen, hauptsächlich werden sie heute in Form von Flüssigkristall-Anzeigen (LCD = liquid crystal display) verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturierung von drei Flüssigkristallen untersucht. Die Substanzen besitzen den Vorteil, durch ihren flüssig-kristallinen Aufbau ausgedehnte und hochstrukturierte Oberflächenbereiche zu bilden. Diese bieten die Möglichkeit der eindeutigen Identifikation durch die RTM bei gleichzeitig stark verkürzter Detektionsdauer. Das macht sie für die angestrebte REST-Spektroskopie besonders interessant. Es wurden die Flüssigkristalle 8 CB, 4-4'-Azoxyanisol sowie MBBA untersucht.

3.3.1 8-Cyano-Biphenyl (8 CB)

Eine erste Untersuchung wurde am Flüssigkristall 8 CB durchgeführt. 8 CB ist der Trivialname für 8-Cyano-Biphenyl, die Zahl 8 kennzeichnet die Länge der Alkankette am Biphenylsystem.



Abbildung 81 – Strukturformel LC 8 CB

Der LC 8 CB ist Basis für eine weite Gruppe von strukturverwandten Flüssigkristallen, so besitzt der in der Literatur untersuchte LC 7 CB eine Heptylkette. Analoges gilt für 5 CB und 9 CB.

Wie bereits im Rahmen der Diplomarbeit gezeigt [10], bildet 8 CB eine hochstrukturierte zweidimensionale Oberflächenbelegung.

Der LC 8 CB besitzt die folgenden Phasen	übergänge [53]:
--	-----------------

Kristallin [C]	\rightarrow	Smektisch A [S _A]:	24°C
Smektisch A [S _A]	\rightarrow	Nematisch:	34°C
Nematisch	\rightarrow	Flüssig:	42,6°C

8 CB wurde aus Vergleichszwecken auf zwei verschiedene Methoden präpariert:

- 1. Eine Probe 8 CB wurde in Dichlormethan aufgelöst und mit Hilfe von Spin-off auf eine HOPG-Oberfläche gegeben. Nach dem Abdampfen von Lösungsmittelresten wurde die Probe auf Moleküle untersucht. Es konnten in allen Messungen kein 8 CB auf HOPG nachgewiesen werden.
- 2. Eine weitere Probe 8 CB wurde auf eine Temperatur von 37°C temperiert. Ein Tropfen der weißen, viskosen Flüssigkeit wurde auf einen HOPG-Träger gegeben. Der Tropfen wurde anschließend mit einer Rasierklinge unter Druck von der Oberfläche gezogen, so daß ein dünner, mit dem Auge sichtbarer Film von 8 CB auf der Oberfläche verblieb.

Nur mit der Methode 2.), der Probenauftragung mittels der Rasierklinge, konnte 8 CB auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Probe wurde bei Raumtemperatur (~20°C) durchgeführt.



Abbildung 82 – 8 CB auf HOPG

Die Abbildung zeigt eine mit 8 CB belegte HOPG-Oberfläche. Es ist erkennbar, daß hier eine hochstrukturierte und weit ausgedehnte Oberflächenbelegung, analog zu einem Kristall, vorliegt.



Abbildung 83 –8 CB auf HOPG

In dieser Aufnahme ist die hochsymmetrische Strukturierung der Moleküle sichtbar. Die hellen Bildbereiche spiegeln die Biphenylsysteme wieder, in den dunklen Bildbereichen liegen die Octylreste der Moleküle.

Es ist den RTM-Aufnahmen zu entnehmen, daß auf den Bändern von 8 CB eine Strukturierung sichtbar ist. Die molekularen Gruppen bestehen aus jeweils 4 x 2 8 CB-Molekülen. Nach jeweils einem von diesen Blöcken ist ein Versatz in den Bändern zu erkennen.



Abbildung 84 – 8 CB auf HOPG

Abbildung 84 zeigt die Feinstrukturierung des 8 CB-Films.

Aus der Auswertung der Bilddaten kann die Oberflächenbelegung von 8 CB auf HOPG wie folgt abgeleitet werden:



Abbildung 85 – Struktur von 8 CB auf HOPG

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Flüssigkristallsystemen

Die Moleküle liegen sich mit ihrem Kopf, der aus dem Biphenylsystem besteht, gegenüber. Dabei kommt es zu einem leichten Versatz, der über die Cyanogruppen des Moleküls koordiniert wird. Der in den dunklen Bereichen nicht sichtbare Octylschwanz des Moleküls fungiert als Platzhalter zu den benachbarten Molekülaggregaten. In der oben gezeigten Struktur ist die gemessene Überlappung von Octylrest und benachbartem Biphenylsystem aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Die Filme von 8 CB konnten auf HOPG mit einer strukturierten und von ihrer Morphologie unveränderten Ausdehnung in Kantenlängen von mehreren µm nachgewiesen werden. Die nachfolgenden Aufnahmen stellen insoweit seltene Aufnahmen von 8 CB dar:



Abbildung 86 – 8 CB auf HOPG

Die Abbildung zeigt in zentraler Lage eine vertikal verlaufende HOPG-Stufe. Sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite ist eine Belegung mit 8 CB zu erkennen.



Abbildung 87 – 8 CB auf HOPG

Das obige Bild ist ein Ausschnitt aus dem Bereich der HOPG-Stufe. Es zeigt, daß 8 CB auch im Bereich von Störungen, hier der Bruchkante, in Form von perfekter Symmetrie vorliegt. Es ist allerdings ungewöhnlich, daß es hier an der Bruchkante zu einer Änderung der Vorzugsrichtung des Filmes kommt. Vergleichbare Aufnahmen zeigen dieses Verhalten nicht. Die in der Aufnahme durch Striche angedeuteten Vorzugsrichtungen stoßen an der HOPG-Kante unter einem Winkel von rund 135° aufeinander. Dies ist in der nachfolgenden Aufnahme nochmals ersichtlich:



Abbildung 88 – 8 CB auf HOPG
Es kann zusammengefasst werden, daß der LC 8 CB auf HOPG weit ausgedehnte und hochstrukturierte Filme bildet. Diese wurden eingehend untersucht und sind routinegemäß sehr schnell auf der Oberfläche lokalisierbar.

Damit eignet sich der LC 8 CB für die zu entwickelnde optische Rastertunnelspektroskopie.

3.3.2 4-4'-Azoxyanisol

Der LC 4-4'-Azoxyanisol besitzt analog zum untersuchten 8 CB einen stäbchenförmigen Aufbau.



Abbildung 89 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG

Bedingt durch seinen hohen Schmelzpunkt von 132°C [54] liegt 4-4'-Azoxyanisol bei Raumtemperatur als gelbes, kristallines Pulver vor. Versuche, in Dichlormethan gelöstes 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG mit Hilfe des RTM zu visualisieren, verliefen negativ.

4-4'-Azoxyanisol wurde in Form weniger gelber Partikel als Feststoff auf HOPG gegeben. Der Probenträger wurde unter Stickstoffatmosphäre für einen Zeitraum von 24 h auf 135°C temperiert. Anschließend wurde die Probe in einem Zeitintervall von 6 h unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine optische Inaugenscheinnahme zeigte keine sichtbare Belegung mehr. Die nachfolgende RTM-Untersuchung zeigte die folgenden Aufnahmen.



Abbildung 90 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG

Das Bild zeigt eine planare HOPG-Oberfläche, in deren oberen Bereich ein HOPG-Fragment zu sehen ist. Im unteren Bildbereich sind 21 Moleküle von 4-4'-Azoxyanisol zu erkennen. Diese liegen einzeln in Form von zwei parallelen Ketten vor. Aus den in der Kette vorhandenen geringfügigen Unregelmäßigkeiten und dem HOPG-Fragment ist zu entnehmen, daß beide Ketten reale Molekülbilder darstellen und nicht nur eine Kette mit einem entsprechenden Doppelspitzenartefakt vorliegt.



Abbildung 91 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG

Diese Aufnahme zeigt acht voneinander separierte Einzelmoleküle, die in Form von zwei parallelen Ketten vorliegen. Die jeweils im korrespondierenden mittleren Bereich zu erkennenden hellen Flecken beruhen auf einer artifiziellen Darstellung.



Abbildung 92 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Flüssigkristallsystemen

Eine detailliertere Aufnahme der Kette lässt eine eindeutige Identifizierung der Moleküle und ihre Lage zueinander zu. In dem Bild sind deutlich pro Molekül beide Phenylringe zu erkennen. Eine Kette setzt sich aus sprossenartig zueinander orientierten Molekülen zusammen. Der Abstand der Moleküle innerhalb dieser Kette kann auf 6 nm beziffert werden. Wie der Aufnahme mit dem großen Bereich entnommen werden kann, ist dieser Abstand typisch für die Aggregate. Dieser relativ große, regelmäßige Abstand kann nicht durch direkte intermolekulare Wechselwirkung erklärt werden. Möglicherweise sind H-Brücken von Oberflächenwasser Vermittler zwischen den Molekülen. Der Abstand der parallelen Ketten beträgt zueinander 8 nm.



Abbildung 93 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG



Abbildung 94 – 4-4´-Azoxyanisol LUMO



Abbildung 95 – 4-4´-Azoxyanisol HOMO

Dieses Bild zeigt im zentralen Bereich ein einzelnes und separiertes Molekül von 4-4'-Azoxyanisol. Sehr gut zu erkennen sind beide Phenylringe an ihrer typischen Form eines Sechsrings. Der Phenylring im oberen Bereich zeigt eine höhere Helligkeit, der untere Ring erscheint leicht nach unten verkippt. Auch dieses ist typisch für alle auf HOPG detektierten Einzelmoleküle von 4-4'-Az-oxyanisol.

Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaften eignet sich auch der LC 4-4'-Azoxyanisol für die beabsichtigte neue Form der Optischen Rastertunnelspektroskopie.

3.3.3 MBBA

Ein weiterer im Rahmen der Arbeit untersuchter LC ist das N-(4-Methoxybenzyliden)-4-butylanilin, MBBA.



Abbildung 96 – Strukturformel MBBA

Der LC MBBA besitzt die folgenden Phasenübergänge [55]:

Kristallin [C]	\rightarrow	Nematisch:	22°C
Nematisch	\rightarrow	Flüssig:	47°C

MBBA besitzt eine zum 8 CB und 4-4'-Azoxyanisol verwandte stäbchenförmige Morphologie. Analog zu den 8 CB-Experimenten wurde der auf 37°C temperierte LC auf HOPG getropft und anschließend mit Hilfe einer Rasierklinge fein auf der Oberfläche verteilt. Die Untersuchung der Probe bei 18°C zeigte die folgenden Aufnahmen.



Abbildung 97 – MBBA auf HOPG

Diese Aufnahme zeigt zwei parallel zu einer HOPG-Stufe liegende Stränge von MBBA. Es ist dem Bild zu entnehmen, daß die MBBA-Bänder eine unregelmäßige Strukturierung aufweisen, die sich hier in der unterschiedlichen Breite bemerkbar macht.



Abbildung 98 – MBBA auf HOPG

Eine Vergrößerung der Kette zeigt den strukturellen Aufbau der Molekülaggregate. Es handelt sich bei der sichtbaren Struktur in erster Linie um eine Bandstruktur mit einer Breite von ~10 nm. In dieser Aufnahme sind deutlich Bereiche mit kugelförmigen MBBA-Ansammlungen mit einem Durchmesser von ~15 nm sichtbar. Daneben liegen innerhalb der bandförmigen Struktur auch gering belegte und unbedeckte Bereiche vor.



Abbildung 99 – MBBA auf HOPG

Abbildung 99 zeigt einen mit MBBA belegten Ausschnitt aus der Bandstruktur. Das ausgewählte, für MBBA typische Aggregat, besitzt die Dimensionen ~35 x 15 nm.

Eine nach der Auftragung eingeräumte Reorganisationszeit von 24 h zeigte in allen Untersuchungen keine strukturellen Unterschiede. Es ist den Aufnahmen zu entnehmen, daß keine Rückschlüsse über den internen Aufbau von MBBA-Aggregaten abgeleitet werden können. Die Morphologie der MBBA-Ansammlungen unterscheidet sich jeweils von Aggregat zu Aggregat. Damit unterscheidet sich MBBA von den oben untersuchten Flüssigkristallen: Diese besitzen jeweils eine von einem LC erwartete, weitausgedehnte und homogene Strukturierung auf HOPG. Die hier gefundene inhomogene Strukturierung in Form kleiner, separierter Inseln kann möglicherweise mit einer relativ geringen MBBA-HOPG Wechselwirkung und einer größeren MBBA-MBBA Anziehung erklärt werden.

3.4 Weitere untersuchte Moleküle

3.4.1 Malachitgrün

Für die angestrebte Realisation der Optischen Rastertunnelspektroskopie wurde ein Farbstoff gesucht, der eine hohe Absorbanz im Bereich der eingesetzten Lasersysteme besitzt. Ein potentiell interessantes Molekül für diese Anwendung wurde in Malachitgrün gefunden.



Abbildung 100 – Strukturformel Malachitgrün

Malachitgrün zeigt im Bereich von 630 nm ein Absorptionsmaximum. Damit zeichnet es sich gut für eine resonante Untersuchung mit einem HeNe-Laser-

system (632,8 nm) aus. In einer Voruntersuchung wurde die Strukturierung von Malachitgrün auf HOPG und MoS₂ untersucht.

Es wurde Malachitgrün als Chlorid in Methanol gelöst und eine Konzentration von ~ 10^{-5} mol / I eingestellt. Die Lösung wurde mit Hilfe von Spin-off auf einen HOPG bzw. MoS₂-Probenträger gegeben. Für spektroskopische Vergleichsmessungen des Trockenfilms wurde ein Glasträger parallel beschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden die Oberflächen auf Malachitgrün untersucht.

Die Untersuchung der Molybdändisulfid-Oberfläche zeigte keinen Hinweis auf eine Belegung der Oberfläche. Es wurden nur verrauschte Aufnahmen erzielt, die nicht verwertet werden konnten.

Die HOPG-Oberflächen zeigten eine schuppenartige Oberflächenbelegung.



Abbildung 101 – Malachitgrün auf HOPG

Die Bilder zeigen, daß Malachitgrün auf HOPG keine ausgeprägte Strukturierung besitzt. Die Moleküle lassen sich aufgrund ihrer großen Konglomeratmassen auf HOPG mit RTM schnell finden. Dieses und die besonderen spektralen Eigenschaften zeichnen Malachitgrün als ein Zielmolekül für die optische Rastertunnelspektroskopie aus.

3.4.2 Moleküle mit nicht verwertbaren RTM-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe weiterer Moleküle auf die Bildung strukturierter Aggregate untersucht. Nachfolgend finden sich einige exemplarisch ausgewählte Moleküle:

3.4.2.1 MK-9403



Abbildung 102 – Strukturformel MK-9403

Es handelt sich um ein synthetisches Produkt, welches in seinem Aufbau dem untersuchten MK-106 gleicht. Es besitzt eine gute Löslichkeit in THF und aggregiert in einem Methanol-Wasser-Gemisch. Analog zu den Experimenten am MK-106 wurde die aggregierte Form untersucht. Die Aggregation konnte auch hier visuell durch ein Ausflocken der Lösung verfolgt werden. Im Ergebnis konnte auf HOPG kein MK-9401 nachgewiesen werden.

3.4.2.2 MK-9401



Abbildung 103 – Strukturformel MK-9401

Dieses Porphin ist das cis-Isomer von MK-9403. Es zeigt im Gegensatz zu MK-9403 kein Aggregationsverhalten im verwendeten Methanol-Wasser-Gemisch. Eine Lösung von MK-9401 in Methanol-Wasser wurde auf HOPG mit dem RTM untersucht. Es konnte kein MK-9401 nachgewiesen werden.

3.4.2.3 MK-5203



Abbildung 104 – Strukturformel MK-5203

Diese potentielle Elektronentransfer-Dyade ähnelt von ihrem Aufbau dem untersuchten MK-106. Sie besitzt kein Zentralmetallatom und keinen Platzhalter wie das MK-106. Messungen am MPI bescheinigen diesem Molekül in Benzol ausgeprägte Aggregationseigenschaften. Die Aggregation konnte auch hier optisch an einem Ausflocken der Lösung beobachtet werden. Die Untersuchung der Oberfläche zeigte keine Indizien für eine Belegung mit MK-5203.

3.4.2.4 All-trans-Retinal



Abbildung 105 – Strukturformel All-trans-Retinal

Eine Schlüsselkomponente für den Sehprozess ist Retinal. Es liegt in den Stäbchen des Auges in der 11-cis-Form an das Protein Opsin gekoppelt vor. Durch Lichteinwirkung wird die 11-cis-Form des Retinal in die all-trans-Form umgewandelt. Die daraus folgende Geometrieänderung ist der Schlüsselreiz für den Sehprozess. Es wurde die All-trans-Form auf eine Strukturierung auf HOPG untersucht. Es wurde eine Probe Retinal in Chloroform gelöst und dieses mit Spin-off auf HOPG aufgetragen. Es konnten einige Mikrokristalle nachgewiesen werden. Die Aufnahmen konnten nicht für eine Analyse der Struktur verwertet werden.

3.4.2.5 DDTTCI



Abbildung 106 – Strukturformel DDTTCI

Der oben gezeigte Farbstoff DDTTCI ist ein Laserfarbstoff. Diese Eigenschaft macht ihn für die neu zu entwickelnde Form der Optischen Rastertunnelspektroskopie besonders interessant. Eine Probe des als Feststoff bronze-metallischen DDTTCI wurde in Methanol gelöst und eine Konzentration von 5 • 10⁻⁶ mol / I eingestellt. Eine Probe wurde mit Spin-off auf einen HOPG-Probenträger aufgebracht, parallel hierzu eine weitere Probe auf einen Glasträger.

Bei einem Vergleich des Lösungsspektren zu den Feststoffspektren zeigten alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle in ihren UV/VIS-Spektren nur geringfügige Unterschiede in den Intensitäten und der Lage ihrer Absorptionsmaxima. Nur bei dem untersuchten DDTTCI zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den UV/VIS-Spektren zwischen Lösung und Feststoff.



Abbildung 107 – UV/VIS-Spektren von DDTTCI

Das Feststoffspektrum zeigte im Gegensatz zum Flüssigphasenspektrum keine signifikaten Banden mehr, es konnte nur eine breite Absorbanz zwischen 600 und 900 nm festgestellt werden. Die RTM-Untersuchung der Oberfläche zeigte keine eindeutigen Strukturen, die auf eine sichere Identifizierung von DDTTCI schließen lassen konnten. Es wurde aus diesen Gründen auf eine Fortführung der Experimente am DDTTCI verzichtet.

3.4.2.6 4-Dodecyl-resorcinol



Abbildung 108 – Strukturformel 4-Dodecyl-resorcinol

Die Substanz wurde mit einer Konzentration von ~10⁻⁴ mol / I in Chloroform gelöst und auf einen HOPG-Probenträger aufgetragen. Die Substanz konnte trotz einer optisch sichtbaren Oberflächenbelegung mit dem RTM nicht nachgewiesen werden.

3.4.2.7 1,6-Diaminohexan



Abbildung 109 – Strukturformel 1,6-Diaminohexan

Das als Molekül stäbchenförmige 1,6-Diaminohexan wurde in Chloroform gelöst und auf HOPG via Spin-off aufgetragen. Eine optische Inaugenscheinnahme der Oberfläche zeigte eine sichtbare Bedeckung. Die mit RTM untersuchten Oberflächen zeigten keine Hinweise auf dieses Molekül oder seine Aggregate.

3.4.2.8 Triton-X-100



Abbildung 110 – Strukturformel Triton-X-100

Es handelt sich bei Triton-X um ein Tensid. Es wurde auf einen HOPG-Probenträger aufgetropft. Mit einer Rasierklinge wurde analog zu den Experimenten am LC 8 CB ein dünner Film ausgezogen. Die Untersuchung diverser Oberflächen zeigte jeweils keinen Hinweis auf das Molekül. Es konnte in dieser Messreihe festgestellt werden, daß sich bei der Aufnahme der Oberfläche nur ein instabiler Tunnelstrom aufbaute. Dieses Phänomen konnte auch bei einer zu dicken Probenbeschichtung bei anderen Substanzen festgestellt werden. Aus diesem Befund wurde hier eine regelmäßig zu dicke Schicht und damit ein Anhaften des Molekülfilms an der Tunnelspitze festgestellt. Eine Verdünnung des Tensids zeigte keinen Hinweis mehr auf Triton-X. Es ist davon auszugehen, daß das Tensid bei einer ausreichenden Verdünnung keine Aggregate auf HOPG bildet und von der Spitze bei der Bildaufnahme verschoben wird.

3.5 Rastertunnelmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase

Für eine weitere Untersuchung dieser Resonanz wurden Silberkolloide durch Laserablation dargestellt. Diese sollten in der Lage sein, bei Belichtung durch die Bildung von Oberflächenplasmonen einen Verstärkungseffekt zu induzieren. In der optischen Spektroskopie ist dieser Effekt seit ca. zwanzig Jahren unter der Bezeichung SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) bekannt [56-61]. Der Effekt von SERS beruht auf der Bildung von Oberflächenplasmonen, die in der Lage sind, einen Verstärkungsfaktor von rund 10⁴ - 10⁶ zu induzieren.

Bedingung für die Darstellung der Silberkolloide ist deren chemische Reinheit. In der Literatur finden sich zahlreiche Stellen, in denen die Autoren die Kolloide durch Reduktion von Silbernitratlösung durch ein sanftes Reduktionsmittel, z.B. Zitronensäure [62,63] darstellen. Diese Silberkolloide besitzen den Nachteil, daß durch am gebildeten Silberkolloid verbleibendes Reduktionsmittel, im oben genannten Fall Citratreste, die chemische Reinheit nicht gegeben ist. Für eine Anwendung wie SERS ist dieses nicht zwingend erforderlich, für katalytische Reaktionen ist an eine Absenkung der Reaktivität zu denken. In Bezug zu der neuen Spektroskopieform REST ist der o.g. Citratrest jedoch schwer kalkulierbar. Es ist damit zu rechnen, daß die verbleibenden Citratreste mit spektroskopiert werden und so ein REST-Spektrum stören. Die Auswertung der Spektren gestaltet sich deutlich komplexer. Aus diesem Grund wurde eine Methode zur ligandenfreien und "chemisch reinen" Kolloiddarstellung gesucht und Laserablation ausgewählt. Aus Vergleichsgründen wurden in einer weiteren Versuchsreihe Silberkolloide durch chemische Reduktion dargestellt. Eine Beschreibung der technischen Darstellung der Silberkolloide durch Laserablation findet sich im Anhang.

Von besonderem Interesse war bei der Darstellung der chemisch reinen Silberkolloide, daß diese eine weitgehend homogene und kleine Korngröße besitzen sollten. Eine grobe Körnung würde durch die damit verbundenen großen Oberflächenunebenheiten zwangsläufig zu Kontakten zwischen der Nadel des RTM und den abgeschiedenen Silberkolloiden führen. Die Messungen dieser Proben müsste an dieser Stelle sofort abgebrochen werden. Zur Lösung dieser Aufgabe sollten demnach chemisch reine, d.h. ligandenfreie Silberkolloide mit kleiner Korngröße in feinverteilter Form dargestellt werden.

Prinzipiell bestehen Metallcluster aus mindestens drei Metall-Atomen, von denen jedes an die beiden anderen gebunden ist [64]. Die typische Größe eines Metallclusters beträgt 10 nm, die größeren Partikel werden als Kolloide bezeichnet. Das dispersive Silber zeigt eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Koagulaten [65]. Um diese Koagulation zu unterbinden, ist es notwendig, die Kolloide durch Liganden zu stabilisieren. Neben ihrer großen SERS-Aktivität sind die Metallcluster durch ihre große Oberfläche in Bezug auf ihr Volumen von katalytischer Bedeutung.

Cluster von Metallen sowohl in der Reinform als auch in Form von Legierungen verschiedener Zusammensetzungen wurden sowohl in der Vergangenheit als auch in der Gegenwart mit großem Interesse untersucht. In den letzten Jahren ist die Dynamik der Metallcluster bei Interaktion mit Licht von besonderem Interesse [66]. Wie oben bereits erwähnt, werden vor allem Silbercluster in Routineuntersuchungen wie SERS verwendet. Die kontrollierte Darstellung geeigneter Metallcluster ist nicht trivial, in der Literatur werden hier einige Schwierigkeiten beschrieben [67-72]. Chemisch reduzierte Silberkolloide können beispielsweise durch die Reduktion von Silbernitrat durch Natriumcitrat erhalten werden [62]. Die Arbeitsgruppe von Hodak [63] konnte mit dieser Art von Reduktion Silbercluster im Größenbereich von 50 nm darstellen, die sie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisierten. Hier wurde gleichzeitig der störende Einfluß von zurückbleibenden Citratresten an den Silberpartikeln sichtbar.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Metallclustern ist die Laserablation. Diese Methode ist Gegenstand aktueller Untersuchungen, in denen kleine Metallcluster von einem großen Metallstück mit Hilfe eines Lasers desorbiert werden [73-75]. So wurden beispielsweise von Prochazka und Mitarbeitern [76] Silber-, Gold-, Kupfer- und Platinkolloide sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln dargestellt. Der hinter der Laserablation stehende physikalische Prozess wurde vielfach untersucht, ein Beispiel findet sich in Lit. [77]. Für weitergehende Details empfiehlt sich ein Blick auf einen zusammenfassenden Artikel von Bäuerle [78], der die Prinzipien der Wechselwirkung von Laserlicht und Metalloberflächen beschreibt. Vertiefend, besonders im Bezug auf die vorliegende Arbeit, seien auch die Arbeiten von El-Sayed und Mitarbeiter [79-83] zu nennen. Er untersucht sowohl in einer theoretischen Betrachtung als auch im Experiment die Metallcluster – Laser Wechselwirkung am Beispiel von Gold in kolloidaler Lösung. Von primärem Interesse ist hier die Transformation von Goldclustergrößen und -form. Es konnte gezeigt werden, daß diese Parameter direkt von der Pulslänge bzw. der Energie abhängig sind. Für die Charakterisierung wurden UV/VIS-Spektren und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Neben der Visualisierung durch TEM wurden Metallcluster auch durch diverse andere Rastersondentechniken sichtbar gemacht [73,84-90].

In neuen Untersuchungen, hier seien vor allem die Arbeiten von Träger und Mitarbeiter genannt [73,91,92], konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, Silbercluster einer bestimmten Größe und Form auf Quarzoberflächen darzustellen. Die optischen Absorptionsspektren der Metallcluster werden durch Oberflächenplasmonenresonanzen dominiert, deren Absorptionsmaxima in direktem Zusammenhang zu ihrer Größe stehen [93]. Durch resonante Laserdesorption mit Pulslängen im Bereich einiger Nanosekunden wurden die Silbercluster einer selektierten Größe zerstört und deren Fragmente durch Abpumpen aus dem System entfernt. Dadurch konnte die Größenverteilung eingeschränkt werden. Die erzielte schmale Größenverteilung und die Clusterform sind insbesondere für weitergehende Untersuchungen wie z.B. die katalytische Aktivität der Cluster von Bedeutung [94-96].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eingehend untersucht, ob es ohne kostenintensiven und komplexen apparativen Aufwand möglich ist, hoch dispersive Silberkolloide von homogener Größe in wässriger Lösung ohne die sonst benötigten stabilisierenden Liganden darzustellen. Die gewonnenen Lösungen von Silberclustern in Wasser wurden durch Rastertunnelmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert.

Für einen direkten Vergleich der durch Laserablation dargestellten Silberkolloide wurden Proben von Silberkolloiden chemische Reduktion herangezogen. Es wurde die Methode von Munro und Mitarbeitern gewählt [62]. Die Darstellung der chemisch reduzierten Kolloide ist im Anhang beschrieben.

Abbildung 111 zeigt das Absorptionspektrum der chemisch reduzierten Silberkolloide, die makroskopisch in einer leicht trüben Suspension vorlagen.



Abbildung 111 – UV/VIS-Spektren der chemisch reduzierten Silberkolloide

Dargestellt ist die Absorbanz in Bezug zur Reduktionszeit. Nach einer Reduktionszeit von 8 min ist eine sehr schwache Absorbanz im Bereich von 400 nm (Abbildung 111 - Spur a) zu erkennen. Die Breite der Absorbanz im Bereich von über 100 nm spricht für eine weite Größenverteilung der gebildeten Silberkolloide. Eine Reaktionszeit von 43 Minuten führt zu einer Steigerung der Absorbanz von 0,12 (Spur a) auf 0,58 (Spur b). Dies spricht für eine Zunahme der Anzahl der in dem abgebildeten Spektralbereich absorbierender Silberkolloide. Eine weitere Vergrößerung der Reaktionszeit von 45 Minuten (bzw. 90) auf 88 (bzw. 133 Minuten) Gesamtreduktionszeit verändert weder die Intensität noch die Form der Absorption (Spur c) signifikant.

Die von diesen Proben aufgenommenen REM-Aufnahmen decken sich mit den Befunden der UV/VIS-Spektren.

3 Experimenteller Teil

Rastertunnelmikroskopische und

Silberkolloiden in wäßriger Phase

rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung von



Abbildung 112

REM-Aufnahme der chemisch reduzierten Silberkolloide nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten

Abbildung 112 zeigt eine typische REM-Aufnahme der chemisch dargestellten Silberkolloide nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten. Erkennbar ist eine Silberclustergröße von 0,27 \pm 0,10 μm .



Abbildung 113

REM-Aufnahme der chemisch reduzierten Silberkolloide nach einer Reaktionszeit von 88 Minuten

Abbildung 113 zeigt eine Probe der Kolloide mit einer Reduktionszeit von 88 Minuten, deren Größe auf $0,12 \pm 0,04 \mu m$ bestimmt wurde. Neben einer deutlichen Erhöhung der Anzahl sichtbarer Kolloide fällt hier die homogenere Größenverteilung auf. Längere Reduktionszeiten führten zu keiner Veränderung. Parallel zu den REM-Aufnahmen durchgeführte RTM-Messungen zeigten, daß auch deutlich kleinere Kolloide gebildet werden, diese sich aber vermutlich durch ihre verbleibende Citrathülle einer eingehenden RTM-Charakterisierung entziehen.

Die durch Laserablation dargestellten optisch klaren Lösungen besaßen als makroskopisches Erscheinungsbild eine gelb-grünliche Farbe, die unter Lichteinfluß deutlich schillerte. Abbildung 114 zeigt ein UV/VIS Absorptionspektrum von kolloidalem Silber in wäßriger Lösung, welches durch Laserablation bei 532 nm über eine Zeit von 120 Minuten dargestellt wurde.



Abbildung 114

UV/VIS-Absorptionsspektrum von durch Laserablation (532 nm / 120 Minuten / 130 mJ) dargestelltem, kolloidalem Silber

Die eingestrahlte Energie betrug 130 mJ pro Puls bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. Zu erkennen ist eine breite, nicht näher strukturierte Bande mit einem

Absorptionsmaximum bei 396 nm, die im Vergleich zu den chemisch reduzierten Kolloiden rund 25 nm weiter blau verschoben ist.

Dieser Befund spricht für eine kleinere mittlere Korngröße der durch Laserablation erhaltenen Kolloide. Die Halbwertsbreite der Bande von 60 nm deutet auf eine breite Größenverteilung der Silberkolloide, die allerdings geringer ist, als die der chemisch reduzierten Kolloide (Halbwertsbreite rund 100 nm). Eine direkte Größenbestimmung der Kolloide aus dem UV/VIS Spektrum ist nicht möglich, eine Relation von Clustergröße und Absorbanz im UV/VIS findet sich in der Literatur [79-83].



Abbildung 115

Rastertunnelmikroskopische Aufnahme zweier Silbercluster auf einem HOPG-Probenträger, der mit einer Lösung aus der Abbildung 141 präpariert wurde. Die verwendete Bias-Vorspannung betrug +0,8 Volt bei einem Tunnelstrom von 1,0 nA. Das Bild zeigt zwei Silberinseln, deren amorphe Strukturen besonders in den Randbereichen atomare Strukturen mit einzeln aufgelösten Silberatomen erkennen lassen.

Abbildung 115 zeigt eine beispielhafte RTM-Aufnahme des mit 532 nm ablatierten Silber. Erkennbar sind zwei Silber-Inseln auf HOPG. Die kleinere, stäbchenförmige Insel besitzt die Abmessungen 3,4 x 1,3 nm. Die größere, zapfenförmige Silberinsel die Maße 7,0 x 4,7 x 1,4 nm. Die Höhe der Silberinseln wurde auf rund 0,8 nm bestimmt, d.h. beide Strukturen sind weitgehend abgeflacht. Bei genauerer Betrachtung zeigen sich, besonders an den Ausläufern des größeren Fragmentes, atomare Substrukturen. Vergleichende rastertunnelmikroskopische Aufnahmen unter weit höherem apparativem Aufwand sind in der Literatur bekannt, so in [73], eine Untersuchung von Silizium-Nanoclustern auf Graphit.

Die Auswertung der RTM-Aufnahmen zu den mit 532 nm ablatierten Silberkolloiden zeigte, daß die meisten Silberfragmente ein Größenverhältnis von 2:1

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase

besitzen, d.h. sie sind stäbchenförmig. Eine Bestimmung der Oberflächen der mit RTM registrierten Silbercluster ergab in fast allen Fällen eine Fläche von unter 7 nm². Cluster mit einer Oberfläche von über 25 nm² konnten nicht detektiert werden. Dieser Befund deutet nicht darauf hin, daß diese Clustergrößen nicht gebildet werden. Er ist vielmehr anzunehmen, daß diese Cluster zu groß und amorph sind und sich dadurch einer rastertunnelmikroskopischen Betrachtung entziehen. Dies wird durch die überdurchschnittlich vielen Nadelkontakte mit Oberflächenobjekten in der Versuchreihe unterstrichen.

Neben der Ablation mit einer Wellenlänge von 532 nm wurde die Ablation mit 355 nm untersucht.



Abbildung 116

UV/VIS Absorptionsspektrum von laserablatierten Silberkolloiden in wässriger Lösung. Die Silberfolie wurde mit einem fokussierten Laser der Wellenlänge 355 nm für einen variablen Zeitraum bei 130 mJ Laserenergie pro Schuß ablatiert. Die Repetitionsrate des Lasers betrug 10 Hz.

- a) 5 Minuten Ablationszeit, maximale Absorbanz bei 399 nm
- b) 10 Minuten Ablationszeit, maximale Absorbanz bei 394 nm
- c) 15 Minuten Ablationszeit, maximale Absorbanz bei 393 nm
- d) 20 Minuten Ablationszeit, maximale Absorbanz bei 393 nm
- e) 30 Minuten Ablationszeit, maximale Absorbanz bei 395 nm

Abbildung 116 zeigt die Absorptionsspektren für eine Laserablation mit 355 nm für verschiedene Ablationszeiten. Es ist zu beobachten, daß die Absorbanz für längere Ablationszeiten deutlich zunimmt und gleichzeitig die maximale Absorbanz in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben wird (Abbildung 116, Spektren a-c). Dieses impliziert, daß die Anzahl der gebildeten Silberfragmente, die in diesem Wellenlängenbereich absorbieren, deutlich zunimmt und ihre durchschnittliche Größe leicht verkleinert wird. Die beobachtete Blauverschiebung steht im Einklang mit Befunden anderer Arbeitsgruppen [88], die ebenfalls eine Blauverschiebung bei zeitaufgelösten Experimenten von Silberclustern beobachteten. Nach 20 Minuten Ablationszeit (Abbildung 116, Spektrum d) wird keine weitere Zunahme der Absorbanz mehr beobachtet.

Eine Verlängerung der Ablationszeit über diesen Punkt hinaus führt nicht zu einer weiteren Zunahme der Absorbanz bzw. einem eventuell erwarteten Grenzwert, sondern zu einer drastischen Abnahme der Absorbanz im Bereich von 395 nm bei einer gleichzeitigen deutlichen Zunahme im Wellenlängenbereich > 450 nm (Abbildung 116, Spektrum e). Daraus leitet sich ab, daß die in einem primären Schritt von der Silberfolie ablatierten Kolloide durch den eingekoppelten Laser zerstört werden (Abnahme der Absorbanz von 395 nm). Gleichzeitig werden in einem zur eigentlichen Ablation konkurierenden Prozess größere Kolloide gebildet (Zunahme der Absorbanz von > 450 nm).

Um diese Hypothese zu untermauern, wurde eine kolloidale Silbersuspension ohne Silberfolie mit dem Laser durchstrahlt. Die verwendte Silbersuspension entsprach der in Abbildung 116 untersuchten Lösung des Spektrums (d), d.h. die Silberfolie wurde mit 355 nm fokussiert für 20 min. ablatiert, die Folie anschließend entfernt und die Lösung unfokussiert mit 355 nm bestrahlt. Rastertunnelmikroskopische

Silberkolloiden in wäßriger Phase



Abbildung 117

UV/VIS Absorptionsspektrum von der in einem Vorexperiment dargestellten Silberkolloidsuspension in wässriger Lösung. Die Silberkolloidlösung wurde mit einem nicht fokussierten Laser der Wellenlänge 355 nm für einen variabelen Zeitraum bei 130 mJ Laserenergie pro Schuß durchstrahlt. Die Repetitionsrate des Lasers betrug 10 Hz.

a) 0 Minuten Durchstrahlungszeit – die Lösung entspricht der kolloidalen Silberclustersuspension im Spektrum d der vorangegangenen Abbildung

- b) 5 Minuten Durchstrahlungszeit
- c) 10 Minuten Durchstrahlungszeit
- d) 15 Minuten Durchstrahlungszeit
- e) 20 Minuten Durchstrahlungszeit
- f) 25 Minuten Durchstrahlungszeit

Die detaillierten Werte für die Positionen der maximalen Absorption sowie die festgestellten Halbwertbreiten sind der anliegenden Tabelle zu entnehmen.

Abbildung 117 zeigt den Einfluß der Lasereinstrahlung auf die Suspension. Mit einer Zunahme der Bestrahlungsdauer wird eine deutliche Abnahme der Absorbanz um 400 nm beobachtet.

Spektrum	Durch-strah- lungszeit [min]	Maximale Absorbanz	Position der maximalen Ab- sorbanz [nm]	Halbwertsbreite [nm]		
А	0	0,397	393	90		
В	5	0,273	392	114		
С	10	0,166	395	157		
D	15	0,146	399	176		
Е	20	0,122	410	196		
F	25	0,093	408	203		
G*	30	0,079	406	258		
H*	60	0,032	400	229		
* = aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht abgebildet						

Eine detaillierte Übersicht und Zusammenfassung der Spektrenauswertung von Abbildung 117 findet sich in der nachfolgenden Tabelle.

Es ist direkt ersichtlich, daß die Anzahl der Silbercluster, die im Bereich von 393 nm absorbieren, deutlich verringert wird. Eine anfängliche, kleine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums deutet auf eine Verkleinerung der Silbercluster in der Lösung hin. Eine weitere Bestrahlung der Lösung führt nicht zu einer Verkleinerung der Clustergröße, sondern zu einem Größenwachstum. der durch die Rotverschiebung der maximalen Absorbanz von 392 nm nach 410 nm gekennzeichnet ist. Gleichzeitig kann eine Aufweitung der Halbwertsbreite von 90 nm auf 196 nm registriert werden, d.h. die Größenverteilung der Silberkolloide ist deutlich gewachsen. Der Befund steht in Kontrast zu Experimenten in der Literatur [91,92]. Dieser Gegensatz erklärt sich durch den gewählten experimentellen Aufbau. In Lit. [91,92] wurden die vom Laser verdampften Silberfragmente durch das Vakuumsystem dem Experimentalraum entzogen, hier hingegen bleiben die zerstörten Silberfragmente weiter in der flüssigen Phase des Experimentes und nehmen an weiteren Prozessen teil. Es findet hier eine Verkleinerung der Silberfragmente statt, die nachfolgend zu größeren Fragmenten koagulieren.

Die parallel zu den UV/VIS-Spektren in Abbildung 117 aufgenommenen REM-Aufnahmen unterstreichen diesen Befund. Am Beginn der Bestrahlung der kolloidalen Lösung mit dem 355 nm Laser befinden sich in der Lösung sehr amorphe Silberkolloide mit einer durchschnittlichen Größe von $3,53 \pm 0,89 \mu m$ (Abbildung 118):

3 Experimenteller Teil

Rastertunnelmikroskopische und Silberkolloiden in wäßriger Phase



Abbildung 118

REM nach 30 Minuten fokussierter Ablation der Silberfolie mit 355 nm / 130 mJ / 10 Hz (Abb. 117-Lösung a). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt detailliert den amorphen Aufbau des aus der Silberfolie herausgesprengten Silberfragmentes

Die Bestrahlung dieser Suspension zerkleinert die Partikel auf rund 0,29 \pm 0,10 μ m, siehe Abbildung 119:



Abbildung 119

REM nach weiteren 30 Minuten unfokussierter Durchstrahlung der Lösung zu a) mit 355 nm / 130 mJ / 10 Hz.

3 Experimenteller Teil Rastertunnelmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung von Silberkolloiden in wäßriger Phase

Weitere Bestrahlung führte erwartungsgemäß zu einer weiteren Verkleinerung bis auf 63 ± 19 nm. Kleinere Partikel konnten mit dem REM nicht nachgewiesen werden. In Einklang mit den UV/VIS-Spektren führte ab diesem Zeitpunkt eine weitere Belichtung nicht zu einer erneuten Verkleinerung der Partikelgröße.



Abbildung 120

REM nach insgesamt 60 Minuten unfokussierter Durchstrahlung der Lösung zu a) mit 355 nm / 130 mJ / 10 Hz. Es ist direkt ersichtlich, daß wieder größere Partikel durch Koagulation kleinerer Silberfragmente gebildet werden. Dies wird im vergrößerten Ausschnitt verdeutlicht, der die Bildung aus Fragmenten der Größen 50-70 nm zeigt.

In Abbildung 120 ist ersichtlich, daß Partikel in der Größenordnung von rund 50 nm zu größeren Silberpartikeln mit einer Durchschnittsgröße von 1,31 \pm 0,37 µm koagulieren. Dies ist der direkte Nachweis für die Hypothese, daß sich die Silbercluster in wässriger Lösung nicht beliebig verkleinern lassen, sondern an einer Größenschwelle unter 50 nm reaktiv in der Lösung diffundieren und dort mit weiteren Teilchen agglomerieren.

Nach 90 Minuten Belichtungszeit konnte die Bildung von Silber-Bällen mit einem Durchmesser von $0,53 \pm 0,17$ µm nachgewiesen werden. Diese wurden an verschiedenen Stellen der Probe lokalisiert. Diese Modifikation ist in Abbildung 121 zu erkennen.

3 Experimenteller Teil

Rastertunnelmikroskopische

und rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung





Abbildung 121

von

REM nach insgesamt 90 Minuten unfokussierter Durchstrahlung der Lösung zu a) mit 355 nm / 130 mJ / 10 Hz. Es ist die Bildung von kugelförmigen Silberkoagulaten sichtbar.

Es ist zu folgern, daß die Einkopplung von Laserlicht der Wellenlänge 355 nm in das System einen dynamischen Prozess von Clusterwachstum, Fragmentation und Schmelzen initiiert. Vergleichend sind hier die Arbeiten von El-Sayed und Mitarbeitern [79-83] zu nennen. Besonders interessant an dieser Stelle des Vergleiches ist Lit. [79]. Dort findet sich eine Untersuchung zu der äußeren Erscheinungsform von Goldstäbchen in kolloidaler Lösung in Korrelation zu aufgenommenen UV/VIS-Spektren bei Belichtung mit einem fs-Laser der Wellenlänge 800 nm. Beobachtet wird dort als Analogon zu der vorliegenden Arbeit eine Depopulation der typischen 700 nm Longitudinal-Plasmonen-Absorbanz (vorliegende Arbeit: Depopulation der 400 nm Bande) und eine Transformation von der Stäbchenform in eine Kugel (vorliegende Arbeit: Amorphe Bruchstücke transformieren zu Kugeln). Dieser Befund wurde von El-Sayed und Mitarbeitern als ein Schmelzen der Stäbchen in der Lösung erklärt.

Im Ergebnis zu den 355 nm Experimenten konnte gezeigt werden, daß durch einfache Variation der Belichtungslängen die Bildung von Silberfragmenten gesteuert werden kann. So führt die kurzzeitige Belichtung zu einer Mischung von sehr amorphen Silberkolloiden in der Lösung, die Größenverteilung ist sehr breit und reicht von einigen nm in den Bereich von diversen µm. Eine Beleuchtung mit weiterem Laserlicht der Wellenlänge 355 nm führt zu einer Verkleinerung der durchschnittlichen Partikelgröße (0,5 – 0,05 µm) und einer deutlichen Homogenisierung und Einschnürung der Größenverteilung.

Die spezifische Verkleinerung kann bis hinab zu einer Silberclustergröße von kleiner als 50 nm geführt werden. An dieser Stelle wird in wässrigem Medium eine kritische Silberclustergröße erreicht und es findet keine weitere Verkleinerung mehr statt. Indes beginnt ein Größenwachstum und es bilden sich Silberpartikel in der Größe von 1 bis zu 10 µm in verschiedenen Modifikationen.

Im Anschluß wurde untersucht, ob es möglich ist, die Größenverteilung der gebildeten Silbercluster einzuengen. Dies sollte theoretisch durch Einstrahlung von Lasern der Wellenlängen 355 nm und 532 nm auf beiden Seiten des Absorptionsspektrums, welches ein Maximum bei rund 400 nm besitzt, möglich sein. In den Arbeiten von Träger und Mitarbeitern [91,92] konnte diese Einengung nachgewiesen werden.



Abbildung 122

UV/VIS Absorptionsspektren von durch Laserablation dargestellten und durchstrahlten Silberkolloiden bei der Verwendung unterschiedlicher Laserwellenlängen

a) 0 Minuten Durchstrahlungszeit – die Silberkolloidsuspension wurde dargestellt durch fokussierte Laserablation mit 532 nm / 100 mJ / 10 Hz.

- b) 60 Minuten Durchstrahlung mit unfokussierten 532 nm
- c) 60 Minuten zusätzliche Durchstrahlung mit unfokussierten 355 nm Zusätzlich findet sich eine auf die Absorbanz von "1" skalierte Abbildung. Sie dient dem einfacheren Vergleich der Bandenformen.

Abbildung 122 zeigt den Effekt von Lasereinstrahlung zweier Wellenlängen auf eine kolloidale Silberlösung. Spektrum a zeigt das UV/VIS-Spektrum von Silberkolloiden in wässriger Lösung, welches durch Laserablation einer Silberfolie mit 532 nm, 100 mJ / Puls, 10 Hz Repetitionsrate, für eine Ablationszeit von 30 Minuten erhalten wurde. Eine Belichtung dieser Lösung mit 532 nm für einen weiteren Zeitraum von 60 Minuten – Spektrum b – zeigt eine Einengung im Bereich der roten Seite der Absorptionsbande (>400 nm), an der Stelle, an der die Kolloide durch Absorption des 532 nm Lasers fragmentieren. Neben dieser Einengung kann eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite von 61 nm auf 48 nm registriert werden. Dieser Befund ist kongruent zu [91]. Eine anschließende Belichtung mit Licht der Wellenlänge 355 nm sollte durch Absorption und Fragmentation der kleineren Silbercluster zu einer Einengung im blauen Bereich (< 400 nm) der Bande führen. Dies gilt für die Annahme, daß die Messungen in Vakuum [92] auf das wässrige Medium übertragbar sind.

Ein UV/VIS Spektrum der Lösung zeigt keine Einengung der Bande, stattdessen wurde die gemessene Absorbanz von einem Anfangswert 0,57 auf 0,08 gesenkt (Spektrum c). Wie bereits oben experimentell gezeigt, wurden größere Silbercluster gebildet. Die aufgenommenen REM-Bilder stehen im Einklang mit diesem Befund. Eine REM-Aufnahme der Lösung von Spektrum c zeigt einen sehr regelmäßigen mikrokristallähnlichen Strukturaufbau der Silberkolloide – siehe Abbildung 123.



Abbildung 123

REM Aufnahme von kolloidalem Silber auf einem HOPG-Probenträger. Die Lösung entspricht einer Probe von Abbildung 122, Spektrum c) Der Mechanismus der Metallkolloidfragmentation wurde eingehend in der Literatur sowohl in Theorie als auch im Experiment untersucht [81,82]: Durch die Absorption des eingestrahlten Laserlichtes werden die Elektronen des Metallclusters in der Zeitdomäne einiger Femtosekunden erhitzt. Es folgt ein langsamerer Elektronen-Phononen Relaxationsprozess, der zu einem Schmelzen des Clusters führt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden ausschließlich Laser mit Pulslängen im Bereich von einigen Nanosekunden genutzt. Dies kann zu einer Mehrphotonenabsorption führen und damit zu einer weiteren Aufheizung des Metallclusters. Die innerhalb einiger Nanosekunden aufgenommene Energie kann nicht schnell genug an die Umgebung transferiert werden. Das führt aufgrund der großen gespeicherten Energie zu einer Fragmentation des Clusters.

In den Experimenten konnte gezeigt werden, daß es eine kritische Größe für Silberkolloide in wässriger Phase gibt. Ohne stabilisierende Liganden findet keine weitere Fragmentierung mehr statt. Die Fragmente koagulieren erneut zu größeren Kolloiden. Diese kritische Silberkolloidgröße wurde experimentell auf unter 50 nm bestimmt. Es kann vermutet werden, daß der eigentliche Fragmentationsprozess temporär bis hinab in den Bereich von wenigen nm bzw. einigen Silberatomen stattfindet. Dies bedeutet für die weitere Forschung, daß es nicht möglich ist, chemisch "reine" sub-Nanometer große Silbercluster in wässriger Lösung darzustellen. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, Silberkolloide von spezifizierter Größe in wässriger Lösung darzustellen. Dieses kann bei der Entwicklung von innovativen, hochdispersiven Metall-Katalysatoren von Bedeutung sein [97-101].

Die vorgenannten Untersuchungen zur Charakterisierung von chemisch reduzierten und durch Laserablation gewonnenen Silberkolloiden wurden im Rahmen einer Publikation, die Bestandteil dieser Arbeit ist, im Vorfeld veröffentlicht [102].

3.6 Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektroskopie (REST)

REST = **R**esonace **E**nhanced **S**canning **T**unneling Spectroscopy

= Resonanzverstärkte Rastertunnelspektroskopie

Ein zweites Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Form der optischen Rastertunnelspektroskopie, die in einer mikroskopisch definierten Umgebung den Zugang zu spektralen Daten von dort lokalisierten Molekülen ermöglicht. Es sollte die Möglichkeit geschaffen werden, die Vorteile von optischer Spektroskopie und die der Rastertunnelmikroskopie zu verknüpfen.

3.6.1 Grundlegendes

Es besteht der generelle Bedarf, UV/VIS-, IR- bzw. Ramanspektroskopie von Molekülen und deren molekularen Aggregaten simultan mit strukturaufklärender Mikroskopie zu verbinden.

Die Methode der Einzelmolekülspektroskopie ist für den Naturwissenschaftler aus einer Reihe von Gründen reizvoll. Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht eine Spektroskopie an der äußersten Nachweisgrenze von nur einem einzigen, isolierten Molekül. Durch eine Entkopplung von dem sonst vermessenen Molekül-Ensemble kann sie zu einer Aufhebung der Durchschnittsbildung von spektroskopischen Daten und damit der Erlangung neuer Erkenntnisse führen.

Eine in naher Vergangenheit zu diesem Zweck entwickelte Methode ist die Oberflächenverstärkte Nahfeld-Raman Mikroskopie (Near-field surface enhanced raman imaging), die eine räumliche Auflösung von rund 100 nm erreicht [103-106]. Eine weitere Methode zur Einzelmolekülspektroskopie ist die Konfokalmikroskopie.

Basis für eine neue Form der Einzelmolekülspektroskopie soll die Rastertunnelmikroskopie sein. Die RTM zeigt im Vergleich zu den anderen Rastersondenmethoden die höchste laterale Auflösung. Es bietet sich demnach an, RTM mit UV/VIS- bzw. IR-Spektroskopie zu kombinieren.

Untersuchungen anderer Forschungsgruppen [107] zeigten bei einer Bestrahlung von Metalloberflächen deutlich lokalisierte Photoresonanzen. Diese wurde am Beispiel von einem Gold-Einkristall (111) und Silber-Fragmenten auf Gold bei 830 nm nachgewiesen. Die dabei beobachtete Zeitabhängigkeit zwischen dem Anstieg des Tunnelstroms und der Distanz RTM-Nadel zur Oberfläche wurde mit einer thermischen Expansion des Substrates bzw. der Nadel im Bereich des eingestrahlten Lichtes erklärt. Neben einem thermischen Effekt ist im Bereich resonanter UV/VIS-Einstrahlung eine elektronische Anregung adsorbierter Moleküle und eine damit verbundene Änderung des Tunnelstroms zu erwarten. Eine mögliche Erzeugung von induzierten Photoströmen sollte zur Aufnahme von lokalen optischen Spektren beitragen [108]. Die Generierung von Photoströmen in einer elektrochemischen Halbleiter-/Leiter-Zelle, die mit unterschiedlichen Metallporphyrinen bestückt wurde, konnte bereits von einer weiteren Forschungsgruppe nachgewiesen werden [109]. Hier wurde auf einer Sekunden-Zeitskala eine Zunahme und eine reversible Abnahme des generierten Photostroms registriert. Aufgrund dieser Zeitskala wurde der Mechanismus mit Ladungstransportprozessen über langsame ionische Wanderungsbewegungen erklärt.

3.6.2 Anforderungen an das Zielmolekül

Für die REST-Spektroskopie ist es notwendig, chemisch-physikalische Anforderungen an ein Zielmolekül zu definieren. Diese definieren sich weitgehend über die nachfolgenden Punkte:

3.6.2.1 Bildung definierter Strukturen auf HOPG

Für eine einwandfreie Identifizierung auf der Probenträgeroberfläche ist die Bildung definierter Aggregate wünschenswert. Die Bildung solcher Aggregate dient in erster Linie der Abgrenzung von Molekülstrukturen zu Artefakten. Desweiteren treten durch die Bildung von molekularen Aggregaten sehr große Molmassen auf. Diese supramolekularen Aggregate dienen vor allem bei Oberflächen mit geringer Wechselwirkung zu den untersuchten Molekülen einer erfolgreichen Fixierung.

3.6.2.2 Stabilität gegenüber Raumtemperatur und Sauerstoff

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit ist der gesamte apparative Aufbau nicht gegen die Umgebung abgeschottet. Reaktive Gase wie z.B. Sauerstoff können mit dem untersuchten Molekül reagieren und damit zumindest die Messung verfälschen und z.T. unmöglich machen. Eine hohe Stabilität gegen Gase aus der Raumluft ist daher notwendig. Durch den Betrieb der Apparatur bei Raumtemperatur ist zusätzlich eine Stabilität der Moleküle bei Raumtemperatur unabdingbar. Eine Kühlung der gesamten Apparatur bzw. eine Abschottung durch Schutzgas ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da diese durch die auftretenden Temperaturgradienten bzw. Gaströmungen einen für die REST-Messung schädlichen Drift induzieren. Möglich wäre ein stationäres Schutzgas.

3.6.2.3 Photostabilität in Bezug auf die verfügbaren Lichtquellen

Die Wechselwirkung mit Licht zur Anregung der Moleküle ist eine grundlegende Bedingung für die REST-Spektroskopie. Ein optisches Ausbleichen der adsorbierten Moleküle steht im Zusammenhang mit einer chemischen Veränderung, die zu einer Veränderung der spektralen Daten führen kann. Dieser Unsicherheitsfaktor macht eine gezielte Messung von REST-Spektren unmöglich. Eine ausreichende Photostabilität über den veranschlagten Messzeitraum ist daher ein wichtiges Ausschlusskriterium. Die nachfolgende Graphik zeigt das optisch sichtbare Ausbleichen des Farbstoffs Malachitgrün.



Abbildung 124

Zeitliches Ausbleichen von Malachitgrün bei Lasereinstrahlung mit relativ hoher Intensität

Malachitgrün konnte trotz des Ausbleichens genutzt werden, da die REST-Messungen in einem Zeitraum von ca. 120 s bei gleichzeitig geringerer Strahlungsintensität durchgeführt werden. Die geringfügige Zerstörung führte nicht zu einer relevanten Verschlechterung der Meßergebnisse.

3.6.2.4 UV/VIS-Absorbanzen im Bereich verfügbarer Lichtquellen

Die Methode der REST-Spektroskopie beruht auf elektronischer Anregung der Moleküle, die auf einer Substratoberfläche adsorbiert sind. Nur bei Wechselwirkung mit absorbierten Licht von geeigneter Wellenlänge kommt es zu einer elektronischen Anregung der Moleküle und eine damit verbundene Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit. Eine Absorbanz der untersuchten Moleküle im Bereich der verfügbaren UV/VIS-Lichtquellen ist daher unabdingbar.

3.6.2.5 Zeitrahmen bis zur Detektion auf HOPG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Molekülen untersucht. Aufgrund der Molekülstrukturen kann eine erste Vorhersage über die Physisorption der Moleküle auf der Substratoberfläche erfolgen. Beispiele hierfür sind funktionelle Gruppen wie Thiole, deren SH-Gruppe sehr gut an Goldoberflächen koppeln und Strukturen mit selbstordnenden Elementen wie der des Flüssigkristalls 8 CB. Dennoch kann kein absoluter Zeitrahmen für die Detektion eines Moleküls prognostiziert werden. Für die REST-Spektroskopie ist es notwendig, Moleküle mit geringem Zeitaufwand auf der Oberfläche zu lokalisieren. Die erfolgreiche Suche und Identifizierung von Molekülen nimmt den zeitlich größten Rahmen ein. Diese Größe steht damit bis dato einem Routineanalyseverfahren wie z.B. UV/VIS, IR, Raman und NMR entgegen. Es wurden für die REST-Spektroskopie Moleküle gewählt, die sich in einem zeitlich annehmbaren Rahmen auf der Oberfläche einwandfrei nachweisen lassen.

3.6.2.6 Besondere Ausschlusskriterien

Die Spalte "Besondere Ausschlusskriterien" beschreibt Einschränkungen, die ein potentiell geeignetes Molekül von der REST-Spektroskopie ausschließen.

Eine zusammenfassende Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen ist in der nachfolgenden Tabelle gegeben:

3 Experimenteller Teil

Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektroskopie (REST)

Substanz	Bildung definierter Strukturen auf HOPG	Stabilität gegenüber Raumtemperatur und Sauerstoff	Photostabilität in Bezug auf die verfügbaren Lichtquellen	UV/VIS- Absorbanzen im Bereich verfügbarer Lichtquellen	Subjektive Zeit bis zur Detektion auf HOPG	Besondere Ausschlusskriterien	Beurteilung für die Verwendung in REST
Porphyrine							
3 ¹ R/S[E,E]- BChl c _F	Ja	Ja	Ja	Ja	24 h	Keine	Geeignet
MK-OI-44 (C ₁₂)	Ja	Ja	Ja	Ja	24 h	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
MK-OI-46 (C ₂₂)	Ja	Ja	Ja	Ja	8 h	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
HOW-MK9401	Nein	Nein	Nein	Ja	Unbekannt	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
HOW-MK9403	Nein	Nein	Nein	Ja	Unbekannt	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
HOW-MK-106	Ja	Nein	Nein	Ja	24 h	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
HOW-MK5203	Nein	Nein	Nein	Ja	Unbekannt	Zwischenstufe vom MPI, nicht mehr zu beziehen	Nicht geeignet
Carotinoide							
R,R-Astaxanthin	Ja	Eingeschränkt	Eingeschränkt	Ja	40 h	Keine	Geeignet
Capsanthin	Nein	Eingeschränkt	Unbekannt	Unbekannt	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet

3 Experimenteller Teil

Entwicklung der resonanzverstärkten Rastertunnelspektroskopie (REST)

Substanz	Bildung definierter Strukturen auf HOPG	Stabilität gegenüber Raumtemperatur und Sauerstoff	Photostabilität in Bezug auf die verfügbaren Lichtquellen	UV/VIS- Absorbanzen im Bereich verfügbarer Lichtquellen	Subjektive Zeit bis zur Detektion auf HOPG	Besondere Ausschlusskriterien	Beurteilung für die Verwendung in REST
Lycopin	Ja	Eingeschränkt	Unbekannt	Unbekannt	40 h	Keine	Nicht geeignet
Flüssigkristalle							
8 CB	Ja	Ja	Ja	Nein (280 nm)	<3 h	Keine	Nicht geeignet
4-4'-Azoxyanisol	Ja	Ja	Ja	Ja	8 h	Keine	Geeignet
MBBA	Eingeschränkt	Ja	Ja	Nein	8 h	Keine	Nicht geeignet
Sonstiges							
Malachitgrün	Ja	Ja	Eingeschränkt	Ja	8 h	Keine	Geeignet
All-trans-Retinal	Nein	Nein	Nein	Unbekannt	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet
DDTTCI	Nein	Ja	Ja	Ja	8 h	Feststoff- Trockenspektrum zeigte keine Kurven	Nicht geeignet
C ₆₀	Nein	Ja	Ja	Nein (264 nm)	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet
C ₇₀	Nein	Ja	Ja	Nein	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet
4-Dodecyl- resorcinol	Nein	Ja	Ja	Unbekannt	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet
1-6- Diaminohexan	Nein	Ja	Ja	Unbekannt	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet
Triton-X	Nein	Ja	Ja	Unbekannt	Unbekannt	Keine	Nicht geeignet

3.6.2.7 Beurteilung für die Verwendung in REST

Der obigen Tabelle und den dabei zugrunde liegenden Vorarbeiten im ersten Teil ist zu entnehmen, daß sich die folgenden Substanzen für die REST-Spektroskopie besonders eignen:

- 3^1 R[E,E]-BChl c_F
- R,R-Astaxanthin
- 4-4'-Azoxyanisol
- Malachitgrün

Diese Substanzen wurden für die Entwicklung von REST unter den derzeitigen apparativen Bedingungen ausgewählt.

3.6.3 Apparative Anforderungen

Die REST-Spektroskopie stellt definierte apparative Anforderungen.

Driftstabilität

Das verwendete RTM muß besonders driftstabil konstruiert sein. Durch eine mögliche räumliche Auflösung der REST-Spektren ist es notwendig, für den Zeitraum der Aufnahme mit der Spitze in einer definierten Position über dem Molekül zu stehen. Eine Drift in x- bzw y-Richtung während der Messung macht eine reproduzierbare Spektrenaufnahme unmöglich. Driftbewegungen in z-Richtung machen sich in einem REST-Spektrum durch einen Drift in der Basislinie bemerkbar. Sie erschweren damit eine Aufnahme durch Beschränkung des zugänglichen AD/DA-Dynamikbereichs. Das verwendete RTM der Universität Bonn zeichnet sich hier durch eine besondere Driftstabilität aus, die bereits bei der Konstruktion des Gerätes berücksichtigt wurde. Ein nicht zu verhindernder Restdrift kann im Rahmen von zeitlich aufeinanderfolgenden Vergleichsmessungen in x-, y- und z-Richtung elektronisch kompensiert werden.

Auflösung

Die Auflösung des RTM ist wichtig für eine genaue Messwertaufnahme bei sehr kleinen Effekten. Entscheidend für die REST-Spektroskopie ist hier die Auflösung in z-Richtung, sie beträgt bei dem verwendeten Gerät 1,3 pm.

Aufbau

Der apparative Aufbau muß eine Einkopplung von Licht mit einer Fokussierung auf die Spitze des RTM ermöglichen.

Monochromator

Der bei einem Kontinuumsstrahler verwendete Monochromator sollte eine hohe Transmission bei gleichzeitig guter spektraler Auflösung besitzen. Ein automatischer Wellenlängenvorschub sollte über einen weiten Bereich kontinuierlich arbeiten.

Lampen

Die verwendeten Lichtquellen müssen über eine ausreichende Intensität verfügen. Ein Kontinuumsstrahler sollte dabei keine intensiven Linien aufweisen, da diese durch den Intensitätssprung zu Komplikationen bei der REST-Messung führen.

3.6.4 Apparativer Aufbau

Der Apparative Aufbau des REST-Spektroskops ist nachfolgend skizziert:



Abbildung 125 – Apparativer Aufbau für REST

Wie der schematischen Abbildung zu entnehmen ist, handelt es sich bei der REST-Spektroskopie um einen vergleichsweise einfachen apparativen Aufbau.

Das Licht eines Kontinuumsstrahlers wird auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert. Zum Schutz des Monochromators werden bei Bedarf durch einen Wassertank ~90 % des abgestrahlten IR-Lichtes absorbiert. Nach der spektralen Zerlegung wird es über ein Linsensystem in das RTM eingekoppelt. Innerhalb des RTM wird das einfallende Licht auf die Spitze fokussiert.

Bei den Messungen mit einem Lasersystem entfällt die Zerlegung des Lichtes durch einen Monochromator. In diesem Fall wird das Licht direkt in das RTM eingekoppelt und auf die Spitze fokussiert.
3.7 Aufnahmen von REST-Spektren

3.7.1 Voruntersuchungen

Für die Realisation und die Untersuchung von möglichen Querempfindlichkeiten innerhalb der angestrebten REST-Spektroskopie ist es unerlässlich, den Einfluß des Substrates bzw. dessen Verhalten unter Lichteinwirkung zu untersuchen.

Untersucht wurde insbesondere das Verhalten von HOPG unter Lichteinwirkung bei verschiedenen Wellenlängen und Intensitäten.

Diese Untersuchung ist unerlässlich, da die Lichteinwirkung auf die Substratunterfläche teilweise unerwartete und gravierende Effekte haben kann.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Bestrahlung von HOPG mit einem HeNe-Laser zu einer drastischen Änderung der Topographie aufgenommener STM-Bilder führt [110].

Die beobachtete Geometrie atomar aufgelöster HOPG-Bilder entspricht dem eines trigonalem Typus, d.h. es ist nur alternierend jedes zweite Kohlenstoffatom des hexagonalen Kristallgitters sichtbar. Dieses beobachtete trigonale Gitter wird durch van-der-Waals-Wechselwirkung jedes zweiten Kohlenstoffatoms mit dem genau darunterliegenden Kohlenstoffatom der etwas versetzten zweiten Gitterschicht erklärt.

Durch Bestrahlung mit einem HeNe-Laser (ab 1-3 mW) ändert sich die Geometrie zu einem hexagonalem Gitter, d.h. die vorher nicht detektierten Atome werden sichtbar. Dieses Verhalten ist deutlich sichtbar in den nachfolgenden Abbildungen:





Abbildung 126 – HOPG ohne HeNe-Laser

Abbildung 127 – HOPG mit HeNe-Laser

Die Auswertung der Intensitäten von Atomart B (helle Bereiche) zu Atomart A (dunkle Bereiche) ergibt den folgenden zeitlichen Verlauf [10,110]:





Dieser exponentielle Abfall der Intensitätsverhältnisse besitzt eine Zeitkonstante von 17 s. Eine genauere Bestimmung der abfallenden Funktion ist ohne besonderen apparativen Aufwand bauartbedingt nicht möglich.

Der Effekt ist vermutlich auf selektive optische Anregung des Graphit (nicht der Tunnelstrecke) zurückzuführen, der Relaxation und damit Aufheizung und Expansion des HOPG folgt. Danach erfolgt keine Wechselwirkung mit der nun weiter entfernten zweiten Kohlenstoffatomschicht mehr. Die gemessene Zeitkonstante ist allerdings sehr groß für diese Erklärung.

Die REST-Spektroskopie kann in zwei verschiedenen Aufnahmemodi durchgeführt werden.

3.7.2 Aufnahmemodi von REST

3.7.2.1 Konstante Höhe Modus (CH = Constant Height Mode)

REST-Spektroskopie im Modus der konstanten Höhe ist vergleichbar mit dem constant height mode im Bildaufnahmemodus. Für die Nomenklatur wird nachfolgend der Passus *CH*-Modus verwendet.

Die verwendete Lichtquelle wird in das System eingekoppelt, als Wellenlänge wird zweckmäßigerweise eine nichtresonante Position gewählt. Anschließend wird die Rastertunnelspitze über dem Zielmolekül positioniert und an dieser Stelle in x- und y-Richtung fixiert. Diese Reihenfolge ist unabdingbar, da es sich im Laufe der Messungen zeigte, daß es bei sehr hohen Lichtleistungen, insbesondere bei den Laserexperimenten, zu einem Versatz von Molekül und Spitze kommen kann. Dieser Versatz führt dann zu einer Messung neben dem Molekül. An diesen Stellen konnten keine Spektren mehr gewonnen werden. Außerdem dehnt sich bei hohen Lichtleistungen das Graphit aus, so daß die Nadel die Oberfläche berührt, wenn ohne Licht ein zu naher Tunnelabstand eingestellt wurde.

Nach dieser ersten Fixierung in x- und y-Richtung wird eine geeignete Vorspannung (in der Regel die Vorspannung für die Bildgewinnung, z.B. 0,8 Volt) und ein Sollstrom (z.B. 1,0 nA) gewählt. Dies wird durch die Elektronik des Gerätes in eine definierte Höhe über dem Molekül umgesetzt. Anschließend wird die Höhe der Spitze in z-Richtung über dem Zielmolekül fixiert. Zur Aufnahme von REST-Spektren wird anschließend die Wellenlänge des in das System eingekoppelten monochromatischen Lichtes variiert. Der jeweils gemessene Tunnelstrom wird gegen die Wellenlänge aufgetragen. Der Wertebereich beginnt bei 0 nA und wird durch das Gerät bei einem möglichen Kurzschluß auf 100 nA begrenzt. Nachfolgende Abbildung illustriert den Aufnahmemodus.



Abbildung 129 – REST-Methode CH-Modus

3.7.2.2 Konstanter Strom Modus (CC = Constant Current Mode)

Die REST-Spektroskopie kann auch im Modus des konstanten Stroms realisiert werden. Dieser ist vergleichbar mit dem constant current mode im Bildaufnahmemodus. Für die Nomenklatur wird nachfolgend der Passus *CC*-Modus verwendet.

Die verwendete Lichtquelle wird, wie im oben beschriebenen CH- Modus, in das System eingekoppelt. Als Startwellenlänge wird eine nicht resonante Position gewählt. Die Rastertunnelspitze wird über dem Zielmolekül positioniert und an dieser Stelle in x- und y-Richtung fixiert.

Nach dieser Fixierung in x- und y-Richtung wird eine geeignete Vorspannung (z.B. 0,8 V) und ein Sollstrom (z.B. 1,0 nA) gewählt. Dies wird analog zum oben beschriebenen Experiment der konstanten Höhe durch die Elektronik des Gerätes in eine definierte Höhe über dem Molekül umgesetzt. Im Gegensatz zum Aufnahmemodus konstante Höhe wird jetzt der Abstand über dem Zielmolekül (z.B. 1 nm) fixiert. Bei Störungen des Tunnelstromes, welche durch Resonanzen mit Licht in das System eingekoppelt werden, soll das Gerät durch eine Variation der z-Höhe diese Störungen ausregeln und wieder den Sollstrom einstellen. Das Ausregeln der z-Höhe kann durch eine Registrierung der z-Piezo-Spannung überwacht werden. Eine beobachtete Spannungsänderung von 10 V entspricht einem Piezohub von 44 nm.

Zur Aufnahme von REST-Spektren wird die Wellenlänge des in das System eingekoppelten monochromatischen Lichtes variiert. Die jeweils gemessene Auslenkung des Piezo-Elementes in z-Richtung wird gegen die Wellenlänge aufgetragen. Nachfolgende Abbildung illustriert den Aufnahmemodus.



Abbildung 130 – REST-Methode CC-Modus

3.7.3 Messungen im Konstanter Höhe Modus (CH)

Die Messungen zur REST-Spektroskopie wurden im Modus CH begonnen.

Das speziell für diesen Zweck entwickelte, besonders driftstabile Gerät (STM I - RTM 3.0) besitzt eine eigens für diesen Spektroskopiemodus nach unseren Wünschen implementierte Softwareausstattung.

Diese sieht nach einer erfolgten Bildaufnahme und einer angeschlossenen weiteren Bildaufnahme eine automatische Restdriftkorrektur aus den Bilddaten vor. Es kann mit der Nadel des RTM eine beliebige Position innerhalb des aufgenommenen Bildes angefahren werden. Im nächsten Schritt werden Bias-Spannung und Sollstrom (analog oder digital einstellbar) gewählt. Anschließend wird die Nadel mit diesen Parametern an der im Bild gewählten Stelle in x-, yund z-Richtung fixiert und das RTM in den CH-Modus geschaltet. Dabei wird der oben ermittelte Restdrift vom Rechner weiterhin kontinuierlich ausgeregelt. Nach Wahl eines beliebigen Zeitintervalls wird für diesen der gemessene Tunnelstrom als Funktion der Zeit registriert.

3.7.3.1 Messung von Leerspektren

Für die Entwicklung der Spektroskopie ist es notwendig, eventuell vorhandene Resonanzen der Substratoberfläche zu erkennen und später aus den eigentlichen Molekül-REST-Spektren herauszurechnen. Dies entspricht einem Analogon zur optischen Spektroskopie wie der IR-Spektroskopie, auch hier wird ein Hintergrundspektrum abgezogen.

Zu diesem Zweck wurden in einem ersten Schritt REST-Spektren der frisch gereinigten HOPG-Oberfläche aufgenommen. Bias-Spannung und Sollstrom wurden am RTM I auf die gewünschten Werte (z.B. 0,8 V / 1 nA) eingestellt. Anschließend wurde eine über mehrere hundert Nanometer planare Ebene lokalisiert und ggf. eine Driftkorrektur vorgenommen. Die verwendete Lichtquelle wurde in das System eingekoppelt und das RTM in den o.g. Spektroskopiemodus geschaltet.

Die nachfolgende Graphik zeigt das REST-Spektrum für die verwendete Hg-Lampe der Firma Oriel. Die Leistungskurve ist dem Anhang zu entnehmen.



Abbildung 131 – REST-Spektrum HOPG – Hg-Bogenlampe

Ein direkter Vergleich des aufgenommenen REST-Spektrums von HOPG mit den Intensitäten der eingestrahlten Anregungsenergie zeigen keine besonderen Resonanzen im Bereich der registrierten Wellenlänge. Es ist daher an dieser Stelle festzuhalten, daß bei der Verwendung der oben eingekoppelten Lampe kein Hintergrundspektrum von HOPG bei den Molekül-REST-Spektren im CH-Modus abzuziehen ist. Bei der zur Verfügung stehenden geringen Lampenleistung wurde bei der Bestrahlung von HOPG ohne Molekülbelegung kein oder nur ein sehr geringer Anstieg des Tunnelstroms festgestellt.

Bei der Einkopplung der verwendeten Laser (HeNe, Diodenlaser sowie in späteren Experimenten ein Nd:YAG gepumpter Farbstofflaser) konnte bei den höheren Lichtleistungen dieser Systeme ein besonderer Effekt festgestellt werden.

Wurde für eine REST-Messung am RTM zuerst der Spektroskopiemodus gestartet und damit die Nadel in ihrer absoluten Höhe fixiert und nachfolgend der Laser in das System eingekoppelt, so wurde regelmäßig ein Tunnelstrom von 100 nA registriert. Dies entspricht einem Kontakt der Nadel mit der Oberfläche.



Abbildung 132 – REST-Spektrum von HOPG bei gepulster HeNe-Laser-Einkopplung

Der Effekt konnte im Bildaufnahmemodus durch eine Verschiebung der Bilder bei Lasereinstrahlung gezeigt werden.



Abbildung 133 – Gepulste HeNe-Laser-Einstrahlung auf eine mit BChl *c* belegte HOPG-Oberfläche, vgl. Abbildung 16

Der Effekt ist wahrscheinlich mit einer thermischen Expansion des Graphit zu erklären. Auf diesen Effekt wird zu einem späteren Zeitpunkt vertiefend eingegangen.

Zur Eliminierung des Effektes wurden REST-Spektren im CH-Modus durch *vorzeitige* Einkopplung des Lasers an nichtresonaten Positionen und *nachfolgender* Fixierung der Nadel im Spektroskopiemodus gewonnen.

Dabei zeigten sich analog zur verwendeten Hg-Lampe keine Resonanzen im untersuchten Wellenlängenbereich. Dies ist der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen:



Abbildung 134 – REST-Spektrum von HOPG bei vor der Messung eingekoppeltem abstimmbaren Dioden-Laser (Leistung vor der Spitze ~5 mW)

3.7.3.2 Messungen an mit Molekülen beschichteten Oberflächen

Es wurden die nachfolgenden Moleküle mit Hilfe der REST-Spektroskopie im CH-Modus auf HOPG als Substratoberfläche untersucht:

- 3^1 R-[E,E]-BChl c_F
- R,R-Astaxanthin
- 8 CB

3.7.3.2.1 3^{1} R-[E,E]-BChl c_{F}

Die aufgenommenen UV/VIS-Spektren von BChl *c* zeigen im Bereich von 770 bis 790 nm eine schwache Progression auf der Absorptionsbande.



Abbildung 135 – UV/VIS-Absorptions-Spektrum von BChl c

Der spektrale Bereich dieser Progression wurde mit Hilfe der REST-Spektroskopie untersucht. Ein mit BChl *c*-Tetrameren belegter HOPG-Probenträger wurde auf molekulare Aggregate untersucht. Es wurden weite Bereiche mit kompletter Oberflächenbedeckung lokalisiert und die Nadel entsprechend fixiert.

Der Diodenlaser wurde in das System eingekoppelt und die Wellenlänge mit einer Geschwindigkeit von 0,17 nm / s kontinuierlich von 770 nm nach 790 nm durchgestimmt. Es wurden die nachfolgenden REST-Spektren aufgenommen:



Abbildung 136 – REST-Spektrum BChl c auf HOPG mit Diodenlaser EOSI



Abbildung 137 – REST-Spektrum von BChl c auf HOPG mit Diodenlaser EOSI

Es sind vier Banden an den Positionen 774, 780, 785 und 789 nm zu erkennen. Diese Bandenlagen korrespondieren mit den im UV/VIS-Spektren aufgenom-

menen Progressionen auf der Tetramerenbande. Die unterschiedlichen Banden-Intensitäten des REST-Spektrums erkären sich durch eine nicht zu kompensierende z-Drift des RTMs.

Eine künstliche Bildung dieser BChl *c*-Spektren mit Laseranregung kann nicht ausgeschlossen werden, da die zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommenen UV/VIS-Absorptionsspektren keine Strukturierung auf der Aggregatbande mehr aufwiesen. Eine Alterung der empfindlichen Probe bei diesen späteren Messungen ist ebenfalls möglich.

3.7.3.2.2 R,R-Astaxanthin

Für die Aufnahme von Astaxanthin-REST-Spektren wurden Molekülaggregate, wie im ersten Teil der Arbeit beschrieben, auf HOPG abgeschieden. Ein lokalisiertes, kettenförmiges Aggregat wurde unter der Spitze des RTM fixiert. Das Licht einer spektral zerlegten Hg-Dampflampe wurde in das System eingekoppelt. Die Wellenlänge des Lichtes wurde kontinuierlich von 450 nach 800 nm durchgestimmt und parallel der Tunnelstrom registriert. Es wurde das folgende REST-Spektrum aufgenommen:





Es ist hier ein Spektrum mit einem hohen Rauschpegel zu erkennen. Der aufgezeichnete Tunnelstrom (durchgezogene Linie) folgt dabei qualitativ dem parallel von einem Glasträger aufgenommenen Feststoffspektrum (gestrichelte Linie). Der Rauschpegel ist durch eine hohe Belastung der Tunnelspitze mit Strömen bis zu 100 nA zu erklären.

Die Hg-Dampflampe besitzt im verwendeten Anregungsbereich eine Reihe von intensiven Emissionslinien, die zu einer Verstärkung des Rauschpegels führen und eine fundierte Auswertung zusätzlich erschweren.

Für eine Vergleichsmessung wurde von der gleichen Probe ein REST-Spektrum der unbelegten Oberfläche aufgenommen.



Abbildung 139 – REST-Spektrum von Astaxanthin auf HOPG an unbelegter Stelle

Es sind in diesem Spektrum keine Resonanzen zu erkennen. Aus diesem Befund lässt sich ableiten, daß es notwendig ist, die zu spektroskopierende Substanz unter der Spitze zu fixieren. Es ergibt sich aus dieser Messung ein Indiz für eine Ortsauflösung der REST-Spektroskopie.

3.7.3.2.3 LC 8 CB

Der Flüssigkristall 8 CB zeichnet sich durch die Bildung ausgedehnter Oberflächenstrukturen besonders für REST-Messungen aus. Eine Probe von 8 CB wurde mit Hilfe der verwendeten Hg-Lampe auf ein mögliches REST-Spektrum untersucht. Im Ergebnis wurde kein REST-Spektrum erhalten, sämtliche Messungen zeigten nur ein HOPG-Leerspektrum.

Dieses kann durch die ungenügende Überlappung von Absorption des Flüssigkristalls und der Emissionsleistung der Anregungslampe erklärt werden. Ein aufgenommenes Spektrum des optisch milchig-weißen 8 CB zeigt, daß diese Substanz nur im Bereich von 280 nm eine Absorptionsbande besitzt.



Abbildung 140 – UV/VIS-Spektrum des LC 8 CB

Die REST-Messungen am 8 CB wurden zu diesem Zeitpunkt abgebrochen.

Zusammenfassend zeigte sich im Laufe der Messungen, daß die Aufnahme von REST-Spektren im CH-Modus von erheblichen Schwierigkeiten geprägt ist. Diese manifestieren sich besonders im hohen Materialverbrauch der Spitze, sei es durch die gemessenen hohen Tunnelströme von bis zu 100 nA, als auch

durch direkte Nadel-Oberflächenkontakte, die durch einen Drift in z-Richtung auftreten können.

Zur Lösung dieser Probleme wurde die REST-Spektroskopie im CC-Modus genutzt.

3.7.4 Messungen im Konstanter Strom Modus (CC) mit Lasereinkopplung

In den Experimenten zu den REST-Messungen im konstanter Höhe-Modus wurde der drastische Effekt beschrieben, daß es bei Einkopplung eines Lasers in die Tunnelstrecke regelmäßig zu einem Kontakt zwischen Nadel und Oberfläche kommt. Dieser Effekt wurde in Messungen im CC-Modus eingehend untersucht.

3.7.4.1 Unbelegte HOPG-Oberfläche

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Effekt auf die z-Piezo-Regelschleife des RTM bei der Einkopplung eines HeNe-Lasers (λ = 632,8 nm / 3,7 mW Leistung vor der Spitze) in die Tunnelstrecke.



Abbildung 141 – Effekt der gepulsten Lasereinstrahlung auf den z-Piezo-Regelkreis Es ist zu erkennen, daß es beim Einschalten des Lichtes zu einem Zurückziehen der Nadel durch den z-Piezo kommt. Dieses Zurückziehen gliedert sich in zwei Komponenten. Die erste, schnelle Komponente führt zu einem Hub, in dem 75 % des Gesamthubes innerhalb von 1 s zurückgelegt wird. Diese Bewegung geht in eine zweite Komponente über, in der über einen Zeitraum von 15 s die restlichen 25 % des Gesamthubes zurückgelegt wird. Das Abschalten des Lichtes führt zu einem inversen Schritt. Der z-Piezo legt innerhalb von 1 s 75 % und anschließend über weitere 15 s die restlichen 25 % des Gesamthubes zurück. Der in der Abbildung sichtbare Gesamthub entspricht dabei einem Betrag von 15,4 nm.

Es wurde untersucht, in welcher Relation die Laserlichtleistung mit dem Zurückziehen des z-Piezos stehen. Dazu wurde ein Diodenlaser der Firma EOSI mit einer Wellenlänge von 790 nm in das System eingekoppelt. Die Leistung des auf 1 mm fokussierten Lasers wurde zwischen 0,5 und 6 mW variiert. Gleichzeitig wurde die Regelung des z-Piezo registriert.



Abbildung 142 – Laser-Leistung gegen z-Piezo-Spannung

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß es einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Laserintensität und der gemessenen z-Piezo-Kontraktion bzw. Relaxation gibt.

Die bei obigen Experimenten beobachtete Kontraktion des z-Piezo mit einem Hub von bis zu über 15 nm kann einer thermischen Expansion des HOPG-Substrates durch Photoabsorption zugeschrieben werden. Die von der HOPG-Oberfläche absorbierte Laserstrahlung wurde experimentell auf ca. 85 % bestimmt.



Die schnelle Komponente der Messungen lässt sich mit Rechnungen zu den Energieflüssen belegen. Sie zeigen, daß die von der HOPG-Oberfläche absorbierte Laserstrahlung in einem Zeitraum unter einer Sekunde vollständig bei Abkühlung an die Metallträgeroberfläche abgegeben werden kann. Eine Erklärung für die langsame Komponente steht bislang noch aus. Eine vergleichbar langsame Zeitkonstante besitzt die erwähnte Symmetrieänderung von hexagonalem zu trigonalem RTM-HOPG [110].

3.7.4.2 Messung an Malachitgrün auf HOPG

Wird der oben untersuchte HOPG-Probenträger mit einer molekular dünnen Schicht von Malachitgrün für RTM-Aufnahmen beschichtet, wird ein unterschiedliches Aufheizverhalten registriert.



Abbildung 144 – Bestrahlung von HOPG und Malachitgrün

In diesem Vergleich wird deutlich, daß die unten gezeigte Spur von Malachitgrün auf HOPG ein langsameres Aufheizverhalten zeigt, als die unbeschichtete HOPG-Oberfläche. Dieses belegt, daß hier zusätzliche Effekte eine Rolle spielen, die über eine Aufheizung des HOPG-Kristalls hinausgehen. Eine Erklärung für das langsamere Aufheizen ist in einer kleineren vertikalen Wärmeleitfähigkeit zwischen dem 2 nm dicken Malachitgrünfilm und dem HOPG-Substrat zu sehen. Weiterhin kommt ein Energieverlust durch Fluoreszenz des Malachitgrün in Frage.

3.7.5 Messungen im Konstanter Strom Modus (CC) mit durchstimmbarer UV/VIS-Anregung

In diesem Teil der Arbeit wurde untersucht, ob auch geringe Lichtleistungen ausreichen, um REST-Spektren zu gewinnen. Es wurde dazu das spektral zerlegte Licht einer 75 W-Xe-Bogenlampe in die Tunnelstrecke des RTM eingekoppelt und kontinuierlich durchgestimmt. Dabei wurde eine Xe-Bogenlampe der Firma Oriel genutzt, als Monochromator diente ein Gerät der Firma Carl Zeiss, Modell M20. Die genauen apparativen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Diese Lichtquelle besitzt gegenüber der vorher verwendeten Hg-Dampflampe den Vorteil, daß die emittierte Lichtleistung weitgehend linienfrei ist.

3.7.5.1 Leerspektren von HOPG

Auch bei den Messungen im CC-Modus mußte analog zu den Messungen im CH-Modus die Möglichkeit von Resonanzen von eingestrahlter Lichtquelle mit der Substratoberfläche evaluiert werden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das REST-Spektrum von HOPG.



Abbildung 145

REST-Spektrum von unbelegtem HOPG mit spektral zerlegter 75W-Xe-Bogenlampe. Die Quadrate zeigen die Lampenleistung nach spektraler Zerlegung.

Analog zu den Messungen im CH-Modus konnte keine Abhängigkeit des z-Piezo-Signal der von eingestrahlten Lichtwellenlänge festgestellt werden.

Bedingt durch die im Vergleich zu den Laserexperimenten geringen Lichtleistungen wurde auch kein Anstieg des Tunnelstromes bzw. Zurückziehen der Nadel bei Lichteinstrahlung auf unbedecktes HOPG registriert. Thermische Effekte können an dieser Stelle daher ausgeschlossen werden.

3.7.5.2 Messungen an mit Molekülen beschichteten Oberflächen

Es wurden die nachfolgenden Substanzen mit Hilfe der REST-Spektroskopie im CC-Modus untersucht:

- Malachitgrün
- 4-4'-Azoxyanisol
- 3¹R-[E,E]-BChl *c*_F

3.7.5.2.1 Malachitgrün

Eine Probe Malachitgrün wurde, wie im ersten Teil beschrieben, auf HOPG aufgetragen. Parallel hierzu wurde die Lösung auf einen Glasträger gegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde von dem Film auf dem Glasträger ein UV/VIS-Festkörper-Spektrum aufgenommen.



Abbildung 146 – UV/VIS-Spektrum von Malachitgrün (Trockenfilmspektrum)

Das oben gezeigte UV/VIS-Absorptionsspektrum des Feststoffs zeigt drei Banden bei 320, 430 und 620 nm. Ein Flüssigphasenspektrum mit Ethanol als Solvens zeigt die gleichen Banden mit einer leichten Verschiebung der Absorptionsmaxima nach 315, 425 und 625 nm.

Der HOPG-Probenträger wurde auf Malachitgrün untersucht. Es wurden die im ersten Teil beschriebenen Strukturen lokalisiert. Licht der Wellenlänge λ = 300 nm wurde in das System eingekoppelt und der Abstand der Nadel zur Probe fixiert. Anschließend wurde die Wellenlänge von 300 nm kontinuierlich nach 800 nm variiert. Dabei wurde die Spannung des z-Piezo-Regelkreises registriert.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das aufgenommene REST-Spektrum einer molekular dünnen Schicht Malachitgrün auf HOPG.



Abbildung 147 – REST-Spektrum Malachitgrün

Ein Vergleich des REST-Spektrums zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Bandenlagen und -formen mit dem UV/VIS-Spektrum. Die Bandenmaxima liegen bei 330, 440 und 650 nm. Die gestrichelte Linie zeigt die in das System eingekoppelte Lampenleistung. Sie beträgt typisch 100 µW bei einer Fokussierung auf einen Durchmesser von ~1 mm. Die Auflösung des UV/VIS-Spektrums wurde auf 0,07 nm bestimmt, die des REST-Spektrums auf 15 nm. Es ist festzuhalten, daß das REST-Spektrum nur bei einer Positionierung der

Spitze über einer Malachitgrün-Ansammlung aufgenommen werden konnte. Eine Positionierung ~20 nm neben den Malachitgrün-Ansammlungen zeigte keine Resonanzen mehr. Dies ist ein Indiz für die schon aus den Astaxanthin-Messungen vermutete Ortsauflösung der REST-Spektroskopie.

3.7.5.2.2 4-4´-Azoxyanisol

Der Flüssigkristall 4-4'-Azoxyanisol besitzt gegenüber dem oben untersuchten Malachitgrün auf HOPG eine regelmäßige Strukturierung. Diese Strukturierung wurde im ersten Teil eingehend untersucht. Für die Aufnahme eines REST-Spektrums wurde der LC in Dichlormethan gelöst und eine Konzentration von 5,5 · 10⁻⁵ mol / I eingestellt. Ein HOPG-Probenträger wurde mit der Spin-off-Technik beschichtet. Parallel hierzu wurde ein Glasträger mit der Lösung beschichtet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das nachfolgend abgebildete UV/VIS-Absorptionsspektrum aufgenommen:



Abbildung 148 – UV/VIS-Trockenfilmspektrum von 4-4´-Azoxyanisol

Der HOPG-Probenträger wurde für einen Zeitraum von 24 h bei 135°C unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt, anschließend wurde über einen Zeitraum von 6 h langsam abgekühlt. Die nachfolgende RTM-Untersuchung der Oberfläche zeigte die gleichen molekularen Aggregate, wie sie im ersten Teil der Arbeit gefunden wurden.

Es wurde das folgende REST-Spektrum von 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG aufgenommen:



Abbildung 149 – REST-Spektrum von 4-4´-Azoxyanisol

Es ist zu erkennen, daß das erhaltene REST-Spektrum der Absorbanz des UV/VIS-Spektrums folgt. Die in der Abbildung gezeigte gestrichelte Linie zeigt die Leistung der in das System eingekoppelten Lichtleistung der Xe-Bogenlampe. Analog zu den Experimenten am Malachitgrün beträgt die spektrale Auflösung des UV/VIS 0,07 nm, die des REST-Spektrum 15 nm. Auch bei dieser Messreihe wurde die Ortsauflösung festgestellt. Aufnahmen von REST-Spektren auf unbelegten Oberflächenbereichen zeigte keine Resonanzen.

3.7.5.2.3 3¹R-[E,E]-BChl *c*_F

Ein HOPG-Probenträger wurde, wie im ersten Teil der Arbeit beschrieben, mit BChl *c*-Tetrameraggregaten beschichtet. Es wurden Molekülaggregate auf der Oberfläche lokalisiert und ein REST-Spektrum aufgenommen.



Abbildung 150 – REST-Spektrum von BChl *c*-Tetrameraggregaten

Dieses REST-Spektrum besitzt einen hohen Rauschpegel, die Ursache hierfür ist noch unbekannt. Die Daten wurden mathematisch mit einem Fourier-Filter über 3000 Datenpunkte (~15nm) geglättet und eine Bandenanalyse mit einem Gauss-Profil durchgeführt.



Abbildung 151 – REST-Spektrum BChl *c*-Tetrameraggregaten

Zu Vergleichszwecken ist das UV/VIS-Absorptionsspektrum von BChl *c* nachstehend abgebildet:



Abbildung 152 – UV/VIS-Absorptionsspektrum von BChl c

Es ist auch hier eine prinzipielle Übereinstimmung von UV/VIS und REST-Spektrum zu erkennen. Glättung der Datenpunkte und die anschließende Bandenanalyse mit einem Gauss-Profil zeigt zwei Banden bei den Positionen 668 und 755 nm. Diese korrespondieren mit den Absorptionsmaxima von BChl *c*-Monomer (673 nm) und Oligomerenform (753 nm). Die spektrale Auflösung der Spektren beträgt 0,07 nm (UV/VIS) und 15 nm (REST).

3.8 Zusammenfassung der REST-Spektren

Es wurde gezeigt, daß die entwickelte REST-Spektroskopie nicht allein auf thermischen Effekten beruht. Sie zeigt schon bei geringen Lichtintensitäten die bei typisch 100 µW zu klein für thermische Expansion sind, Resonanzen, die im Einklang mit herkömmlichen UV/VIS-Spektren stehen. Eine mögliche Erklärung des REST-Effektes ist in einer gesteigerten Photoleitfähigkeit der molekularen Schicht zu sehen. Photoleitfähigkeiten zeigen sich schon bei vergleichbar ge-

ringen Lichtintensitäten. Weiterhin ist eine Besetzung von elektronisch angeregten Zuständen der Moleküle denkbar, die zu einer Änderung des gemessenen Tunnelstromes führen können, auch wenn keine ausgeprägten Halbleiterbänder wie bei der Photoleitfähigkeit vorliegen. Bei höheren Lichtintensitäten, wie im Falle eines Lasers, kommen auch thermische Effekte der absorbierten Schicht in Frage.

In einem nächsten Schritt ist geplant, einen gepulsten Laser in das System einzukoppeln. Durch die höheren Lichtleistungen bei einer gleichzeitig besseren spektralen Auflösung unter 0,1 cm⁻¹ können weitere spektrale Informationen gewonnen werden. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt durchgeführten Versuche mit einer gepulsten Belichtung von Malachitgrün mit Laserlicht der Wellenlänge 610 - 670 nm zeigen erste Erfolge.

Die hier gezeigten Messungen sind die ersten einer neuen, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, spektroskopischen Methode. Dabei zeigen die erhaltenen REST-Spektren eine Ortsauflösung. Die laterale Auflösung dieser Ortsauflösung ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Alle im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen deuten darauf hin, daß die Nachweisgrenze für ein REST-Spektrum auf ein Minimum von einem Molekül auf der zu untersuchenden Oberfläche erweitert werden kann. Bei einer ausreichenden Auflösung ist hier sogar an eine spektroskopische Untersuchung einzelner intramolekularer Gruppen zu denken.

4 Anhang

4.1 Verwendete Geräte

4.1.1 Rastertunnelmikroskop I - STM 3.0 Universität Bonn

Für die Anfertigung dieser Arbeit wurde ein speziell für diesen Zweck konstruiertes und realisiertes Rastertunnelmikroskop verwendet. Die Konstruktion erfolgte durch das Ingenieurbüro Wilms, Bonn. Die Realisation wurde durch das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Lehrstuhl Prof. Dr. Wandelt, übernommen. Beschafft wurde das Gerät aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Antrages DFG-KL-531-15³.

Der prinzipielle Aufbau dieses Rastertunnelmikroskop entspricht dem Typus "beetle". Das Gerät wird in normaler Laborumgebung, d.h. nicht unter Vakuumbedingungen, betrieben. Durch einen kompakten, in lateraler Richtung symmetrischen Aufbau wird eine weitgehende Temperaturkompensation erreicht. Diese wird durch die parallele Anordnung von gleichen Piezostäben für den Scanner als auch für die Probenhalterbeine (gleichgerichteter Längenausdehungskoeffizient) unterstützt. Die grobe Annäherung von Probe und Spitze erfolgt über einen Trägheitsgleitmechanismus. Die Grobannäherung wird bei einer Detektion von Tunnelströmen im Bereich 70 bis 200 pA automatisch abgebrochen.

Der Tunnelstrom I und die Vertikalauslenkung der Spitze werden durch 12 Bit AD-Wandler eingelesen⁴. Die digitale Bias-Spannung sowie die X- und Y-Auslenksignale werden über 16-Bit DA-Wandler ausgegeben. Die Einlesefrequenz wird durch die Zeitschaltung der steuernden Meilhaus ME-300 AD/DA-Wandlerkarte mit 31,25 kHz konstant gehalten. Die vertikale Auflösung beträgt maximal 1,3 pm.

Der Gerätehersteller spezifiziert die Bias-Spannungen und deren Genauigkeiten wie folgt:

Analog regelbar zwischen ±5 Volt - Genauigkeit 0,1mV

Digital einstellbar zwischen ± 5 Volt - Genauigkeit >1 mV

Aufgrund der höheren Genauigkeit und des vom Hersteller spezifizierten deutlich geringeren Rauschpegels wurden sämtliche Messungen mit analog geregelten Bias-Pegel durchgeführt.

³ weitergehende Informationen sind der Bedienungsanleitung des RTM zu entnehmen.

 $^{^{4} 2^{12} = 4.096}$ bzw. $2^{16} = 65.536$

4.1.2 Rastertunnelmikroskop II - Burleigh ARIS 2200

Für weitere Messungen wurde ein kommerzielles Rastertunnelmikroskop der Firma Burleigh Instruments, Modell ARIS 2200, verwendet.

Das Gerät wurde zur Gewinnung rauscharmer Oberflächentopologiebilder modifiziert. Die Einstellung von Bias-Spannung und Tunnelstromvorwahl wurde von einfachen Kohleschleifpotentiometern auf genau regelbare Zehngangpotentiometer umgerüstet. Dadurch konnte eine höhere Genauigkeit und Rauscharmut in diesen beiden Signalen realisiert werden. Zusätzlich wurden sowohl die Signalleitung von Bias-Spannung als auch die des Tunnelstroms von konventionellem Flachbandkabel auf speziell abgeschirmtes BNC-Kabel umgestellt. Auch hier konnte durch die Abschirmung eine zusätzliche Qualitätssteigerung festgestellt werden.

Zur Datenübertragung, Digitalisierung und Steuerung des Meßkopfes wurde ein AD/DA-Wandler der Firma RTD Real Time Devices, Inc. verwendet.

Modell ADA 3100

AD-Wandler: 12 Bit

DA-Wandler: 12 Bit

Spannungsbereich: -10 V bis +10 V

4.1.3 Diodenlaser EOSI, Modell ECU 2010

Das Diodenlasermodell ECU 2010 der Firma EOSI, Irvine, USA arbeitet mit einem Resonator in Littmann-Anordnung. Die nachfolgende Abbildung wurde der Bedienungsanleitung des Lasers entnommen und zeigt den schematischen Aufbau des Lasers.



Abbildung 153 – Schemazeichnung des Diodenlasers

Das von der verwendeten Laserdiode emittierte Licht trifft auf ein stationäres Gitter (1800 Linien / mm). Von diesem wird die erste Ordnung des Strahls über das Gitter von einem Endspiegel in die Laserdiode zurückreflektiert. Die Laserdiode ist auf ihrer Emissionsseite entspiegelt, die Rückseite ist mit einer hochreflektiven Beschichtung versehen. Diese Komponenten bilden den Resonator des Systems. Die nullte Ordnung des Strahls wird aus dem System ausgekoppelt und steht für Messungen zur Verfügung. Die Durchstimmung des Resonators erfolgt in einem groben Bereich durch eine Translation und Rotation des Endspiegels. Eine Feinabstimmung des Resonators erfolgt durch eine piezomechanische Translation des Endspiegels. Ein baugleiches System wurde für die Realisation eines mobilen Differenzfrequenzlasers eingesetzt. Nähere Spezifikationen über das Lasersystem EOSI sind der Lit. [111] zu entnehmen.

Die verwendte Laserdiode (Auflösung ~0,1 nm) besitzt das nachfolgend abgebildete Emissionsspektrum:



Abbildung 154 – Emissionsspektrum des Diodenlasers mit Laserdiode 780 nm

4.1.4 HeNe-Laser

Für die Experimente zur REST-Spektroskopie wurde ein Helium-Neon-Laser (HeNe) der Firma LASOS Lasertechnik, Modell LGK 7627, verwendet. Dieser besitzt bei einer festen Wellenlänge von 632,8 nm eine Intensität von ~11 mW.

4.1.5 Hg-Dampflampe

Die in der Anfangsphase der REST-Spektroskopie genutzte Hg-Dampflampe ist das Modell 66011 / 68720 der Firma Oriel, Stratford, USA.





4.1.6 Xe-Bogenlampe Oriel

Die in REST-Experimenten verwendete Xe-Bogenlampe mit einer nominellen Leistung von 75 W wurde vom Hersteller Oriel, Stratford, USA, bezogen. Es handelt sich um das Modell 60000 / 68806. Das Emissionsspektrum der Lampe ist nachfolgend abgebildet.





4.1.7 Xe-Bogenlampe Photochemical Research Associates

Weiterführende REST-Experimente wurden mit einer Xe-Bogenlampe der Firma Photochemical Research Associates, London, Canada, durchgeführt. Das verwendete Modell ALH220 besitzt eine Leistung von 450 W. Die im Vergleich zu der oben genannten 75 W-Lampe sechsmal höhere Leistung konnte aus den nachfolgenden Gründen nicht verwertet werden.

- Es handelt sich nicht um eine punktförmige Emissionsquelle, die Länge der Glühwendel beträgt über einen Zentimeter. Eine scharfe Abbildung auf dem Monochromatorspalt ist nicht möglich.
- Der Strahldurchmesser an der Austrittsöffnung beträgt ~15 cm und erschwert damit eine ausreichende Fokussierung.
- Der Öffnungswinkel dieser Lampe ist im Vergleich zur 75 W-Lampe deutlich größer.

Nachfolgend ist das Emissionsspektrum der Lampe abgebildet. Ein direkter Vergleich der beiden Xe-Bogenlampen zeigt, daß die Emissionsleistung dieser Lampe mit ~30 μ W bei 700 nm deutlich unter den 800 μ W der nominell schwächeren Lampe liegt.



Abbildung 157 – Emissionsspektrum der Xe-Bogenlampe 450W

4.1.8 IR-Lampe

Für einige Experimente zur Oberflächenaufheizung wurde eine IR-Lampe der Firma Osram, TheraTherm de Luxe QT4 benutzt. Diese besitzt eine Leistung von 150 W.

4.1.9 UV/VIS-Spektrometer 1

Für die Aufnahme der meisten UV/VIS-Spektren wurde ein UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, Rodgau verwendet. Es handelt sich um das Modell 320. Die spektrale Auflösung wurde auf 0,07 nm bestimmt.

4.1.10 Rasterelektronenmikroskop

Die rasterelektronischen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem REM der Firma Philips, Modell Elektroscan XL 30 ESEM-FEG realisiert. Es wurden Beschleunigungsspannungen typisch 30 kV mit einer Vergrößerung im Bereich 500 x bis 50.000 x genutzt. Strukturen im Bereich kleiner 50 nm konnten mit diesem REM nicht ausreichend aufgelöst werden.

4.1.11 Monochromator M4QIII

Dieser Doppelspalt-Monochromator mit der Typenbezeichnung M4 Q III ist ein Prismenmonochromator der Firma Carl Zeiss. Seine optische Auflösung wurde mit Hilfe eines Helium-Neon-Lasers wie folgt bestimmt:

Spaltbreite	-	Optische Auflösung
1 mm	-	20 nm
0,5 mm	-	18 nm

- 0,3 mm nicht detektierbar
- 4.1.12 Monochromator M20

Ein weiterer, im Rahmen dieser Arbeit verwendeter Doppelspaltmonochromator ist ein Gerät der Firma Carl Zeiss mit der Typenbezeichnung M20. Dieser Monochromator ist ein Gittermonochromator. Seine optische Auflösung wurde bei einer Spaltbreite von 2 mm zu 11 nm bestimmt. Verglichen mit dem Monochromator M4QIII erzielt dieser Gittermonochromator erwartungsgemäß eine höhere optische Auflösung, die jedoch mit einer geringeren Transmission erkauft wird.

4.1.13 PC Rastertunnelmikroskop I

Zur Steuerung des RTM der Universität Bonn wurde ein PC mit Pentium Prozessor und 166 MHz verwendet. Dieser wurde zur Ansteuerung der RTM-Elektronik mit einem AD/DA-Wandler der Firma Meilhaus (ME300) erweitert.

4.1.14 PC Digitalisierung Rastertunnelmikroskop I

Die Daten zur Spektroskopie im CC-Modus des RTM wurden mit einem AD-Wandler der Firma Conrad digitalisiert und mit Hilfe eines PC mit Pentium Prozessor und 200 MHz Taktfrequenz gespeichert. Die verwendete Software ist spezifisch für den AD-Wandler der Firma Conrad.

4.1.15 AD-Wandler Conrad Electronics

Der zur Digitalisierung der z-Piezo-Spannung verwendte Bausatz zur "PC-Datenerfassung" wurde von der Firma Conrad-Elektronik bezogen (Bestellnr.: 967637). Zentraler Baustein ist der AD-Chip mit der Typenbezeichnung LTC 1290, ein 12 Bit-AD-Wandler mit acht Eingängen. Die Digitalisierungszeit beträgt laut Hersteller Linear Technology 13 µs.

4.2 Verwendete Oberflächen

Essentielle Grundlage für die Aufnahme und Auswertung von Rastertunnelbildern und auch den Spektren der REST-Spektroskopie ist die genaue Kenntnis der Substratoberflächen. Für die vorliegende Arbeit wurden im wesentlichen drei verschiedene, in der Rastertunnelmikroskopie etablierte Oberflächen verwendet:

4.2.1 HOPG

HOPG ist das englische Synonym für Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Es handelt sich bei der verwendeten HOPG-Oberfläche um einen aus Pyrolyse hergestellten Graphiteinkristall. Der englischsprachige Ausdruck HOPG für die verwendete Kohlenstoffoberläche ist fest mit der Rastertunnelmikroskopie verknüpft, so daß der Terminus HOPG Verwendung findet. Es wurden HOPG Einkristalle vom Reinheitsgrad ZYH der Firma Kelpin in Leimen verwendet. Diese HOPG-Einkristalle finden eine routinierte Anwendung als Monochromatoren in der Röntgenstrukuranalyse. Die bezogenen $10 \times 10 \times 2$ mm großen Kristalle wurden mit einer Rasierklinge in die benötigte Größe $5 \times 5 \times 1$ mm gespalten.

HOPG besitzt als Unterfläche in der Rastertunnelmikroskopie verschiedene Vorteile. Ein Vorteil ist, daß seine Struktur schon lange durch die Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt ist [112]:

Das Strukturgitter des hexagonalen (α) Graphit besteht aus Schichten hexagonalen Aufbaus, die gegeneinander verschoben sind. Die Kohlenstoffatome des Graphites sind sp2-hybridisiert, die π -Elektronen verteilen sich auf die aufgespannte Ebene. Der Schichtabstand der hexagonalen Schichten beträgt 3,35 Å. Die Bindungslänge Kohlenstoff-Kohlenstoff wurde zu 1,42 Å bestimmt.



Abbildung 158 – Kristallstruktur von HOPG

Abbildung 158 zeigt die Kristallgitterstruktur von HOPG. Die einzelnen, parallelen Atomlagenschichten können sehr einfach gegeneinander verschoben werden. Dies ist ein weiterer Vorteil für die Rastertunnelmikroskopie, da mit Hilfe eines einfachen Klebstoffstreifenfilms der HOPG-Kristall entlang dieser Schichten gespalten werden kann. Im Ergebnis erhält man mit dieser Methode instantan eine saubere und ausreichend glatte Oberfläche.

Durch die Verschiebung der hexagonalen Schichten zueinander können im Kristallgitter des HOPG zwei verschiedene Atomarten unterschieden werden.

Atomart A besteht aus Kohlenstoffatomen, die mit ihrem Nachbarn aus den parallelen Schichten zur Deckung gebracht werden können. Atomart B bildet sich aus den Kohlenstoffatomen, die in bezug auf ihre parallelen Nachbarschichten keinen direkten Nachbarn besitzen, also "auf Lücke" liegen.

Dieser Unterschied in der Umgebung der Kohlenstoffatome macht sich in der Rastertunnelmikroskopie wie folgt bemerkbar:

Betrachtet man die Elektronendichte in der Umgebung der A-Atome, so findet sich eine Erniedrigung der Elektronendichte durch van-der-Waals-Wechselwirkung mit den darunterliegenden A-Atomen. Diese Abnahme der Elektronendichte führt zu einer direkten Unterscheidbarkeit zwischen A-Atomen und B-Atomen in RTM-Bildern. Die B-Atome werden deutlich detektiert, die A-Atome sind weitgehend unsichtbar in der Unterfläche verborgen. Abbildung 159 zeigt eine typische Rastertunnelaufnahme von HOPG, welche mit dem Gerät ARIS 2200 aufgenommen wurde.



Abbildung 159 – RTM-Bild von HOPG mit atomarer Auflösung

4.2.2 Gold

Eine weitere Standardoberfläche in der Rastertunnelmikroskopie ist Au(111). Gold besitzt als Edelmetall eine besondere Inertheit gegenüber allen verwendeten Substanzen und der Umgebung aus. Gold-Einkristalle zeigen wie das verwendete HOPG große, weitgehend planare Ebenen. Bei vielen in der Literatur mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersuchten Substanzen wurde eine molekulare Endgruppe durch eine Thiol-Gruppe substituiert [46]. Die SH-Gruppe der Moleküle zeigt eine besonders hohe Physisorption zur Au-Oberfläche und führt damit zu einer erfolgreichen Fixierung der Moleküle auf der Oberfläche.

Das RTM der Firma Burleigh enthält als Zubehör eine Au-Oberfläche. Diese wurde eingehend auf ihre Verwendbarkeit in Hinblick auf Bildgewinnung und Spektroskopie untersucht. Eine erste optische Inaugenscheinnahme der Probe zeigte einen Goldfilm auf einem Glassubtrat.



Abbildung 160 - RTM-Aufnahmen des Gold-Substrates

Diese Aufnahmen zeigen die Struktur einiger ausgewählter Oberflächenbereiche. Diese zeigen eine ausgeprägte Rauhigkeit, der überstrichene Höhenbereich in diesen Aufnahmen liegt bei rund 80 nm. Die Rauhigkeit machte sich im Laufe der Untersuchungen durch häufige Kontakte zwischen Nadel und Oberfläche negativ bemerkbar.



Abbildung 161 – RTM-Aufnahme des Gold-Substrates

Es ist zu erkennen, daß auf dem Probenträger keine planen Strukturen zu identifizieren sind. Die Obenflächenmorphologie lässt sich über alle Größenbereiche hinweg als "wolkig" beschreiben. Diese Strukturierung macht eine Lokalisierung von aufgebrachten Probenmolekülen unmöglich, die jedoch notwendige Bedingung für die entwickelte optische Rastertunnelspektroskopie ist. Aus diesen Gründen kann festgestellt werden, daß die beigefügte Goldprobe für die Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie nicht zu verwenden ist.

4.2.3 MoS₂

Einige Experimente wurden auf einer Oberfläche von Molybdändisulfid durchgeführt, die mit dem RTM der Firma Burleigh zur Verfügung gestellt wurde. Die Struktur des Molybdändisulfid ist in der Lit. [112] bereits eingehend untersucht. Das in der älteren Literatur auch als Molybdän bezeichnete Molydändisulfid tritt in zwei verschiedenen Formen auf. Dies ist zum einen das hexagonale 2H-MoS₂, zum anderen das seltenere rhomboederische 3R-MoS₂.

Die Modifikationen unterscheiden sich durch die Anzahl der für die Bildung einer Elementarzelle notwendigen Moleküllagen (2 für hexagonal und 3 für rhomboedrisch). Da dieser Unterschied sich nur in Richtung der c-Achse des Kristalls bemerkbar macht, sind sie in der Rastertunnelmikroskopie nicht zu unterscheiden.



Abbildung 162 – 2H-Kristallstruktur

Die aus Lit. [112] entnommene Zeichnung zeigt den Aufbau des 2H-MoS₂. Der Aufbau sowohl des 2H- als auch des 3R-MoS₂, entspricht parallelen Schichten von MoS₂-Molekülen. Die Länge eines Moleküls beträgt 0,316 nm. Der Abstand der einzelnen Schwefelatome zueinander beträgt innerhalb einer Ebene 0,317 nm, der Abstand zwischen den parallelen Lagen von MoS₂ beträgt 0,349 nm [113]. Der Abstand zwischen den einzelnen Ebenen wird durch vander-Waals Wechselwirkungen überbrückt. Durch diese nur schwachen Wechselwirkungen können die einzelnen Kristallschichten leicht gegeneinander verschoben werden. Diese Eigenschaft macht Molybdändisulfid zu einem hervorragenden Trockenschmiermittel.
Die Reinigung des MoS₂-Kristalls erfolgte analog zum HOPG mittels Spaltung durch die Klebestreifenmethode. Im Gegensatz zum HOPG konnte die Oberfläche nur mit typischen Bias-Vorspannungen von 1,6 V bei 1-2 nA Tunnelstrom verwendet werden. Die Variation der Polarität hatte wie erwartet keinen Effekt auf die gewonnenen Bilder. Aufnahmen mit Vorspannungen unter 1,6 V scheiterten jeweils an einem Kontakt mit der Oberfläche. Vorspannungen über 1,6 V führten zu einem deutlich erhöhten Rauschanteil in den Aufnahmen.

Prinzipiell eignet sich die MoS₂-Probe für die RTM. Aufgrund des im Vergleich zum HOPG deutlich erhöhten Rauschpegels wurde jedoch auf den routinemäßigen Einsatz des MoS₂-Substrats verzichtet.

4.3 Spitzenmaterialien und Spitzenpräparation

4.3.1 Platin-Iridium-Spitzen

Für die RTM-Experimente wurde als bevorzugtes Spitzenmaterial Pt/Ir-Draht (90:10) mit einem Durchmesser von 0,25 mm (Bezugsquelle: Firma Alfa Chemicals, Karlsruhe) verwendet. Der Draht wurde mit einem speziellen Seitenschneider bearbeitet. Die abgetrennten Spitzen wurden mit Hilfe der Rastertunnelmikroskope jeweils auf ihre Tauglichkeit zur Bilderaufnahme getestet. Nur bei entsprechender atomarer Auflösung der verwendeten Oberfläche wurde die Spitze für die Messungen genutzt. Die Ausbeute von Rastertunnelspitzen bei dieser Art der Präparation liegt bei rund 75 %. Ein großer Vorteil der Pt/Ir-Spitzen ist ihre chemische Inertheit. Diese führt zu einer langen Lebensdauer. Ein weiterer Vorteil ist die einfache und schnelle Spitzenpräparation. Ein Nachteil der Pt/Ir-Spitzen ist die Weichheit des Materials. Schon ein kurzer Kontakt zwischen Oberfläche und Spitze genügt, um die Spitze zu verbiegen und damit das Experiment abzubrechen.

4.3.2 Wolfram-Spitzen

Das Spitzen-Material Wolfram ist neben Platin-Legierungen ein weiteres Standard-Material in der Rastertunnelmikroskopie. Wolfram-Spitzen zeichnen sich durch große Härte aus, d.h. diese Spitzen überstehen einen Kontakt mit der Oberfläche teilweise unbeschadet. Diesem Vorteil stehen jedoch die Nachteile der geringeren chemischen Inertheit sowie der aufwendigeren Spitzenpräparation entgegen. Das Wolfram der Spitze reagiert mit dem umgebenden Luftsauerstoff zu Wolframoxid, welches den Tunnelkontakt stört und damit die Bildaufnahme unmöglich macht. Messungen mit Wolframspitzen konnten maximal über einen Zeitraum von drei Tagen durchgeführt werden, bis die Oxidation der Spitze weitere Bildaufnahmen unmöglich machte.

Zur Präparation einer Wolframspitze wird handelsüblicher Wolframdraht elektrochemisch geätzt. Das Ende des Drahtes wird in eine Lösung von KOH (c=10mol/L) getaucht und mit einer Spannungsquelle verbunden. Den zweiten Pol der Ätzapparatur bildet eine selbstgefertigte Ringelektrode mit ca. 5 mm Durchmesser. Diese Ringelektrode liegt leicht auf der Oberfläche der KOH-Lösung auf. Es wird mit 15 Volt Wechselspannung solange geätzt, bis der restliche Teil des eingetauchten Wolframdrahtes abreißt. Auf diese Weise wird eine kurze, spitze Wolframnadel erhalten.

Die schnelle Oxidation und die im Vergleich zu Pt/Ir-Spitzen aufwendigere Präparation führten zu einem Verzicht auf Wolfram als Spitzenmaterial.

4.4 Artefakte im Verlaufe der Messungen

In der Rastertunnelmikroskopie werden im Bild sichtbare, aber auf der Oberfläche nicht vorhandene Elemente als Artefakte bezeichnet. Eine artifizielle Darstellung der Oberfläche kann verschiedenen Ursprungs sein, es soll an dieser Stelle hier nur auf drei Ursachen eingegangen werden.

4.4.1 Doppelspitzen

In der Rastertunnelaufnahme kommt es bei Doppelspitzenartefakten zu einer mehrfachen Abbildung des selben Objektes an unterschiedlichen Stellen. Hervorgerufen wird dieses Artefakt durch eine amorphe RTM-Doppelspitze. Überquert solch eine Spitze bei der Aufnahme ein exponiertes Objekt, kommt es zum mehrfachen tunneln. Die nachfolgende Zeichnung verdeutlich diesen Vorgang:



Abbildung 163 – Doppelspitzenartefakt

In einem ersten Schritt erfolgt ein normales Tunneln über die Hauptspitze. Die vorhandene Nebenspitze trägt durch ihre Lage keinen Beitrag zum Tunnelstrom

4 Anhang Artefakte im Verlaufe der Messungen

bei. Im zweiten Schritt trifft die Nebenspitze an die Substratstufe, es kommt verfrüht zu einem erhöhten Tunnelstrom und damit zu einer ersten Abbildung der Stufe (Hub 1). Im dritten Schritt erreicht die Hauptspitze die Substratkante, es kommt erneut zu einem Anstieg des Tunnelstroms und damit zu einer zweiten Abbildung der Kante (Hub 2). Mit diesem Vorgang wird die einmal auf der Substratoberfläche vorliegende Kante zweimal abgebildet.

Das Artefakt ist sehr gut an separierten HOPG-Stückchen auf der Oberfläche zu identifizieren. Diese erscheinen als teilweise überlagert. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Auswirkung einer Doppelspitze auf eine HOPG-Stufe.



Abbildung 164 – RTM-Bild eines Doppelspitzenartefakt und Mimikrie

Das Bild zeigt bei einer ersten Inaugenscheinnahme zwei parallele Doppelstränge, die den untersuchten H-Aggregaten von Carotinoiden gleichen. Einer dieser Stränge erscheint hier leicht exponiert.

Es handelt sich bei dieser Aufnahme um eine HOPG-Bruchkante, die aufgrund von Doppelspitzenartefakten viermal abgebildet wird. Das Artefakt kann hier an der Bildung von regelmäßigen Strukturen auf den irrealen Bändern identifiziert werden. Es treten auf dem Hauptband vereinzelt Stellen hoher Intensität und Breite auf, die sich in vergleichbarer geometrischer Lage auch auf den übrigen drei Bändern wiederfinden.

Eine Bildaufnahme in eine andere Richtung lässt die Doppelspitzenartefakte teilweise verschwinden.

4.4.2 HOPG-Stufen

In dem oben gezeigten Beispiel für ein Doppelspitzenartefakt ist gleichzeitig ein weiteres Artefakt zu erkennen, welches für RTM-Aufnahmen typisch ist. Bei der Suche nach Carotinoiden auf HOPG kann die Aufnahme für zwei parallel liegende Stränge von H-Aggregaten gehalten werden. Dieses Artefakt wird in der Rastertunnelmikroskopie als Mimikrie bezeichnet.

Mimikrie ist ein Begriff aus der Biologie und bezeichnet die gewollte Verwechselung einzelner Tierarten mit einem für einen Räuber gefährlicheren Art. Diese Schutzfunktion machen sich z.B. einige Fliegenarten zunutze, indem sie dieselbe Farbgebung besitzen wie eine Wespe.

HOPG-Stufen sind für Mimikrie besonders prädestiniert, da sie durch ihre unregelmäßige Strukturierung bei einer ausreichend langen Suche immer Teile erkennen lassen, welche dem gesuchten Molekül entsprechen. Das RTM-Artefakt ist nicht einfach zu identifizieren, da ein Wechsel der Aufnahmerichtung nicht zu anderen Bildern führt. Eine Aufnahme von RTM-Bildern in der Nähe von HOPG-Stufen und insbesondere parallel dazu ist daher für die Bildgewinnung nicht geeignet bzw. besonders kritisch zu analysieren. Weitere Beispiele für Mimikrie in der Rastertunnelmikroskopie finden sich in der Literatur [33].

4.4.3 Moiré

Moiré-Muster wurden im Verlaufe dieser Arbeit nur selten aufgenommen gefunden. Es handelt sich bei Moiré-Mustern um regelmäßige Strukturen auf der Oberfläche, die einen hohen Grad an Symmetrie aufweisen. Sie entstehen durch in die Tunnelstrecke bzw. in den Regelkreis des RTM eingekoppelte, regelmäßige Störungen. Beispiel für eine mechanisch verursachte Störung sind Gebäudeschwingungen. Für den Großteil der elektronischen Störungen kann das Einkoppeln von 50 Hz-Brummschleifen aus Stromkreisen verantwortlich gemacht werden. Die nachfolgende Aufnahme zeigt ein typisches Moiré-Muster.



Abbildung 165 – RTM-Bild eines Moiré-Musters

In dieser Abbildung sind diverse vertikal verlaufende Linien in paralleler Anordnung zu erkennen. Die Struktur ähnelt den untersuchten Flüssigkristallen. Moiré-Muster sind einfach zu identifizieren:

Ein Wechsel der Aufnahmerichtung dreht bei realen Objekten diese um einen entsprechenden Winkel. Die Form eines solchen realen Objektes bleibt dabei konstant. Bei einem Moiré-Muster bleibt dieses bei den meisten Störungen konstant stehen. Selten verschwindet bei einer Drehung das Muster, teilweise ändert sich die Struktur des beobachteten Musters.

Eine verlangsamte bzw. beschleunigte Aufnahmegeschwindigkeit lässt reale Oberflächenobjekte unbeeinflusst. Lediglich der Rauschpegel und eine vorhandene Drift machen sich hier bemerkbar. Bei einem Moiré-Muster ändert sich der Aufbau des Musters. Im vorliegenden Beispiel würde eine Verlangsamung der Aufnahmegeschwindigkeit um den Faktor zwei zu einer Verdopplung der hellen Bereiche führen.

Eine Auswertung der Strukturen zeigt für einige Moiré-Muster eine regelmäßige Frequenz von 50 Hz. Diese Störung ist dem Einschleifen der Netzfrequenz in die Regelschleife des RTM zuzuordnen.

Es ist daher wichtig, das RTM gegen mechanische und elektronische Einflüsse abzuschirmen. Bei RTM-Aufnahmen ist eine Probe auf Moiré-Muster durch Drehen der Aufnahmerichtung, Variation der Aufnahmegeschwindigkeit sowie eine genaue Analyse der Strukturen unerlässlich.

4.5 Nomenklatur der Chlorophylle

Das Grundgerüst der in dieser Arbeit untersuchten Chlorophylle ist ein Tetrapyrol-Grundgerüst, welches nach gültiger IUPAC-Nomenklatur [114] als "Porphyrin" bezeichnet und wie nachfolgend benannt wird:



Abbildung 166 – Nomenklatur nach IUPAC

Dem gegenüber existiert die ältere Benennung nach Fischer, die das Tetrapyrolsystem als "Porphin" bezeichnet und wie folgt benennt:



Abbildung 167 – Nomenklatur nach Fischer

Prinzipiell finden in der einschlägigen Literatur sowohl die IUPAC als auch die Fischer-Nomenklatur Verwendung.

Die Bezeichnung der Bakteriochlorophylle entstammt einem anerkannten System von Smith [115], welches die Bakteriochlorophylle analog zum IUPAC-System benennt:

Die Konfiguration der Konformation (R/S) am C-3¹ bildet den Beginn der Bezeichnung. Es folgt in eckigen Klammern die Abkürzung der Substituenten an C-8 und C-12, z.B. M für Methyl-, E für Ethyl- und Pr für Propyl. Die metallfreie Verbindung erhält die Abkürzung BPh, die magnesiumhaltige BChl. Es folgt ein kursiver Kennbuchstabe (c, d, e) für die Bezeichnung der Chromophorenserie und als Indice eine Abkürzung für den Esteralkoholrest, z.B. F(Farnesyl), P(Phytyl) und S(Stearyl). Weitere Einzelheiten der Bennenung sind der Dissertation von Jesorka zu entnehmen [32].

Das nachfolgende Beispiel in Abbildung 168 soll die Nomenklatur verdeutlichen:



Abbildung 168 – Strukturformel von $3^{1}R[E,E]BChl c_{F}$

Die Konfiguration an C-3¹ ist R. Die Substituenten an C-8 und C-12 sind jeweils Ethyl-Reste, d.h. es leitet sich [E,E] ab. Da es sich um die metallierte Form des Porphyrins handelt, wird der Grundkörper mit BChl bezeichnet. Kennbuchstabe der spektroskopischen Reihe dieser Verbindung ist *c*. Der Ester ist ein Farne-sylalkoholrest, d.h. als Indice ergibt sich ein F. Als Bezeichnung für das dargestellte Bakteriochlorophyll ergibt sich: $3^{1}R[E,E]BChl c_{F}$.

5 Darstellung und Präparationen der untersuchten Substanzen

5.1 Darstellung von Silberkolloiden durch chemische Reduktion

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Darstellung mit Königswasser gereinigt, um ein spontanes Kristallwachstum durch verbleibende Verunreinigungen zu vermeiden.

90 mg Silbernitrat wurden in 500 ml dreifach destilliertes Wasser suspendiert. Diese Lösung wurde unter permanenten, schnellen Rühren auf den Kochpunkt erhitzt. Es wurden 10 ml einer 1,0 %igen Natrium-Citrat-Lösung hinzugetropft. Die Lösung wurde für eine Gesamtdauer von rund 130 Minuten kochend gehalten, die vermessenen Proben wurden der Lösung zu den definierten Zeitpunkten durch eine Pipette entnommen und nach der Messung verworfen. Für die REM-Messungen wurden zwei Tropfen der Silbersuspensionslösung wurden per spin-off auf einen Probenträger gegeben, anschließend im Vakuum getrocknet und umgehend vermessen. Parallel dazu wurde von der gleichen Lösung ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen.

5.2 Darstellung von Silberkolloiden durch Laserablation

Für eine direkte Materialablation wurde ein gepulster Nd:YAG-Laser (Quanta Ray INDI-Serie, Firma Spectra Physics, Mountain View, Kalifornien, USA) schwach auf eine Silberfolie fokussiert (f = 1.000 mm). Der Strahldurchmesser des fokussierten Lasers auf der Silberoberfläche betrug rund 1 mm². Für die Ablation wurde mit 355 nm und 532 nm sowohl die zweite als auch die dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers genutzt. Die Repetitionsrate betrug 10 Hz. Die angegebenen Zeiten bei Ablation und Belichtung beziehen sich auf Minuten, d.h. die Anzahl der verwendeten Laserpulse ist direkt zu errechnen.

Die Silberfolie des Typs Alfa PremIon[®] (Reinheit 99,9985 %, Hersteller: Alfa Chemicals, Karlsruhe) wurde mit einem Wasserfilm von rund drei Millimetern Dicke dreifach destillierten Wassers überschichtet. Die Lösung wurde während der Ablation bzw. bei der weiteren Belichtung weder gerührt bzw. umgewälzt, noch wurde die Suspension mit Stickstoff gespült. Für die weitere Belichtung der durch Laserablation gewonnenen Silberkolloide in Wasser wurde die Fokussierung des Lasers aufgehoben, der Strahldurchmesser betrug für diese Experimente rund 8 mm.

Für die REM-Messungen wurden zwei Tropfen der Silbersuspensionslösung wurden mit dem Spin-off-Verfahren auf einen Probenträger gegeben, im Va-

kuum getrocknet und umgehend vermessen. Parallel dazu wurde von der gleichen Lösung ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen.

5.3 Spin-Coating

Zur Gewährleistung einer homogenen Probenverteilung wurde in den meisten Experimenten die Spin-off-Technik zur Probenbeschichtung gewählt. Diese Methode wird inzwischen auch industriell bei der Beschichtung von Wafern in der Halbleitertechnik genutzt. Die in den Experimenten verwendeten Probenträger wurden mit Hilfe eines Lüftermotors mit einer Drehzahl von ca. 3000 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die Probenlösung wurde anschließend auf die rotierende Oberfläche getropft.



Abbildung 169 – Schemazeichung des Spin-coaters

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gibt einen vertiefenden Einblick in die Nanowelt der Rastertunnelmikroskopie (RTM). Im Rahmen der durchgeführten Nanoanalytik wurde sowohl durch die etablierte Methode von RTM als auch durch eine vollkommen neue Form der optischen Spektroskopie kombiniert mit RTM Strukturaufklärung betrieben. Die experimentellen Untersuchungen gliederten sich in zwei Komponenten.

In einem ersten Teil wurden Moleküle mit biologischer und technologischer Relevanz auf Oberflächen charakterisiert:

Es wurde die Strukturierung von 3¹R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F , das als Lichtantennen in phototrophen Grünbakterien (Chlorobium tepidium) wirkt, auf verschiedenen Oberflächen eingehend untersucht. Die gezielte Wahl des Lösungsmittels führt bei dieser Substanz zu einer Bildung von definierten, selbstorganisierenden Aggregatstrukturen. Der molekulare Aufbau der gebildeten *invitro* Assoziate war bislang unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ein volles Verständnis für die Konstitution der gefundenen Oberflächenstrukturen gewonnen werden. In Ergänzung mit spektroskopischen Daten wurden Modellsysteme für die vorliegenden Aggregatstrukturen entwickelt.

Die Rolle der an der Assoziatbildung beteiligten funktionellen Gruppen wurde im Rahmen der Messungen untersucht. Dazu wurden semisynthetische Chlorine vermessen, die nur teilweise ein zum 3^1 R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F analoges Verhalten zur Bildung selbstorganisierender, supramolekularer Aggregate zeigen.Die Daten zum Aggregationsverhalten von 3^1 R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F lieferten wertvolle Hinweise für die beim Kooperationspartner am MPI für Strahlenchemie (Mülheim / Ruhr) durchgeführten Untersuchungen zu nativen und semisynthetischen Antennensystemen.

Es konnte bei den Messungen zu den Carotinoiden gezeigt werden, daß diese nicht, wie ursprünglich angenommen, in Form von Nanokristalliten auf der Oberfläche vorliegen. Hier sind besonders die Untersuchungen am R,R-Astaxanthin hervorzuheben, welches unter geeigneten Präparationsbedingungen ein ausgeprägtes Verhalten zur Bildung von selbstorganisierenden H- und J-Aggregaten besitzt. Das parallel untersuchte Carotinoid Lycopin zeigte ein vergleichbares Aggregationsverhalten. Die Struktur der in Abhängigkeit vom Lösungsmittel gebildeten Assoziate konnte durch die RTM-Aufnahmen direkt demonstriert werden.

Die Untersuchung an den Flüssigkristallen veranschaulicht die sehr regelmäßige Strukturierung dieser molekularen Systeme. Es konnten Aufnahmen von guter Qualität erzielt werden. Diese zeigen die unter Normalbedingungen seltenen RTM-Motive einzelner, separierter Moleküle. In den Experimenten zur Präparation und Charakterisierung von Silber-Clustern in wäßriger Phase konnte gezeigt werden, daß es durch Laserablation und Laserfragmentation möglich ist, Silber-Kolloide eines spezifizierten Größenbereichs in wäßriger Lösung darzustellen. Es wurde weiterhin gezeigt, daß es eine kritische Größe für die untersuchten Silber-Cluster in diesem Medium gibt nach der sie wieder koagulieren. Diese kleinste Korngröße wurde auf unter 50 nm bestimmt. Es kann vermutet werden, daß der eigentliche Fragmentationsprozess temporär bis hinab in den Bereich von wenigen nm bzw. einigen Silberatomen stattfindet. Für die weitere Forschung bedeutet dies, daß es nicht möglich ist, chemisch "reine" (unstabilisierte) sub-Nanometer große Silbercluster in wäßriger Lösung darzustellen. Dieser Befund kann bei der Entwicklung von innovativen, hochdispersiven Metall-Katalysatoren von Bedeutung sein.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine neue Form der optischen Rastertunnelspektroskopie entwickelt. Die im ersten Teil gewonnenen Erkenntnisse aus spektralen Daten und der damit verknüpften molekularen Oberflächenstrukturen lieferten wertvolle Vorarbeiten für diese Aufgabe.

Durch eine Symbiose von lateral hochaufgelöster Rastertunnelmikroskopie und herkömmlicher UV/VIS-Spektroskopie wurde hier erstmalig eine neue Methode der Spektroskopie vorgestellt. Die REST-Spektroskopie (*R*esonance *E*nhanced Scanning *T*unneling) zeichnet sich dabei durch einen prinzipiell einfachen apparativen Aufbau, der nur wenige und nicht kostenintensive Elemente enthält, aus. Hierbei wird der Anstieg des Tunnelstroms bei resonanter optischer Anregung der molekularen Schicht registriert. Mit dem Tunnelstrom als Detektor wird ein lokal aufgelöstes UV/VIS-Spektrum gemessen. Der Anstieg des Tunnelstroms bzw. das Zurückziehen der Tunnelnadel bei konstantem Tunnelstrom ist wahrscheinlich auf Photoleitfähigkeit der untersuchten Halbleiterschichten zurückzuführen. Bei höheren Lichtintensitäten spielt auch die thermische Ausdehnung der molekular dünnen Schicht nach optischer Anregung und Relaxation eine Rolle.

Es gelang mit der Aufnahme von REST-Spektren der gezielte Nachweis von molekular dünnen Schichten auf HOPG-Probenträgern. Die REST-Spektren zeigen einen hohen Grad der Übereinstimmung mit parallel hierzu aufgenommenen Feststoffspektren im untersuchten UV/VIS-Bereich. Die REST-Spektroskopie steht hier noch am Anfang ihrer Entwicklungsmöglichkeiten. Bedingt durch einen im Vergleich zu herkömmlichen UV/VIS-Spektren höheren Rauschpegel sind weitere Entwicklungsschritte in Richtung Tieftemperatur-experiment geplant.

Die in den Messungen beobachtete Ortsauflösung der REST-Spektren zielt auf eine mögliche Nachweisgrenze dieser Methode von nur einem adsorbierten Molekül ab. Durch die Verwendung eines hochaufgelösten, durchstimmbaren Lasersystems als Anregungslichtquelle könnte sogar eine intramolekular differenzierte Spektroskopie einzelner Molekülgruppen realisiert werden.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 – Messung im Constant-Height-Modus	12
Abbildung 2 – Strom-Abstandsdiagramm	12
Abbildung 3 – Messung im Constant-Current-Modus	13
Abbildung 4 – Spannungs-Abstandsdiagramm	13
Abbildung 5 – Struktur von 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F	14
Abbildung 6 – UV/VIS-Spektren von 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F	16
Abbildung 7 – HOMO	17
Abbildung 8 – LUMO	17
Abbildung 9 – Einzelmolekül von 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F auf MoS ₂	18
Abbildung $10 - 3^{1}R$ -[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} -Dimer auf MoS ₂	19
Abbildung 11 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} –Tetramer auf MoS ₂	20
Abbildung 12 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F –Dimer auf HOPG	22
Abbildung 13 – Strukturen von 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F –Dimeren	23
Abbildung 14 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} –Tetramerketten auf HOPG	24
Abbildung 15 – Höhenprofil der Tetramerkette in Abbildung 14	25
Abbildung 16 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} –Tetramerketten auf HOPG	25
Abbildung 17 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} –Tetramerketten auf HOPG	26
Abbildung 18 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F – Mobilität auf HOPG I	27
Abbildung 19 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG II	27
Abbildung 20 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F – Mobilität auf HOPG III	28
Abbildung 21 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F – Mobilität auf HOPG IV	28
Abbildung 22 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG V	29
Abbildung 23 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – Mobilität auf HOPG VI	29
Abbildung 24 – 3^{1} R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_{F} – 2D/3D-Oberfächenstruktur	30
Abbildung 25 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c _F – Höhenprofil der 2D/3	3D-
Oberflächenstruktur	31
Abbildung 26 – 3 'R-[E,E]-Bakteriochlorophyll c_F – Tetramer-Struktur	31
Abbildung 27 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F – Schematische 2D/3 Oberfächenstruktur	3D- 32
Abbildung 28 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F – Grenzfläche des Aggrega zur HOPG-Oberfläche	ites 33
Abbildung 29 – 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll <i>c</i> _F – Höhenprofil of Grenzübergangs in Abb. 28	des 33
Abbildung 30 – RKM-Aufnahme von 3 ¹ R-[E,E]-Bakteriochlorophyll	CF-
Abbildung 31 – RKM-Aufnahme von 3 ¹ R-IF FI-Bakteriochlorophyll	C⊑-
Aggregaten auf HOPG	36

Abbildung 69 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG	61
Abbildung 70 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG	62
Abbildung 71 – R,R-Astaxanthin-Aggregate auf HOPG mit eingeleg Strukturformel	iter 62
Abbildung 72 – Lycopin-Aggregate auf HOPG	63
Abbildung 73 – Struktur von Lycopin auf HOPG	63
Abbildung 74 – Lycopin-Aggregate auf HOPG	64
Abbildung 75 – Struktur von Lycopin auf HOPG	64
Abbildung 76 – Lycopin-Aggregate auf HOPG	65
Abbildung 77 – Struktur von Lycopin auf HOPG	65
Abbildung 78 – Nematische LC-Struktur	66
Abbildung 79 – Smektische LC-Struktur	66
Abbildung 80 – Cholestrische LC-Struktur	66
Abbildung 81 – Strukturformel LC 8 CB	67
Abbildung 82 – 8 CB auf HOPG	68
Abbildung 83 –8 CB auf HOPG	68
Abbildung 84 – 8 CB auf HOPG	69
Abbildung 85 – Struktur von 8 CB auf HOPG	69
Abbildung 86 – 8 CB auf HOPG	70
Abbildung 87 – 8 CB auf HOPG	71
Abbildung 88 – 8 CB auf HOPG	71
Abbildung 89 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG	72
Abbildung 90 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG	72
Abbildung 91 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG	73
Abbildung 92 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG	73
Abbildung 93 – 4-4'-Azoxyanisol auf HOPG	74
Abbildung 94 – 4-4'-Azoxyanisol LUMO	74
Abbildung 95 – 4-4'-Azoxyanisol HOMO	74
Abbildung 96 – Strukturformel MBBA	75
Abbildung 97 – MBBA auf HOPG	75
Abbildung 98 – MBBA auf HOPG	76
Abbildung 99 – MBBA auf HOPG	76
Abbildung 100 – Strukturformel Malachitgrün	77
Abbildung 101 – Malachitgrün auf HOPG	78
Abbildung 102 – Strukturformel MK-9403	79
Abbildung 103 – Strukturformel MK-9401	79
Abbildung 104 – Strukturformel MK-5203	80
Abbildung 105 – Strukturformel All-trans-Retinal	80
Abbildung 106 – Strukturformel DDTTCI	81

Abbildung 107 – UV/VIS-Spektren von DDTTCI	. 81
Abbildung 108 – Strukturformel 4-Dodecyl-resorcinol	. 82
Abbildung 109 – Strukturformel 1,6-Diaminohexan	. 82
Abbildung 110 – Strukturformel Triton-X-100	. 82
Abbildung 111 – UV/VIS-Spektren der chemisch reduzierten Silberkolloide	. 86
Abbildung 112	. 87
Abbildung 113	. 87
Abbildung 114	. 88
Abbildung 115	. 89
Abbildung 116	. 90
Abbildung 117	. 92
Abbildung 118	. 94
Abbildung 119	. 94
Abbildung 120	. 95
Abbildung 121	. 96
Abbildung 122	. 97
Abbildung 123	. 98
Abbildung 124	102
Abbildung 125 – Apparativer Aufbau für REST	107
Abbildung 126 – HOPG ohne HeNe-Laser	108
Abbildung 127 – HOPG mit HeNe-Laser	108
Abbildung 128 – Abklingkurve der Intensitätsverhältnisse von HOPG-Atomer	ı 109
Abbildung 129 – REST-Methode CH-Modus	110
Abbildung 130 – REST-Methode CC-Modus	111
Abbildung 131 – REST-Spektrum HOPG – Hg-Bogenlampe	113
Abbildung 132 – REST-Spektrum von HOPG bei gepulster HeNe-Las Einkopplung	ser- 114
Abbildung 133 – Gepulste HeNe-Laser-Einstrahlung auf eine mit BChl <i>c</i> bele HOPG-Oberfläche, vgl. Abbildung 16	egte 114
Abbildung 134 – REST-Spektrum von HOPG bei vor der Mess eingekoppeltem abstimmbaren Dioden-Laser (Leistung vor der Sp ~5 mW)	ung itze 115
Abbildung 135 – UV/VIS-Absorptions-Spektrum von BChl c	116
Abbildung 136 – REST-Spektrum BChl <i>c</i> auf HOPG mit Diodenlaser EOSI	117
Abbildung 137 – REST-Spektrum von BChl c auf HOPG mit Diodenlaser EO	SI 117
Abbildung 138 – REST-Spektrum von Astaxantin auf HOPG	118
Abbildung 139 – REST-Spektrum von Astaxanthin auf HOPG an unbeleg Stelle	gter 119

Abbildung 140 – UV/VIS-Spektrum des LC 8 CB	120
Abbildung 141 – Effekt der gepulsten Lasereinstrahlung auf den z-Pi Regelkreis	ezo- 121
Abbildung 142 – Laser-Leistung gegen z-Piezo-Spannung	122
Abbildung 143 – Absorptionsverhalten von HOPG	123
Abbildung 144 – Bestrahlung von HOPG und Malachitgrün	124
Abbildung 145	125
Abbildung 146 – UV/VIS-Spektrum von Malachitgrün (Trockenfilmspektrum)	126
Abbildung 147 – REST-Spektrum Malachitgrün	127
Abbildung 148 – UV/VIS-Trockenfilmspektrum von 4-4'-Azoxyanisol	128
Abbildung 149 – REST-Spektrum von 4-4'-Azoxyanisol	129
Abbildung 150 – REST-Spektrum von BChl c-Tetrameraggregaten	130
Abbildung 151 – REST-Spektrum BChl c-Tetrameraggregaten	130
Abbildung 152 – UV/VIS-Absorptionsspektrum von BChl c	131
Abbildung 153 – Schemazeichnung des Diodenlasers	134
Abbildung 154 – Emissionsspektrum des Diodenlasers mit Laserdiode 780 r	าท
	135
Abbildung 155 – Emissionsspektrum der Hg-Dampflampe	136
Abbildung 156 – Emissionsspektrum der Xe-Bogenlampe 75 W	136
Abbildung 157 – Emissionsspektrum der Xe-Bogenlampe 450W	137
Abbildung 158 – Kristallstruktur von HOPG	140
Abbildung 159 – RTM-Bild von HOPG mit atomarer Auflösung	141
Abbildung 160 – RTM-Aufnahmen des Gold-Substrates	142
Abbildung 161 – RTM-Aufnahme des Gold-Substrates	142
Abbildung 162 – 2H-Kristallstruktur	143
Abbildung 163 – Doppelspitzenartefakt	145
Abbildung 164 – RTM-Bild eines Doppelspitzenartefakt und Mimikrie	146
Abbildung 165 – RTM-Bild eines Moiré-Musters	148
Abbildung 166 – Nomenklatur nach IUPAC	149
Abbildung 167 – Nomenklatur nach Fischer	149
Abbildung 168 – Strukturformel von 3 ¹ R[E,E]BChl <i>c</i> _F	150
Abbildung 169 – Schemazeichung des Spin-coaters	152

8 Literatur

- 1. Busquin, P. Integrating nanotechnology research efforts in the European Research Area. 14-6-2002. MINATEC Conference, Grenoble.
- 2. Kock, H. Nanoröhrchen statt Silizium. Physik.Journal 1[7/8], 19. 2002.
- 3. Kock, H. Brennstoffzelle statt Akku? Physikalische Blätter 57[1], 19. 2001.
- 4. Gombert, A. Mikrooptik im großen Stil. Physik.Journal 1[9], 37-42. 2002.
- 5. Bertram, D. and Weller, H. Zwischen Molekül und Festkörper. Physik.Journal 1[2], 47-52. 2002.
- 6. Binnig, G. and Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. Helvetica Physica Acta 55, 726-736. 1982.
- 7. Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. Atomic Force Microscopy. Phys.Rev.Lett. 56[9], 930-934. 3-3-1986.
- 8. Smith, J. R., Campbell, S. A, and Mills, G. A. Probing Atoms. Educ.Chem. 34[4], 107-111. 1997.
- 9. Wiesendanger, R. (1998) *Scanning Probe Microscopy: Analytical Methods*. Springer Verlag, Berlin.
- 10. Möltgen, H., Diplomarbeit Düsseldorf, (1997),
- 11. Holzwarth, A. R., K. Griebenow, and K. Schaffner (1992) Chlorosomes, photosynthetic antennae with novel selforganized pigment structures. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **65,1**, 61-71.
- 12. Tamiaki, H., T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, and K. Schaffner (1996) Self-assembly of an artificial antenna system: Energy transfer from zinc chlorin to pheophytin in a supramolecular aggregate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 772-774.

- 13. Holzwarth, A. R., K. Griebenow, and K. Schaffner (1990) A photosynthetic antenna system which contains a protein-free chromophore aggregate. *Z. Naturforsch.* **45C**, 203-206.
- 14. Griebenow, K., A. R. Holzwarth, and K. Schaffner (1990) The 5.6kilodalton protein in isolated chlorosomes of Chloroflexus aurantiacus strain OK-70-fl is a degradation product. *Z. Naturforsch.* **45C**, 823-828.
- Smith, K. M., L. A. Kehres, and J. Fajer (1983) Aggregation of the bacteriochlorophylls c,d, and e. Models for the antenna chlorophylls of green and brown photosynthetic bacteria. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1387-1389.
- 16. Tamiaki, H., M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, and K. Schaffner (1996) Synthetic zinc and magnesium chlorin aggregates as models for supramolecular antenna complexes in chlorosomes of green bacteria. *Photochem. Photobiol.* **63**, 92-99.
- Chiefari, J., K. Griebenow, F. Fages, N. Griebenow, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, and K. Schaffner (1995) Models for the pigment organization in the chlorosomes of photosynthetic bacteria: Diastereoselective control of in-vitro Bacteriochlorophyll c-s aggregation. *J. Phys. Chem.* **99**, 1357-1365.
- Diers, J. R., Y. Zhu, R. E. Blankenship, and D. F. Bocian (1996) Q-Excitation Resonance Raman Spectra of Chlorophyll a and Bacteriochlorophyll c/d Aggregates. Effects of Peripheral Substituents on the Low-Frequency Vibrational Characteristics. *J. Phys. Chem.* 100, 8573-8579.
- 19. Lutz, M., J. S. Brown, and R. Remy (1979) Resonance Raman spectroscopy of chlorophyll-protein complexes. *Ciba Found. Symp* **61**, 105-125.
- 20. Lutz, M. (1977) Antenna chlorophyll in photosynthetic membranes. A study by resonance raman spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta* **460**, 408-430.
- Hildebrandt, P., H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, and K. Schaffner (1994) Resonance raman spectroscopic study of metallochlorin aggregates. Implications for the supramolecular structure of chlorosomal BChl c antennae of green bacteria. *J. Phys. Chem.* 98, 2192-2197.
- 22. van Noort, P. I., Y. Zhu, R. Lobrutto, and R. E. Blankenship (1997) Redox effects on the excited-state lifetime in chlorosomes and bacteriochlorophyll c oligomers. *Biophys. J.* **72**, 316-325.

- 23. Papageorgiou, G. C. (1975) Chlorophyll fluorescence: An intrinsic probe of photosynthesis. In *Bioenergetics of Photosynthesis*.(Edited by Govindjee), pp. 319-371. Academic Press, New York.
- 24. Olson, J. M., R. K. Clayton, and W. R. Sistrom (1978) In *The Photosynthetic Bacteria*. pp. 161-178. New York.
- 25. Sauer, K. (1975) Primary events and the trapping of energy. In *Bioenergetics of Photosynthesis*.(Edited by Govindjee), pp. 115-181. Academic Press, New York.
- Balaban, T. S., A. R. Holzwarth, K. Schaffner, G. J. Boender, and H. J. M. de Groot (1995) CP-MAS 13C-NMR Dipolar correlation spectroscopy of 13C enriched chlorosomes and isolated bacteriochlorophyll c aggregates of Chlorobium tepidum: The self-organization of pigments is the main structural feature of chlorosomes. *Biochemistry* 34, 15259-15266.
- 27. Chow, H.-C., R. Serlin, and C. E. Strouse (1975) The crystal and molecular structure and absolute configuration of ethyl chlorophyllide a dihydrate. A model for the different spectral forms of chlorophyll a. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7230-7237.
- 28. Mathews, B. W. and R. E. Fenna (1980) Structure of a Green Bacteriochlorophyll Protein. *Acc. Chem. Res.* **13**, 309-317.
- 29. Barkigia, K. M., J. Fajer, K. M. Smith, and G. J. B. Williams (1981) Crystal and molecular structure of methyl bacteriopheophorbide a. A model for a primary electron acceptor in bacterial photosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5890-5893.
- 30. Smith, K. M., D. A. Goff, J. Fajer, and K. M. Barkigia (1982) Chirality and structures of bacteriochlorophylls d. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3747-3749.
- Möltgen, H., K. Kleinermanns, A. Jesorka, K. Schaffner, and A. R. Holzwarth (2002) Self-assembly of [Et,Et]-Bacteriochlorophyll cF on highly oriented pyrolytic graphite revealed by scanning tunneling microscopy. *Photochem. Photobiol.* **75**, 619-626.
- 32. Jesorka, A., Untersuchungen zur in vitro-Selbstorganisation von semisynthetischen Zinkchlorinen mit modifizierten funktionellen Gruppen., (1999), 1-211
- 33. Heckl, W. and G. Binnig (1992) Domain walls on graphite mimic DNA. *Ultramicroscopy* **42-44**, 1073-1078.

- 34. Rivera, M., R. L. Williamson, and M. J. Miles (1996) Current imaging tunneling spectroscopy of an alkyl cyanobiphenyl liquid crystal. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14-2**, 1472-1475.
- 35. Bourque, H., T. Taleb, and R. M. Leblanc (1999) Direct observation of chlorophyll a dimer. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 187-191.
- 36. Holzwarth, A. R. and K. Schaffner (1994) On the structure of bacteriochlorophyll molecular aggregates in the chlorosomes of green bacteria. A molecular modelling study. *Photosynth. Res.* **41**, 225-233.
- Staehelin, L. A., Golecki, J. R., Fuller, R. C., and Drews, G. Visualization of supramolecular architecture of chlorosomes. Arch.Mikrobiol. 119, 269-277. 1978.
- 38. Staehelin, L. A., Golecki, J. R., and Drews, G. Supramolecular organization of chlorosomes and of their membrane attachment in Chlorobium limicola. Biochim.Biophys.Acta 589, 30-45. 1980.
- 39. Holzwarth, A. R., Kleinermanns, K., and Prokhorenko, V. 2001.
- 40. Katterle, M., Entwicklung von artifiziellen selbstorganisierenden Antennen-/Elektronentransfer-Einheiten, (2001),
- 41. Katterle, M. Persönliche Mitteilung. 2000.
- 42. Pascual, J. I. and J. M. Soler (2000) Seeing molecular orbitals. *Chem. Phys. Lett.* **321**, 78-81.
- Baltschun, D., Beutner, S., Briviba, K., Martin, H.-D., Paust, J., Peters, M., Röver, S., Sies, H., Stahl, W., Steigel, A., Stenhorst, and F. Liebigs Ann./ Recueil, 1887-1893. 1997.
- 44. Buchwald, M., Jenks, and W.P. Biochemistry 7, 834-843. 1968.
- 45. Zagalsky and P. (1995) Carotenoproteins. In *Carotinoids*.(Edited by Britton and G.), pp. 287-294. Birkhäuser, Basel.
- Leatherman, G, Durantini, E. N., Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., Stone, S., Zhou, Z., Rez, P., Liu, Y. Z., and Lindsay, S. M. Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy. <u>http://green.la.asu.edu/pubs/CAFM/cafm.html</u>. 2002.
- 47. Hager, A. (1970) *Planta* **91**, 38-53.

- 48. Horton, P., A. V. Ruban, and A. Y. Young (1993) *J. Photochem. Photobiol. B* **21**, 229-234.
- 49. Köpsel, C., Diplomarbeit, (1995),
- 50. Köpsel, C., Struktur von Carotinoidaggregaten Spektroskopie und Modellierung von Polyenkomplexen in wäßrigen Systemen, (1999),
- 51. Köpsel, C., H. Bettermann, B. Mayer, H. Möltgen, H. Schuch, H. Auweter, K. Kleinermanns, and H.-D. Martin (2002) Structure investigations on assembled astaxanthin molecules. *Journal of Molecular Structure* **submitted**.
- 52. Kelker, H. and R. Hatz (1980) *Handbook of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim.
- 53. Evans (1997) J. Phys. Chem. B 101, 2143-2148.
- Sarge, S. M., Höhne, G. W. H, Cammenga, H. K., Eysel, W., and Gmelin, E. Temperature, Heat and Heat Flow Rate Calibration of Differential Scanning Calorimeters (DSC) in the Cooling Mode . 12 th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. Kopenhagen, DK.
- 55. Anderson, V. J., E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain, and W. C. K. Poon (2001) Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids. *Eur. Phys. J. E.* **4**, 11-20.
- 56. Jeanmaire, D. L. and R. P. van Duyne (1977) *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1-20.
- 57. Albrecht, M. G. and J. A. Creighton (1977) *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215-5217.
- 58. Lee, P. C. and D. Meisel (1982) J. Phys. Chem. 86, 3391-3395.
- 59. Eggeling, C., J. Schaffer, C. A. M. Seidel, J. Korte, G. Brehm, S. Schneider, and W. Schrof (2001) *J. Phys. Chem. A.* **105**, 3673-3679.
- 60. Nie, S. and S. R. Emory (1997) Science 275, 1102-1106.
- 61. Smekjkal, P., B. Vlcková, M. Procházka, P. Mojzes, and J. Pfleger (1999) Journal of Molecular Structure **482-483**, 225-229.
- 62. Munro, C. H., W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, and P. C. White (1995) *Langmuir* **11**, 3712-3720.

- 63. Hodak, J., I. Martini, and G. Hartland (1998) *J. Phys. Chem. B.* **102**, 6958-6967.
- 64. Schmid, G. (1985) Structure and Bonding 62, 51.
- 65. Klützke, S. (1999) Dissertation Düsseldorf.
- 66. Hodak, J., A. Henglein, and G. Hartland (2000) *J. Chem. Phys.* **112**, 5942-5947.
- 67. van Duyne, R. P., J. C. Hulteen, and D. A. Treichel (1993) *J. Chem. Phys.* **99**, 2101-2115.
- Schueler, P. A., J. T. Ives, F. DeLaCroix, W. B. Lacy, P. A. Becker, J. Li, K. D. Caldwell, DrakeB, and J. M. Harris (1993) *Anal. Chem.* 65, 3177-3186.
- 69. Roark, S. E. and K. L. Rowlen (1994) Anal. Chem. 66, 261-270.
- 70. Otsuka, I. and T. J. wasaki (1990) J. Vac. Sci. Technol. A. 8, 530-533.
- 71. Furtak, T. E. (1983) J. Electroanal. Chem. 150, 375-388.
- 72. Pockrand, I. and A. Otto (1981) Solid State Commun. 38, 1159-1163.
- 73. Lautenschlager, E. J. and R. E. Martinez (2001) *Chem. Phys. Lett.* **341**, 207-212.
- Semerok, A., C. Chaléard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdix, and G. Petite (1999) *Applied. Surface. Science* **138**, 311-314.
- 75. Svendsen, W., J. Schou, B. Thestrup, and O. Ellegaard (1996) *Applied. Surface. Science* **96-98**, 518-521.
- 76. Procházka, K., J. Stepanek, B. Vlckova, I. Srnova, and P. Malý (1997) *J. Molec. Struct.* **410**, 213-216.
- 77. Linde, D. v. d. and K. Sokolowski-Tinten (2000) *Applied. Surface. Science* **154**, 1-10.
- 78. Bäuerle, D. (2002) Physik. Journal 5, 33-39.
- 79. Link, S., C. Burda, B. Nikoobakht, and M. El Sayed (1999) *Chem. Phys. Lett.* **315**, 12-18.

- 80. Wang, Z., J. Petroski, T. C. Green, and M. El Sayed (1998) *J. Phys. Chem. B.* **102**, 6145-6151.
- 81. Link, S., C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. El Sayed (1999) *J. Phys. Chem. A* **103**, 1165-1170.
- 82. Link, S. and M. El Sayed (1999) J. Phys. Chem. B 103, 8410-8426.
- 83. El Sayed, M. (2001) Acc. Chem. Res. 34, 257-264.
- 84. Xiao, T., Q. Ye, and L. Sun (1997) J. Phys. Chem. B. 101, 632-638.
- 85. Vo-Dinh, T. (1998) *Trends in analytical. chemistry* **17**, 557-581.
- 86. Bromann, K., C. Félix, H. Brune, K. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern (1996) *Science* **274**, 956-958.
- 87. Burshtain, D., L. Zeiri, and S. Efrima (1999) *Langmuir* **15**, 3050-3055.
- 88. Kamat, P., M. Flumiani, and G. Hartland (1998) *J. Phys. Chem. B* **102**, 3123-3128.
- Chou, K. S. and C. Y. Ren (2000) *Materials Chemistry and Physics 2000* 64, 241-246.
- 90. Pászti, Z., Z. E. Horváth, G. Peto, A. Karacs, and L. Guczi (1997) *Applied Surface Science* **109**, 67-73.
- 91. Wenzel, T., J. Bosbach, A. Goldmann, F. Stietz, and F. Träger (1999) Appl. Physics. B 69, 513-517.
- 92. Bosbach, J., D. Martin, F. Stietz, T. Wenzel, and F. Träger (1999) *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2605-2607.
- 93. Anderson, H. H. (1997) Small Particles and Inorganic Clusters.
- 94. Abbet, S., A. Sanchez, U. Heiz, and W.-D. Schneider (2001) *J. of Catalysis* **198**, 122-127.
- 95. Heiz, U. and W.-D. Schneider (2000) *J. Phys. D. : Appl. Phys.* **33**, R85-R102.
- 96. Sawitowski, T., S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, and G. Schmid (2001) *Adv. Funct. Mater.* **11**, 169-173.

- 97. Boudart, M. (1969) Adv. Catal. 20, 153-166.
- 98. Ormerod, R. M. and R. M. Lambert (1990) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **14**, -1423.
- 99. Valden, M., X. Lai, and D. W. Goodman (1998) Science 281, 1647-1650.
- 100. Haruta, M. (1997) Catal. Today 36, 153.
- 101. Rainer, D., C. Xu, and D. W. Goodman (1997) *J. Mol. Catal. A.* **119,** 307-325.
- 102. Brause, R., H. Möltgen, and K. Kleinermanns (2002) Characterization of laser ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. *Appl. Phys. B.*
- 103. Zenobi, R and Deckert, V. Angew.Chem.Int.Ed. 39, 1746-1756. 2000.
- 104. Deckert, V., Zeisel, D., and Zenobi, R. D. Analytica Chemistry 70, 2646-2650. 1998.
- 105. Stöckle, R. M., Suh, Y. D., Deckert, V., and Zenobi, R. Chem.Phys.Lett. 112, 7761-7774. 2000.
- 106. Hecht, B., Sick, B., and Wild, U. P. J.Chem. Phys. 112, 7761-7774. 2000.
- 107. Murakoshi, K., Kitamura, T., and Nakato, Y. Phys.Chem.Chem.Phys. 3, 4572-4577. 2001.
- Kleinermanns, K. DFG-Projekt KL 531/15 Hochaufgelöste Laserspektroskopie von Molekülen mit Porphyrinringsystem mit RTM-Detektion (1997-2001). 1997.
- 109. Wrobel, D., Lukasiewicz, J., Goc, J., Waszkowiak, A., and Ion, R. Journal of Molecular Structure 555, 407-417. 2000.
- 110. Donkels, E., H. Bettermann, H. Möltgen, and K. Kleinermanns (2000) Scanning tunneling microscopy of laser excited graphite. *Materials Letters* **45**, 63-67.
- 111. Stry, S., Ein mobiler Differenzfrequenzlaser für den höchstempfindlichen Spurengasnachweis mit einem Infrarot Cavity Leak-Out Spektrometer, Dissertation HHU Düsseldorf (2001),

- 112. Gmelin, L., E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, and M. Becke-Goehring (1992) *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- 113. Bronsema, K. D., J. L. deBoer, and F. Jellinek (1986) *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **540**, 7.
- 114. Moss, G. P. Pure Appl.Chem. 59, 779. (1987).
- 115. Smith, K. M. Photosynth.Res. 41, 23. (1994).

9 Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle den nachfolgenden Personen meinen besonderen Dank aussprechen:

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und seinem stets sehr intensiven Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bettermann möchte ich für die Übernahme des Korreferats und den konstruktiven Diskussionen bei den untersuchten Carotinoiden danken.

Herrn Prof. Dr. A.R. Holzwarth und seinen ehemaligen Mitarbeitern Aldo Jesorka und Martin Katterle vom Max-Plack-Institut für Strahlenchemie in Mülheim / Ruhr danke ich für die freundliche Bereitstellung der untersuchten Bakteriochlorophylle.

Herrn PD Dr. Michael Schmitt möchte ich für das Korrekturlesen der Veröffentlichungen danken.

Herrn PD Dr. Markus Gerhards danke ich für viele kurzweilige gemeinsame Wochenenden in der Wohnstätte der Heimatlosen.

Herrn PD Dr. Arne Lüchow danke ich für seine Rechnungen zur REST-Spektroskopie.

Frau C. Schiedel, die immer für alle ansprechbar ist, möchte ich für ihren verlässlichen Einsatz danken.

Herrn Klaus Kelbert danke ich für seinen jederzeit unermüdlichen Einsatz bei der Bereitstellung und Reparatur von elektronischen Komponenten.

Der Zentralwerkstatt der Chemie unter Leitung von Herrn Büttgenbach möchte ich für die stets unkomplizierte und spontane Umsetzung meiner feinmechanischen Wünsche danken.

Isabel Hünig, Petra Imhof, Arnim Westphal und Christoph Janzen danke ich für viele aufbauende Worte, die dem Alltag manchmal die entscheidende Farbe gegeben haben.

Christian Plützer möchte ich für die Bereitstellung der immer fehlenden Kleinteile sowie der netten Kaffee-Runden und dem entscheidenden Rennen am Ende danken.

Robert Brause danke ich für die Kooperation bei der Präparation der vermessenen Silberkolloide.

Christian Rosenkranz und Marcel Merkwitz vom Institut für Physikalische Chemie II möchte ich für die Zusammenarbeit am Rasterkraftmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop danken.

Rebekka Knaak und Christian Ratzer danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.