

#### 4.3.7 Charakterisierung der aus der acetonitrilischen Porphyrin-Lösung mit Tetra-butylammoniumhydroxid *para*-N-Acetonitril dargestellten *para*-1-, 2-, 4- und 8 Türmen auf Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern IV

Die self-assembly des Tetraphosphonsäureporphyrins **11** an zirkonierten Siliziumwafern sollte zu flach auf der Oberfläche liegenden Porphyrin-Molekülen führen, die mit ihren jeweils vier Phosphonsäure-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen des Siliziumwafers binden und sich nicht weiter stapeln lassen. Tatsächlich beobachtet man mit fortschreitender self-assembly jedoch ein Höhenwachstum an den Porphyrin-Inseln.

TEM-Aufnahmen von Zr(IV) – Tetraphosphonatporphyrin **11** - Fasern in Abbildung 4.28 A-C zeigt die ungerichtete Aggregation der Tetraphosphonsäureporphyrine **11** in Anwesenheit von Zr(IV) – Ionen: Einerseits finden sich in den TEM-Bildern Flächenaggregate (A), deren Ausdehnung mehrere hundert Nanometer betragen kann, andererseits zeigen Ausschnittsvergrößerungen der unmittelbaren Umgebung dieser Flächenaggregate 20-50 nm lange Faseraggregate (B-C), die, ähnlich wie die Zr(IV) – Octaphosphonatporphyrin **7** – Fasern, starke Kurvaturen und Verdickungen aufweisen.

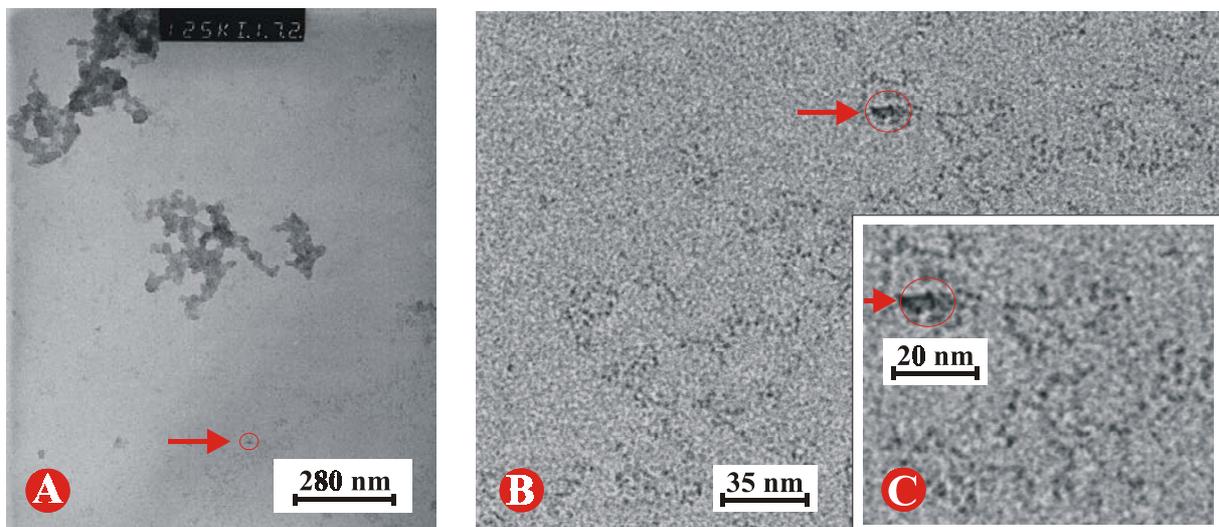


Abb. 4.28: TEM – Aufnahme von Zr(IV) – Tetraphosphonatporphyrin **11** – Flächenaggregaten bzw. Faser-Aggregaten.

Das Modell in Abbildung 4.29 A zeigt, dass an jeder beliebigen Stelle eines linearen Zr(IV) – Tetraphosphonatporphyrin **11** – Aggregats eine Verzweigung bzw. Kurvature entstehen kann. Treten diese Verzweigungen bevorzugt auf, kommt es zu den beobachteten Flächenaggregaten. Die Annahme einer Dimer-Bildung zwischen zwei Porphyrinen und vier Zr(IV) – Kationen ist auszuschließen (Abb. 4.29 B).

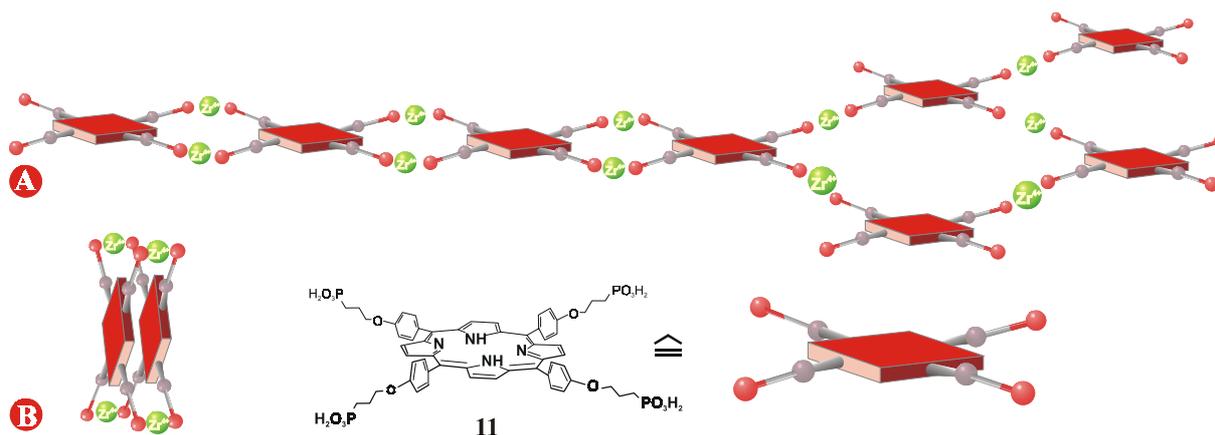


Abb. 4.29: Modelle der Aggregation des Tetrakisphosphorsäureporphyrins in Anwesenheit von Zr(IV) – Kationen.

Für den Aufbau von Porphyrin-Türmen aus Tetrakisphosphorsäureporphyrinen **11** wurden die mit Alizarin S - beschichteten Siliziumwafer **IV** durch wiederholte self-assembly des Tetrakisphosphorsäureporphyrins **11** in Acetonitril in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid und durch wiederholtes Zirkonieren der vorhandenen Porphyrin-Türme mit *para*-1-, 2-, 4- und 8 Türmen bedeckt. Wie schon bei den *meta*-1-, 2-, 4- und 8 Türmen konnte auch hier bei allen mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben eine einheitliche Bedeckung der Siliziumwafer mit Porphyrin-Türmen festgestellt werden.

Abbildung 4.31 A-D zeigt die Höhenbilder und deren dreidimensionale Darstellung von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Siliziumwafer, die mit *para*-1-, 2- und 4 Türmen bedeckt sind. Abbildung 4.32 A-D zeigt die dazugehörigen, charakteristischen Höhenprofile der *para*-1-, 2- und 4 Türme.

#### 4.3.7.1 Beschreibung der *para*-1 Türme (Abbildung 4.31 A und 4.32 A)

Die ausschließlich gefundenen Höhen von  $(6,5 \pm 0,7)$  nm mit experimentell bestimmten Breiten von  $(22 \pm 5)$  nm weisen darauf hin, dass während der ersten Porphyrin-self-assembly Porphyrin-Oligomere an die Oberfläche binden, die sowohl lateral als auch parallel angeordnet sind.

#### 4.3.7.2 Beschreibung der *para*-2 Türme (Abbildung 4.31 B und 4.32 B)

Die *para*-2 Türme haben Höhen von 6 und 10 nm und experimentell ermittelte Breiten von 20 und 34 bzw. 36 nm.

#### 4.3.7.3 Beschreibung der *para*-4- und 8 Türme (Abbildung 4.31 C-D und 4.32 C-D)

Ein eindeutiges Höhenwachstum konnte nur bis zur vierten self-assembly (*para*-4 Türme) beobachtet werden, da sowohl die *para*-4- als auch die 8 Türme Höhen von bis zu 35 nm aufweisen.

Wie auch schon bei den entsprechenden Porphyrin-Türmen des Octaphosphonsäureporphyrins **7** ist auch hier mit fortschreitender self-assembly eine Zunahme des Bedeckungsgrades zu beobachten.

#### 4.3.7.4 Modell des Höhenwachstums und der Verbreiterung der auf der Siliziumoberfläche gebundenen *para*-Porphyrin-Türme während der self-assembly

Abbildung 4.30 zeigt ein Modell eines *para*-Porphyrin-Turms auf einem Alizarin S beschichteten Siliziumwafern IV. Ein Höhenwachstum ist nur denkbar, wenn die Tetraphosphonsäureporphyrin **11** – Moleküle senkrecht an die Oberfläche binden. Bei paralleler Orientierung würden alle vier Phosphonat-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen der Oberfläche binden und es stünden keine ungebundenen Phosphonat-Gruppen für ein weiteres Wachstum zur Verfügung.

Neben der Verbreiterung der Porphyrin-Türme durch Substitution von Alizarin S - Molekülen ist auch eine Verbreiterung durch Bindung weiterer Porphyrine an die Zr(IV)-Phosphonat Einheiten der Turmwände denkbar. Dies ist aufgrund der Bindungsverhältnisse organischer Zr(IV)-Phosphonate möglich, auf dessen Struktur in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

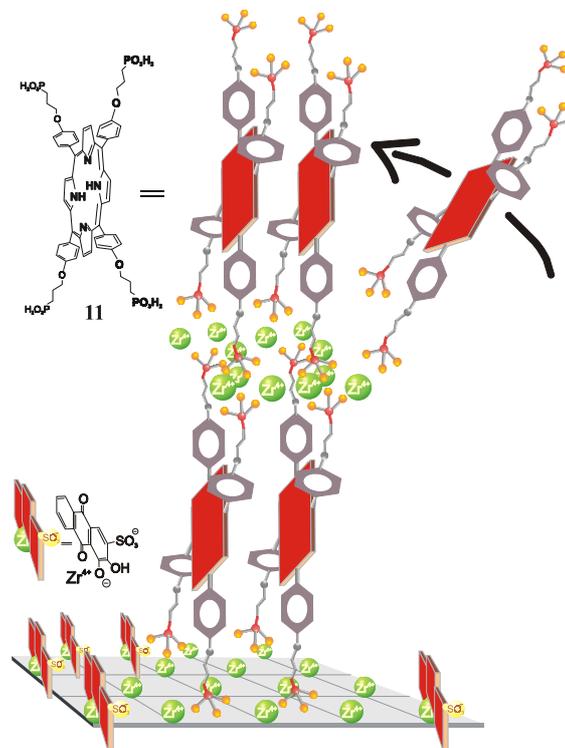


Abb. 4.30:

Modell des Höhen- und Breitenwachstums eines *para*-Porphyrin-Turms auf einem mit Alizarin S beschichtetem Siliziumwafer IV. Ein von oben bindendes Porphyrin-Molekül lässt den Porphyrin-Turm in die Höhe wachsen, und ein anderes Molekül, welches seitlich an die Zr(IV)-Phosphonat-Einheiten der Turmwände bindet, verbreitert den *para*-Porphyrin-Turm.

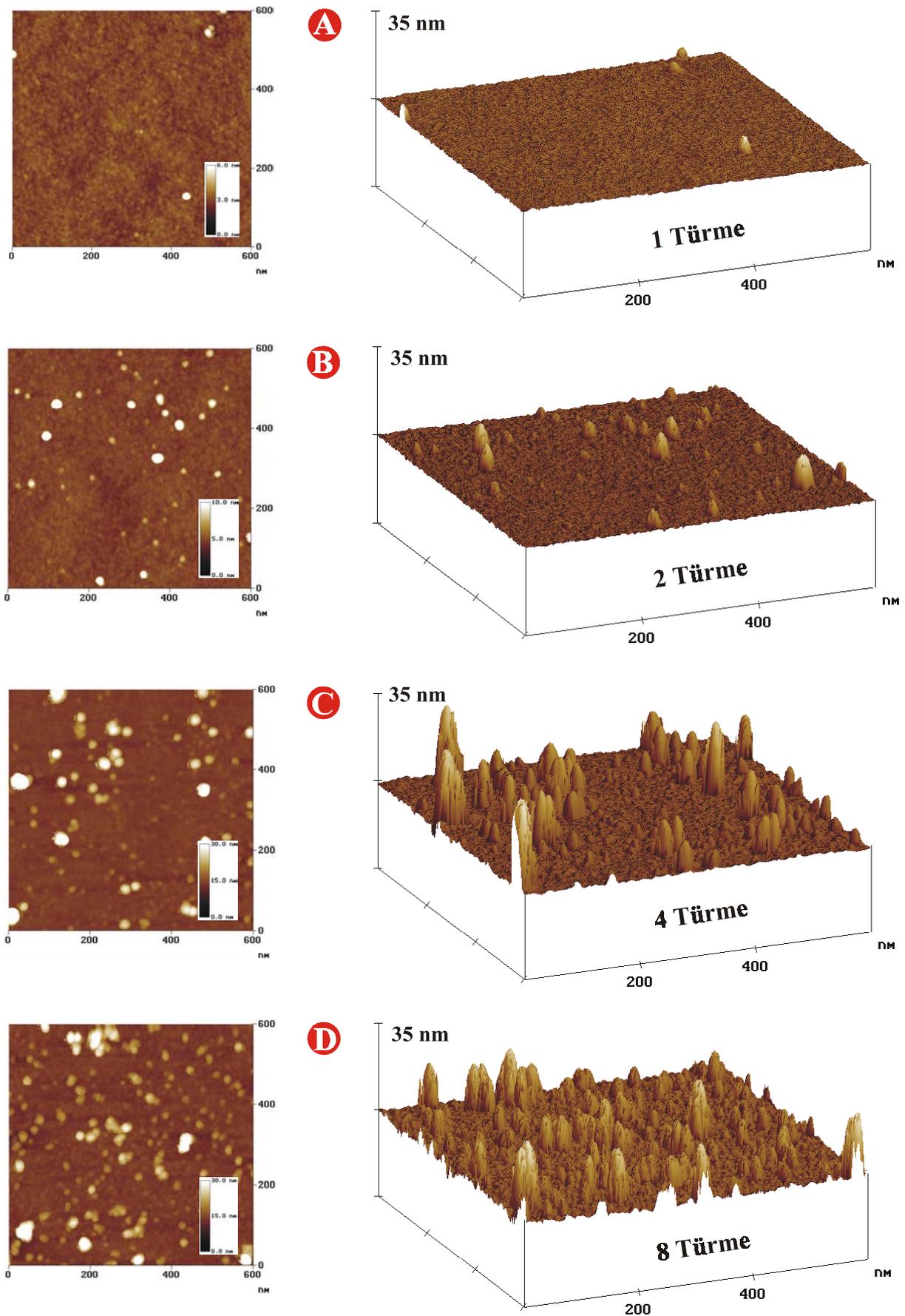


Abb. 4.31: A-D zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von *para*-1-, 2-, 4- und 8 Türmen auf einem mit Alizarin S beschichteten Siliziumwafer IV entstanden durch self-assembly des Tetraphosphonsäureporphyrins *II* in Acetonitril bei Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid.

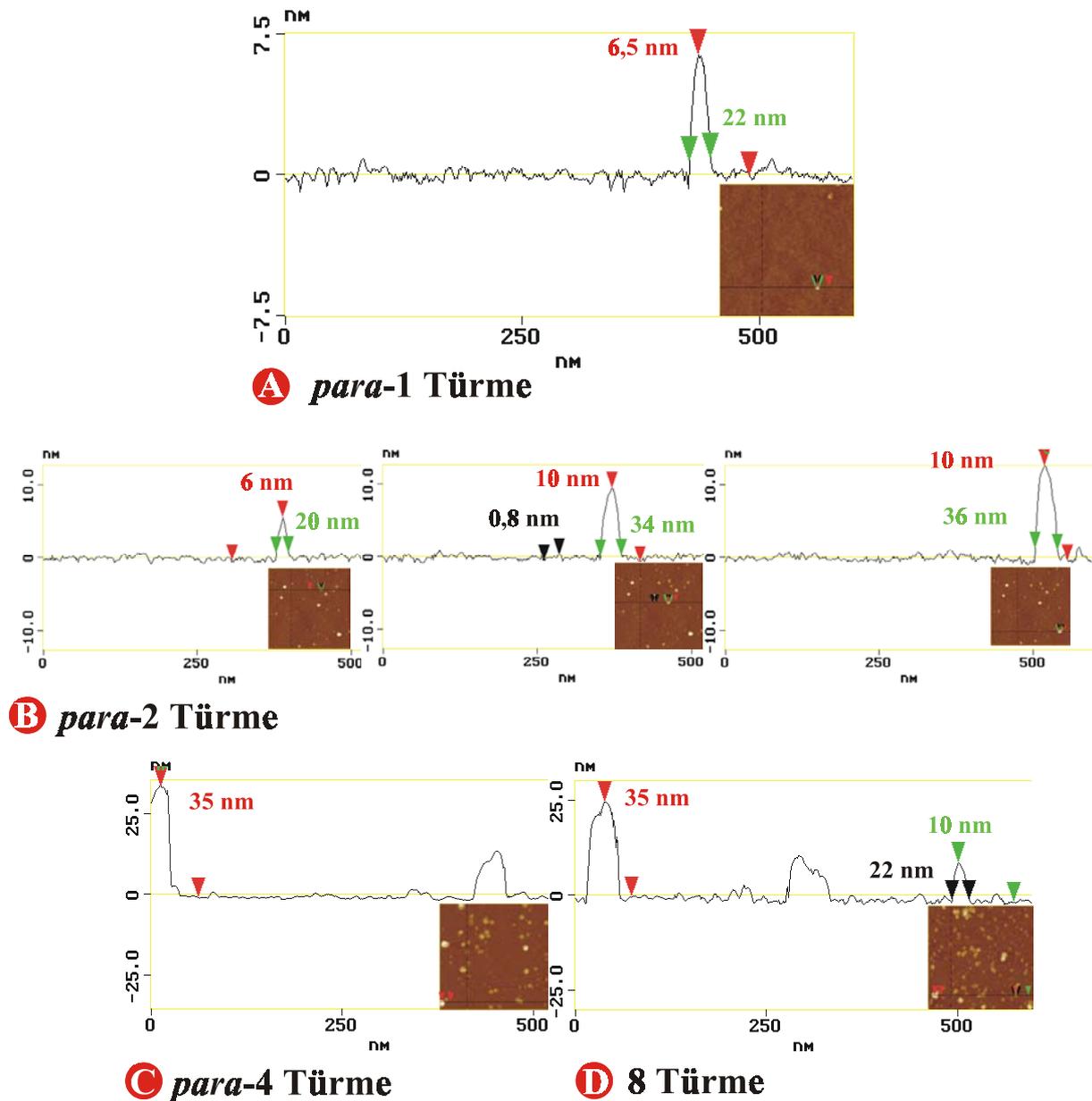


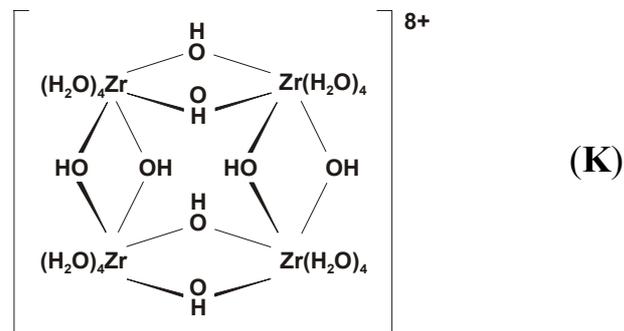
Abb. 4.32 A-D: Die Höhenprofile entlang der in den Höhenbildern eingezeichneten Linien wurden aus denselben Höhenbildern ermittelt, die in Abb. 4.31 dargestellt sind.

### 4.3.9 Modellierung des strukturellen Aufbaus, der Verbreiterung und des Höhenwachstums der *meta*-Porphyrin-Türme während der Porphyrin-self-assembly

#### 4.3.9.1 Bindungsverhältnisse organischer Zr(IV)-Phosphonate

In den bisherigen Abbildungen wurden die Zr(IV)-Phosphonat-Bindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit so dargestellt, dass zwei Phosphonat-Gruppen über ein Zr(IV)-Ion miteinander verknüpft sind. Anzunehmen ist jedoch eine komplexere Struktur, die auf Debye-Scherrer-Aufnahmen von  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und verschiedenen organischen Zr(IV)-Phosphonat-Strukturen wie z.B. Phenylphosphonsäure basiert<sup>4.7-4.10</sup>.

Eine wässrige Lösung von Zirkonylchlorid-Octahydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  enthält gemäss  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+} 8\text{Cl}^- \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  Kationen (**K**),



in welchen die  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen durch Paare von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu einem Ring verknüpft sind, wobei jedes Zr-Atom dodekaedrisch-verzerrt antikubisch von  $4\text{OH}^-$ - und  $4\text{H}_2\text{O}$ -Liganden koordiniert ist ( $\text{KZ}_{\text{Zr}}=8$ )<sup>4,11</sup>. Hierbei entfallen auf jedes Zirkoniumatom zwei positive Ladungen.

In Anwesenheit von Phenylphosphonsäure wird jedes Zr(IV)-Ion von sechs Sauerstoffatomen trigonal antiprismatisch umgeben ( $\text{KZ}_{\text{Zr}}=6$ ). Abbildung 5.23 A-C zeigt den strukturellen Aufbau des Zirkonium-(IV)-phenylphosphonats  $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ . Die Abfolge A-C in Abb. 5.23 lässt erkennen, dass ober- und unterhalb der Zirkonium-Ebene jeweils drei Sauerstoffatome von jeweils drei verschiedenen Phosphonat-Gruppen an ein Zr(IV)-Ion binden. Dadurch bilden die drei Sauerstoffatome jeweils ein Dreieck ober- und unterhalb des Zr(IV)-Ions, die in einer gestaffelten Konformation parallel angeordnet sind (trigonales Antiprisma). Da jeder Phosphonat-Gruppe im vollständig deprotonierten Zustand zwei negative Ladungen anzurechnen sind, entfallen auf jedes Sauerstoffatom formal  $2/3$  negative Ladungen und die Zr(IV)-Ionen sind mit der  $\text{KZ}_{\text{Zr}} = 6$  elektroneutral.

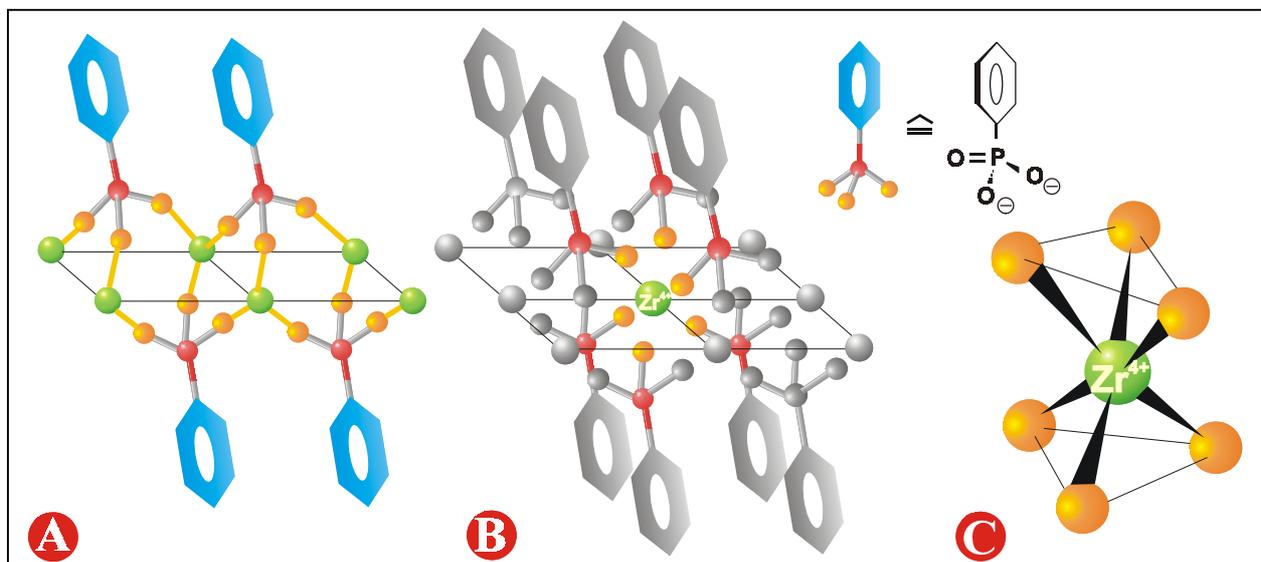


Abb. 4.33: Struktur des Zirkonium-(IV)-phenylphosphonats  $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ .

### 4.3.9.2 Modellierung der Oberflächenstruktur des zirkonierten Siliziumwafers III

Da die Art und Weise des Aufwachsens der ersten Porphyrin-Lage auf der Substratoberfläche entscheidend von der Oberflächenstruktur bestimmt wird (oberflächen- bzw. substrat-induziertes Wachstum), muss, bevor die eigentliche Turmstruktur modelliert wird, die Oberflächenstruktur des zirkonierten Siliziumwafers **III** modelliert werden. In  $\alpha$ -Zirkoniumphosphat- und Phosphonat-Strukturen<sup>4.12-4.15)</sup> umschließt jede Phosphat- bzw. Phosphonat-Gruppe eine Fläche von  $0,24 \text{ nm}^2$ . Um den Siliziumwafer **I** vollständig mit Phosphonsäure-Gruppen zu bedecken, muss aus sterischen Gründen nur jeweils eine Si-OH-Gruppe pro  $0,24 \text{ nm}^2$  des Siliziumwafers **I** mit der 3-(Hydroxydimethylsilyl)propanphosphonsäure **15** reagieren. Abbildung 4.34 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur eines Siliziumwafers **II** bzw. **III**, mit deren Hilfe der Abstand zweier benachbarter Zr(IV)-Ionen von  $a_{\text{Zr-Zr}} = 0,48 \text{ nm}$  berechnet werden konnte ( $a_{\text{Zr-Zr}} = 0,53 \text{ nm}$ ; *Alberti*<sup>1.45)</sup>, *Mallouk*<sup>4.4)</sup>). Hierbei wurde angenommen, dass, wie bei anderen verschiedenen organischen Zr(IV)-Phosphonat-Strukturen<sup>4.7-4.10)</sup>, die tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatome der Phosphonat-Gruppen jeweils an unterschiedliche Zr(IV)-Ionen binden (vgl. Abb. 4.33).

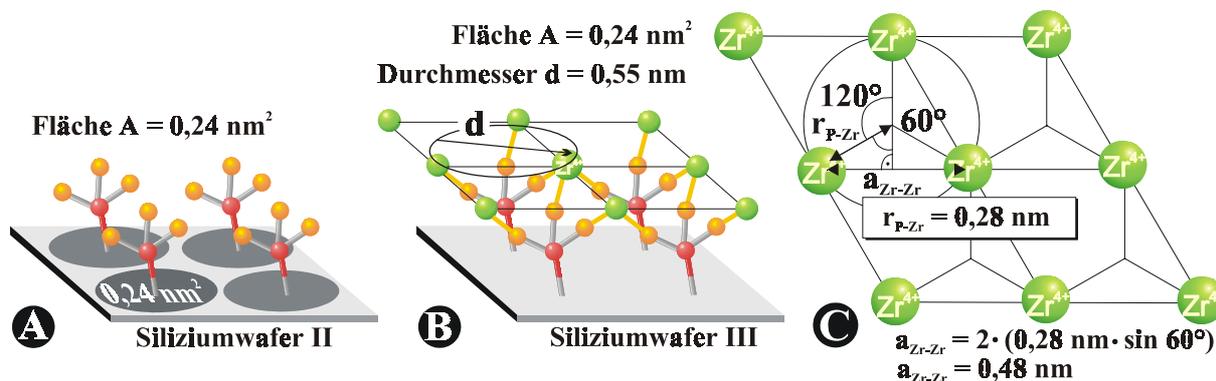


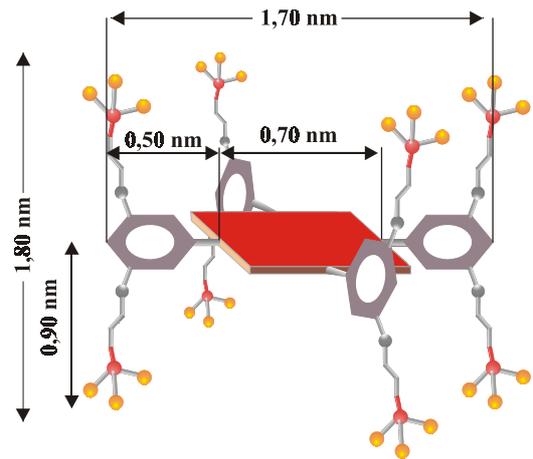
Abb. 4.34: Modell der Oberflächenstruktur eines zirkonierten Siliziumwafers III und die Berechnung des Abstands zwei benachbarter Zr(IV)-Ionen ( $a_{\text{Zr-Zr}} = 0,48 \text{ nm}$ ), basierend auf der Fläche, die eine Phosphonat-Gruppe bedeckt<sup>4.12-4.15)</sup>.

### 4.3.9.3 Modellierung von $(2,5 \pm 0,7) \text{ nm}$ hohen Porphyrin-Mono- bzw. Dimeren

Alle Octaphosphonsäureporphyrin **7** – Aggregate, die auf modifizierten Siliziumoberflächen untersucht wurden, weisen eine Höhe von  $(2,5 \pm 0,7) \text{ nm}$  bzw. ein Vielfaches von  $(2,5 \pm 0,7) \text{ nm}$  auf. Mit den aus Molekül-Simulationen<sup>4.6-4.7)</sup> gewonnenen Bindungsabständen der Atome bzw. Atomgruppen des Octaphosphonsäureporphyrins **7** (Abb. 4.35) ergeben sich zwei mögliche Anordnungen der Porphyrine auf der Oberfläche zu binden, um eine Höhe von  $(2,5 \pm 0,7) \text{ nm}$  bzw. ein Vielfaches von  $(2,5 \pm 0,7) \text{ nm}$  zu erreichen:

1.) Die Octaphosphonsäureporphyrin 7 - Moleküle binden mit vier Phosphonat-Gruppen von zwei benachbarten Phenyl-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen der Siliziumwafer **III** und stehen mit der Porphyrin-Ebene senkrecht zur Substratoberfläche. Bei dieser Anordnung erreicht ein Porphyrin 7 – Monomer eine Höhe von 2,5 nm (Abb. 4.36).

2.) Bindet ein Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Molekül mit den vier Phosphonat-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen der Siliziumwafer **III**, die „unterhalb“ der Porphyrin-Ebene angeordnet sind, so dass die Porphyrin-Ebene parallel zur Substratoberfläche steht, erreicht ein Porphyrin-Monomer eine Höhe von 1,8 nm (Abb. 4.36). (Die Bindungslänge von ca. 0,3 nm zwischen dem Zr(IV)-Ionen und dem Sauerstoffatom des Phosphonats wurde hier vernachlässigt.)



**Abb. 4.35: Bindungsabstände der Atome bzw. der Atomgruppen des Octaphosphonsäureporphyrins 7 berechnet mit Hilfe von Molekül-Simulationsprogrammen<sup>4.5-6)</sup>.**

Da der Fehler der Höhenbestimmung  $\pm 0,7$  nm beträgt, ist es nicht möglich, zwischen einem flach oder senkrecht auf dem Substrat gebundenen Porphyrin zu unterscheiden.

Aufgrund von Fluoreszenzlöschungs-Versuchen, die zeigen, dass das strukturverwandte *meso*-Tetrakis-(3,5-dicarboxyphenyl)-porphyrin nahezu ausschließlich planar und nicht senkrecht an Goldsubphasen bindet<sup>4.16)</sup>, wird bei den weiteren Modellierungen der *meta*-Porphyrin-Türme davon ausgegangen, dass ausschließlich flach gebundene Porphyrin-Moleküle an dem Aufbau der *meta*-Porphyrin-Türme beteiligt sind. (Denkbar wäre auch eine statistische Beteiligung von flach und senkrecht gebundenen Porphyrinen, was eine beliebig komplexe Struktur zur Folge hätte.)

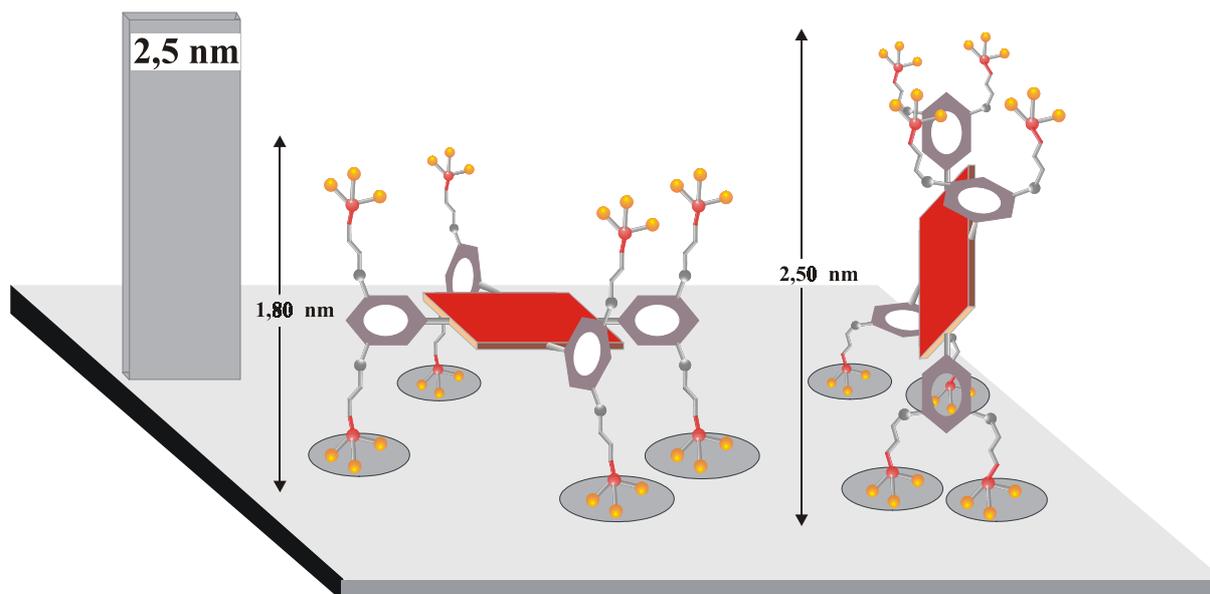


Abb. 4.36: Aufgrund des Höhenmessfehlers von  $\pm 0,7$  nm lässt sich nicht unterscheiden, ob die Octaphosphonsäureporphyrine 7 flach (links) oder senkrecht (rechts) an der Oberfläche des modifizierten Siliziumwafers binden.

#### 4.3.9.4 Modellierung der Grundfläche eines Porphyrin-Turms

Abbildung 4.37 und 4.38 zeigt eine maßstabgetreue Modellierung der Grundfläche einer Porphyrin-Insel auf einem zirkonierten Siliziumwafer **III** am Beispiel von Porphyrin 7 – Monomeren.

Nähert sich während der ersten Porphyrin-self-assembly ein Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Molekül A der zirkonierten Oberfläche eines Siliziumwafers **III**, binden vier Porphyrin-Phosphonat-Gruppen jeweils so an drei Zr(IV)-Ionen, dass jede Tetraederfläche der Porphyrin-Phosphonat-Gruppen ( $0,24 \text{ nm}^{4.12-4.15}$ ) gerade *nicht* über einem der Phosphonat-Tetraedern des Siliziumwafers **III** steht (Abb. 4.37 A-B). Abbildung 4.37 C zeigt die einzig mögliche Orientierung des Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Moleküls A auf einem Siliziumwafer **III**, bei der gleichzeitig vier Porphyrin-Phosphonat-Gruppen nahezu genau über jeweils drei Zr(IV)-Ionen stehen, unter denen sich kein Phosphonat-Tetraeder des Siliziumwafers **III** befindet (vgl. Abb. 4.37 B).

In Abbildung 4.37 D sind acht weitere Octaphosphonsäureporphyrine 7 so an die zirkonierte Oberfläche gebunden, dass die mittleren Zr(IV)-Ionen der grau unterlegten Flächen (vgl. Struktur-Einheit in Abb. 4.37 B) von genau sechs Sauerstoffatomen der Phosphonat-Gruppen umgeben sind (vgl. Struktur des Zr(IV)-phenylphosphonats, Abb. 4.33). Alle weiteren Zr(IV)-Ionen des Siliziumwafers **III** können aus sterischen Gründen nicht vollständig mit Porphyrin-

Phosphonat-Gruppen besetzt werden. Vermutlich sind an diese Zr(IV)-Ionen Hydroxid-Anionen gebunden (Alizarin S – Moleküle bei Verwendung des Alizarin S – beschichteten Siliziumwafers **IV**), auf deren Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet worden ist.

Erweitert man diese Fläche um weitere 32 bzw. 40 Porphyrin-Moleküle, so erhält man eine in Abbildung 4.38 dargestellte quadratische bzw. kreisförmige Grundfläche eines Porphyrin-Turms. Die Seitenlänge bzw. der Durchmesser von 14 nm dieser Grundfläche entspricht etwa der Grössenordnung der Breiten, die mit dem Rasterelektronenmikroskop für die *meta*-Porphyrin-Türme bestimmt wurden (vgl. Kapitel 5).

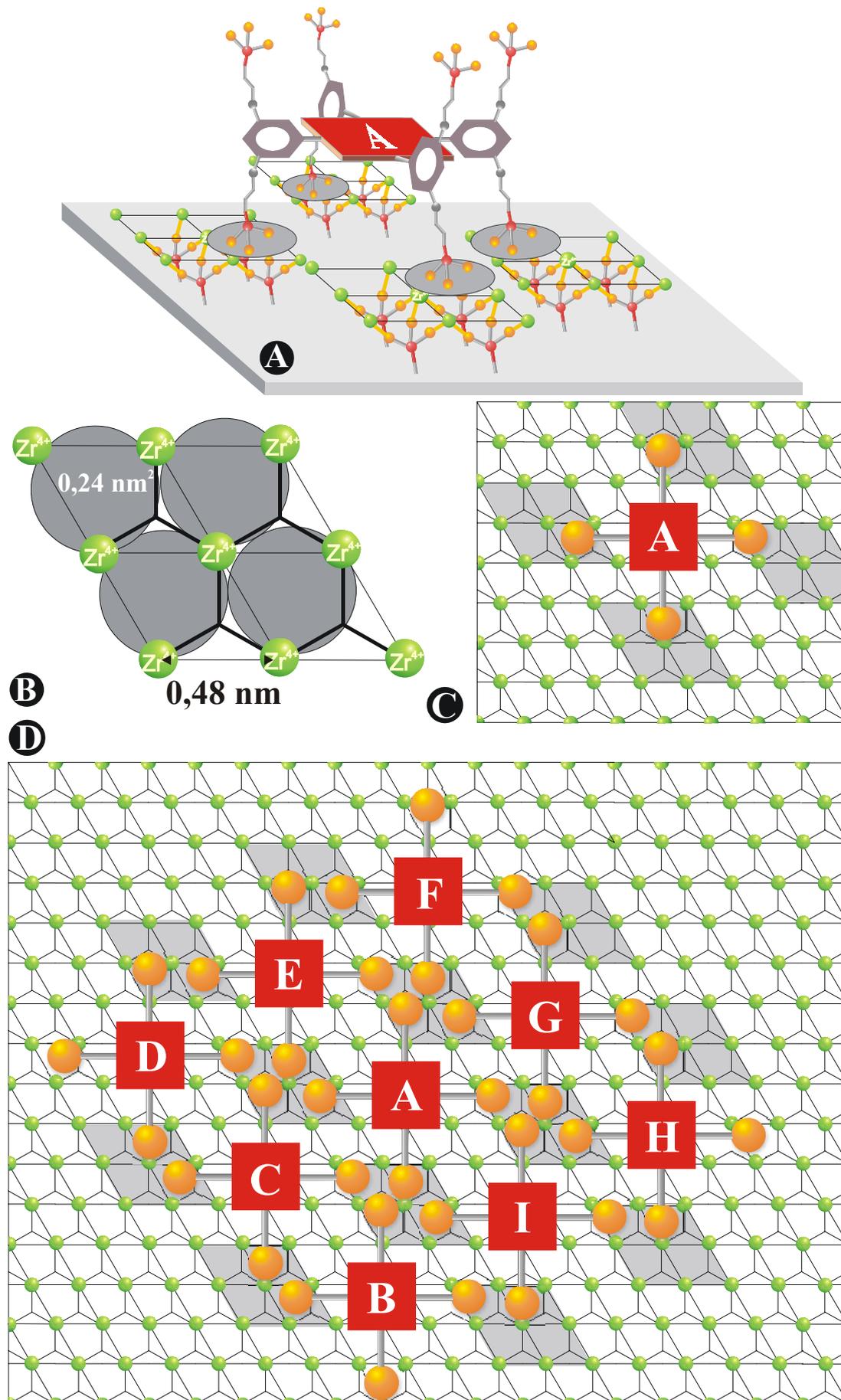
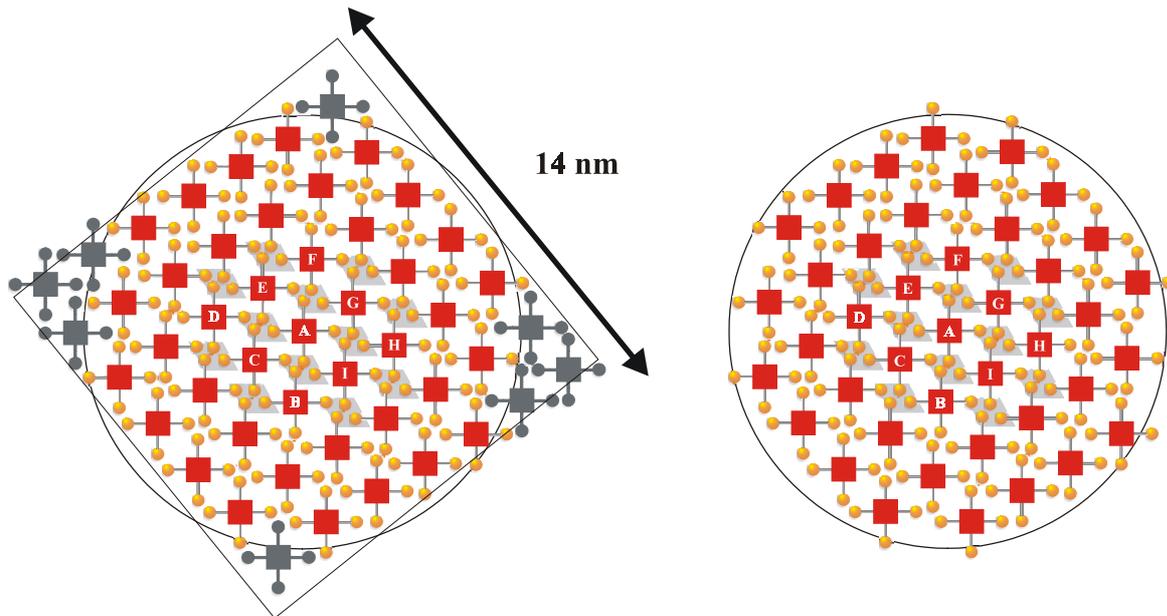


Abb. 4.37: Modellierung der Grundfläche eines Porphyrin-Turms.



**Abb. 4.38:** Maßstabgetreue Modellierung einer quadratischen und einer kreisförmigen Grundfläche eines *meta*-Porphyrin-Turms mit einer Seitenlänge bzw. mit einem Durchmesser von 14 nm.

#### 4.3.9.5 Modellierung des Höhen- und Breitenwachstums der Porphyrin-Türme während der Porphyrin-self-assembly

Abbildung 4.40 zeigt die Annäherung eines Octaphosphonsäureporphyrin 7 – Moleküls P an die zirkonierte Grundfläche eines Porphyrin-Turms, die im Unterschied zur zirkonierten Oberfläche des Siliziumwafers **III** (vgl. Abb. 4.34 B) eine andere Struktur aufweist. Hierbei kommt es zum Insel-Wachstum (Volmer-Weber), da die Porphyrin-Moleküle eher an die zirkonierte Grundfläche eines Porphyrin-Turms binden, als an die Zr(IV)-Ionen des Siliziumwafers **III**. Dies gilt besonders für die Siliziumwafer **IV**, deren Oberflächenreaktivität durch die Komplexierung der Zr(IV)-Ionen mit Alizarin S als *capping*-Reagenz herabgesetzt wurde (vgl. Abb. 4.39).

Die Phosphonat-Gruppen des sich nähernden Porphyrins P können nur an die Stellen der Porphyrin-Grundfläche binden, wo die nach „oben“ gerichteten Phosphonat-Gruppen der schon vorhandenen Porphyrine über Zr(IV)-Ionen miteinander verbunden sind. Hierbei treten optimale Neutralisierungsbedingungen ein, wenn die Porphyrine so binden, dass alle vier nach „unten“ gerichteten Phosphonat-Gruppen an zirkonierte Stellen der Grundfläche binden. In diesem Fall sind die Porphyrine annähernd genau übereinandergestapelt (vgl. Abb. 4.40 und 4.41).

Abbildung 4.41 zeigt einen halbkreisförmigen Ausschnitt einer im Durchmesser 14 nm großen kreisförmigen Grundfläche eines Porphyrin-Turms, auf dem die Porphyrin-Moleküle P und Z aufwachsen bzw. sich seitlich anlagern (Porphyrin S):

Das Porphyrin-Molekül S verbreitert das Porphyrin-Adsorbat, indem es mit seinen vier nach „unten“ gerichteten Posphonat-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen des Siliziumwafers III bindet, die an die Grundfläche des Porphyrin-Turms angrenzen (Im Fall des Alizarin S – beschichteten Siliziumwafers IV müssen Alizarin S – Moleküle substituiert werden.). Zusätzlich binden zwei von den nach „oben“ gerichteten Phosphonat-Gruppen an die angrenzenden zirkonierten Porphyrin-Moleküle des Porphyrin-Turms (vgl. Abb. 4.40).

Die Porphyrine P lassen das Porphyrin-Aggregat in die Höhe wachsen und binden mit allen vier nach „unten“ gerichteten Posphonat-Gruppen an die darunterliegenden zirkonierten Porphyrine.

Auch Fehlstellen sind denkbar: Das Porphyrin Z bindet mit nur zwei Phosphonat-Gruppen an die Zr(IV)-Ionen der darunterliegenden Porphyrin-Schicht, während die anderen zwei nach „unten“ gerichteten Phosphonat-Gruppen über jeweils einer „zirkoniumfreien“ Porphyrin-Ebene ungebunden bleiben.

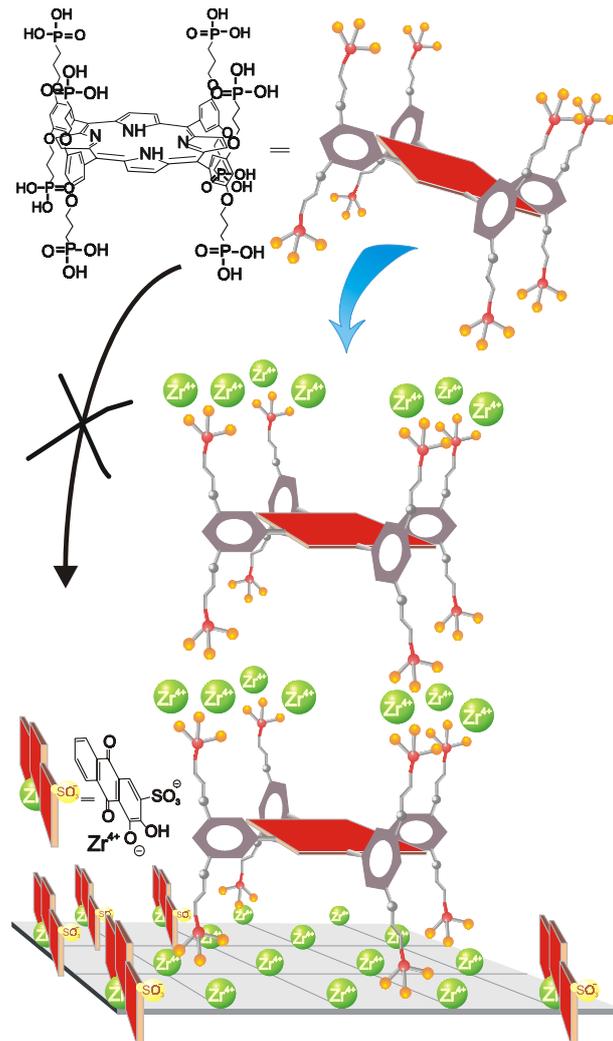


Abb. 4.39:

**Die Oberflächenreaktivität des Siliziumwafers ist durch das capping der Zr(IV) – Ionen herabgesetzt, so dass das Wachstum der Porphyrin-Türme gegenüber einer Turm-Neubildung, bei der Alizarin S – Moleküle substituiert werden müssen, bevorzugt wird.**

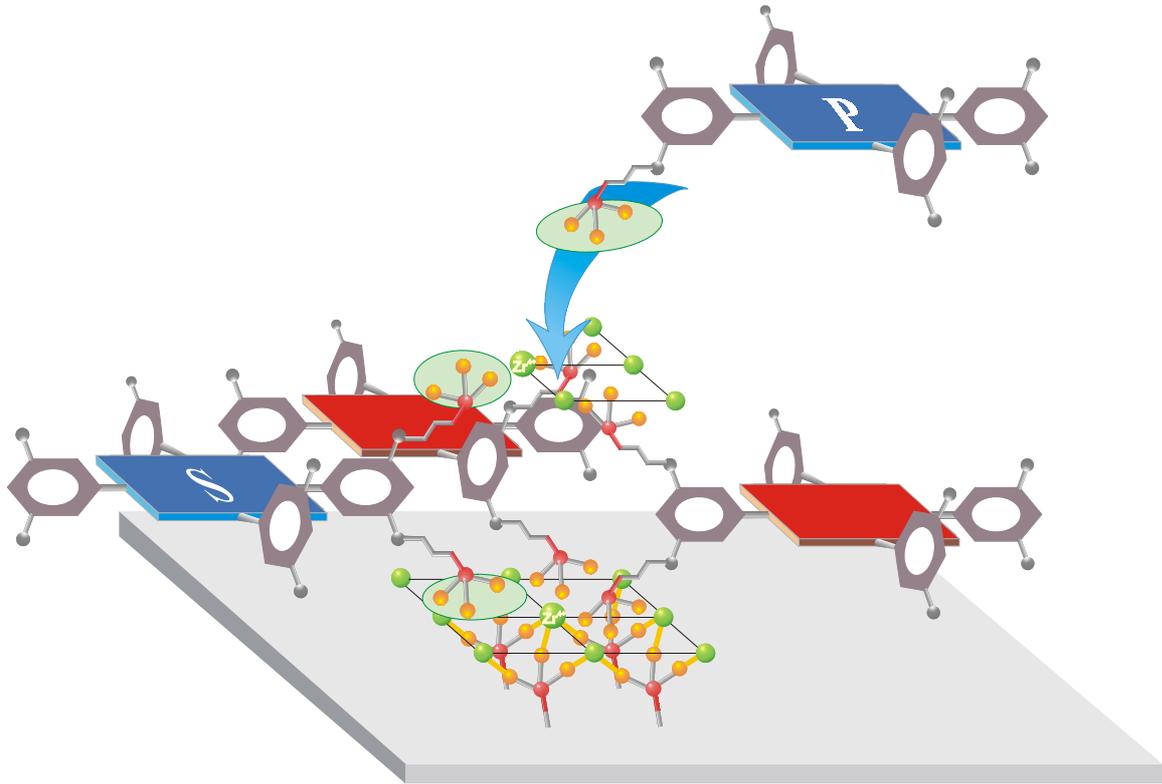


Abb. 4.40: Modell einer sich verbreiternden (Porphyrin S) und in die Höhe wachsenden (Porphyrin P) Grundfläche eines Porphyrin-Turms.

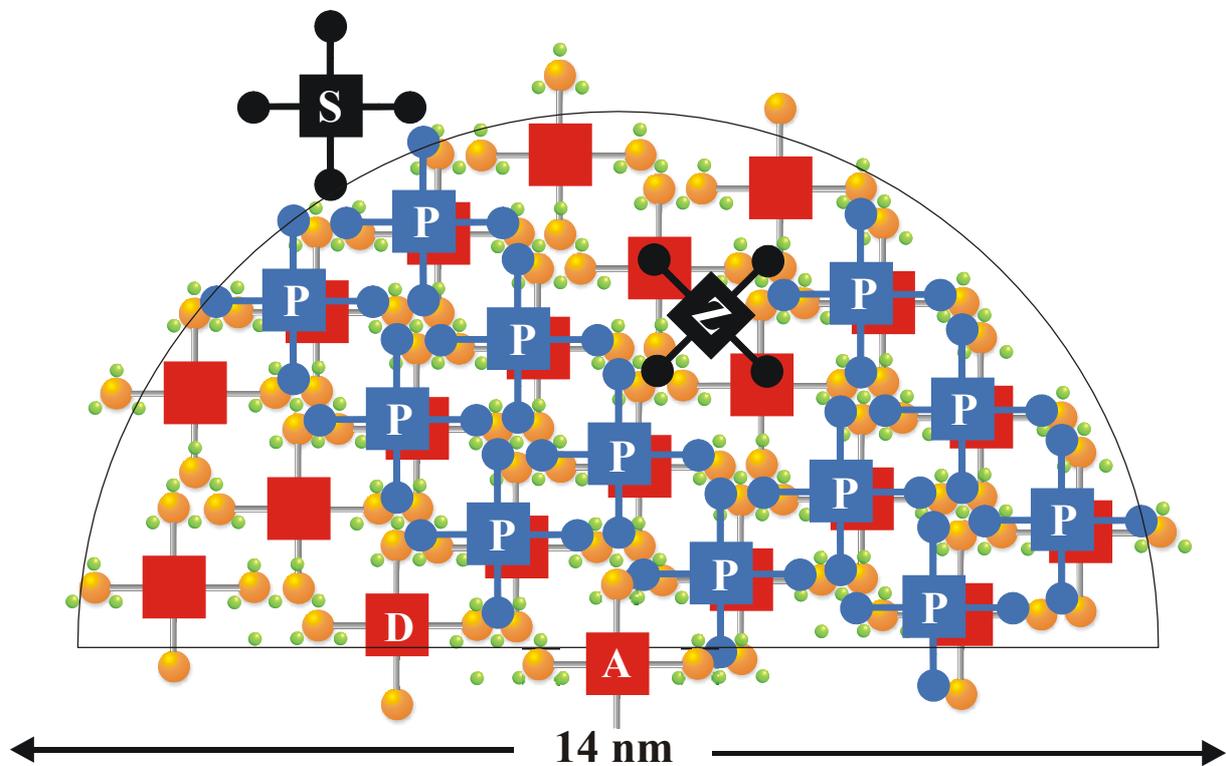
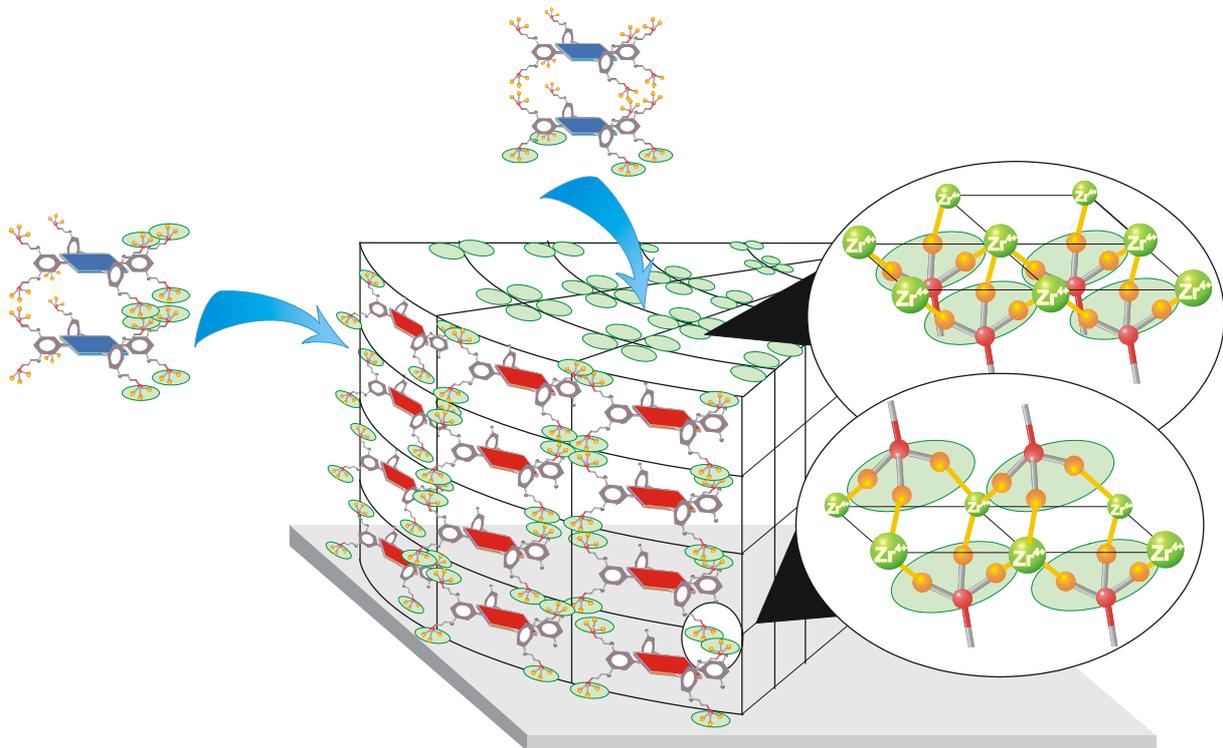


Abb. 4.41: Aufsicht auf einen halbkreisförmigen Ausschnitt einer im Durchmesser 14 nm großen kreisförmigen Grundfläche eines Porphyrin-Turms, auf dem die Porphyrin-Moleküle P und Z aufwachsen (Höhenwachstum) bzw. sich anlagern (Porphyrin S – Verbreiterung).

Wie Abbildung 4.42 zeigt, befinden sich auf der äußeren Sphäre der Porphyrin-Türme Zr(IV)-Ionen, die nicht vollständig mit Phosphonat-Gruppen besetzt sind ( $KZ_{Zr} = 6$ ). Somit ist es möglich, dass während der self-assembly z.B. Porphyrin-Dimere nicht nur an das obere Ende der Porphyrin-Türme aufwachsen, sondern auch seitlich an die Türme anwachsen und damit den Porphyrin-Turm verbreitern.

Das seitliche Anwachsen von Porphyrinen an vorhandene Zr(IV)-Phosphonat-Porphyrin-Aggregate liefert auch eine Erklärung für die im TEM gefundenen starken Krümmungen und Verdickungen der Zr(IV) – Phosphonat-Porphyrin-Fasern (vgl. Abb. 4.8).



**Abb. 4.42:** Die auf der äusseren Sphäre der Porphyrin-Türme befindlichen Zr(IV) – Ionen ermöglichen nicht nur ein Auf- (Höhenwachstum) sondern auch ein Anwachsen (Verbreiterung) von z.B. Porphyrin-Dimeren an die Oberfläche eines *meta*-Porphyrin-Turms.

#### 4.3.9.6 Überlegungen zur Gestalt der Porphyrin - Türme

1. Bisher wurden die Porphyrin-Türme durch Koordinatensysteme dargestellt, deren z-Achsen-Maßstab nicht dem der y- bzw. x-Achse entsprach. Dadurch erscheinen die Porphyrin-Türme bei geeignetem Verhältnis der Achsen-Maßstäbe als schmale Säulen.

Stellt man die Porphyrin-Türme in der Seitenansicht dar und gleicht den Maßstab der x-Achse dem der z-Achse an (Abb. 4.43 C-G), so erhält man den Verlauf der AFM-Spitze entlang der Oberfläche des Aggregats (Abb. 4.43 F bzw. G). Eine differenziertere Auflösung der äußeren

Gestalt der Porphyrin-Aggregate wie z.B. Ecken, Kanten oder Oberflächenbeschaffenheit der Seitenwände oder lokale Spitzen und/oder Plateaus ist aufgrund der Geometrie der AFM-Spitze jedoch nicht möglich.

2. Mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten Breiten von  $(8-21) \pm 4$  nm für jeweils *meta*-1-, 2- und 4 Türme, die auf den Alizarin S – beschichteten Siliziumwafern **IV** aufgebaut wurden, ermittelt werden (vgl. Kapitel 5). Eine Zuordnung der Breiten zu einer bestimmten Höhe ist jedoch nicht möglich gewesen.

Offen bleibt auch, ob die Porphyrin-Aggregate auf jeder Höhe die gleiche Breite aufweisen.

3. Abbildung 4.43 A-G zeigt jeweils eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme desselben 7,5 nm hohen Porphyrin-Turms mit einer experimentell bestimmten Breite von 35 nm, deren dreidimensionale Aufsicht (Abb. 4.43 B) eine kreisförmige Gestalt erkennen lässt. Da die meisten Porphyrin-Türme, vor allem die nicht grösser sind als 10 nm, rund erscheinen, werden die Porphyrin-Aggregate an den breitesten Stellen annähernd kreisförmig sein. Bei den Porphyrin-Türmen, die größer als 10 nm sind, treten vermehrt Abweichungen von der Kreisform auf, was man auf ein seitliches Anwachsen von Porphyrinen an die Türme während der self-assembly zurückführen kann (vgl Abb. 4.11 B und D; Abb. 4.42).

Auch die Modellierung der Grundfläche eines Porphyrin-Turms bei einem Durchmesser von ca. 14 nm hat gezeigt, dass eine kreisförmige Grundfläche denkbar ist. Da es keinen offensichtlichen Grund für ein anisotropes Wachstum gibt, kann man davon ausgehen, dass die Geometrie der Grundfläche mit zunehmendem Durchmesser sich die eines Kreises annähern wird.

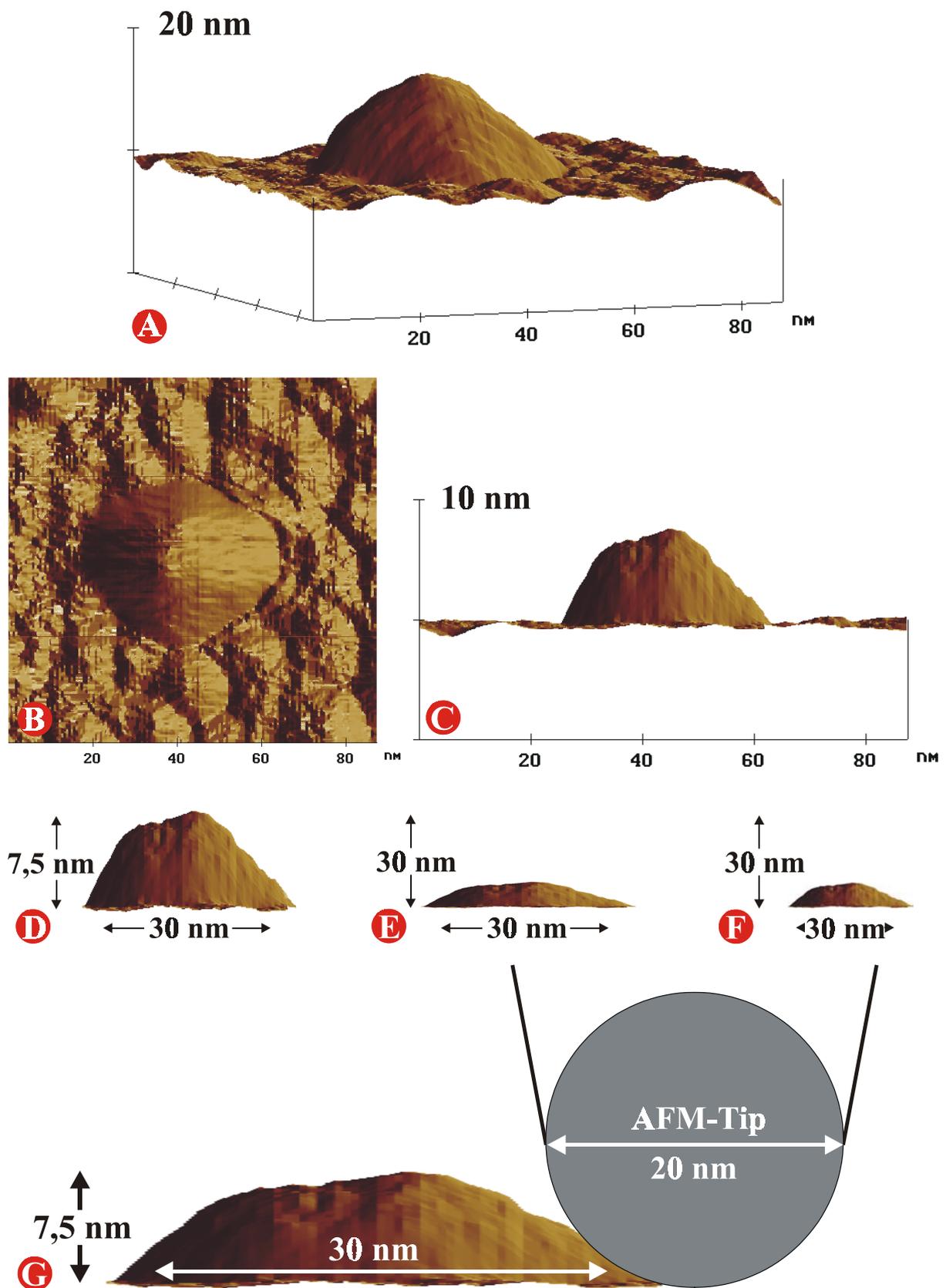
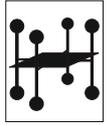
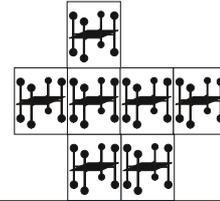


Abb. 4.43 A-G: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen eines 7,5 nm hohen *meta-4* Turms auf einem Alizarin S – beschichtetem Siliziumwafer IV. Die seitliche Darstellung des *meta-4* Turms bei gleichem z- und x-Achsen-Maßstab zeigt den Verlauf der AFM-Spitze entlang der Oberfläche des *meta-4* Turms.

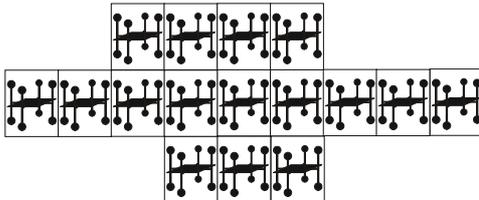


## Octaphosphonsäure-Porphyrin 7

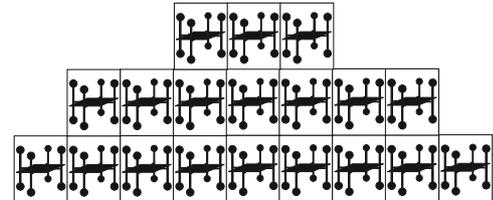
Höhe : 2,5 nm  
Breite: 2 nm



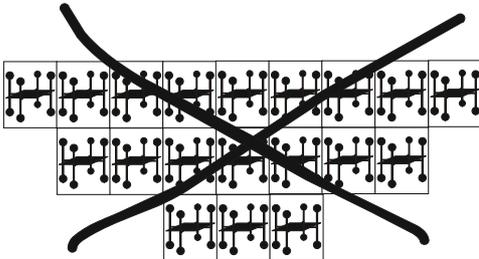
**A** Höhe : 7,5 nm  
Breite: 8 nm



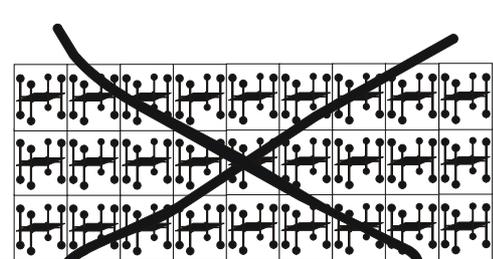
**B** Höhe : 7,5 nm  
Breite: 18 nm



**C** Höhe : 7,5 nm  
Breite: 18 nm



**D** Höhe : 7,5 nm  
Breite: 18 nm



**E** Höhe : 7,5 nm  
Breite: 18 nm

Abb. 4.44 A-C: Mögliche Strukturen eines 7,5 nm hohen Porphyrin-Turms, basierend auf AFM- und SEM-Daten.

D-E: Diese Strukturen sind auszuschließen, da Plateaus mit einem Durchmesser von 18 nm mit dem AFM aufgelöst werden können, aber nicht beobachtet worden sind.

Abbildung 4.44 A-C zeigt einige denkbare Anordnungen des Octaphosphonsäureporphyrins 7, deren Gestalt mit den experimentell ermittelten Höhen und Breiten der AFM- und SEM-Messungen zu vereinbaren sind. Auszuschließen sind Aggregat-Strukturen, deren Oberfläche grössere Plateaus aufweisen (siehe Abb. 4.44 D-E), da Ebenen mit einem Durchmesser von etwa 10 nm mit der AFM-Spitze auflösbar sind.