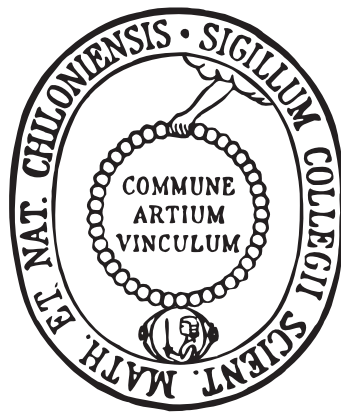


Untersuchung zum Photoschalten azobenzolhaltiger molekularer Adsorbatschichten auf Goldoberflächen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

MATHIAS MÜLLER

Kiel 2015

Erster Gutacher: Prof. Dr. Olaf M. Magnussen

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Michael Bauer

Tag der mündlichen Prüfung: 29.6.2015

Zum Druck genehmigt: 14.09.2015

Der Dekan

"Wissenschaft hat etwas Faszinierendes an sich. So eine geringfügige Investition an Fakten liefert so einen reichen Ertrag an Voraussagen."

**Mark Twain (1835 - 1910), eigentlich Samuel Langhorne Clemens,
US-amerikanischer Erzähler und Satiriker**

Kurzfassung

Das photochrome Molekül Azobenzol kann via UV- und Blaulichtbestrahlung selektiv zwischen zwei isomeren Zuständen (*trans*, *cis*) reversibel geschaltet werden. Wird dieses Molekül in Materialien eingebunden oder auf Oberflächen fixiert, können Material- oder Oberflächeneigenschaften vollständig/graduell variiert werden.

Mittels LSPR-Spektroskopie werden die Photoisomerisationsprozesse von Azothiolen auf 120 nm durchmessenden und 10 nm dicken plasmonsichen Goldnanodisks vermessen. Die scharfe plasmonische Resonanz abseits der molekularen Absorptionsbanden ermöglicht die zeitaufgelöste Untersuchung der *trans-cis* und *cis-trans* Photoisomerisation der Azothiol SAMs bei Temperaturen bis -30°C . Das Photoschalten der dicht gepackten Azothiol SAMs wird auf Moleküle mit ausreichend freiem Volumen an den Rändern der plasmonischen Nanodisks zurückgeführt. Die Isomerisationsprozesse von Azothiolen und Azobenzolderivaten des Plattformkonzeptes Triazatriangulen werden mit direkt vergleichbaren UV/VIS Spektroskopiemessungen in Adsichten auf 10 nm dicken Golddünnschichten und an freien Molekülen in DCM Lösung untersucht. Für beide Spezies kann im SAM und in der Lösung reversibles Schalten nachgewiesen werden. Verglichen mit der Lösungsphase ist bei Azothiolen das Photoschalten in strukturell undefinierten/ungeordneten und dicht gepackten SAMs stark gehindert, wohingegen der Photoschaltprozess der AzoTATA in hexagonal hochgeordneten SAMs durch die Umgebung kaum beeinflusst wird. Die beobachtete hypsochrome Absorptionsverschiebung der AzoTATA SAMs stimmt sehr gut mit Ergebnissen theoretischer Arbeiten zu exzitonischen Wechselwirkungen überein. AFM-Messungen auf AzoTATA SAMs zeigen durch Kraft-Messungen, dass die Moleküle einer mittleren Last von $F = 250 \text{ pN}$ standhalten. Diese Größenordnung entspricht der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Goldkolloid und -oberfläche an Luft. LFM-Messungen auf diesen AzoTATA SAMs weisen an Luft und in Wasser trotz geringer Oberflächenkonzentration unterschiedliche Reibungen für AzoTATA SAMs mit verschiedenen Kopfgruppen nach. Reversibles Schalten der Reibung kann durch UV- und Blaulichtbestrahlung nachgewiesen werden. Untersuchungen zum lichtinduzierten Transport nanoskaliger Teilchen auf AzoTATA SAMs wurden an Luft und in Wasser mittels AFM durchgeführt. Durch die geeignete Wahl der Adsichten auf Au(111)-Einkristallen sowie der Nanopartikel konnten die Randbedingungen für einen Transport optimiert werden. Aufgrund experimentell bedingt geringer Oberflächenintensitäten wurden nur wenige Schaltzyklen und somit eine nicht auflösbare Verschiebung der Nanoteilchen erreicht.

Abstract

The photochromic molecule Azobenzene can be switched selectively and reversibly between its isomeric *trans*- and *cis* states using UV and blue light. If this molecule is incorporated in materials or assembled on surfaces, volume or surface properties can be varied completely or gradually.

Via LSPR spectroscopy the photoisomerization processes of azothiols mounted on plasmonic gold nanodiscs with a 120 nm diameter and 10 nm thickness are monitored. The narrow plasmonic resonance outside of the molecular absorption bands enables the time-resolved investigation of the *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization of azo-thiol SAMs at temperatures as low as -30°C . The photoisomerization of densely packed azo-thiol SAMs is traced back to molecules with sufficient free volume at the rim of the nanodiscs.

The isomerization processes of azothiols and azobenzene-derivatives of the platform concept based on triazatriangulene are studied as free molecules in DCM solutions and in adlayers on 10 nm thick gold thin films using directly comparable UV/VIS spectroscopy measurements. Reversible switching in SAM and in a solution can be proven for both species. Compared to the solution phase the photoisomerization of azothiols is strongly hindered in structurally non-defined/unorganized and densely packed SAMs, whereas the photoisomerization of hexagonal highly ordered azoTATA SAMs compared to its solution phase is not hindered as much by the environment. The observed hypsochromic shift of the absorption band of the azoTATA SAM matches the result of theoretical works on excitonic coupling. AFM force-distance measurements on azoTATA SAMs show that they can withstand a maximal load of $F = 250$ pN. This magnitude corresponds to the Van-der-Waals interaction between a gold colloid and a gold surface in air. In spite of the low surface concentration of these azoTATA SAMs lateral force (friction) measurements can distinguish between different head groups. A reversible switching of the molecular friction can be observed when using UV and blue light irradiation. AFM studies on the light induced transport of nanoparticles on these azoTATA SAMs were performed in air and in water. The bounding conditions for a successful transport process could be optimized by employing appropriate adlayers on Au(111) single crystals as well as suitable nanoparticles with less attractive surface interaction. Due to the experimental constraints the surface intensity of the incident light induces only a few isomerization cycles per molecule leading to a non-detectable transport.

Publikationen

Diese Dissertation wurde teilkumulativ erarbeitet und basiert auf folgenden Publikationen:

- **Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au**
Mathias Müller, Ulrich Jung, Viktoria Gusak, Sandra Ulrich, Michelle Holz, Rainer Herges, Christoph Langhammer, Olaf M. Magnussen
Langmuir 2013, 29, 10693-10699
- **UV/VIS spectroscopy studies of the photoisomerization kinetics in self-assembled azobenzene-containing adlayers**
Nikolai R. Krekiahn, Mathias Müller, Ulrich Jung, Sandra Ulrich, Rainer Herges, Olaf M. Magnussen
Langmuir 2015, xx, xxxx-xxxxx

Die Ergebnisse meiner Diplomarbeit "AFM Untersuchungen an photoschaltbaren Oberflächen" dienten als Grundlage einer Veröffentlichung, die ich zu Beginn meiner Dissertation erarbeitet habe:

- **In situ atomic force microscopy studies of reversible light-induced switching of surface roughness and adhesion in azobenzene-containing PMMA films**
Mathias Müller, Yaiza Gonzalez-Garcia, Christina Pakula, Vladimir Zaporozhchenko, Thomas Strunskus, Franz Faupel, Rainer Herges, Dordaneh Zargarani, Olaf M. Magnussen
Appl. Surf. Sci. 2010, 257, 7719-7726

An folgender Arbeit, deren Inhalt in dieser Dissertation nicht wiedergegeben wird, habe ich während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit als Doktorand mitgewirkt:

- **SPP propagation in organic nanofiber based plasmonic waveguides**
T. Leißner, C. Lemke, S. Jauernik, M. Müller, F. Fiutowski, L. Tavares, J. Kjelstrup-Hansen, O. Magnussen, H. -G. Rubahn, M. Bauer
Optics Express 2013, 21, 8251

Die Veröffentlichung mit dem Titel **Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au** dient zudem der Firma *Insplosion AB* als Grundlage einer Application Note mit dem Titel **15. Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au**.

Präsentationen

- **Photoisomerization kinetics of azobenzene and imine-containing adlayers on Au**
Mathias Müller, Nikolai Krekieh, Ulrich Jung, Rainer Herges und Olaf M. Magnussen
European Conference of Surface Science 30, Antalya, Türkei, 2014 (Poster)
- **Optical Transmission Spectroscopy of Photoisomerization Processes in Azobenzene- Functionalized Thiol and TATA Adlayers on Au**
Mathias Müller, Nikolai Krekieh, Ulrich Jung, Christoph Langhammer, Rainer Herges und Olaf M. Magnussen
International Symposium on Photochromism 2013, Berlin, Deutschland, 2013 (Poster)
- **Photoisomerization of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols and Platform Adlayers on Au**
Mathias Müller, Nikolai Krekieh, Ulrich Jung, Michelle Holz, Sandra Ulrich, Rainer Herges, Christoph Langhammer und Olaf M. Magnussen
Molecular Switches: Elementary Processes and Applications , Internationale Tagung des SFB 677, Plön, Deutschland, 2012 (Poster)
- **Investigation of Photoswitches in Solution and in Adlayers via Complementary Spectroscopic Techniques**
Mathias Müller, Nikolai Krekieh, Ulrich Jung, Christoph Langhammer, Rainer Herges und Olaf M. Magnussen
Internationales Fischer Symposium, Lübeck, Deutschland, 2012 (Poster)
- **Photoswitching of Azobenzene-containing Triazatriangulenium (TATA) adlayers on Au(111) surfaces**
Mathias Müller, Ulrich Jung, Sonja Kuhn, Olena Filinova, Jens Kubitschke, Sandra Ulrich, Rainer Herges und Olaf M. Magnussen
European Conference of Surface Science - 28, Breslau, Polen, 2011 (Poster)
- **Electrochemical studies and Surface plasmon Resonance (SPR) spectroscopy of azobenzene-functionalized triazatriangulenium adlayers on gold**
Mathias Müller, Ulrich Jung, Olena Filinova, Sonja Kuhn, Jens Kubitschke, Rainer Herges und Olaf M. Magnussen
GdCH Konferenz: Elektrochemie, Bochum, Deutschland, 2010 (Poster)

- **AFM Studies of photo-induced structural changes in azobenzene-containing PMMA films**

Mathias Müller, Yaiza Gonzalez-Garcia, Christina Pakula, Vladimir Zaporojtchenko und Olaf M. Magnussen

Seeing at the Nanoscale 8, Basel, Schweiz, 2010 (Poster)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. PHOTOSCHALTER	3
2.1.1. AZOBENZOL	3
2.2. SELBSTORGANISIERENDE ADSORBATSCHICHTEN	5
2.2.1. INTERADSORBAT- UND ADSORBAT-SUBSTRAT-EFFEKTE IN ADSCHICHTEN	6
2.2.2. KONVENTIONELLE ANSÄTZE FÜR DIE HERSTELLUNG VON GEORDNETEN FUNKTIONELLEN MONOSCHICHTEN	7
2.2.3. PLATTFORMKONZEPT	8
2.3. LICHTINDUZIERTER TRANSPORT VON NANOPARTIKELN	9
3. Messmethoden	15
3.1. LOKALISIERTE OBERFLÄCHENPLASMONENRESONANZSPEKTROSKOPIE (LSPR)	15
3.1.1. OBERFLÄCHENPLASMONEN AN METALLDÜNNFILMEN	15
3.1.2. PRINZIP LSPR	17
3.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIE	19
3.3. RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	21
3.3.1. PRINZIP	21
3.3.2. TOPOGRAPHIE	23
3.3.3. REIBUNGSKRAFTMESSUNG	25
4. Experimentelles	27
4.1. LSPR-TRANSMISSIONSZELLE	27
4.2. LICHTQUELLEN	29
4.3. VERWENDETE MOLEKÜLE	29
4.4. ADSCHICHTPRÄPARATION	30
4.5. ADSORPTION VON NANOPARTIKELN AUF SAMs	33
4.5.1. GOLDNANOPARTIKEL MIT ZITRATHÜLLE	33
4.5.2. SiO ₂ KOLLOIDE	34
4.6. AFM-MESSUNG	35
4.7. DATENAUSWERTUNG	37
5. LSPR-Untersuchung der Photoisomerisationskinetik von Azothiols-SAMs auf Gold-Nanoscheiben	39
6. Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie	53

7. Kraft-Abstand- und Reibungskraftmessungen an AzoTATA SAMs	97
7.1. BESTIMMUNG DER EINDRINGKRÄFTE	97
7.2. BELASTBARKEIT EINES 1c SAMs	99
7.3. REIBUNGSKRAFTMESSUNGEN AN AZOTATA SAMs	102
7.3.1. MESSUNG UND AUSWERTUNG	102
7.3.2. REIBUNGSVERHALTEN VON Au(111) UND AZOTATA SAMs	104
7.3.3. DISKUSSION	105
7.3.4. PHOTOSCHALTBARE REIBUNG	107
7.4. DISKUSSION	110
8. AFM Untersuchungen zum lichtinduzierten Nanoteilchentransport	113
8.1. VAN-DER-WAALS-WECHSELWIRKUNG DER NANOPARTIKEL	113
8.2. POSITIONSTABILITÄT DER ADSORBIERTEN NANOTEILCHEN	118
8.2.1. AN LUFT	118
8.2.2. IN WASSER	119
8.3. TRANSPORTEXPERIMENTE	120
8.4. DISKUSSION	125
9. Zusammenfassung	131
A. LED Steuerung	135
B. LED Intensitäten	143
Literaturverzeichnis	145

1. Einleitung

Aufgrund der Miniaturisierung in den bestehenden Technologien werden die Größenordnung, in der Prozesse verwirklicht werden können, und somit deren Effizienz, durch Materialien und in Folge deren bedingte Verfahrenstechniken limitiert. Die in der Natur vorhandenen Vorlagen für die von Menschen künstlich geschaffenen Prozesse sind auf der Makro- und Mikroskala wesentlich kompakter und effizienter realisiert. Um den technologischen Fortschritt weiter voranzutreiben, müssen von Menschenhand geschaffene Prozesse an die von der Natur vorgegebene Skala angeglichen und die von der Natur optimierten Verfahren in künstliche Prozesse übersetzt werden. Dazu zählen z.B. die Photosynthese, die ATP Synthase [1] oder das Retinal [2–5] zur Konvertierung von Licht in Strom. Ein Ansatz für die Miniaturisierung findet sich in der Übersetzung auf synthetische molekulare Maschinen [6–11]. Im Gegensatz zu den biologischen Vorlagen, deren Funktionalität in Form von vielen Unterfunktionen eines Proteins gegeben ist, haben die synthetischen Ansätze den Vorteil einzelne Funktionen mithilfe einer reduzierten molekularen Struktur zu realisieren. Diese Optimierung der biologischen Vorlage ermöglicht sowohl eine signifikante Erhöhung der Funktionsdichte (in Volumina oder auf Oberflächen) als auch eine gezielte Strukturierung von Oberflächen mit ausgewählten molekularen Funktionalitäten.

Diese Dissertation entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches (SFB) 677 - „Funktion durch Schalten“, finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Ein Ziel im SFB 677 ist aus der Biologie bekannte mikroskopische molekulare Maschinen aus z.B. Zellmembranen, wie Proton- und Ionenpumpen, oder mikroskopische molekulare Arbeitsabläufe bzw. Funktionalitäten wie die Schlagbewegung der in den Bronchien angesiedelten Flimmerhärchen auf molekularer Ebene zu imitieren [12]. Des weiteren sollen so genannte molekulare Schalter mit Zell- oder Proteinfunktionen, wie z. B. das Antigefrierprotein [13], verbunden werden, so dass biologische Eigenschaften gezielt und reversibel zwischen einem aktiven und einem inaktiven Zustand geschaltet werden können. Der Sonderforschungsbereich ist in drei Teilprojekte, A, B und C, untergliedert, die sich um das Schalterdesign und deren Anwendung in Lösungen (A), die geordnete Positionierung auf Oberflächen und der verbundenen Charakterisierung (B) und dem Einbetten in funktionale/intelligente Materialien (C) kümmern.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Teilprojektes B02 des SFB 677 „Funktionen durch Schalten“. Der Arbeitsumfang sieht vor die bisher wenig untersuchten, auf der Basis von Azobenzol synthetisierten Schaltermoleküle mit dem im SFB 677 aufgegriffenen Plattformkonzept des Triazatriangulens [14, 15] auf Oberflächen

zu langreichweitig hoch geordneten, einlagigen Molekülschichten zu arrangieren [16–20] und deren Photoschalteneigenschaften [18, 19, 21, 22] und die daraus resultierenden (z. B. mechanischen) Einflüsse auf physisorbierte Nanopartikel zu untersuchen.

Auf diese Ergebnisse aufbauend sollen die photoschaltbaren Moleküle als lichtgetriebene Maschinen auf Oberflächen eingesetzt werden, um durch polarisiertes, einfallendes Licht einen lichtinduzierten, gerichteten Transport nanoskaliger Objekte zu realisieren. Die zur Verfügung stehenden Methoden zur Untersuchung der Photoschalteneigenschaften azobenzolhaltiger Plattformmoleküle auf Goldoberflächen sowie dem lichtinduzierten Transport von Nanoteilchen umfassen Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR), lokale Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (LSPR), UV/VIS Spektroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM).

2. Grundlagen

2.1. Photoschalter

Moleküle, die aufgrund externer Einflüsse, wie z.B. dem pH-Wert, der Temperatur oder Licht, dazu veranlasst werden können spezifische Funktionen unterschiedlich effizient auszuüben oder gar zu neuen Funktionen befähigt werden, kommen in der Natur bei vielen essenziellen Prozessen zum Tragen. So hat z.B. Bacteriorhodopsin die Eigenschaft durch äußere Lichteinflüsse einen Protonen-Konzentrationsunterschied zu erzeugen und liefert somit die Energiequelle der ATP-Synthase [4, 5]. Neben diesen molekularen Pumpen gibt es auch Moleküle, die durch äußere Einflüsse gezielt in mehrere unterscheidbare Zustände versetzt werden können. Diese sogenannten Schalter sind von zentraler Bedeutung, wenn es in der Miniaturisierung darum geht möglichst viele Funktionen auf gleicher Fläche zu etablieren. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Chromophoren (Photoschaltern), also Molekülen, die durch äußere Lichteinflüsse in unterschiedliche Zustände versetzt werden können. Populäre Photoschalter sind z.B. Spiropyrane [23] oder Imine [24], wobei der älteste und meist untersuchte Photoschalter durch das Azobenzol [24, 25] verkörpert wird.

2.1.1. Azobenzol

Azobenzol ($C_{12}H_{10}N_2$) ist eine aromatische Verbindung, die zwei isomere Formen annehmen kann. Die *trans* und *cis* Isomere unterscheiden sich dabei sowohl in ihrer Molekülgeometrie als auch im Dipolmoment (Abb. 2.1a). Das *trans*-Isomer weist eine planare Form mit beiden Benzolringen in einer Ebene und einem Dipolmoment von 0 Debye auf. Das *cis*-Isomer nimmt eine um bis zu 45° abgewinkelte Form, bei der einer der beiden Benzolringe aus der Ebene heraussteht. Der Abstand der beiden jeweils äußersten Kohlenstoffatome der Benzolringe verringert sich dabei von $\approx 9 \text{ \AA}$ auf $\approx 5 \text{ \AA}$. Das *cis*-Isomer weist ein Dipolmoment von ≈ 3 Debye auf. Das dem *cis*-Isomer gegenüber energetisch stabilere *trans*-Azobenzol weist drei Elektronenübergänge auf. Diese durch optische Absorptionsspektroskopie aufzeigbaren Absorptionsbanden liegen für *trans* Azobenzol bei ca. $\lambda = 230$ nm sowie 350 nm und entsprechen den Elektronenübergängen von bindenden zu antibindenden Orbitalen ($\pi - \pi^*$) (Abb. 2.1b). Diese Elektronenanregungen sind in den π -Orbitalen der Azo-Bindung (N=N) und der Benzolringe lokalisiert. Hochenergetische Übergänge angeregt durch Wellenlängen kürzer als 250 nm wurden

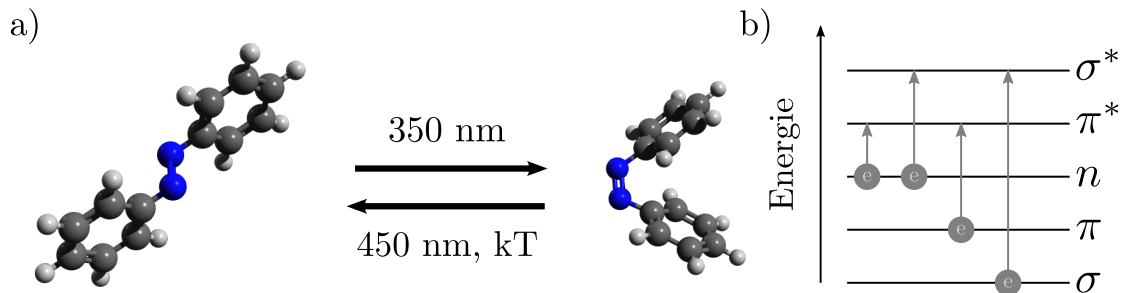


Abbildung 2.1.: a) Schematische Darstellung von Azobenzol, das durch Bestrahlung mit $\lambda = 350$ nm in seine *cis*- bzw durch Bestrahlung mit $\lambda = 450$ nm oder zugeführte thermische Energie in seine *trans*-Form photoisomerisiert. (b) Schematische Darstellung aller möglichen Elektronenanregungen in bindenden σ und π Orbitalen sowie nichtbindenden n -Orbitalen.

von Griffiths [26] als $\sigma - \sigma^*$ Übergänge eingeführt. Heute werden diese jedoch als höhere $\pi - \pi^*$ Anregungen geführt. Das *cis* Isomer weist eine Absorptionsbande bei $\lambda = 450$ nm auf, welche durch Elektronenübergänge von nichtgebundenen zu antibindenden Orbitalen ($n - \pi^*$) zu erklären ist [26]. Somit kann durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 350$ nm) nach *cis*-Azobenzol photoisomerisiert werden und durch Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) oder durch Zuführung von thermischer Energie nach *trans*-Azobenzol rückisomerisiert werden (Abb. 2.1). Da Raumtemperatur schon ausreicht, um *cis*-Azobenzol nach *trans*-Azobenzol zurückzuisomerisieren, ist eine *cis*-Azobenzol enthaltende Lösung schon nach einigen zehn Stunden komplett nach *trans*-Azobenzol überführt. Durch Substitution an *ortho*- und *para*-Position der Benzolringe können die $\pi - \pi^*$ und $n - \pi^*$ Absorptionsbanden durch sogenannte *push*- / *pull*-Systeme gezielt verstellt werden [27]. Die Verwendung zusätzlicher Liganden am Azobenzol führt zu einer Änderung der elektronischen Struktur der Moleküle, die u.a. eine Verkürzung oder Verlängerung der Lebenszeit des *cis*-Isomers durch eine Erhöhung oder Verringerung der Energiebarriere bewirkt [28].

2.2. Selbstorganisierende Adsorbatschichten

Molekulare Motoren und Schalter bieten ein großes Anwendungsspektrum, wenn diese auf Oberflächen angebracht oder in Materialien eingearbeitet werden. Die sogenannte Funktionalisierung von Oberflächen mit Photoschaltern ist unter anderem Gegenstand der Forschung in den Bereichen der Lab-on-a-chip Systeme [29] oder Speichermedien [30].

Eines der Ziele ist die Entwicklung von molekularen Systemen, die an Oberflächen defektfreie und geordnete Monoschichten ausbilden. Die Ausbildung dieser Monoschichten kann unterschiedlich erzielt werden, wobei sich die Anwendungsbereiche stark voneinander abgrenzen. Im Ultrahochvakuum können die Moleküle mittels Elektrosprayionisation aufgetragen werden und somit Bedeckungen im Submonolagenbereich erzielt werden [31]. Unter Umgebungsbedingungen hingegen werden die Moleküle nasschemisch auf die Oberfläche adsorbiert. Dabei gibt es zum Einen die Variante der Langmuir-Blodgett Filme [32]. Hierbei wird ein Substrat langsam aus einer Moleküllösung gezogen, so dass sich in dem ausgebildeten Meniskus zwischen Oberfläche und Lösung die Moleküle an das Substrat adsorbieren. Zum Anderen gibt es die Möglichkeit der selbstorganisierten Monoschichten, üblicherweise SAM genannt (**SAM**, aus dem Engl. **Self-assembled Monolayer**). Hierfür wird das Substrat lediglich in eine Lösung gegeben und der Adsorptionsprozess, sprich die Chemi- oder Physisorption zum Substrat und die laterale Anordnung durch intermolekulare Wechselwirkung, den Molekülen selbst überlassen. Die Moleküle adsorbieren selbstständig auf der Oberfläche und arrangieren sich zu möglichst defektfreien geschlossenen Filmen. Der Umordnungsprozess bzw. Selbstordnungsprozess kann hierbei länger dauern als die Adsorptionsphase und ist im wesentlichen durch die Substrat-Adsicht-Wechselwirkung, intermolekulare Dipol-Dipol- und van-der-Waals-Wechselwirkung und chemische Bindungen zwischen funktionellen Gruppen sowie Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Die sich ergebende Adsichtstruktur hängt dabei von der Adsorbatgeometrie sowie der Gitterkonstante und der Struktur der Substratoberfläche ab. Dieser Präparationsansatz bedingt ein spezielles, dem Substrat angepasstes Design der Moleküle, bietet jedoch die Möglichkeit Monolagen von strikt homogener Zusammensetzung bis hin zu komplexen heterogenen zweidimensionalen Strukturen auszubilden [33–35].

Die Funktionalisierung von Goldoberflächen begann mit Alkanthiolen [35–37] und hat vergleichbare Ansätze auf SiO₂-Oberflächen in Form von kovalent bindenden Silanen sowie Phosphonaten. Physisorbierende Systeme wie z.B. Pentacene für organische Transistoren [38] oder Porphyrine für zweidimensionale supramolekulare Strukturen [39] stellen alternative Konzepte zur Ausbildung geordneter Strukturen dar. SAMs bieten aufgrund der einfachen Modifizierbarkeit der molekularen Adsorbate ein weites Anwendungsspektrum hinsichtlich der Kontrolle von z.B. Benetzung, Adhäsion, Korrosion, Katalyse, optischen Eigenschaften oder gar als chemische Sensoren [40]. Obwohl das Prinzip der Chemisorption, wie z.B.

die Thiolanker, schon einige Jahrzehnte bekannt und in Benutzung ist, verliert es nicht an Bedeutung für Maskierungsprozesse, Oberflächenpassivierung [41–43] oder in Verbindung mit Chromophoren die Steuerung des hydrophilen oder hydrophoben Charakters einer Oberfläche zu realisieren [44].

2.2.1. Interadsorbat- und Adsorbat-Substrat-Effekte in Adschichten

Adschichten auf metallischen oder auch oxidischen Substraten unterliegen einer Reihe von Einflüssen, die der Adsorbatstruktur oder der Oberfläche geschuldet sind. Adsorbatsysteme wie z.B. chemisorbierte Alkan-Derivate erzielen nur ungeordnete SAMs, deren Bedeckungsgrad signifikant von der Kettenlänge und Präparationsdauer abhängt [45]. Bei unzureichender Präparationsdauer wird die maximale Oberflächenkonzentration nicht erzielt, so dass die Moleküle flach auf dem Substrat liegen oder zur Oberflächennormale abgewinkelte Strukturen ausbilden [45]. Bei maximaler Oberflächenbedeckung werden sehr hohe Packungsdichten erzielt, die lediglich durch Löcher, verursacht durch Verunreinigung während des Adsorbationsprozesses oder Oberflächendefekte, und Stufenkanten unterbrochen werden. Metallische Substrate ermöglichen zusätzlich eine elektronische Kopplung der Adsorbate zum Substrat, in dem diese ein konjugiertes System bilden.

Für photochrome SAMs stellen diese Effekte und die damit verbundenen Adsorbat-Substrat- und Interadsorbat-Wechselwirkungen ein großes Problem dar. Hohe Packungsdichten, wie sie z. B. bei den mit Azobenzol oder Spiropyranen funktionalisierten Alkanthiolen vorkommen, bedeuten ein geringes freies Volumen pro Molekül. Der Photoisomerisationsprozess geht mit einer Struktur- oder Geometrieänderung einher und benötigt ein minimales Volumen zur erfolgreichen Durchführung. Dieses Volumen ist den Molekülen in dicht gepackten SAMs nicht gegeben. Die daraus resultierende sterische Hinderung, eine gegenseitige Blockade der Moleküle, verhindert den Isomerisationsprozess [46–50]. Diese sterische Hinderung wird lediglich an Stufenkanten oder Oberflächendefekten aufgehoben, so dass angrenzende Photoschalter das benötigte Volumen erhalten, um die Photoisomerisation zu durchlaufen.

Die dichte Packung innerhalb der SAMs verursacht neben der sterischen Hinderung auch eine exzitonische Kopplung benachbarter Photoschalter. Hierbei tritt gemäß dem Model von [Kasha et al.](#) eine Delokalisierung der Energien auf, die sich in der Ausbildung gemeinsamer angeregter Zustände äußert [51]. Für benachbarte Moleküle gleicher Spezies bedeutet dies die Aufhebung der Energientartung. Die Konsequenzen sind starke Absorptionsverschiebungen der Elektronenübergänge, die bei zueinander parallel orientierten Übergangsdipolmomenten positiv (hypsochrom) und bei seriell in-plane orientierten Übergangsdipolmomenten negativ (batochrom) sind [51], sowie ein eingeschränktes bis vollständig unterdrücktes Schaltvermögen [52]. Ein weiterer das Schaltvermögen beeinflussende Effekt tritt

durch die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung auf, wenn der Photoschalter wie z.B. Azobenzol ein π -konjugiertes System ist und auf einer Metalloberfläche adsorbiert. In diesem Fall ergibt sich eine Überlagerung des metallischen Elektronengases mit dem delokalisierten π -Elektronensystem. Dies führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände und hat schnelle Rückschaltzeiten bis vollständig ausbleibendes Schalten zur Folge [11, 53].

2.2.2. Konventionelle Ansätze für die Herstellung von geordneten funktionellen Monoschichten

Konventionelle Systeme, wie z.B. die mit Azobenzol funktionalisierten Alkanthiole, haben aufgrund der Adsorption durch Chemisorption besondere Vorteile, zu denen ein besonders langzeitstabiler und unlöslicher SAM gehört. Durch die kovalente Bindung zum Substrat werden wesentlich größere Energien benötigt, um die Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Zusätzlich lassen sich Metalloberflächen nahezu nach Belieben vollständig oder unter Zuhilfenahme von Maskierungsprozessen gezielt bedecken. Die SAMs sind in kurzer Zeit und unter moderaten Bedingungen, wie z.B. Raumtemperatur und Atmosphäre, zu erzeugen. Des Weiteren kann man einen hohen Bedeckungsgrad erzielen, der z.B. bei der Oberflächenpassivierung einen kritischen Parameter stellt. Da jedoch eine dichte Packung der Moleküle das Photoschalten einschränkt oder gar hindert, wurden Strategien zur Überwindung dieser hohen Packungsdichte erarbeitet.

Am einfachsten ist die Verwendung geringer Oberflächenkonzentrationen. Jedoch tendieren die adsorbierten Moleküle dazu sich bei geringer Oberflächenbedeckung flach auf die Oberfläche zu legen. Dadurch kommt es zu verstärkter Wechselwirkung mit den metallischen Substraten und das Photoschalten wird gänzlich unterbunden.

Um diese sterischen und exzitonischen Einflüsse innerhalb eines SAMs zu minimieren gibt es verschiedene Ansätze. Zum Einen kann man die Moleküle im SAM mit kurzkettigen Alkanen, wie z.B. Butanthiol, mischen [49]. Diese Vermischung sorgt für eine räumliche Trennung der photochromen Einheiten (Abb. 2.2a). Dieser Ansatz birgt den Nachteil, dass beide Spezies unterschiedlich schnell aus der Lösung zur Oberfläche diffundieren und adsorbieren. Bilden sich Domänen gleicher Spezies aus, bietet lediglich die Domänengrenze das von den Molekülen benötigte freie Volumen. Die Ausbeute schaltender Moleküle kann auf diese Weise nur ungenügend erhöht werden.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von sperrigen Liganden (engl. *bulky spacer*). Diese sorgen zum Einen für eine Entkopplung der Moleküle vom Substrat [54, 55], sollten diese flach auf dem Substrat liegen, und können zum Anderen auch als lateraler Abstandshalter verwendet werden (Abb. 2.2b), da sie den beanspruchten Raum des einzelnen Moleküls vergrößern. Die exzitonische Kopplung zwischen den benachbarten Molekülen kann auf diese Weise verringert werden.

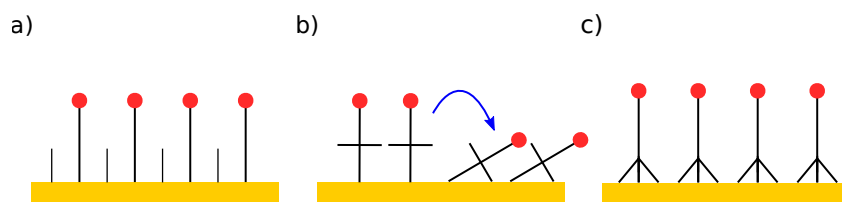


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung verschiedener Adsorbatmodelle zur Verhinderung sterischer oder exzitonischer Einflüsse durch den Einsatz a) gemischter Monolagen, b) sperrige Liganden und c) Tripoden.

Der Nachteil dieses Ansatzes liegt in der Ausrichtung der funktionellen Gruppe bei SAMs mit geringer Oberflächenkonzentration und -dichte. Die vom Substrat getrennten Photoschalter liegen flach auf dem Substrat bzw. zur Oberfläche geneigt. Zusätzlich ist es schwer geordnete Strukturen zu erzielen. Der Modellansatz der Tripoden beinhaltet sowohl einen lateralen Abstand als auch die Entkopplung der Schalter vom Substrat (Abb. 2.2c). Es konnte gezeigt werden, dass das Schalten weniger starken Einflüssen erliegt [56, 57]. Trotz des gut überlegten Ansatzes können diese Moleküle keine geordneten Strukturen ausbilden, was höhere Funktionen der Oberflächen ausschließt.

2.2.3. Plattformkonzept

Ein aktueller Ansatz setzt auf das Plattformkonzept (Abb. 2.3). Das Triazatriangulen, im Folgenden als TATA abgekürzt, dient als Plattform und kann mit bis zu drei Liganden derivatisiert werden [14, 15]. An das reaktive Zentrum kann nahezu jede funktionelle Gruppe von Photoschaltern, wie z.B. Azobenzol, bis hin zu Porphyrin gebunden werden [15, 58]. Studien, in denen Rastertunnelmikroskopie (STM) verwendet wurde, haben gezeigt, dass die TATA-Derivate bis über 100 nm große Domänen hoch geordneter, hexagonaler Strukturen auf Au(111) Einkristallen ausbilden [16, 17]. Dabei eignen sich die Liganden zur Kontrolle der lateralen Abstände. Es wurde nachgewiesen, dass durch die Verwendung von Propyl- bis zu den langen Dodecylseitenketten eine hexagonal angeordnete Struktur erzielt werden kann, die von der kommensurablen Überstruktur $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ (Propylseitenketten) über $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ (Butyl- bis Decylseitenketten) hin zu $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10.9^\circ$ abgestimmt werden kann [20]. Die planare Adsorptionsgeometrie wurde mittels NEXAFS und IRRAS nachgewiesen und garantiert somit senkrechte Funktionalisierung der Oberfläche [22, 59]. Diese zur Oberfläche senkrechte Funktionalisierung ermöglicht vielzählige Variationen an ausnutzbaren funktionellen Gruppen, wodurch Prozesse wie z.B. die Licht induzierte Katalyse oder eine nachträgliche Oberflächensynthese realisiert werden können. Die Größe

der Plattform und die hinreichend großen intermolekularen Abstände von $> 10 \text{ \AA}$ bieten genug freies Volumen für die photochromen Einheiten, damit sterische Behinderung ausgeschlossen werden kann [48]. Durch geeignete Wahl des Spacer-Moleküls, d.h. ob es konjugiert oder nichtkonjugiert ist, wie z.B. Ethinyl, Phenyl oder Trioxabicyclo[2.2.2]octan, kann die funktionelle Gruppe gezielt mit dem Substrat gekoppelt oder vom Substrat entkoppelt werden. Diese Entkopplung kann neben der Verwendung konjugierter und nichtkonjugierter Spacer-Moleküle zusätzlich durch den Abstand zwischen Azobenzol und Substrat beeinflusst werden. Je größer der Abstand, desto geringer sind die Kopplungseinflüsse.

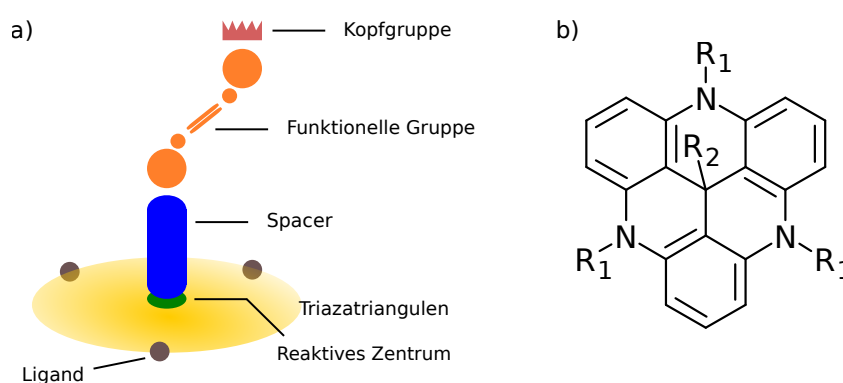


Abbildung 2.3.: a) Schematische Darstellung des Plattformkonzeptes b) Strukturformel des Triazatriangulens mit den zu substituierenden Liganden R_1 und dem funktionellen Aufbau am reaktiven Zentrum R_2

2.3. Lichtinduzierter Transport von Nanopartikeln

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des lichtinduzierten Transports von Nanoteilchen. Die Anregung kommt aus der Natur und ist unter anderem in den Atemwegen der Säugetiere zu finden. Die als Flimmerhärchen bekannte Kinozilie bildet in den Atemwegen, wie z.B. in den Bronchien, geschlossene Teppichstrukturen, genannt Flimmerepithel (Abb. 2.4a) [12]. In diesen gegenüber Verunreinigungen empfindsamen Bereichen haben die Flimmerhärchen die Aufgabe Fremdkörper durch eine rotierende Schlagbewegung abzutransportieren (Abb. 2.4b). Durch eine koordinierte Bewegung in Richtung Rachen ist dies ein gerichteter Transport.

Dieser Mechanismus soll durch den Einsatz von molekularen Photoschaltern von der Mikro- auf die Nanoskala übersetzt werden. Die Umsetzung basiert auf der Ausnutzung einer Änderung der Molekülgeometrie, die mit dem lichtinduzierten Wechsel zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer der an der Oberfläche

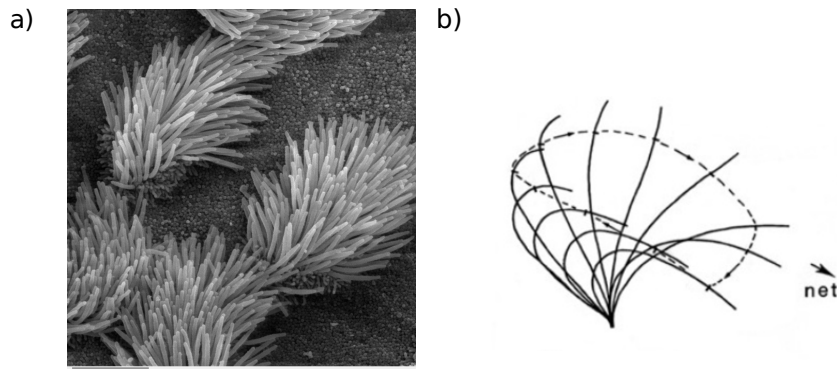


Abbildung 2.4.: a) ca $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ Rasterelektronenmikroskopabbildung (SEM) von Kinozilien in einem Flimmerepithel. (Quelle: Charles Daghljan, Wikipedia Public Domain), b) Die Schlagbewegung eines Flimmerhärchens.

gebundenen photochromen Moleküle gekoppelt ist. Da die verwendeten Moleküle Derivate des Photoschalters Azobenzol sind, ist die lichtinduzierte Geometrieänderung eine abklappende Bewegung, wie es in Abb. 2.1 (Kapitel 2.1 (s. S. 3)) abgebildet ist. Um eine flimmerepithelgleiche Funktionalisierung der Oberfläche zu realisieren, werden unter anderem Derivate der TATA-Plattform eingesetzt. Diese bilden, wie in Kapitel 2.2.3 (s. S. 8) geschildert, durch Selbstorganisation eine Monolage auf Au(111) Oberflächen. Die Azobenzolderivate sind mit einem Ethinyl-Spacer kovalent an die Plattform gebunden und werden so befähigt sich um die Längsachse, also um die Oberflächennormale, zu drehen. Der daraus resultierende netto Bewegungsablauf des Moleküls entspricht pro Schaltzyklus somit einer rotierenden Schlagbewegung, ähnlich dem der Kinozilie (Abb. 2.4b). Nanopartikel, die auf diesen Arbeit verrichtenden Oberflächen liegen, sollten dann fortlaufend Stöße erhalten und sich in eine vorerst undefinierte Richtung bewegen (Abb. 2.5a).

Der ungerichtete Transport eines Nanoteilchens auf diesen photochromen SAMs kann nach dem Prinzip der zweidimensionalen Zufallsbewegung (aus dem Engl. *Random Walk*) abgeschätzt werden. Hierbei wird eine statistische Gleichverteilung der Laufrichtung angenommen, wobei sich die Laufrichtung stets im rechten Winkel ändert (Abb. 2.5b). Die mittlere zurückgelegte Strecke $\langle R \rangle$ und die am wahrscheinlichsten zurückgelegte Strecke R_w können nach Gl. 2.1 und Gl. 2.3 abgeschätzt werden.

$$\langle R \rangle = \sqrt{2N} \cdot \Delta x \quad (2.1)$$

$$N = \frac{\sigma_{Ph}}{\Gamma} \cdot Q \quad (2.2)$$

$$R_w = \sqrt{N} \cdot \Delta x \quad (2.3)$$

$$\sigma_{Ph} = \frac{I\lambda}{hc} \cdot t \quad (2.4)$$

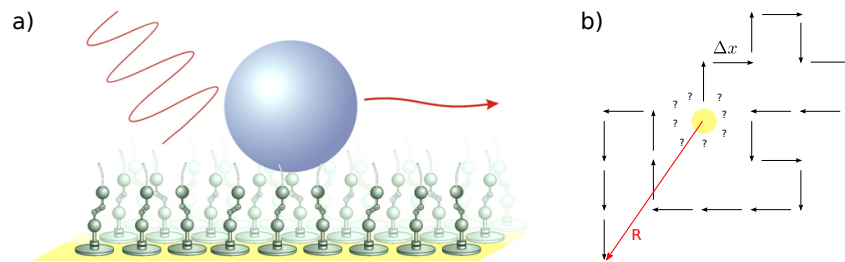


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung a) des durch Licht induzierten Transports von Nanopartikeln auf einem Azo-TATA SAM b) des Modells der Zufallsbewegung mit in 90° verlaufenden Schritte

$\langle R \rangle$ und R_w skalieren beide mit der Schrittreichweite Δx und mit der Wurzel der Anzahl an Schritten N . In dieser Anwendung des Modells der Zufallsbewegung entspricht die Anzahl an Schritten der Anzahl an Schaltzyklen pro Molekül während der Beleuchtungsphase mit UV und Blaulicht. Die in dem Beleuchtungsintervall auftretende Anzahl der Schaltzyklen N pro Molekül lässt sich über die Quanteneffizienz Q [60, 61] und die Dichte der einfallenden Photonen σ_{Ph} der Wellenlänge λ bestimmen. Die Dichte der potentiell zum Schaltprozess beitragenden Photonen σ_{Ph} ist durch Gl. 2.4 über den Beleuchtungszeitraum und die verwendete Intensität I der Lichtquelle bestimmt. Durch STM Messungen ist die ideale Oberflächendichte Γ der zum Transport der Nanoteilchen verwendeten Moleküle bekannt [16, 17]. Somit kann eine ideale und somit gleichmäßige Verteilung der Photonen pro Molekül bestimmt werden. Ist die Anregungswahrscheinlichkeit / Quanteneffizienz Q bekannt, so kann letztlich die angenommene Anzahl an ausgelösten Schaltzyklen unter Verwendung von Gl. 2.2 abgeschätzt werden.

Der gerichtete Transport von Nanoteilchen ist mit polarisiertem Licht umzusetzen. Durch die Kontrolle der Polarisierung des einfallenden Lichtes und des Einfallswinkels kann eine Oberflächenfunktion mit makroskopisch definierter Vorzugsrichtung realisiert werden. Während mit unpolarisiertem Licht Moleküle in jeder azimuthalen Ausrichtung angeregt werden, resultiert die Verwendung von p-polarisiertem Licht in der Anregung von Azobenzolschaltern mit einer bestimmten Stellung bzw. Ausrichtung im SAM. Die Isomerisationswahrscheinlichkeit hängt von der E-Feld Komponente parallel zur Oberfläche und dem zur Oberfläche parallelen Anteil des Übergangsdipolmoment im *trans*-Isomer des Azobenzolderivates ab. Durch die Oberflächenauswahlregeln auf der Goldoberfläche wird der Anteil des E-Feldes parallel zur Oberfläche abgeschwächt. Der elektrische Feldvektor des einfallenden Lichtes hat eine Komponente senkrecht und parallel zur Metalloberfläche (Abb. 2.6a). Der E-Feldanteil E_x induziert eine Ladungsverschiebung parallel zur Oberfläche des Metalls und erzeugt somit ein

durch Polarisation bedingtes dem E-Feld \vec{E}_x entgegenwirkendes elektrisches Feld. Die senkrecht zur Oberfläche stehende elektrische Feldkomponente \vec{E}_z erzeugt ebenfalls ein Polarisationsfeld durch Ladungsverschiebung. Da die Ladungsverschiebung jedoch vertikal im Metall induziert wird, ist dieses Polarisationsfeld parallel zum einfallenden \vec{E}_z (Abb. 2.6b). Infolgedessen wird die z-Komponente des einfallenden E-Feldes um den Polarisationsfeldvektor vergrößert. Dieser Effekt ist besonders groß im infraroten Spektralbereich und wird kleiner, je näher die Wellenlänge des einfallenden Lichtes der Plasmafrequenz der Metalloberfläche ist. Im harten UV-Spektralbereich ($\lambda < 200$ nm) und bei Röntgenstrahlen ist dieser Effekt vernachlässigbar bzw. nicht vorhanden. Für die verwendeten UV-LEDs bedeutet dies eine verminderte Intensität an der Oberfläche und somit eine geringere lichtinduzierte Schaltrate im photochromen SAM. Ein weiterer nicht zu

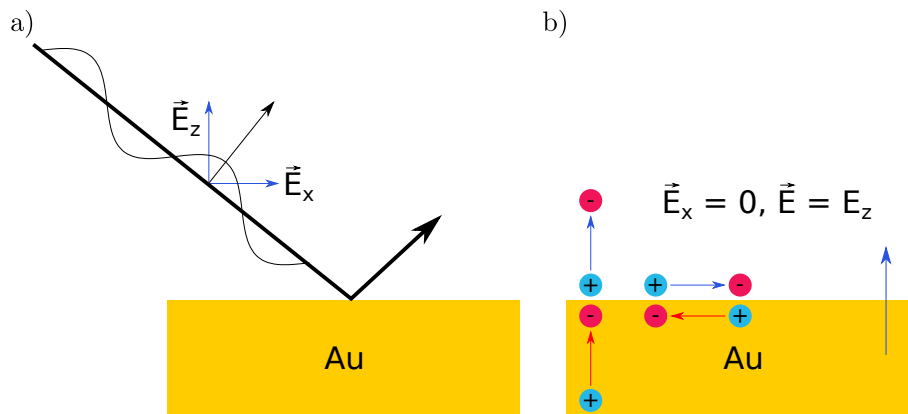


Abbildung 2.6.: Die elektrische Feldkomponente des einfallenden Lichtes induziert durch Auslenkung der Oberflächenladung ein dem E-Feld entgegenwirkendes Polarisationsfeld parallel zur Oberfläche und ein sich dem E-Feld aufaddierendes Polarisationsfeld senkrecht zur Oberfläche.

vernachlässigender Aspekt ist die an der Goldoberfläche stattfindende Interferenz des einfallenden und reflektierten elektrischen Feldes. Der an einer einzigen unendlich ausgedehnten Oberfläche reflektierte Anteil der s- und p-polarisierten Komponente lässt sich nach den Formeln Gl. 2.5 und Gl. 2.6 ermitteln. Die Amplitude des reflektierten E-Feldes steht in Abhängigkeit des Einfallswinkels α , der Permeabilitäten μ_i und der komplexen Brechungsindizes N_i des einfallenden Mediums $i = 1$ und der reflektierenden Oberfläche $i = 2$.

$$r_s = \frac{N_1 \cos \alpha - \frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \alpha}}{N_1 \cos \alpha + \frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \alpha}} \quad (2.5)$$

$$r_p = \frac{N_2^2 \frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \cos \alpha - N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \alpha}}{N_2^2 \frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \cos \alpha + N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \alpha}} \quad (2.6)$$

Die sich aus der Interferenz ergebende Intensität an der Oberfläche lässt sich über

das Quadrat des an der Oberfläche überlagerten E-Feldkomponenten

$$E_s = |1 + r_s| \quad (2.7)$$

$$E_p = |1 - r_p| \quad (2.8)$$

ermitteln. Die Isomerisierungswahrscheinlichkeit skaliert hierbei mit $\sin^2 \Theta$, wobei Θ der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormale ist, und lässt sich für die s- und p-polarisierten Anteile des Lichtes wie folgt ermitteln:

$$\langle ||_s^2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot E_s^2 \cdot \sin^2 \Theta \quad (2.9)$$

$$\langle ||_p^2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \cos^2 \alpha \sin^2 \Theta \cdot |1 - r_p|^2 + \sin^2 \alpha \cos^2 \Theta \cdot |1 + r_p|^2 \quad (2.10)$$

Der Anteil des p-polarisierten Lichtes $\langle ||_p^2 \rangle$ muss dabei zusätzlich in seinen zur Oberfläche parallelen und senkrechten Anteil zerlegt werden. Für die in den Experimenten verwendete Geometrie ist die reflektierende Oberfläche kein reines Metall und keine einfache unendlich ausgedehnte Oberfläche sondern ein < 2 nm dicker photochromer SAM auf einem 10 nm dicken Golddünnsfilm auf Quarz. Infolgedessen muss die Amplitude des elektrischen Feldes an der Oberfläche dieses Mehrschichtsystems als Überlagerung der reflektierten Anteile an den jeweiligen Grenzflächen des SAM und (nach Absorption durch den SAM) der Golddünnschicht betrachtet werden [62]. Da sich der Brechungsindex des SAM mit dem Isomerisationszustand ändert, ist ein Fallunterscheid für die Beleuchtung im *trans* und *cis* Isomerisationszustand notwendig. Theoretische Berechnungen zu den Brechungsindizes der Mehrschichtsysteme wurden unter Zuhilfenahme von Luxpop [63] durchgeführt.

3. Messmethoden

3.1. Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (LSPR)

3.1.1. Oberflächenplasmonen an Metaldünnschichten

Die Oberflächenplasmonenresonanz (Abk. **SPR**, aus dem Engl. **S**urface **P**lasmon **R**esonance) wurde als physikalisches Phänomen erstmals 1902 von R. W. Wood [64, 65] beobachtet. Die physikalische Interpretation wurde von Lord Rayleigh eingeleitet [66] und später von Fano [67] verfeinert. Eine vollständige Erklärung gab es aber erst 1968, als Otto [68], Kretschmann und Raether [69–71] über die erste Anregung der Oberflächenplasmonen berichteten.

Die Anwendung von SPR Sensoren findet heute hauptsächlich im Bereich der Biochemie, Biologie und Pharmazie statt. Dabei dienen die SPR Sensoren der Detektion von Bindungs- bzw. Adsorptionsprozessen an der funktionalisierten Sensoroberfläche [72]. Die konventionelle SPR Spektroskopie mittels Anregung der Oberflächenplasmonen an Edelmetalldünnschichten weist trotz der hohen Empfindlichkeit und somit der Fähigkeit kleinste Effekte, wie z. B. Schichtdickenänderungen, dielektrische Änderungen oder chemische Bindungsvorgänge und Adsorptionen, zu detektieren, signifikante Schwächen auf. Oberflächenplasmonen werden mittels Laserreflektion an der Metallrückseite angeregt (Abb. 3.1a). Trifft p-polarisiertes Licht auf die Metalloberfläche, werden grundsätzlich Plasmonen erzeugt. Das Oberflächenplasmon wird genau dann erzeugt, wenn sich der Impuls des einfallenden Lichtes mit dem Impuls des entstehenden Plasmons koppelt. In diesem Fall überträgt ein Photon den Impuls des parallel zur Einfallsebene liegenden elektrischen Feldes ($k_p = k \cdot \sin \Theta$) auf das Oberflächenplasmon. Da für den Anregungsprozess Impuls- und Energieerhalt gelten, müssen sich die Dispersionskurven des Photons und des Plasmons schneiden, damit Impuls und Energie von Photon und Plasmon übereinstimmen (Abb. 3.1b). Licht, das durch das Medium mit ϵ_1 auf die Grenzfläche zum Metall mit ϵ_2 trifft, kann keine Oberflächenplasmonen anregen, da die Dispersionskurve (Gl. 3.1) nur tangential zur Dispersion der Oberflächenplasmonen verläuft (s. Abb. 3.1b) und Gl. 3.3. Befindet sich hinter dem Metall ein Medium ϵ_3 mit einem größeren Brechungsindex, ändert sich die Dispersion des Lichtes (Gl. 3.2). Das Licht wird daraufhin an der Grenzfläche von ϵ_2 zu ϵ_3 totalreflektiert. Das dabei entstehende evaneszente Feld regt die Oberflächenplasmonen

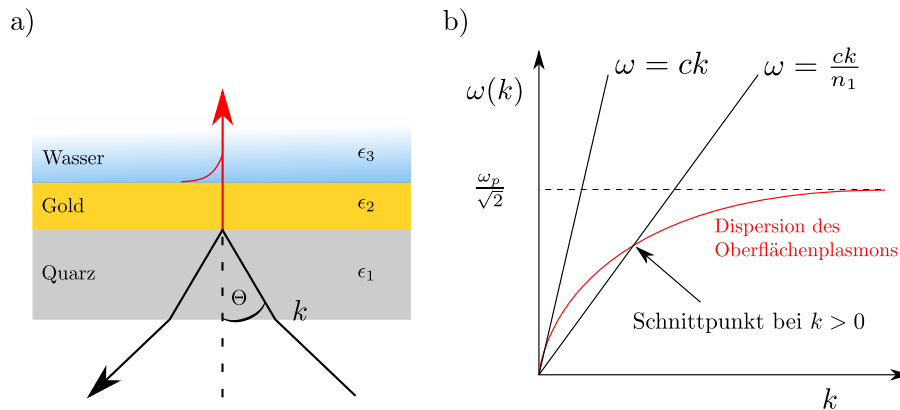


Abbildung 3.1.: a) Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonenanregung an einem Golddünnfilm mit Wasser als hochbrechendes Medium ϵ_1 und dem evaneszenten Feldvektor (rot), b) Dispersionsrelation für eine EM-Welle im Vakuum ($\omega = c \cdot k$), eine EM-Welle im Medium ($\omega = \frac{c \cdot k}{n}$) und dem Oberflächenplasmon (rot)

an. Die Amplitude des evaneszenten Feldes klingt exponentiell im Medium ϵ_3 ab.

$$\omega(k) = k \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1}} \quad (3.1)$$

$$\omega(k) = k \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_3}} \quad (3.2)$$

$$\omega(k) = k_p \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2}} \quad (3.3)$$

Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn $\epsilon_2 = -\epsilon_1$ annimmt. In konventionellen Messaufbauten, wie z.B. der Kretschmann-Zelle, wird dies durch eine Metall-Flüssigkeits-Grenzfläche realisiert.

Messungen mit einer Kretschman-Zelle sind sehr empfindlich gegenüber kleinen Temperatur- und Druckschwankungen und leiden daher an starken, oftmals nichtlinearen Signaldriften, was die Vermessung kleinster Effekte erschwert oder gar verhindert. Nanostrukturen aus meist Edelmetallen weisen ebenfalls eine plasmonische Aktivität, die sogenannte lokale Oberflächenplasmonenresonanz (Abk. **LSPR**, aus dem Engl. **Localized Surface Plasmon Resonance**) auf [73–75]. Dieses Prinzip bietet ein weit größeres Anwendungsspektrums, von Gassensoren [76] zu Katalysemonitoren [77], sowie eine wesentliche Unempfindlichkeit gegenüber kleiner Temperatur- und Druckschwankungen auf. Diese Unempfindlichkeit gegenüber kleinen Druck- und Temperaturschwankungen resultiert in einem, verglichen mit dem Aufbau der Kretschmann-Zelle, signifikant stabileren Signal. Diese Signalstabilität wird unter Anderem ausgenutzt, um nanokalorimetrische Messungen zu realisieren [78]. Neben den konventionellen Edelmetalldünnfilmen haben plasmonische Nanostrukturen den Vorteil, dass die Anregungsenergie bzw. das Extinktionsspektrum durch die Form und das Material des Nanoteilchens nahezu uneingeschränkt bei der Erstellung des Sensors gewählt werden kann

[79–81].

3.1.2. Prinzip LSPR

Plasmonen an Nanostrukturen werden durch die resonante Auslenkung der Valenzelektronen mittels eines einfallenden oszillierenden elektromagnetischen Feldes angeregt (Abb. 3.2), wenn zwei Rahmenbedingungen erfüllt sind [82]. Zum Einen muss die Wellenlänge λ des einfallenden Lichts vergleichbar oder größer als der Teilchendurchmesser d sein. Zum Anderen muss die komplexe Permittivität ϵ des Teilchens bei einigen Frequenzen einen negativen Realteil aufweisen [83, 84]. Ist die einfallende Wellenlänge groß im Vergleich zum Teilchendurchmesser ($\lambda \gg d$) kann das LSP, wie im Folgenden angenommen, durch eine quasi-statische Dipolnäherung beschrieben werden. Somit kann der notwendige mittlere Durchmesser d eines sphärischen Nanopartikels zur Erfüllung der Resonanzwellenlänge λ durch Gl. 3.4 genähert werden [83]. Der stark beeinflussende Parameter ϵ_U ist hierbei die Dielektrizität des umgebenden Mediums.

$$2\pi d \frac{\epsilon_U}{\lambda} < 1 \quad (3.4)$$

Fällt das elektromagnetische Feld $\mathbf{E} = E_0 \hat{z}$ senkrecht auf das Nanoteilchen, so wird durch Polarisation des Nanoteilchens ein Dipol induziert. Das resultierende, vom Nanoteilchen ausgehende, elektrische Feld \mathbf{E}_{ext} kann dann im kartesischen Koordinatensystem durch Gl. 3.5 beschrieben werden, wobei r der Radius und \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} die Einheitsvektoren sind [83]. Die Polarisierbarkeit des Nanoteilchens α ist durch Gl. 3.6 definiert und hängt neben dem Teilchenradius r von ϵ_U und ϵ_M ,

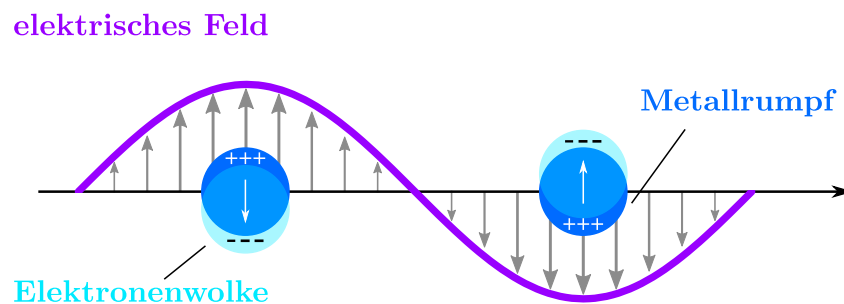


Abbildung 3.2.: Anregung des Plasmons eines sphärischen Nanopartikels durch ein oszillierendes externes EM-Feld (adaptiert von [74]).

dem Dielektrikum des metallischen Körpers, ab [74, 83].

$$\mathbf{E}_{ext}(x, y, z) = E_0 \hat{\mathbf{z}} - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{\mathbf{z}}}{r^3} - \frac{3z}{r^3} (x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}) \right] \quad (3.5)$$

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_U}{\epsilon_M + 2\epsilon_U} \quad (3.6)$$

$$E_{ext}^2 = E_0^2 \left| \frac{\epsilon_M - \epsilon_U}{\epsilon_M + 2\epsilon_U} \right|^2 (1 + 3 \cos^2 \Theta) \quad (3.7)$$

Die Resonanzbedingung wird durch die maximale Polarisation α erfüllt, wenn der frequenzabhängige Realteil der Permittivität des Metalls den Wert $\epsilon_M(\omega) = -2\epsilon_U$ annimmt. Die die Einfallsgometrie berücksichtigende Winkelabhängigkeit wird über das absolute Amplitudenquadrat des angeregten elektrischen Dipolfeldes des Nanoteilchens ersichtlich Gl. 3.7 [83]. Das induzierte Dipolfeld ist bei $\Theta = 0^\circ$ und 180° , also entlang der Polarisationsrichtung, maximal.

Durchlaufen die auf den Nanoteilchen adsorbierten photochromen Moleküle den Isomerisationsprozess, kommt es zum Einen zu einer Änderung des Dipolmomentes, die das umgebende Dielektrikum verändert. Zum Anderen findet aufgrund der Geometrieänderung eine Umverteilung der Elektronendichte innerhalb des angeregten lokalen Plasmons statt und ändert somit ebenfalls die dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Mediums. Somit lässt sich gemäß Gl. 3.6 das Photoschalten in den Adsichten als Verschiebung der Anregungswellenlänge im Extinktionsspektrum detektieren (Abb. 3.3).

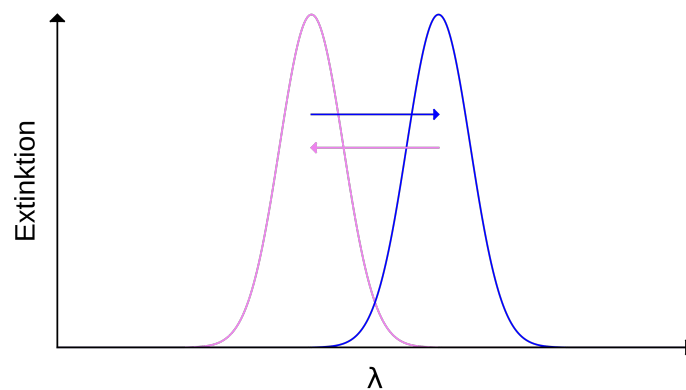


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Resonanzverschiebung in einem LSPR Extinktionsspektrum, hervorgerufen durch eine UV- und Blaulicht induzierte Änderung des umgebenden dielektrischen Mediums in Sensorreichweite.

3.2. UV/VIS Spektroskopie

UV/VIS Spektroskopie basiert auf dem Prinzip der Absorption von elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Spektralbereiches und wird meist zur Vermessung molekularer Eigenschaften oder plasmonischer Aktivitäten von Metalldünnfilmen und -strukturen verwendet. Meist wird hierfür weißes Licht einer Wolframlampe und UV-Licht einer Deuterium-Hochdruckdampfampe über ein Beugungsgitter in monochromatisches Licht zerlegt und auf das Ziel geleitet. Der Energie der einfallenden Photonen entsprechend werden dann Valenzelektronen im Grundzustand zu höheren Zuständen angeregt und die Photonen absorbiert (Abb. 3.4). Die Auswahlregeln für optische Übergänge geben die möglichen Elektronenanregungen vor. Elektronen erhalten durch Temperatur zusätzlich thermische Energie. Infolgedessen werden die Absorptionsenergien ΔE um diesen zusätzlichen Energieterm erweitert und der vorhandene Absorptionspeak verbreitert. Diese sogenannte Doppler-Verbreiterung der Spektrallinien kann zusätzlich durch den Stark-Effekt ergänzt werden, wenn einzelne Spektrallinien durch äußere elektrische oder magnetische Felder verschoben werden, oder wenn die Polarität des verwendeten Lösungsmittels die Moleküleigenschaften verändert. Das Maß der wellenlängenabhängigen Absorption, zeitweise auch optische Dichte OD genannt, ist bestimmt durch den Logarithmus des Verhältnisses der einfallenden (I_0) und gemessenen Intensität (I).

$$Abs(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (3.8)$$

Über die Absorption kann bei bekannter durchlaufener Wegstrecke d (Küvetten- oder Filmdicke, etc) und der gemessenen Stoffmenge c nach dem Lambert-Beersches Gesetz die wellenlängenabhängige Extinktion $\epsilon(\lambda)$ bestimmt werden (Gl. 3.8). Dieser Extinktionswert ist molekülspezifisch und konzentrationsunabhängig. Ist dieser Wert bekannt, kann die Konzentration einer beliebig verdünnten Lösung der Moleküle unter Verwendung des gleichen Lösungsmittels bestimmt werden. Da sich die Absorption mit dem Lösungsmittel ändern kann, ist der Extinktionswert lösungsmittelspezifisch. Neben der 1-Strahlmessmethode gibt es die 2-Strahlmessmethode. In dieser Methode wird der Messtrahl in zwei parallele Strahlengänge zerlegt. Der Intensitätsverlauf beider Strahlengänge kann zeitlich aufgelöst und miteinander verglichen werden. Wird nur in einen Strahlengang eine Probe platziert, so kann durch Subtraktion die Intensitätsschwankung während der Messung herausgerechnet werden. Werden in beide Strahlengänge zwei gleiche Proben platziert, kann durch Subtraktion der Signale zusätzlich jedes Störsignal sowie Signaldriften herausgerechnet werden. Für die Messungen mit Azobenzol SAMs bedeutet dies, dass der nichtlineare Untergrund verringert werden kann.

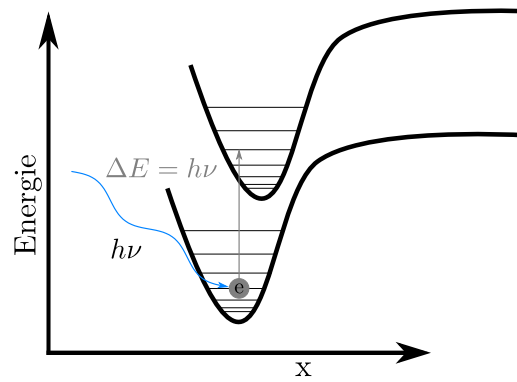


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der optischen Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand.

3.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Abk. **AFM**, aus dem Engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) wurde in ihrer theoretischen Funktionsweise 1980 von Gerd Binnig entwickelt und bald darauf 1986 von Gerd Binnig, Calvin F. Quate und Christoph Gerber erstmalig technisch umgesetzt [85].

Das AFM wird heutzutage in vielen Bereichen der Forschung und Entwicklung verwendet. Neben der Physik findet es Anwendung in Biologie, Chemie und Materialwissenschaften, wo Zellen [86], Einzelmoleküle [87] oder Mikrostrukturen [88] untersucht oder gezielt manipuliert werden. Zusätzlich findet es Einsatz in der Medizin [89], um Krebszellen in Gewebeproben zu identifizieren [90, 91] oder Krankheiten über den Atem zu diagnostizieren [92]. Das AFM ist extrem vielseitig und bietet nicht nur die Möglichkeit der Topographievermessung von Oberflächen im Hochvakuum, sondern auch unter Umgebungsbedingungen oder in Flüssigkeiten. Eine Auswahl an Messmethoden und Kombinationen mit Spektroskopieverfahren kann in den Veröffentlichungen [93–98] eingesehen werden.

3.3.1. Prinzip

Ähnlich dem Rastertunnelmikroskop (Abk. **STM**, aus dem Engl. **S**canning **T**unneling **M**icroscope) wird eine Sonde zur *Abtastung* der Oberfläche verwendet. Diese Sonde wird mittels Piezoelementen auf der Oberfläche feinpositioniert. Die Positionierung der Messsonde auf dem Substrat wird meist durch eine Stellschraube oder bei modernen Geräten durch einen Linearstelltisch realisiert. Im Gegensatz zum STM, das zur Topographiebestimmung der Oberfläche einen Tunnelstrom zwischen Sonde und Oberfläche in Abhängigkeit des Abstandes zueinander vermisst, werden beim AFM die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Sonde und Oberfläche ausgenutzt. Da die dabei auftretenden Kräfte nicht auf leitende Materialien beschränkt sind, kann die Topographie, anders als beim STM, nahezu jeder Oberfläche vermessen werden.

Die Messsonde ist ein flacher, meist wenige Mikrometer langer Federbalken aus Silizium oder Siliziumnitrid (*engl. cantilever*) an dessen Ende sich senkrecht eine geätzte wenige hundert Nanometer lange Spitze befindet. Die Spitze erfährt vom Abstand zur Oberfläche abhängige Kräfte (Abb. 3.5). Der auftretende Kräfteverlauf wird häufig durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Da nicht nur zwei Atome sondern eine Vielzahl von Atomen in der Spitze mit denen an der Oberfläche wechselwirken, ist die resultierende Kraft eine Überlagerung jedes einzelnen (*i-ten*) Lennard-Jones-Potentials,

$$\Phi(r) = \sum_i^N \epsilon_i \left\{ \left(\frac{r_{i,m}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{i,m}}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.9)$$

wobei ϵ_i die Potentialtiefe ist, r der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche und $r_{i,m}$ die Lage des *i-ten* Potentialminimums. Das Lennard-Jones-Potential setzt

sich aus den van-der-Waals Kräften und der Abstoßung durch das Pauli'sche Ausschlussprinzip zusammen. In der Praxis wird nicht die Kraft sondern die mechanische Antwort des Cantilevers gemessen, deren Verlauf dem Lennard-Jones-Potential lediglich in einigen Abschnitten ähnlich ist.

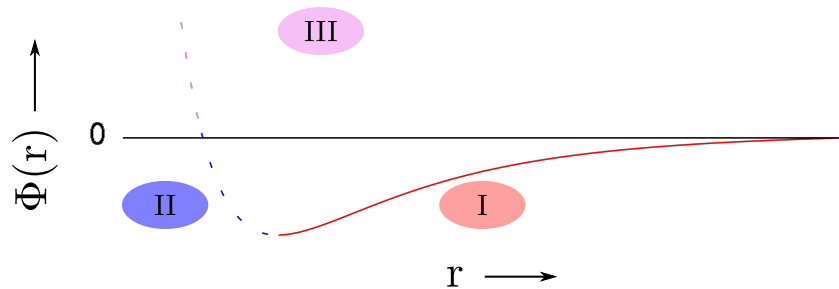


Abbildung 3.5.: Lennard-Jones-Potential mit einem (I - rote Linie) attraktiven und (II - blau gestrichelt) repulsiven Regime. In Bereich (III - violett gestrichelt) dominiert die Pauli-Abstoßung.

Die Van der Waals Kraft, welche einen langreichweitigen und attraktiven Beitrag zum Lennard-Jones-Potential beisteuert, findet zwischen den Atomen in der Spitze und der Oberfläche statt, wobei durch eine fluktuierende Elektronendichte temporäre Dipole aufgebaut werden. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung wird unterteilt in eine statische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Weitere Beiträge zur Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sind z.B. die Coulomb-Wechselwirkung oder magnetische Wechselwirkungen. Nähert sich diese Spitze der Oberfläche so erfährt sie ab einer gewissen Distanz attraktive Kräfte (Abb. 3.5 I). Wird die Spitze weiter an die Oberfläche angenähert, so überlagern sich die attraktiven Kräfte mit repulsiven (Abb. 3.5 II). Diese repulsiven Kräfte entstehen, wenn sich die Orbitale der äußersten Atome in der Spitze denen der Oberfläche nähern. Das Pauli-Prinzip untersagt die zeitgleiche Existenz von Elektronen gleichen Spins im gleichen Zustand, was zu einer starken Abstoßung der Orbitale führt. Die Folge des attraktiven Potentials ist eine Verbiegung des Federbalkens Richtung Substrat (Abb. 3.6b). Sind die attraktiven Kräfte groß genug die Federkonstante zu überwinden, kommt es zu einem *snap to contact* und die Spitze wird schlagartig auf die Oberfläche gezogen. Dies kann durch die Verwendung von Cantilevern mit einer hohen Federkonstante verhindert werden. Ist die Spitze an der Oberfläche angekommen wird der Cantilever vom z-Piezo nachgeführt. Nähert man den Cantilever weiter an, so erhöhen sich die repulsiven Kräfte und der Federbalken biegt fortlaufend mit weiterer Annäherung vom Substrat weg. Dabei durchquert der Federbalken auch seine Ruheposition bevor er weiter vom Substrat weggebogen wird (Abb. 3.6a,c). Diese Auslenkung des Federbalkens wird mit einem Laser detektiert, welcher

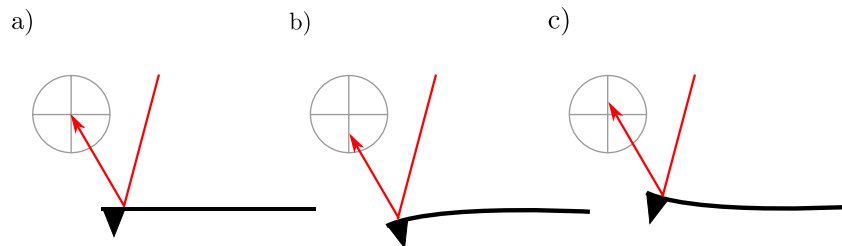


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung eines Cantilevers a) in Ruhelage, b) in einem attraktiven und c) in einem repulsiven Wechselwirkungsbereich.

vom Rücken des Federbalkens auf eine Vierquadranten-Photodiode reflektiert wird (Abb. 3.6). Ist die Federkonstante k des Federbalkens bekannt, kann man durch Angabe der Auslenkung Δz mit dem Hook'sche Gesetz (Gl. 3.10) auf die momentan wirkende Kraft an der jeweiligen Position schließen.

$$F(z) = k \cdot \Delta z \quad (3.10)$$

3.3.2. Topographie

Durch die Kalibrierung der Sonde kann anhand einer bekannten und geeichten Struktur die gemessene Auslenkung zur Bestimmung der topographischen Höhe genutzt werden. Anders als beim STM kann hier anstatt der scheinbaren die tatsächliche Höhe angegeben werden. Wenngleich die vertikale Auflösung des AFM bis zu 0.1 \AA beträgt, ist die laterale Auflösung signifikant durch den Spitzenradius und der Steilheit der Spitze geprägt. Der Spitzenradius misst einen bis einige zehn Nanometer. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberflächenstruktur findet sowohl während der Bewegung auf das Objekt zu und von dem Objekt weg statt. Je größer der Spitzenradius, desto früher wird das Objekt detektiert und desto eher wird der Federbalken zur Einhaltung der gewünschten Kraft in seiner Höhe geregelt. Ebenso wechselwirkt die Spitze wesentlich länger mit dem Objekt nach dem diese das Objekt schon passiert hat, so dass die Dimension des Objektes erneut länger scheint. Die Spitzen bedingte Verbreiterung ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt.

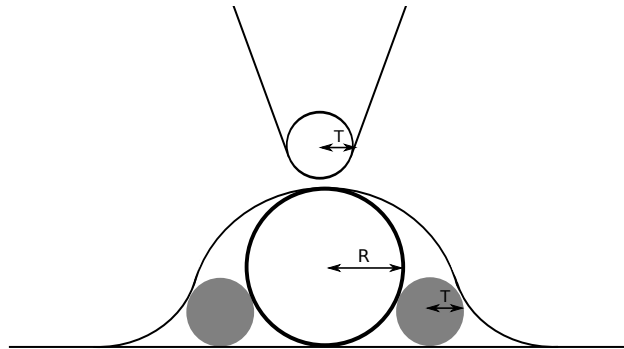


Abbildung 3.7.: Die laterale Auflösung eines Oberflächenobjektes ist abhängig vom Spitzenradius.

Zu den gängigen topographischen Messmethoden gehören der *Kontakt-Modus*, *Nicht-Kontakt-Modus* und *intermittierender Modus*. Grundsätzlich, außer im Fall des *Nicht-Kontakt-Modus*, kann das AFM sowohl in trockener Atmosphäre als auch in Flüssigkeiten wie z.B. Wasser angewendet werden. Im *Kontakt-Modus* wird bei konstanter Höhe des Federbalkens oder bei konstanter Kraft auf die Probe gemessen. Im ersten Fall wird die Topographie durch die Auslenkung des Federbalkens bestimmt, wohingegen im zweiten Fall die Höhe der gemessenen Objekte durch das Nachregeln des z-Piezoes bestimmt wird. Die Messung bei konstanter Kraft ist wesentlich sicherer, da die Spitze stets nachgeregelt wird und somit weniger in Kontakt mit der Oberfläche kommt. Dadurch ist nicht nur der Verschleiß geringer, sondern auch die Gefahr die Oberfläche und ebenso die Spitze zu beschädigen. Dennoch werden laterale Kräfte in Laufrichtung auf die Probe ausgeübt, was zu Beschädigungen an Spitze und Oberfläche führen kann. Der *Nicht-Kontakt-Modus* ist nicht unter Normalatmosphäre zu realisieren, da er darauf basiert die Spitze sehr nah an die Oberfläche zu bringen, ohne mit dieser in Kontakt zu geraten. Das ist nur unter idealen Bedingungen wie z.B. im Vakuum oder in Flüssigkeiten möglich, da unter atmosphärischen Bedingungen stets Wassermoleküle auf der Oberfläche kondensieren und somit einen Flüssigkeitsfilm bilden. Gerät die Spitze in die Nähe der Oberfläche findet ein *snap to contact*, also eine Schnappbewegung auf die Oberfläche, statt. Dies ist in den langreichweitigen attraktiven Kräften wie z.B. den Kapillarkräften sowie der Federkonstante begründet, da sich der Wasserfilm zwischen Spitze und Oberfläche zieht und somit die Adhäsion zwischen beiden stark erhöht. Der *intermittierende Modus* (auch *Tapping Mode* genannt) stellt eine Möglichkeit der schonenden Topographievermessung dar. Der Federbalken wird vom z-Piezo mit fester Frequenz nahe dessen Resonanzfrequenz und einer Schwingungsamplitude von 1 - 100 nm senkrecht zur Oberfläche in Oszillation versetzt und über die Oberfläche geführt. Mit einer Frequenz von einigen kHz durchstößt die Spitze das attraktive und repulsive Regime sowie den kondensierten Wasserfilm. Das führt zu Kontaktkräften normal zur Oberfläche und kann

die Spitze oder Oberfläche beschädigen, jedoch sind laterale Kräfte nahezu eliminiert. Die Annäherung der Spitze an die Oberfläche führt zu einer Änderung der Schwingungsamplitude. Durch die anschließende Regelung des z-Piezos zur Wiederherstellung der freien Schwingungsamplitude, wird die Höhe des Objektes auf der Oberfläche bestimmt. Neben der Änderung der Schwingungsamplitude wird auch die Phase zwischen Oszillatorantrieb und Schwingung verschoben. Diese Phasenverschiebung ist stark von der Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche abhängig und durch die stoffliche Zusammensetzung von Oberfläche und Spitze geprägt. Somit bietet die Phasenverschiebung des detektierten Signals die Möglichkeit Materialphasen oder -störungen zur vermessen [99].

3.3.3. Reibungskraftmessung

Neben der Höheninformation kann das AFM auch dazu eingesetzt werden Reibung auf organischen oder anorganischen Oberflächen zu vermessen. Diese Reibungskraftmessungen werden im *Kontakt-Modus* durchgeführt, wobei die schnelle Bewegungsrichtung senkrecht zur Längsachse des Federbalkens ist. Fährt die Spitze über Bereiche unterschiedlicher Steigung oder Rauigkeit, so wird die Spitze entsprechend verdreht und somit seitlich verkippt. Diese Verkipfung wird wiederum vom Laser detektiert. Der Einfluss durch topographische Gegebenheiten ist in Abb. 3.8a verdeutlicht. Wird die Spitze über ein Objekt bewegt, so wird der Federbalken bei einem Anstieg der Höhe in Laufrichtung verkippt und eine hohe Reibung verzeichnet. Bei fallender Steigung relaxiert die Verkipfung und ein verringertes Reibungssignal ist die Folge. Das führt zu den üblichen Signalspitzen an z.B. Nanoteilchen oder Stufen, an denen die Höhenänderung sehr schnell stattfindet. Auf planen Oberflächen wie z.B. Polymeren oder Verbundstoffen wird diese Verkipfung des Federbalkens allein durch den Material- bzw. Reibungsunterschied hervorgerufen (Abb. 3.8b).

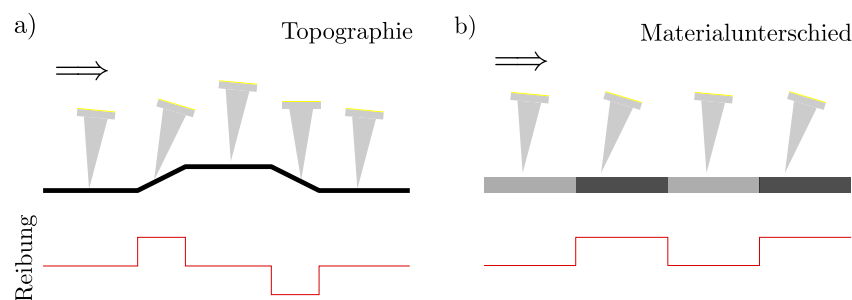


Abbildung 3.8.: Verkipfung des Federbalkens aufgrund der Reibungsänderung durch Topographieänderungen oder Materialunterschiede

Reibungskraftmessung auf molekularen Monolagen sind in der Vergangenheit

erfolgreich durchgeführt worden [100–105]. Diese Arbeiten zeigen, dass Oberflächenreibung durch einen geringen Arbeitsaufwand mittels chemisorbierter oder physisorbierter Adsichten variiert werden kann. Die Abhängigkeit der gemessenen Reibung von der Anpresskraft resultiert in System/Proben spezifischen Reibungsverläufen und ermöglicht zwischen unbedeckten und funktionalisierten Oberflächen sowie zwischen verschiedenen Adsichten zu unterscheiden. Für geringe Messgeschwindigkeiten konnte eine logarithmische Abhängigkeit der Reibung bei konstanter Anpresskraft ermittelt werden [106–109]. Die logarithmische Abhängigkeit der Reibung geht ab der kritischen Geschwindigkeit v_c in die geschwindigkeitsunabhängige Gleitreibung über. Die kritische Geschwindigkeit hängt hierbei von Parametern wie z.B. der Anpresskraft, dem Potential zwischen Spitze und Oberfläche oder der Temperatur ab [107].

In dieser Arbeit sind photochrome SAMs im Fokus der Untersuchungen. Werden Reibungskraftmessung auf diesen Adsichten durchgeführt, ist anzunehmen, dass sich die Wechselwirkung der Spitze mit den Molekülen ändert, wenn sich die Kopfgruppen je nach Isomerisationszustand der Spitze zu- oder abwenden (Abb. 3.9).

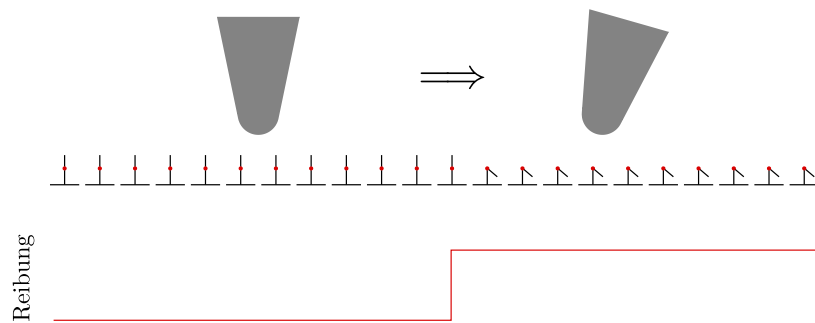


Abbildung 3.9.: Signal einer Reibungsmessung auf einem SAM, dessen frei liegende funktionelle Gruppe (rot) eine höhere Wechselwirkung zwischen Molekül und Spitze verursacht.

4. Experimentelles

4.1. LSPR-Transmissionszelle

Die LSPR-Transmissionszelle wurde im Rahmen der Arbeit für die Messzeiten zur Untersuchung des Photoschaltens von Azothiolen- und AzoTATA SAMs auf Nanoplasmonischen Sensoren entwickelt und kam erstmals in der Arbeitsgruppe von Prof. Kasemo, Prof. Zoric und Prof. Langhammer an der Chalmers Universität (Göteborg, Schweden) zum Einsatz. Die LSPR-Transmissionszelle erlaubt Messungen in Transmissionsgeometrie, während das Probensubstrat in einer Flüssigkeit oder bei regelbaren Temperaturen in einem Gas gelagert ist (Abb. 4.1a). Das Probensubstrat kann von zwei Seiten gleichzeitig beleuchtet werden, so dass neben dem eigentlichen Messstrahl, der durch die Rückseite des Substrats fällt, auch LEDs die aktive Probenoberfläche bestrahlen können. Der Messstrahl fällt ungehindert auf den Photodetektor. Die beiden Fenster (Probenstrahlein- und -austritt) sind zum Teil aus Quarzglas und Farbfiltern. Da der Aufbau auch für UV/VIS Spektroskopiemessungen verwendet werden kann, muss die Verwendung des dem Messstrahl zugewandten Fenster der Zelle differenziert werden. Für UV/VIS Spektroskopie ist es zwingend notwendig, dass das gesamte Spektrum vermessen werden kann. Daher muss hier ein Quarzfenster für den Messstrahleintritt verwendet werden. Für LSPR Messungen an Azobenzol enthaltenden SAMs sind nur Wellenlängen zur Anregung der Plasmonen im Substrat erwünscht und keine Wellen, die zu Isomerisationsprozessen führen. In diesem Fall muss ein Langpassfilter (OD4 Langpassfilter FGL550 für 550 nm und FGL590 für 590 nm, Thorlabs) verwendet werden. Das Gehäuse ist aus Kohlenstoff geschwärztem Teflon (PTFE) gefertigt und reduziert somit die Intensität diffuser Reflexionen an der Oberfläche (Abb. 4.1b). Desweiteren bietet das Material die Option auf harsche Reinigungsmethoden, wie z.B. Carosche Säure oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2), sollte die Zelle mit Molekülen kontaminiert sein. Die Halterung ist für ein Glas- oder Quarzsubstrat von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ausgelegt und von zwei Kammern umgeben. Die dem Messstrahl zugewandte Kammer kann im Fall von Tieftemperaturmessungen mit Stickstoff gespült werden und somit kann die Vereisung der auf optischen Achse liegenden Bauteile verhindert werden. Die Kammer vor der aktiven Substratseite kann ebenfalls mit Stickstoff gespült werden. Die verbauten Dichtringe aus Kalrez®, einem Perfluorelastomer (FFKM, ERIKS Holding Deutschland GmbH), ermöglichen die Verwendung vieler kritischer Lösungsmittel, wie z.B. DCM, dank einer hohen chemischen Resistenz. Die auf 10 mK genaue Temperaturregelung der Substratoberfläche zwischen $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ und RT erfolgt mittels zwei Peltier Elementen,

deren Abwärme über einen Kupferblock und einem Kühlwasserkreislauf abtransportiert wird (Abb. 4.1b) und einem Pt1000 Element auf den Peltier Elementen, das von einem Mikrocontroller ausgelesen wird.

Für die LSPR Spektroskopie Messungen wurden die plasmonischen Substrate von der Firma Insplorion AB bezogen. Diese weisen eine Plasmonenresonanz bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ auf. Der Probenstrahl einer Weißlichtquelle (Avantes, AVALIGHT Hal) wurde nach Transmission durch die LSPR Zelle durch ein Spektrometer mit CCD Sensor (Avantes, AvaSpec 3648 Spektrometer) mit einer Samplerate von 1 kHz und einer Integrationszeit von 1 ms vermessen. Die gewählte Mittlung von 256 Spektren erhöht das Signal-Rausch-Verhältnis, reduziert jedoch die Zeitauflösung auf 1 s. Die Messdaten wurden mittels Insplorer, der Erfassungs- und Analysesoftware von Insplorion AB, aufgenommen.

Während der LSPR-Messungen wurde die Zelle mit Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) gespült, um Feuchtigkeit, die zu Vereisung an den Quarzfenstern und auf der Probe führt, aus dem Innenraum zu entfernen. Um Streulicht zu reduzieren, wurde die Zelle in einer schwarzen Box mit Durchführungen für Gas- und Kühlwasserzuleitung sowie Ein- und Auslass für den Probenstrahl, gelagert.

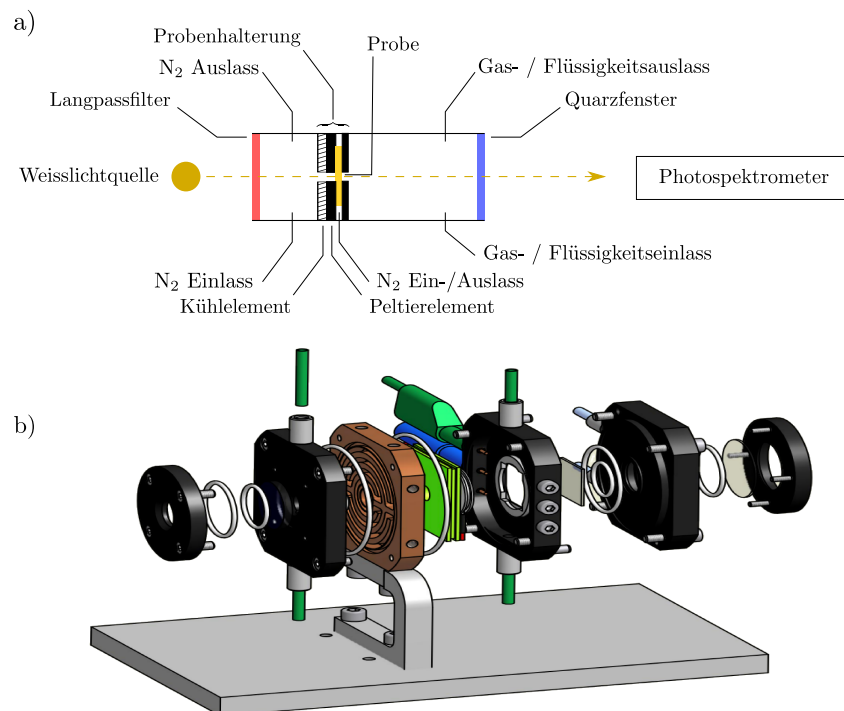


Abbildung 4.1.: a) Schematischer Aufbau und b) CAD Explosionszeichnung der LSPR Transmissionszelle.

4.2. Lichtquellen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Lichtquellen variieren zwischen den Messmethoden und Experimenten. Für die Transportexperimente wurden neben den Hg-Hochdruckdampfampfen (Panacol-Elosol GmbH, UV-P 281) auch eine hochenergetische UV-LED Quelle (LED Power Pen 2.0, Hönle UV technology, 365 nm) sowie LEDs für UV- (Nichia, NCSU033A(T), 365 nm) und Blaulichtbeleuchtung (Luxeon, Royalblau, 450 nm) verwendet. Die LEDs wurden auf Passivkühlern montiert und mit einem Steuergerät, das auf einem Mikrocontroller basiert, hinsichtlich der Stromzufuhr geregelt. Die Intensität konnte somit stufenlos zwischen 0 und 6 mW cm^{-2} , bei einem Aufbau bedingten Minimalabstand von 30 mm, geregelt werden (Anhang: Abb. B.1a). In den LSPR und UV/VIS Messungen strahlten die LEDs unter einem Winkel von 25° vom Lot auf die Oberfläche (Anhang: Abb. B.1b). Die Steuereinheit konnte mittels eines während dieser Arbeit erstellten Programmes über eine serielle Schnittstelle mit Skripten über einen beliebigen Zeitraum in Prozessabläufe integriert werden (s. Anhang S. 135). Der Power Pen wurde für einige Transportexperimente an Luft verwendet und liefert im Vergleich mit den anderen verwendeten Lichtquellen eine hohe optische Ausgangsleistung (Anhang: Abb. B.1c). Die Betriebsdauer ist auf 10 min limitiert, da das Gerät sonst überhitzt. Die Hg-Hochdruckdampfampe bietet den Vorteil, dass das Emissionsspektrum sowohl die vom Azobenzol benötigte Wellenlänge $\lambda \approx 365 \text{ nm}$ und 435 nm enthält als auch insgesamt mit einer hohen Intensität emittiert (Anhang: Abb. B.1d). Die genaue Intensitätsverteilung konnte für die beiden Wellenlängen nicht bestimmt werden. Desweiteren werden Wellenlängen unter 300 nm emittiert, die organische Substanzen beschädigen. Der Einsatz eines Langpassfilters (UG5, Schott) vermindert derartige Schäden. Die Lichtquellen wurden mit einem Photometer (Thorlabs) vermessen.

4.3. Verwendete Moleküle

Für die AFM Messungen zum lichtinduzierten Transport von Nanoteilchen sowie für die Untersuchung des Reibungsverhaltens und der Traglast von azobenzolhaltigen TATA SAMs wurden fünf TATA Derivate verwendet (Abb. 4.2). Die Derivate **1a**, **1b**, **1c** und **1d** bilden unter den optimierten Adsichtpräparationen (Kapitel 4.4 (s. S. 30)) wohlgeordnete SAMs mit großen defektfreien Domänen und geringer Bilagenkonzentration [17, 19]. Das AzoTATA Derivat **1b** bildet neben dem wohlgeordneten hexagonalen SAM eine höhere Bilagenkonzentration aus [19].

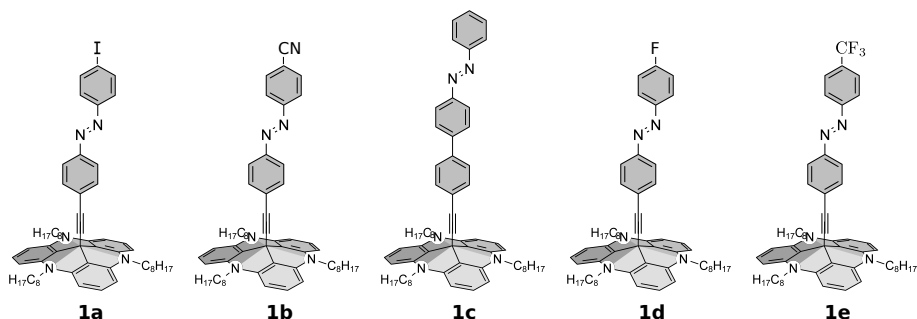


Abbildung 4.2.: Die verwendeten Moleküle für AFM Messungen zum lichtinduzierten Transport (**1a**, **1b**, **1c**), zu den Reibungsmessungen (**1c**, **1d**, **1e**) und Kraftmessungen (**1c**)

4.4. Adsichtpräparation

Die Präparation der SAMs gliedert sich in zwei Teile, in den Teil der Azothiolen und den Teil der AzoTATA-Monolagen. **Die SAMs der Azothiolen** wurden sowohl für die UV/VIS Spektroskopieuntersuchungen als auch für die LSPR-Messungen unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur in einem Rauchabzug erstellt. Die Golddünnschichten bzw. die LSPR-Sensoren wurden zu Beginn für ≥ 5 min in Dichlormethan (DCM) eingelegt und somit von potentiellen organischen Ablagerungen gereinigt. Die verdünnten Moleküllösungen wurden stets frisch angesetzt, indem die Stammlösung oder die reine Substanz bei Raumtemperatur vermischt wurden. Anschließend wurden diese Substrate in die mit DCM auf 100 μ M verdünnte Lösung der Thiole für 30 min eingelegt. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde das Substrat mit nun adsorbierten Molekülen für ≥ 5 min in noch unbeutztes DCM eingelegt, um ungebundene Moleküle von der Oberfläche zu spülen. Dieser Vorgang des Spülens wurde zwei bis drei Mal mit jeweils frischem DCM wiederholt.

Die TATA-SAMs wurden mittels einer ähnlichen Prozedur erstellt. Unterschieden wird hier zwischen der Präparation einer Monolage auf Au(111) Einkristallen und auf Gold-Dünnschichten. Die Au(111) Einkristalle wurden vor der chemischen Präparation bis zu drei Reinigungsprozeduren unterzogen. Grundsätzlich wurde der Kristall in frischer Caroscher Säure (H_2SO_5 , auch als Piranhasäure bekannt) eingelegt. Hierfür wird konzentrierte Schwefelsäure und eine 30%ige Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 3:1 gemischt. Dabei findet eine exotherme Reaktion statt und führt zu starker Hitzeentwicklung. Die Behandlung mit der frisch angesetzten Säure garantiert die vollständige Beseitigung von organischen Adsorbaten. Wies der Kristall nach Durchführung einiger Mess- und Präparationsdurchgänge eine zunehmende Rauigkeit auf, wurde der Kristall elektrochemisch poliert. Eine 0.1 M H_2SO_4 -Lösung dient hierbei als Elektrolyt. Bei einer angelegten Spannung von 4 V

wird mit einem Platindraht als Kathode der Goldkristall als Anode 20 Sekunden lang oxidiert. Nach gründlichem Spülen mit Reinstwasser (18.2 M Ω cm) wird der Kristall für 4 Minuten in eine 0.1 M HCl-Lösung eingelegt, um das Goldoxid zu lösen. Essentiell ist die abschließende Erhitzung mit einer Butangasflamme ($T \approx 1500$ °C). Durch das Erhitzen des Kristalls wird die Oberflächenmobilität erhöht, was neben der Oberflächenrekonstruktion zu einer weiteren Glättung und (111) orientierten Terrassenausbildung mit Durchmessern von bis zu einigen hundert Nanometern führt. Hierfür wird der Kristall auf einer Temperatur abführenden Keramikplatte platziert, an Luft für 30 Minuten dem reduktiven Teil der Flamme ausgesetzt. Anschließend wird der Einkristall während des Abkühlungsprozesses abgedeckt, damit keine unnötigen Verunreinigungen aus der Luft adsorbiert werden. Abschließend wird der Au(111)-Einkristall in eine 1 μ M TATA-Lösung eingelegt und für 60 min bei 80 °C gelagert. Nach Ablauf der Einlegdauer wird der Einkristall für 30 min in Toluol bei 80 °C gelagert, um Bi- bzw. Multilagen zu verringern. Diese Prozedur der SAM Präparation wurde während der Promotion von Belinda Baisch, Ulrich Jung und Sonja Lemke erarbeitet und führt für **1c** zu einer geringen Bilagenausbildung und großen geordneten Domänen [16, 17, 19].

4.5. Adsorption von Nanopartikeln auf SAMs

4.5.1. Goldnanopartikel mit Zittrathülle

Die Goldnanopartikel, im Folgenden auch Kolloide genannt, wurden nach Turkevich et al. [110] in wässriger Lösung hergestellt. Zur Herstellung der Dispersion werden Reinstwasser (18.2 M Ω cm, Elga PureLab Ultra MK2), Tetrachloridogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 339.79 g mol⁻¹, Hydrogen Tetrachloroaurat(III)-Hydrat, ChemPur) und Natriumzitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 258.07 g mol⁻¹, tri-Natriumzitrat-Dihydrat, pro Analyti, Merck) verwendet. Da nur geringe Stoffmengen benötigt werden, empfehlen sich größere Volumina. Das Ergebnis der Synthese ist sehr gut durch die maximale Temperatur der Lösung, der Kochdauer und das Verhältnis der Konzentrationen von Tetrachloridogoldsäure zu Natriumzitrat zu steuern [110, 111].

Der die geringe Varianz des mittleren Teilchendurchmessers verursachende Prozess ist durch das umhüllende Zitrat zu erklären. Während die Goldatome in der Lösung anfangen zu agglomerieren, adsorbieren die Zitratmoleküle kovalent an den größer werdenden Goldclustern. Ist ein Kolloid vollständig mit Zitrat bedeckt, wird der Agglomerationsprozess unterbunden. Das Produkt dieses Herstellungsverfahrens ist statt eines reinen Goldkolloids ein Goldnanoteilchen mit Zittrathülle.

Für 550 ml einer Goldkolloid-Dispersion werden 500 ml einer 1 mM HAuCl_4 -Lösung und 50 ml einer 38.8 mM (1 wt-%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ Lösung verwendet. Nachdem die Tetrachloridogoldsäure unter stetigem Rühren zum Sieden gebracht wurde, wird die Zitratlösung zügig hinzugegeben und weitere 10 min gekocht. Anschließend wird die Lösung unter stetigem Rühren auf 300 K abgekühlt. Es stellt sich hierbei rasch ein Farbumschlag von Gelb über Dunkelblau bis schließlich zu Weinrot ein. Die Farbe der Dispersion ist durch die Rayleigh-Streuung zu erklären und lässt einen qualitativen Schluss auf die Teilchengröße von einigen zehn Nanometern zu. Rasterkraftmikroskopiemessungen bestätigen einen Teilchendurchmesser von 20 nm (Abb. 4.3a). Diese Zitrat gekappten Goldkolloide sind wasserlöslich und lassen sich somit gut verdünnen und durch Diffusionsprozesse in wässriger Lösung auf Oberflächen abscheiden. Hierfür wird das Substrat bei Raumtemperatur für ≈ 20 h in 2 ml der auf 1:100 mit Reinstwasser verdünnten Kolloidlösung eingelegt. Diese Konzentration und Einlegedauer erwies sich als reproduzierbar für eine Oberflächenbedeckungsdichte von 5-20 μm^{-2} auf Azobenzol enthaltenden Monoschichten (Abb. 4.3a). Die genaue Bedeckungsdichte hängt dabei signifikant von der Polarisierbarkeit der Oberfläche ab.

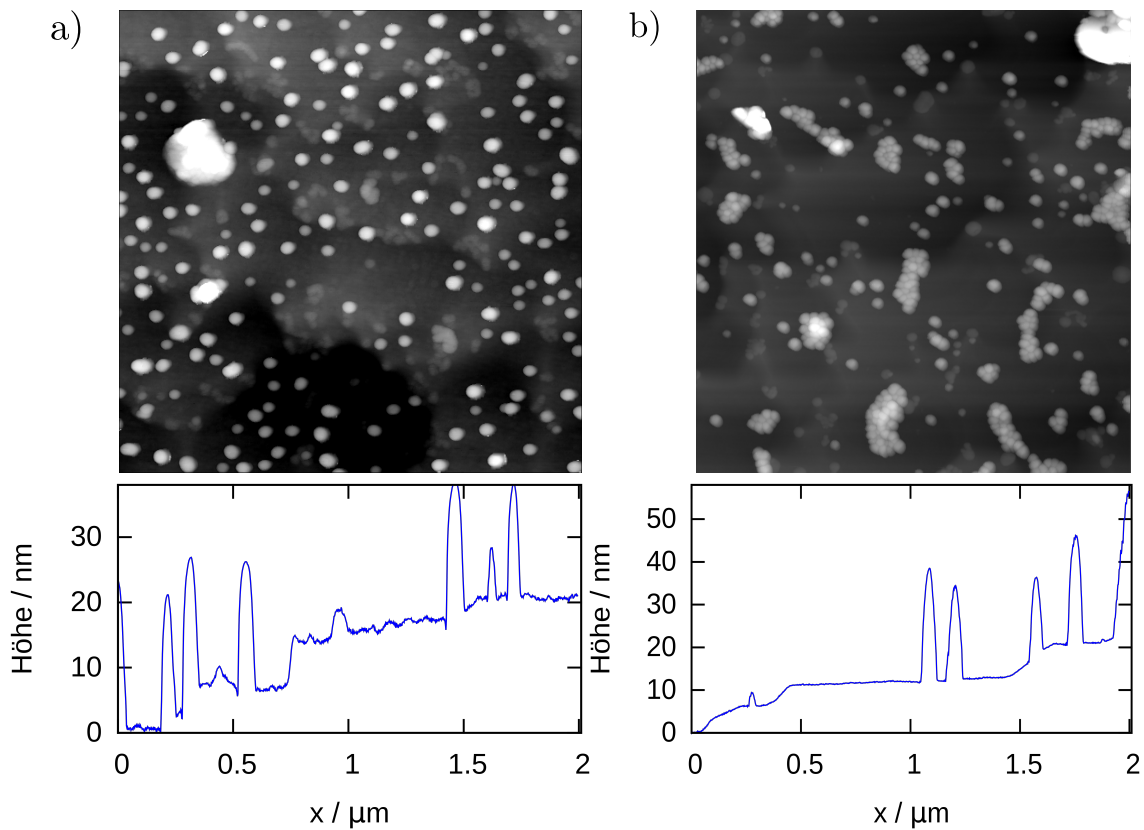


Abbildung 4.3.: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ große AFM Abbildung (atm. Umgebung, Tapping Mode) einer mit (a) Au-Kolloiden und (b) SiO₂-Kolloiden bedeckten Au(111)-Oberfläche und einem jeweils dazugehörigen Höhenprofil in x-Richtung.

4.5.2. SiO₂ Kolloide

Die pyrogenen SiO₂ Nanopartikel (engl. *fused silica*) wurden von der PlasmaChem GmbH als 30 %-ige Suspension erworben und weisen einen Durchmesser von 7-14 nm auf. Die Herstellung mittels Plasmaabscheidung ermöglicht rein oxidische Nanopartikel ohne organische Schutzhülle. Als Folge dessen sind diese Nanopartikel hydrophil. In Wasser gelöst, lassen sich die Kolloide gut verdünnen und auf Oberflächen abscheiden. Für die Transportexperimente verwendbare Teilchendichten auf dem SAM wurden durch Inkubation des Au(111)-Kristalls in 2 ml einer mit Reinstwasser auf 0.5 wt-% verdünnte Lösung erzielt. Die Einlegedauer beträgt im Mittel 17 Stunden. Da die SiO₂ Nanopartikel zu Agglomeration tendieren, bieten diese immobilen Strukturen gute Marker auf der Oberfläche. In Abb. 4.3b ist eine exemplarische AFM Topographiemessung an einer mit SiO₂-Kolloiden präparierten Au(111)-Oberfläche zu sehen. Die Nanopartikel liegen deutlich distanziert auf den ≈ 500 nm großen Au(111)-Terrassen. Die gemessene Verteilung lässt auch größere Teilchendurchmesser ≈ 20 nm zu.

4.6. AFM-Messung

Die AFM Untersuchungen wurden mit einem Dimension V (Veeco AFM) durchgeführt. Für die Topographiemessungen im Tapping Mode, die Reibungskraftmessungen und die Kraftabstandsmessungen mussten je nach Umgebung, d.h. ambiente Atmosphäre oder in Flüssigkeiten (H_2O , $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$), unterschiedliche Cantilever verwendet werden (Tabelle 4.1), die je nach Bauart und Material verschiedene Eigenschaften aufweisen. So sind die DNP-(C,D)-Cantilever V-förmig und weisen eine sehr geringe Federkonstante auf, so dass eine hohe Sensitivität in Bezug auf wechselwirkende Kräfte erreicht werden kann. Die Hyrda6R und Orc8-Cantilever sind rechteckig und bieten neben sehr geringen Federkonstanten geringere Spitzenradien von 6-15 nm (statt 20 nm, DNP-(C,D)) und ermöglichen eine bessere Abbildung der Oberflächenfeature. Diese Cantilever sind sowohl für Kontaktmessungen an Luft als auch für Tapping Mode Messungen in flüssiger Umgebung geeignet. Alle Cantilever, die für Reibungsmessungen verwendet wurden, sind aus dem gleichen Material, sodass Unterschiede in der Wechselwirkung mit den Molekülen ausgeschlossen werden können.

Die Vorgehensweise zur **Vermessung des Licht induzierten Teilchentransportes** besteht aus drei Phasen. Gemessen wurde im Tapping Mode. In der ersten Phase wurde die für geeignet befundene Stelle (meist $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) fünf mal gemessen, wobei die Parameter wie Messgeschwindigkeit und Krafteinwirkung konstant gehalten wurden. Jeder Messdurchgang bestand aus dem Bildpaar eines aufwärts und abwärts gerichteten Scans. Diese Messdatenkonstellation ermöglicht es die auftretende thermische Drift sowohl in langsamer als auch in schneller Scanrichtung mittels einer in von Prof. Dr. Olaf M. Magnussen geleiteten Arbeitsgruppe erstellten Driftkorrektur (Driftkorrektur-Modul, Gwyddion [112]) herauszurechnen und die entstandene Stauchung bzw. Scherung zu korrigieren. Die fünf in ihrer Drift korrigierten Bildpaare geben die Genauigkeit der Positionsbestimmung der Nanopartikel statistisch wider und decken einzelne oder systematische Manipulationen durch die Spitze auf. Die zweite Phase besteht aus der Beleuchtung des SAMs mit sowohl der UV-LED als auch der Blaulicht-LED. Die SAMs werden 1-3 Stunden lang bestrahlt. Der Scankopf wird während der Bestrahlung von der Oberfläche weggefahren, damit ohne Abschattung in einem 45° Winkel bestrahlt werden kann. Die abschließende dritte Phase gleicht der ersten, um erneut die Position der Nanoteilchen statistisch zu erfassen.

Die AFM Messungen in Flüssigkeiten hinsichtlich des Nanoteilchentransportes oder der Reibungs- und Eindringkraft wurden in einem Meniskus aus Reinstwasser durchgeführt, der die gesamte Probe (den Goldkristall) und den Cantileverhalter umschließt (Abb. 4.4). In der Beleuchtungsphase kann der Scankopf weit weniger angehoben werden, als es bei in Atmosphäre durchgeführten Experimenten der Fall ist. Grund ist Instabilität des Meniskus, der bei Austritt der Cantilevers abreißt. Da sich bei dem Übergang von Flüssigkeit zu Luft (und umgekehrt) der

Messmodus		Typ		
Tapping (amb.)		TAP150A, RTESP		
Tapping (H ₂ O)		DNP-S		
LFM (H ₂ O)		DNP-(C,D), ORC8-B		
F(z) (H ₂ O)		DNP-C		

Typ	$k / \text{N m}^{-1}$	f_{res} / kHz	Material	Coating
TAP150A	5	129 - 145	Sb/Si	Al
RTESP	20-80	231 - 305	P/Si	-
DNP-C	0.24	40 - 75	Si ₃ N ₄	Ti/Au
DNP-D	0.06	12 - 24	Si ₃ N ₄	Ti/Au
DNP-S	0.06	12 - 24	Si ₃ N ₄	Ti/Au
ORC8-B	0.1	13 - 25	Si ₃ N ₄	Cr/Au
Hydra6R	0.035	14 - 21	Si	Au

Tabelle 4.1.: Verwendung der Cantilever und deren vom Hersteller angegebenen nominalen mechanischen Eigenschaften.

Brechungsindex der Laserreflektion ändert, muss dieser Laser zur Detektion der Cantileverauslenkung nach dem Aus- und Wiedereintritt in den Meniskus neu justiert werden. Eine neue Justage führt zu einer anderen Sensitivität und somit zu veränderten Messparametern. Die Konsistenz des Experiments ist damit nicht mehr gewährleistet.

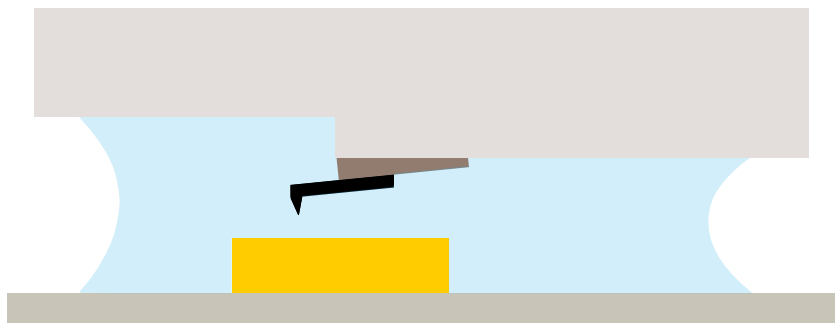


Abbildung 4.4.: AFM Flüssigkeitszelle realisiert durch einen H₂O-Meniskus

Die **Untersuchung der Reibungseigenschaften** des Azobenzol enthaltenden SAMs wurde sowohl an Luft wie auch in Reinstwasser durchgeführt. Der Cantilever wurde zu Beginn jedes Experimentes im jeweiligen Medium auf einem Silizium Wafer hinsichtlich der Sensitivität S und der Federkonstante k kalibriert, mit deren Hilfe sich im Nachhinein die Kraft F_N auf die Oberfläche während der Messung abschätzen

zen lässt (Gl. 4.1). Relevante Parameter aus der jeweiligen Messung sind dabei U_{set} der Deflection Setpoint in Volt und die zuvor gemessene Nulllinie einer Kraftabstandskurve U_0 bei einem Deflection Setpoint von $U_{set} = 0$ V. Die Reibungskräfte F_R können über die laterale Federkonstante nach Sader [113] abgeschätzt werden. Da der genaue Spitzenradius für die verwendeten Cantilever nicht bekannt ist, werden die Reibungskräfte wie gemessen in Volt angegeben. Als Interpretationsreferenz wurde ein Au(111) Einkristall hinsichtlich seiner Reibungseigenschaften vermessen. Zur Gewährleistung eines möglichst langfristig unbeschädigten SAMs wurden die Reibungsmessungen bei geringen Anpresskräften (repulsives Regime) beginnend zu höheren normalen Kräften hin (attraktives Regime) bei gleicher Messgeschwindigkeit durchgeführt.

$$F_N = k \cdot S \cdot (U_{set} - U_0) \quad (4.1)$$

Die **Untersuchung der Eindringkräfte** wurde mittels Kraftabstandsmessungen im Meniskus aus Reinstwasser durchgeführt. Der Cantilever wurde zu Beginn auf einem Silizium Wafer in Wasser kalibriert. Die maximale normale Kraft während der Messungen beträgt 1 nN. Die jeweiligen Messungen bestehen aus einem Raster an Einzelmessungen mit einem Abstand von jeweils 100 nm in x- und y-Richtung. Eine Vergleichsmessung auf einer Au(111)-Einkristalloberfläche in H₂O dient hierbei als Referenz und zur Gewährleistung, dass der Messvorgang korrekt abläuft.

4.7. Datenauswertung

Für die Auswertung der auf gekommenen Datenmenge der Spektroskopie- und Mikroskopiemessungen wurden spezielle Programme in C/C++ geschrieben, um zum Einen die Daten übersichtlich zu dokumentieren und zum Anderen stapelweise zu verarbeiten. Für die UV/VIS Spektroskopiemessungen wurde ein Programm zur Datenvisualisierung inklusive frei wählbarer Untergrundkorrektur und Peakintegration erstellt. Für die Mikroskopiemessungen wurde ein Programm zur stapelweisen Reibungsauswertung konzipiert, das die Reibung der gemessenen Bilder histogrammatisch aufarbeitet und die Statistik wiedergibt. Zusätzlich wurde unter Anleitung für das Open-Source-Projekt Gwyddion [112] ein Modul erstellt, das die Drift der AFM bzw. auch STM Bilder auf Basis eines hintereinander an der selben Position auf- und abwärts gemessenen Bildpaares korrigiert. Dieses Modul und ein weiteres Modul zur FFT-Transformation zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird dem Gwyddion Projekt offiziell beigegeben.

5. LSPR-Untersuchung der Photoisomerisationskinetik von Azothiol-SAMs auf Gold-Nanoscheiben

Das lichtinduzierte Schaltverhalten von Photochromophoren in molekularen Monolagen auf Edelmetalldünnschichten wird bisher mittels SPR Spektroskopie in diversen Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser oder Ethanol, charakterisiert und hinsichtlich der Isomerisationskinetik untersucht [114–116].

Die konventionelle SPR Technologie basiert auf der Erzeugung einer propagierenden evaneszenten elektromagnetischen Welle, die die dielektrischen Eigenschaften und deren Änderungen der zu untersuchenden Grenzfläche durch eine Änderung des Reflektionswinkels des einfallenden und somit die Oberflächenplasmonen anregenden Laserstrahls ($\lambda \approx 680$ nm) messbar macht. Diese Technik ist, wie LSPR auch, empfindlich hinsichtlich kleiner Änderungen äußerer Parameter, wie z.B. Druck und Temperatur. Die instrumentell bedingte Verwendung einer Flüssigkeitsumgebung führt zu starken nichtlinearen Driften, so dass kleine Signaländerungen kaum mehr aufgelöst bzw. ausgewertet werden können. Die technologische Weiterentwicklung der plasmonischen Sensorik und Spektroskopie ist in dem Ansatz der LSPR Spektroskopie zu sehen, die durch Maskenverfahren unterstützte Prozesstechnik nahezu jede beliebige Sensorstruktur und Eigenschaft liefert und somit ein weites optisches Anwendungsspektrum bietet [77, 78, 117, 118]. Zudem sind diese plasmonischen Strukturen über einen sehr großen Druck- und Temperaturbereich einsetzbar. Die Anwendung in Transmissionsgeometrie ermöglicht eine flüssigkeitsfreie Umgebung. Somit ist die Störanfälligkeit bzw. die Sensibilität hinsichtlich der Änderung äußerer Parameter variabel. Auf dieser Technologie aufbauend werden schon bekannte SAM ausbildende Photochromophore wie Spezies 1 und 2 aus [119] hinsichtlich der Nachweisbarkeit ihrer Eigenschaften als Schalter untersucht. Gleichzeitig dienen diese bekannten Spezies als Testsysteme des Anwendungsnachweises der LSPR Spektroskopie hinsichtlich der Auflösbarkeit von Photoisomerisationsprozessen auf plasmonischen Sensoren. Diese Arbeit diskutiert das Potential dieser Spektroskopiemethode hinsichtlich der Auflösung von Isomerisationskinetiken in den SAMs und der nachträglichen Unterscheidbarkeit von photoschaltbaren Substanzen aufgrund unterscheidbarer kinetischer Schaltprozesse. Es hat sich dabei herausgestellt, dass SAMs bestehend

aus 1 oder 2 Photoschalten aufweisen, was nach gängiger Literatur und dem Verständnis des Photoschaltens in SAMs auf planen Oberflächen nicht möglich ist [46, 47, 57]. Grund hierfür ist das vorhandene freie Volumen an den Sensorrändern, das hinreichend vielen Molekülen das Photoschalten ermöglicht. Aufgrund der Feldverstärkung an jenen Rändern werden die geringen Konzentrationen der schaltbaren Moleküle durch die Extinktionsänderung der plasmonischen Nanoteilchen messbar.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Journal *Langmuir* der American Chemical Society veröffentlicht [119].

Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au

Mathias Müller,[†] Ulrich Jung,[†] Viktoria Gusak,[‡] Sandra Ulrich,[§] Michelle Holz,[§] Rainer Herges,[§] Christoph Langhammer,^{*,‡} and Olaf Magnussen^{*,†}

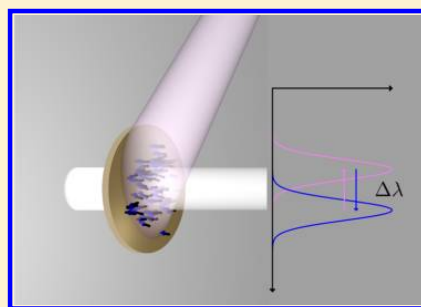
[†]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstraße 19, 24118 Kiel, Germany,

[‡]Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Fysikgränd 3, SE-412 96 Gothenburg, Sweden, and

[§]Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: Localized plasmon resonance (LSPR) spectroscopy, employing gold nanodisk substrates, is applied for studies of photoswitching in self-assembled monolayers of azobenzene-containing thiols. By choosing customized samples in which the sharp LSPR resonance is well separated from the spectral regime of the molecular absorption bands, the photoisomerization kinetics of the adlayer can be monitored in real time. Quantitative data on the photoinduced trans–cis and cis–trans isomerization processes in inert gas atmosphere were obtained as a function of irradiation intensity and temperature, demonstrating the high sensitivity of this technique to such processes in functional adlayers.



INTRODUCTION

Functional surfaces, i.e., surfaces that respond to external stimuli (e.g., light, electric potential or current, redox reactions, or ion (pH) concentration) in a defined manner have received considerable attention at a fundamental level for applications, such as in data storage, sensors, and molecular machines.¹ Such systems are commonly prepared by self-assembly of functional molecules onto appropriate substrates.^{2–4}

Azobenzene derivatives are one of the most frequently studied class of switchable compounds. The azobenzene functionality exhibits cis–trans isomerism.⁵ The thermodynamically stable trans isomer can be converted to the cis isomer by irradiation with UV light of ~365 nm, back-isomerization to the trans isomer occurs upon irradiation with blue light of ~435 nm or thermal relaxation.⁶ The isomerization reactions are accompanied by distinct changes of the electronic and optical properties. In particular, the trans isomer has a dipole moment of 0 D and the cis isomer one of ~3 D. Moreover, azobenzene exhibits several favorable properties, as e.g., comparably fast isomerization reactions (typically within ~1 ps), large achievable concentration differences between the two isomers and only minor photodegradation.

Self-assembled monolayers (SAMs) of azobenzene-containing compounds on Au surfaces, in most cases based on thiols,^{7–34} have been intensively studied. The photoisomerization reactions in these adlayers are often considerably affected or even completely quenched, which is due to pronounced steric hindrances between the adsorbate molecules and

electronic coupling with the substrate. Nevertheless, photoswitching could be demonstrated in a couple of studies. In particular, the kinetics of these reactions frequently was assessed by conventional surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy.^{30,33,35,36} An overview about the properties of photoswitchable azobenzene-containing thiol SAMs can be found in our previous publication.³⁶

In analogy to SPR, which exploits the evanescent fields from propagating surface charge density waves at a metal–dielectric interface, localized surface plasmon resonances (LSPR) are charge density oscillations confined to metallic nanostructures. Owing to the absence of momentum mismatch with the incoming photons LSPR (as opposed to SPR) can be directly excited by near-visible light irradiation in simple transmission or reflection configurations.³⁷ The resonant excitation of LSPRs by an electromagnetic field results in strong light absorption and scattering and an enhancement of the local electromagnetic fields with decay lengths of the order of a few 10 s of nanometers only.³⁸ Hence, this effect can be employed for many different applications, such as sensors, photovoltaic and photonic devices, and optical metamaterials.^{38–43}

Nanoplasmonic sensing, which is the focus here, relies on the aforementioned locally enhanced electric near-fields, which create a spatially confined sensing volume, extending a few tens

Received: May 17, 2013

Revised: August 2, 2013

Published: August 2, 2013

of nanometers from the plasmonic particle surface. Within it, minute local changes can be detected if they involve a change of the polarizability of the matter localized within the sensing volume. Such change may be the adsorption/desorption of molecules, the rearrangement of material, phase transitions, solid-state reactions, or the presence of a different state of the adsorbate.^{41,44} In a typical sensing application, plasmonic nanoparticles are used as transducers, which translate the local changes into a slightly changed resonance condition for the LSPR, which is reflected in a (often tiny) shift of the resonance wavelength.⁴⁵ The latter can be read out with high precision in real time and constitutes the measured signal. In addition to the local dielectric environment, the characteristics of the LSPR such as frequency, total optical cross section and lifetime/line width also sensitively depend on the properties of the plasmonic nanostructures, i.e., their size, shape and material. Moreover, a slight temperature dependence of these parameters has also been reported.^{46,47}

The effects of changes of molecular properties (e.g., dipole moment, redox state, etc.) on the LSP resonance have been discussed in a few recent publications.^{48–51} For example, in ref 48, the photoinduced switching of an azobenzene derivative in a matrix of nematic liquid crystals on Au nanodisk LSPR sensors has been identified by utilizing the liquid crystal as an amplifier for the detection via larger dielectric changes upon an induced change in the liquid crystal molecule orientation. In addition, for a spiropyrane in PMMA films on Au nanodisk sensors⁴⁹ and an oxazine in silica films on Au nanorod sensors⁵⁰ photoswitching was demonstrated. Moreover, redox-controllable [2]rotaxane molecules on Au nanodisk LSPR sensors have been employed to reversibly switch the plasmonic properties of the disks.⁵¹

Here, we present the first experimental study where the photoswitching of azobenzene-containing thiol SAMs formed directly on the plasmonic nanoparticle sensors was assessed by the LSPR readout. Compared to the aforementioned studies, the effects of the molecular properties on the LSP resonance are expected to be considerably smaller because of a significantly lower surface concentration of molecules. Furthermore, the observed changes in LSPR readout are due to the molecular dipole moment and changes in the adlayer extension toward the sensing volume, i.e., distinctively less pronounced than, e.g., changes in the redox state⁵¹ or orientation changes of a liquid crystal film.⁴⁸ Nevertheless, fast and reversible photoisomerization reactions could be identified for all studied SAMs in our experiments presented below. The observed intensity and temperature dependence of the photoisomerization rate indicates that the photoisomerization reactions occur in these SAMs similar as in solution, i.e., that the photoinduced processes dominate the overall kinetics rather than the thermal relaxation, as it is expected.

EXPERIMENTAL SECTION

Sample Preparation. The studied azobenzene-containing thiols (3-(4-(4-phenylazo)-phenoxy)-propane-1-thiol (referred to as thiol 1) and 3-(4-(4-hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propane-1-thiol (referred to as thiol 2) are shown in Figure 1a. The synthesis of these substances has already been described in our previous publications.^{14,36} Their purity is $\geq 99\%$, as confirmed by NMR and mass spectroscopy.

The LSPR sensor chips (Insplorion AB, Gothenburg, Sweden) serving as substrates consist of Au nanodisks with a diameter of 120 ± 10 nm, a thickness of 22 ± 1 nm, an RMS surface roughness of the Au of ≤ 1 nm, and an average distance of 470 ± 140 nm on borofloat glass⁵² (0.66 mm) and were fabricated by hole-mask colloidal lithography

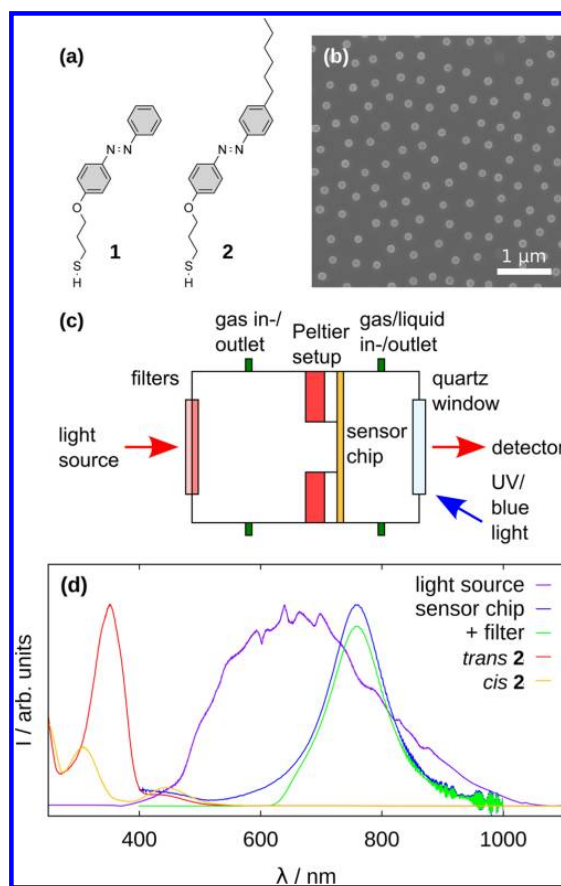


Figure 1. (a) Azobenzene-containing thiols employed for the preparation of the SAMs on the LSPR sensor chips. (b) SEM image of a sensor chip showing the Au nanodisks on the glass substrate as bright protrusions. (c) Scheme of the sample cell. (d) Emission spectrum of the white light source and extinction spectra of a sensor chip, a sensor chip and an additional high-pass filter at 590 nm in the beam path, and of 2 in the trans and cis state dissolved in dichloromethane.

(see Figure 1b). Before SAM preparation, the sensor chips were rigorously cleaned to remove any organic residuals from the fabrication process. For this, they were first exposed to UV/O₃ for 60 min (homemade instrument) and then to O₂ plasma for 60 min (PCD-002, Harrick Plasma). Afterward, the sensor chips were rinsed with 18.2 MΩcm water (Millipore) and dried under nitrogen flow.

Then, they were immersed into 0.4 to 1 mM solutions of the azobenzene-containing thiols in dichloromethane (Merck, spectroscopy grade) for 30 min and subsequently extensively rinsed with dichloromethane for 5 min, dried under nitrogen flow, and, directly afterward, mounted into the experimental setup.

Instrumentation. For the LSPR measurements, a dedicated instrumental setup was used, which consists of a white light source with an optical power of 4.5 mW (Avantes, AvaLight Hal, see Figure 1d for the emission spectrum) and a fiber-coupled linear-array spectrometer (Avantes, AvaSpec 3648). To measure optical extinction of the plasmonic sensor in controlled environment, the light was coupled from the source to a custom-built sample cell and to the spectrometer by two 600 μm core optical fibers (Ocean Optics QP600–2-VIS-NIR). The sample cell (see Figure 1c) facilitates a defined environment (i.e., for gases or liquids), protects against stray

light, and allows to irradiate the sample with UV and blue light to induce the isomerization reactions, as well as to control the sample temperature. The cell compartment consists of nontransparent PTFE and can thus be efficiently chemically cleaned (e.g., in Piranha solution). The measurement white light beam (for LSPR measurement) enters the sample compartment through long-pass filters at 550 or 590 nm (Thorlabs, FGL550 and FGL590), passes through the LSPR sensor chip, and exits through a quartz glass window. During the measurements, the sample compartment was purged with nitrogen (purity: 4.8). The long-pass filters are used to exclude direct photoisomerization induced by the measurement beam and to separate light absorption by the molecules (occurring at short wavelengths) from the LSP resonance (occurring at longer wavelengths) and tailored by adjusting the diameter of the Au nanodisks of the sensor) (see Figure 1d). Sample irradiation was performed from outside the compartment through the quartz glass window by two light sources, a UV LED at 365 nm (Nichia Corporation) and a blue LED at 455 ± 10 nm (Luxeon) at variable intensities up to ~ 10 mW cm⁻², which were oriented at an angle of 30° with respect to the LSPR measurement white light beam, i.e., pointing away from the spectrometer. The temperature of the LSPR sensor chip was controlled by a Peltier element and a Cu heat sink, and allows to adjust the sample temperature between -20 °C and room temperature with an accuracy of 10 mK.

For data acquisition and analysis, the InSplor software (Insplorion AB, Gothenburg, Sweden) was used, which allows the determination of the wavelength, extinction, and full width at half-maximum of the LSP resonance with high resolution, as well as the presentation of these data in real time. In this software, the spectral resolution of the LSP resonance is determined with high precision by fitting the data in the spectral range of the plasmon peak (580 to 900 nm) with a high order polynomial and by calculating the centroid from this fit. Details about the fitting, describing how the high precision in determining the LSPR wavelength is obtained, are given in ref 53. The maximum sampling rate of the used spectrometer was 1000 Hz. However, to obtain a sufficient signal-to-noise ratio, 248 spectra with an integration time of 1 ms each were averaged, resulting in an overall time resolution of 1 s.

After mounting the sensor chip, the signal exhibited initial drift due to desorption of residual solvent from the preparation or adsorption of atmospheric water or thermal effects. Typically, the LSPR wavelength was sufficiently stable after ~ 120 min of nitrogen purging. Directly before starting the photoswitching experiment, the sample was irradiated with blue light (455 nm, 5.2 mW cm⁻²) to ensure that all azobenzene moieties in the SAM are in the trans state.

RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 2a a real-time measurement of the LSPR wavelength of a 2 SAM is shown (analog data for a 1 SAM are provided in the Supporting Information, SI). Upon irradiation with UV light, the LSP resonance is blue-shifted by ~ 0.04 nm, whereas upon subsequent irradiation with blue light, it is red-shifted by the same amount. Both processes occur completely reversibly as demonstrated by multiple repetition of the irradiation sequence and can be attributed to the trans–cis and cis–trans photoisomerization of the azobenzene moieties in the SAM, respectively. Analog experiments with a photo inert butanethiol SAM on a structurally identical LSPR sensor show no changes upon UV or blue light irradiation (2b). Although the photoinduced changes in the resonance wavelength λ_{LSPR} are small, they are clearly larger than the noise ($\sim \pm 0.01$ nm). That such small effects can be reliably detected has been demonstrated in previous nano plasmonic studies, employing similar experimental and fitting procedures.⁵⁴ The observed remaining drift of the LSPR signal is linear compared to the typically observed nonlinear drift due to temperature and pressure changes being a common problem for conventional

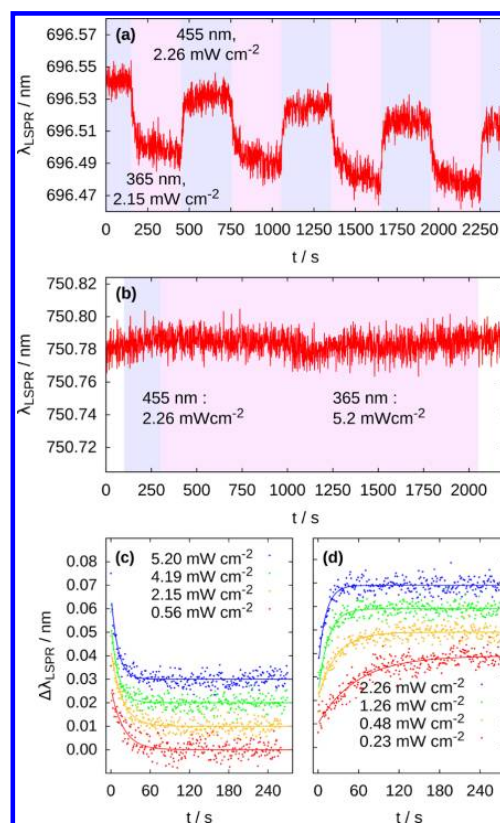


Figure 2. (a) Photoinduced variations of the LSPR wavelength for a 2 SAM on a LSPR sensor chip upon irradiation with UV light (365 nm, 2.15 mW cm⁻²) and blue light (455 nm, 2.26 mW cm⁻²) at room temperature. (b) Consecutive irradiation with blue (455 nm, 2.26 mW cm⁻²) and UV (365 nm, 5.2 mW cm⁻²) on a butanethiol SAM (30 min in a 1 mM solution at room temperature, rinsed with dichloromethane and nitrogen blow dried) adsorbed on a LSPR sensor chip. (c,d) Irradiation intensity dependence of the averaged variations (typically 5 switching events) for the (c) trans–cis and (d) cis–trans photoisomerization at room temperature. The data were corrected by a linear background obtained by fitting the last 150 s and were offset by 0.01 nm with respect to each other.

SPR measurements.⁵⁶ The latter makes it easier to account for it by a simple subtraction of a linear function. The slight signal fluctuations on time scales of minutes (see, e.g., Figure 2b) may be caused by small changes in the environmental conditions and the sample or by fluctuations in the spectrometers light source. However, they are most likely not due to temperature changes caused by light induced heating, which should be in the submillikelvin regime.⁵⁵

For the quantitative analysis of the isomerization kinetics given below, multiple data sets (typically 5) were averaged and a linear asymptotic background was subtracted. The resulting transients $\Delta\lambda_{\text{LSPR}}(t)$ for the trans–cis and cis–trans transition, respectively, are shown in Figure 2c,d at different irradiation intensities (for the 1 SAM, see the SI). Within the experimental accuracy the reactions follow first-order kinetics as already found in previous studies by conventional SPR and photochemical methods.⁵⁶ The isomerization rate constants k , obtained by simple exponential fitting of the data (Figure

2c,d solid lines), on the irradiation intensity are presented for 1 and 2 SAMs in Figure 3a. The bars correspond to the errors

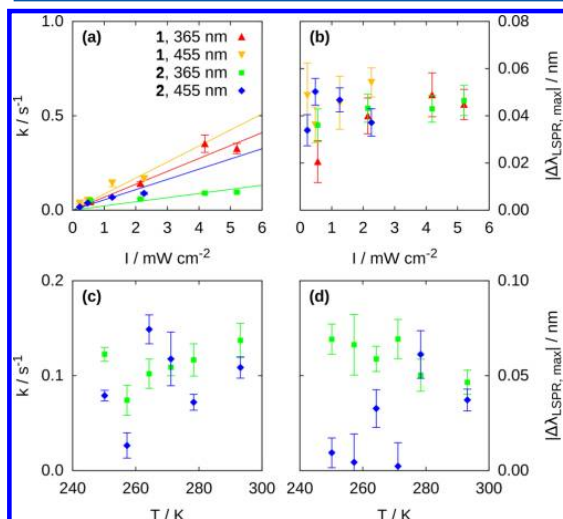


Figure 3. (a,b) Irradiation intensity dependence of the (a) trans–cis and cis–trans photoisomerization rate constants and (b) amplitudes. (c,d) Temperature dependence of the (c) photoisomerization rate constants and (d) amplitudes at intensities of 5.2 mW cm⁻² at 365 nm and 2.26 mW cm⁻² at 455 nm.

provided by the nonlinear least-squares fitting. As expected, k increases with increasing intensity. The total shift $\Delta\lambda_{LSPR,max}$ between trans and cis state does not exhibit a significant dependence on irradiation intensity within the experimental errors (Figure 3b), in agreement with simple first order transitions in a two state system. In this case, the steady-state intensity after sufficient illumination corresponds to the photostationary equilibrium at the corresponding wavelength, which (in the absence of other significant isomerization processes, e.g. thermal relaxation) should be independent of the illumination intensity. Furthermore, while $\Delta\lambda_{LSPR,max}$ is similar for both molecules, the rate constants of 1 SAMs are substantially larger than those of 2 SAMs.

Employing the data in Figure 3a, the effective photoisomerization cross sections σ_{eff} can be determined for a quantitative comparison of the switching efficiency:

$$\sigma_{eff} = \frac{hck}{I_0\lambda} \quad (1)$$

with the Planck constant h , the speed of light c , the irradiation intensity I_0 , and the wavelength λ . The photoisomerization cross sections obtained for the trans–cis and cis–trans transition of the SAMs of the different compounds are given in Table 1. A clear tendency of the sample temperature on the photoisomerization reactions, i.e., on the rate constants (Figure 3c) and the total shifts (Figure 3d), could not be identified within the measurement accuracy (the raw data are given in the SI).

In addition, the stability of the cis isomer against thermal relaxation into the trans isomer was assessed. For this, two measurements were performed, in which the sample was first irradiated with UV light to generate the cis isomer and then either kept in the dark or irradiated with blue light to actively induce the cis–trans isomerization (see SI). The isomerization proceeds upon blue light irradiation distinctively faster and more complete than that in the dark.

In general, the experimental findings are in agreement with the photoisomerization reactivity identified for several azobenzene-containing thiol SAMs on Au surfaces.^{30,33,35,36} However, the pronounced photoswitching of pure 2 SAMs formed on the plasmonic Au nanodisks of the LSPR sensor feature is surprising. Previous photoelectron spectroscopy experiments of SAMs of these molecules on single-crystalline Au(111)⁵⁶ revealed that only ~1% of the azobenzene moieties underwent photoisomerization, which was explained by steric hindrances in these densely packed adlayers. In particular, the area per molecule in 2 SAMs on Au(111) is 30.4 Å²,³⁶ which is significantly smaller than the 45–50 Å² per azobenzene moiety in an adlayer estimated to be a prerequisite for photoisomerization.³¹ Therefore, it is most probable that photo-switching only occurred for molecules adsorbed at defect sites as, e.g., Au step edges, domain boundaries, or thiol etching pits. The structure of the Au nanodisks is naturally less defined than single-crystalline Au(111) surfaces, i.e., the defect density and thus the area per azobenzene moiety is expected to be distinctively higher. Moreover, the LSPR signal does not

Table 1. Parameters of the Photoinduced trans–cis and cis–trans Isomerization Reactions of Azobenzene-Containing Thiol SAMs on Au Substrates Obtained in This Work and Previous Studies

results				
compound	technique	λ /nm	$\sigma_{eff}/10^{-18} \text{ cm}^2$	
1	LSPR	365	38.5 ± 2.7	
1	LSPR	455	37.2 ± 4.7	
2	LSPR	365	11.5 ± 2.4	
2	LSPR	455	19.5 ± 2.4	
literature				
reference	compound	technique	λ /nm	$\sigma_{eff}/10^{-18} \text{ cm}^2$
36	1	CV	365	8.2 ± 3.9
36	2/ <i>n</i> -butanethiol	CV	365	7.5 ± 4.2
36	2/ <i>n</i> -butanethiol	SPR	365	3.6 ± 1.5
36	2/ <i>n</i> -butanethiol	SPR	435	2.4 ± 1.0
30,33	C ₆ H ₁₃ AzoOC ₁₂ H ₂₄ SSC ₁₂ H ₂₅	SPR	364	5.7
30,33	C ₆ H ₁₃ AzoOC ₁₂ H ₂₄ SSC ₁₂ H ₂₅	SPR	440	3.2

homogeneously originate from the entire Au nanodisks, but the maximum amplification of the local electric field occurs at the bottom and top rim edges of the coin-shaped nanoparticle,⁵⁷ which are presumably even more defect-rich than the plain disks surface. In accordance with that idea, reversible photoisomerization of 2 SAMs on very thin, rough Au films could be observed by UV/vis spectroscopy.⁵⁸

The pronounced irradiation intensity dependence of the rate constants and negligible intensity dependence of the shifts of the LSP resonance can be explained by a simple kinetical model, which considers only the trans-cis and cis-trans photoisomerization as well as the thermal cis-trans relaxation of azobenzene as first-order processes, under the precondition that the former, photoinduced reactions dominate over the latter, i.e., occur significantly faster. Also the virtually temperature-independent reactivity can only be understood by this assumption, i.e., is a clear indication that cis-azobenzene in these SAMs is comparably stable against thermal relaxation.

The effective photoisomerization cross sections identified here range between 11 and $38 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (see Table 1). For 2 SAMs the cross section for cis-trans is clearly larger than that for trans-cis isomerization. The distinctively larger cross sections for 1 than for 2 SAMs are most probably due to more pronounced steric hindrances, since the latter molecule exhibits an additional hexane headgroup at the azobenzene functionality, which is structurally flexible and thus could easily entangle with those of adjacent molecules in these densely packed adlayers.

The cross sections for 1 SAMs are by a factor of 4–5 larger than observed in our previous cyclic voltammetry study for SAMs of this compound on single-crystalline Au(111)³⁶ (see Table 1). Reasons for this may be the lower structural order of the SAMs on LSPR sensor chips (see above) and the different environment (N_2 atmosphere instead of electrolyte solution). The values determined by LSPR for 2 SAMs may be compared with those previously obtained for mixed SAMs of 2 and *n*-butanethiol spacer molecules³⁶ as well as for SAMs of an unsymmetric azobenzene-containing disulfide on different Au substrates.^{30,33} Cyclic voltammetry here provides very similar cross sections,³⁶ but conventional SPR studies in organic solvents^{30,33,36} obtained values that were significantly lower. Again these differences can be attributed to the different Au surface structure and environment.

The cis-trans back-isomerization in the dark occurs for the SAMs of the two studied compounds distinctively faster than in solution and is also in disagreement with our previous findings for such SAMs by cyclic voltammetry and conventional SPR.³⁶ It is most probably light-induced, although the absorption bands of the adsorbate molecules are not in the spectral range of the employed white light probing beam since the short wavelength range is efficiently attenuated by appropriate filters (see Figure 1d), i.e., it cannot be due to direct photoisomerization. Moreover, the molecular absorption bands and the localized surface plasmon resonance wavelength are distinctively spectrally separated (see Figure 1d). Possibly, the back-isomerization is due to a secondary effect, e.g., local heating of the sample by the measurement beam via light absorption in the Au nanodisks.⁵⁹

CONCLUSIONS

We have demonstrated that the LSPR technique can be applied to study photoswitching reactions in azobenzene-containing thiol SAMs, i.e., is sufficiently sensitive to monitor such very

small changes in situ and in real time. For the SAMs of both studied compounds, very similarly highly reversible and efficient isomerization reactions were found. The photoinduced processes occurred significantly faster than the thermal back-isomerization. The exact details of the sensing mechanism are at this point not clear, however, qualitatively we speculate that the observed spectral shifts of the LSPR during photoisomerization are due to changes of molecular dipole moment and changes in the adlayer extension in the sensing volume of the plasmonic disk. In contrast to conventional SPR instruments employing the Kretschmann configuration,³⁶ which are optimized for studies in aqueous media, LSPR has the advantage of operating in transmission geometry, which makes it easy to measure in a wide variety of environments, including gases. The latter also allows to perform studies over a much wider temperature range. Furthermore, typical problems of plasmon spectroscopy in liquid environment, such as fluctuations in pressure, flow rate, and temperature as well as bubble formation, are excluded, leading to improved background stability (i.e., a factor of 10 lower drift). In conclusion, LSPR is an interesting novel method for studying the kinetics of the photoisomerization reactivity of such functional adlayer systems.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

We provide experimental data for 1 SAMs. These data contain the irradiation intensity dependence and temperature dependence. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: clangham@chalmers.se (C.L.); magnussen@physik.uni-kiel.de (O.M.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft to the Sonderforschungsbereich 677 "Funktionen durch Schalten" (M.M., U.J., S.U., M.H., R.H., O.M.), the Swedish Research Council project 2010-4041 (CL), the Chalmers Area of Advance Nanoscience and Nanotechnology (CL), the Swedish Energy Agency project dnr. 0189-1 "Nanoscience and Nanotechnology for Sustainable Energy and Environment" (VG) and the Myfab Research Infrastructure for Micro and Nanofabrication (C.L., V.G.).

REFERENCES

- (1) Browne, W. R.; Feringa, B. L. Light Switching of Molecules on Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.
- (2) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- (3) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- (4) Klajn, R. Immobilized Azobenzenes for the Construction of Photoresponsive Materials. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2247–2279.
- (5) Hartley, G. S. The cis-Form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal cis-trans-Conversion of Azobenzene and Some Derivatives. *J. Chem. Soc.* **1938**, 633–642.

- (6) Hamelmann, F.; Heinzmann, U.; Siemeling, U.; Bretthauer, F.; Vor der Brügggen, J. Light-Stimulated Switching of Azobenzene-Containing Self-Assembled Monolayers. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1–5.
- (7) Yu, H.-Z.; Wang, Y.-Q.; Cheng, J.-Z.; Zhao, J.-W.; Cai, S.-M.; Inokuchi, H.; Fujishima, A.; Liu, Z.-F. Fabricating Electroactive Azobenzene Self-Assembled Monolayers and Their Characterization. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 327–330.
- (8) Wang, Y.-Q.; Yu, H.-Z.; Cheng, J.-Z.; Zhao, J.-W.; Cai, S.-M.; Liu, Z.-F. End-Group-Dominated Electrochemical Kinetics of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1996**, *12*, 5466–5471.
- (9) Yu, H.-Z.; Wang, Y.-Q.; Cheng, J.-Z.; Zhao, J.-W.; Cai, S.-M.; Inokuchi, H.; Fujishima, A.; Liu, Z.-F. Electrochemical Behavior of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1996**, *12*, 2843–2848.
- (10) Zhu, T.; Yu, H. Z.; Cai, S. M.; Liu, Z. F. Electrochemical in Situ Raman Study of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *294*, 79–82.
- (11) Zhang, J.; Zhao, J.; Zhang, H. L.; Li, H. L.; Liu, Z. F. Structural Evaluations of Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Gold by Reflectance FTIR Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 90–94.
- (12) Wu, Z.; Dong, D.; Zhang, H.; He, H.; Liu, Z. Monitoring the Electrochemical Transformation of an Azobenzene-Terminated Alkanethiolate Monolayer at Gold by Chemical Force Microscopy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *337*, 305–308.
- (13) Jung, U.; Baisch, B.; Kaminski, D.; Krug, K.; Elsen, A.; Weisen, T.; Raffia, D.; Stettner, J.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. Structure and Redox Behavior of Azobenzene-Containing Monolayers on Au(111): A Combined STM, X-ray Reflectivity, and Voltammetry Study. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619*–620, 152–158.
- (14) Jung, U.; Müller, M.; Fujimoto, N.; Ikeda, K.; Uosaki, K.; Cornelissen, U.; Tuzcek, F.; Bornholdt, C.; Zargarani, D.; Herges, R.; Magnussen, O. Gap-Mode SERS Studies of Azobenzene-Containing Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 366–375.
- (15) Caldwell, W. B.; Campbell, D. J.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Malik, A.; Durbin, M. K.; Dutta, P.; Huang, K. G. A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkane-thiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron In-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6071–6082.
- (16) Wolf, H.; Ringsdorf, H.; Delamarche, E.; Takami, T.; Kang, H.; Michel, B.; Gerber, C.; Jaschke, M.; Butt, H.-J.; Bamberg, E. End-Group-Dominated Molecular Order in Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7102–7107.
- (17) Jaschke, M.; Schönherr, H.; Wolf, H.; Butt, H.-J.; Bamberg, E.; Besocke, M. K.; Ringsdorf, H. Structure of Alkyl and Perfluoroalkyl Disulfide and Azobenzenethiol Monolayers on Gold(111) Revealed by Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2290–2301.
- (18) Zhu, T.; Yu, H. Z.; Wang, J.; Wang, Y. Q.; Cai, S. M.; Liu, Z. F. Two-Dimensional Surface Enhanced Raman Mapping of Differently Prepared Gold Substrates with an Azobenzene Self-Assembled Monolayer. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 334–340.
- (19) Wang, R.; Iyoda, T.; Jiang, L.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Structural Investigation of Azobenzene-Containing Self-Assembled Monolayer Films. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 213–219.
- (20) Wang, R.; Iyoda, T.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Electrochemical Modulation of Molecular Conversion in an Azobenzene-Terminated Self-Assembled Monolayer Film: An in Situ UV-Visible and Infrared Study. *Langmuir* **1997**, *13*, 4644–4651.
- (21) Tamada, K.; Nagasawa, J.; Nakanishi, F.; Abe, K.; Hara, M.; Knoll, W.; Ishida, T.; Fukushima, H.; Miyashita, S.; Usui, T.; Koini, T.; Lee, T. R. Structure of SAMs generated from Functionalized Thiols on Gold. *Thin Solid Films* **1998**, *327*–329, 150–155.
- (22) Tamada, K.; Nagasawa, J.; Nakanishi, F.; Abe, K.; Ishida, T.; Hara, M.; Knoll, W. Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111). *Langmuir* **1998**, *14*, 3264–3271.
- (23) Zhang, W.-W.; Li, H.-F.; Liu, L.; Xie, J.-L.; Lu, C.-S.; Zhou, Y.; Ren, X.-M.; Meng, Q.-J. Preparation and Electrochemistry of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold—Long Range Tunneling and End-Group Hydrogen Bonding Effect. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 82–87.
- (24) Zhang, W.-W.; Ren, X.-M.; Li, H.-F.; Lu, C.-S.; Hu, C.-J.; Zhu, H.-Z.; Meng, Q.-J. Study on Self-Assembled Monolayers of Functionalized Azobenzene Thiols on Gold: XPS, Electrochemical Properties, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 150–157.
- (25) Weber, R.; Winter, B.; Hertel, I. V.; Stiller, B.; Schrader, S.; Brehmer, L.; Koch, N. Photoemission from Azobenzene Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7768–7775.
- (26) Zhang, W.-W.; Ren, X.-M.; Li, H.-F.; Xie, J.-L.; Lu, C.-S.; Zou, Y.; Ni, Z.-P.; Meng, Q.-J. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) from Different Azobenzene Self-Assembled Monolayers and Sandwiches. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 173–180.
- (27) Ito, M.; Wei, T. X.; Chen, P.-L.; Akiyama, H.; Matsumoto, M.; Tamada, K.; Yamamoto, Y. A Novel Method for Creation of Free Volume in a One-Component Self-Assembled Monolayer. Dramatic Size Effect of Para-Carborane. *J. Mater. Chem.* **2004**, *15*, 478–483.
- (28) Schmidt, R.; McNellis, E.; Freyer, W.; Brete, D.; GieÅyel, T.; Gahl, C.; Reuter, K.; Weinelt, M. Azobenzene-Functionalized Alkanethiols in Self-Assembled Monolayers on Gold. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2008**, *93*, 267–275.
- (29) Gahl, C.; Schmidt, R.; Brete, D.; McNellis, E. R.; Freyer, W.; Carley, R.; Reuter, K.; Weinelt, M. Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1831–1838.
- (30) Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T. X. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir* **2002**, *18*, 5239–5246.
- (31) Akiyama, H.; Tamada, K.; Nagasawa, J.; Abe, K.; Tamaki, T. Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130–135.
- (32) Manna, A.; Chen, P.-L.; Akiyama, H.; Wei, T.-X.; Tamada, K.; Knoll, W. Optimized Photoisomerization on Gold Nanoparticles Capped by Unsymmetrical Azobenzene Disulfides. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 20–28.
- (33) Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X.; Kim, S.-A. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers: Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction. *Langmuir* **2003**, *19*, 2306–2312.
- (34) Nagahiro, T.; Akiyama, H.; Hara, M.; Tamada, K. Photoisomerization of Azobenzene Containing Self-Assembled Monolayers Investigated by Kelvin Probe Work Function Measurements. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 128–133.
- (35) Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.; Wolf, H. Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces. *Langmuir* **1998**, *14*, 6436–6440.
- (36) Jung, U.; Filinova, O.; Kuhn, S.; Zargarani, D.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. Photoswitching Behavior of Azobenzene-Containing Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 13913–13923.
- (37) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley VCH Verlag GmbH: New York, 2010.
- (38) Lal, S.; Link, S.; Halas, N. J. Nano-Optics from Sensing to Waveguiding. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 641–648.
- (39) Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G. Nanostructured Plasmonic Sensors. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494–521.

(40) Anker, J. N.; Paige Hall, W.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. *Nano Materials* **2008**, *7*, 442–453.

(41) Larsson, E. M.; Syrenova, S.; Langhammer, C. Nanoplasmonic Sensing for Nanomaterials Science. *Nanophotonics* **2012**, *1*, 249.

(42) Shalaev, V. M. Optical Negative-Index Metamaterials. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 41–48.

(43) Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205–213.

(44) Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 442–453.

(45) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828–3852.

(46) Link, S.; El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.

(47) Langhammer, C.; Larsson, E. M.; Kasemo, B.; Zorić, I. Indirect Nanoplasmonic Sensing: Ultrasensitive Experimental Platform for Nanomaterials Science and Optical Nanocalorimetry. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3529–3538.

(48) Hsiao, V. K. S.; Zheng, Y. B.; Juluri, B. K.; Huang, T. J. Light-Driven Plasmonic Switches Based on Au Nanodisk Arrays and Photoresponsive Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3528–3532.

(49) Zheng, Y. B.; Kiraly, B.; Cheunkar, S.; Huang, T. J.; Weiss, P. S. Incident-Angle-Modulated Molecular Plasmonic Switches: A Case of Weak Exciton-Plasmon Coupling. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2061–2065.

(50) Ming, T.; Zhao, L.; Xiao, M.; Wang, J. Resonance-Coupling-Based Plasmonic Switches. *Small* **2010**, *6*, 2514–2519.

(51) Zheng, Y. B.; Yang, Y.-W.; Jensen, L.; Fang, L.; Juluri, B. K.; Flood, A. H.; Weiss, P. S.; Stoddart, J. F.; Huang, T. J. Active Molecular Plasmonics: Controlling Plasmon Resonances with Molecular Switches. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 819–825.

(52) Zoric, I.; Zach, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2535–2546.

(53) Dahlin, A. B.; Tegenfeldt, J. O.; Höök, F. Improving the Instrumental Resolution of Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4416–4423.

(54) Bingham, J. M.; Anker, J. N.; Kreno, L. E.; Duyne, R. P. V. Gas Sensing with High-Resolution Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17358–17359.

(55) Zhdanov, V. P.; Zoric, I.; Kasemo, B. Plasmonics: Heat Transfer between Metal Nanoparticles and Supporting Nanolayers. *Physica E* **2012**, *44*, 113–118.

(56) Heinemann, N.; Grunau, J.; Leibner, T.; Andreyev, O.; Kuhn, S.; Jung, U.; Zargarani, D.; Herges, R.; Magnussen, O.; Bauer, M. Reversible Switching in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene Thiolates on Au(111) Probed by Threshold Photoemission. *Chem. Phys.* **2012**, *402*, 22–28.

(57) Dmitriev, A.; Högglund, C.; Chen, S.; Fredriksson, H.; Pakizeh, T.; Käll, M.; Sutherland, D. S. Enhanced Nanoplasmonic Optical Sensors with Reduced Substrate Effect. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3893–3898.

(58) Akiyama, H.; Tamada, K.; Nagasawa, J.; Abe, K.; Tamaki, T. Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130–135.

(59) Baffou, G.; Girard, C.; Quidant, R. Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 136805.

**Localized Surface Plasmon Resonance
Investigations of Photoswitching
of Azobenzene-Functionalized
Self-Assembled Monolayers on Au
Supporting Information**

Mathias Müller,[†] Ulrich Jung,[†] Viktoria Gusak,[‡] Sandra Ulrich,[¶] Michelle Holz,[¶]
Rainer Herges,[¶] Christoph Langhammer,^{*,‡} and Olaf Magnussen^{*,†}

*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu
Kiel, Leibnizstraße 19, 24118 Kiel, Germany, Department of Applied Physics, Chalmers
University of Technology, Fysikgränd 3, SE-412 96 Gothenburg, Sweden, and
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany*

E-mail: clangham@chalmers.se; magnussen@physik.uni-kiel.de

*To whom correspondence should be addressed

[†]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

[‡]Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology

[¶]Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

5 LSPR-Untersuchung der Photoisomerisationskinetik von Azothiol-SAMs auf Gold-Nanoscheiben

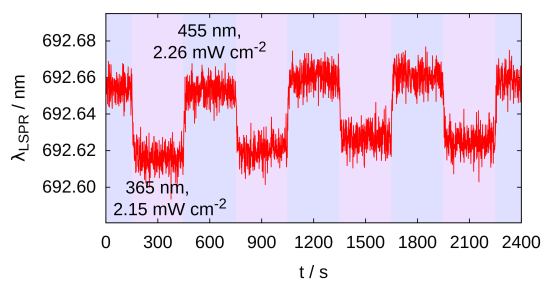


Figure S 1: Photoinduced changes of the LSPR wavelength for a **1** SAM on a LSPR sensor chip upon irradiation with UV light (365 nm, 2.15 mW cm⁻², *trans-cis* isomerization) and blue light (455 nm, 2.26 mW cm⁻², *cis-trans* isomerization).

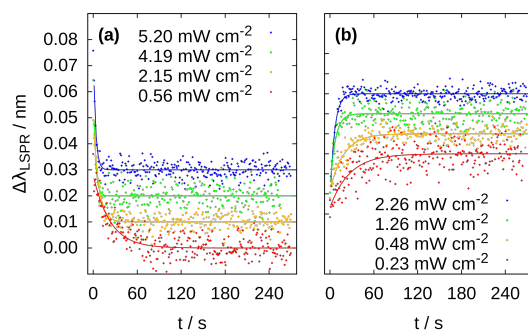


Figure S 2: Irradiation intensity dependence of the LSPR shifts (typically 5 switching events coadded) due to the (a) *trans-cis* and (b) *cis-trans* photoisomerization for a **1** SAM on a LSPR sensor chip at roomtemperature. The data were corrected by a linear background obtained by fitting the last 150 s and were offset by 0.01 nm with respect to each other.

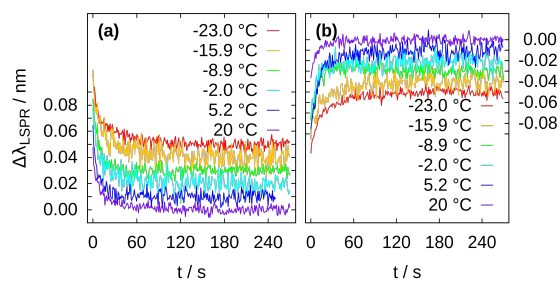


Figure S 3: Temperature dependence of the LSPR shift due to the (a) *trans-cis* and (b) *cis-trans* photoisomerization for a **2** SAM on a LSPR sensor chip at intensities of 5.2 mW cm⁻² at 365 nm and 2.26 mW cm⁻² at 455 nm.

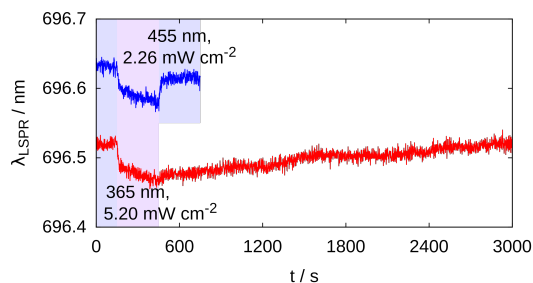


Figure S 4: *cis-trans* backisomerization of a **2** SAM on a sensor chip in the dark and upon blue light irradiation (455 nm, 2.26 mW cm⁻²). The isomerization proceeds upon blue light irradiation distinctly faster and more complete than in the dark. The gradual increase in signal between 500 and 3000 s not necessarily is due to thermal relaxation, but may (at least partially) also be caused by the effect of the irradiation at $\lambda > 590$ nm employed for the LSPR measurements, indicating that the *cis* state is stable on the time scale of the photoswitching experiments. Due to the broad absorption peak of the n- π^* transition, even light at these wavelengths may lead to slow *cis-trans* photoisomerization.

6. Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie

Die UV/VIS Spektroskopie findet viel Verwendung in der Charakterisierung molekularer Photoschalter und deren Absorptionprozessen. Gegenüber etablierten, konventionellen Spektroskopiemethoden für Photoschalter in Lösungen und SAMs, wie z.B. (L-)SPR und Elektrochemie, kann auf notwendige Kopplungsmedien oder Pufferlösungen verzichtet werden, sodass äußere Einflüsse auf das Photoschalten minimiert werden. Zu den Grunduntersuchungsaufgaben gehört die Untersuchung der photostationären Zustände, der Einflüsse auf Anregungsenergien durch Lösungsmittel und der photoinduzierten *cis*-Ausbeute [28, 120–122]. Die Untersuchung der Photoisomerisationskinetik hat sich dabei bisher weitgehend auf die Schalter in Lösungen konzentriert. Das Photoschalten in SAMs wurde bisher hauptsächlich qualitativ mittels Absorptionsspektroskopie in Transmissionsgeometrie und durch das Vermessen von Absolutspektren nachgewiesen [46, 123–125]. Das Vermögen zur Charakterisierung der Photoisomerisationskinetik in SAMs mittels UV/VIS Spektroskopie wird in dieser Veröffentlichung anhand eines in der Literatur bekannten Referenzsystems **1** und **2** erprobt [119, 126, 127] und hinsichtlich der Auflösung von Photoschalten und der damit verbundenen Kinetik in SAMs geringer Packungsdichte diskutiert. Weitgehend werden Korrekturen umgesetzt, um die signifikante Verringerung des $\pi - \pi^*$ Absorptionssignals zu adressieren, die durch die Polarisation des Spektrometers und aufgrund der Stellung des einfallenden E-Feldes zum Übergangsdipolmoment des Azobenzol bedingt ist.

Für den SFB677 „Funktionen durch Schalten“ erweitert diese Arbeit das Verständnis der thermischen *cis-trans* Isomerisation von Azobenzol enthaltenden TATA-Derivaten. Es ist in der Literatur bekannt, dass diese Azobenzol enthaltenden Plattformderivate in Lösungsphase eine Halbwertszeit von Tagen im *cis*-Zustand aufweisen [15], jedoch auf Au(111)-Einkristall Bulkoberflächen innerhalb weniger Sekunden thermisch vom *cis*-Isomer zum *trans*-Isomer rückisomerisieren [21]. Diese signifikante Zeitdifferenz von mehreren Größenordnungen wird durch IR-

RAS Messungen auf 100 nm dicken Goldfilmen mit einer Halbwertszeit von einer Minute [21] und den hier veröffentlichten UV/VIS Messungen von SAMs auf 10 nm dicken Golddünnschichten und einer Halbwertszeit von wenigen Stunden komplettiert (Abb. 6.1). Nichtveröffentlichte Ergebnisse der thermischen Rückisomerisation von Azobenzol enthaltenden TATA Derivaten auf 4 nm großen Gold Kolloiden in Lösung liefern Halbwertszeiten, die zwischen den Ergebnissen der UV/VIS Messungen auf 10 nm dünnem Gold und der Lösung einzuordnen sind [128].

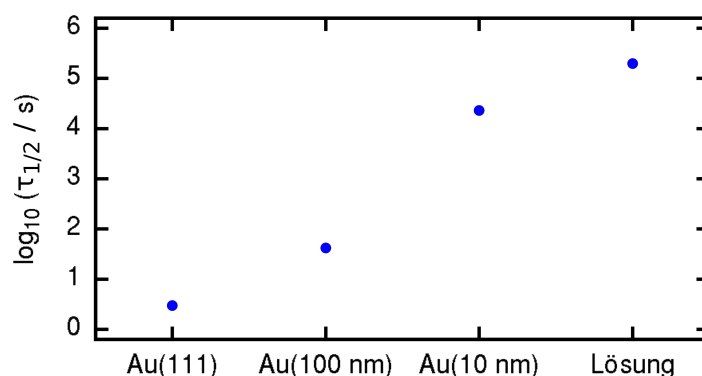


Abbildung 6.1.: Vergleich der thermisch induzierten *cis-trans* Rückschaltrate von Azobenzol enthaltenden TATA Derivaten auf unterschiedlich dicken Goldsubstraten und in Lösungsphase.

Der die Rückisomerisation beschleunigende Prozess auf dicker werdenden Goldsubstraten ist noch nicht analytisch verstanden. Die in dieser Arbeit ermittelte Kompletierung des Trends, dass weniger Gold im Einflussbereich des TATA Schalterderivates zu größeren Halbwertszeiten hinsichtlich der thermischen Rückisomerisation führt, soll zur Vertiefung des Verständnisses beitragen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Journal *Langmuir* der American Chemical Society eingereicht.

UV/VIS spectroscopy studies of the photoisomerization kinetics in self-assembled azobenzene-containing adlayers

N. R. Krekiehn,[†] M. Müller,[†] U. Jung,[†] S. Ulrich,[‡] R. Herges,[‡] and O. M. Magnussen^{*,†}

Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany, and Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

KEYWORDS: molecular switches, photoswitching, azobenzene, thiols, platform concept, self-assembled monolayers (SAMs), UV/VIS spectroscopy, (photoswitching) kinetics

Abstract

Direct comparative studies of the photoisomerization of azobenzene derivatives in self-assembled adlayers on Au and as free molecules in dichloromethane solution were performed using UV/VIS spectroscopy. For all studied systems a highly reversible *trans-cis* isomerization in the adlayer is observed. Quantitative studies of the absorbance changes and photoisomerization kinetics reveal that in azobenzenes

*To whom correspondence should be addressed

[†]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany

[‡]Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

mounted as freestanding vertical groups on the surface via triazatriangulene-based molecular platforms photoswitching is nearly uninhibited by the local environment in the adlayer. The blue shift of the π - π^* transition in adlayers of these molecules is in good agreement with theoretical studies of the effect of excitonic coupling between the molecules. In contrast, in azobenzene-containing thiol self-assembled monolayers the fraction of photoswitching molecules and the photoisomerization kinetics is significantly reduced compared to free molecules in solution.

Introduction

The functionalization of surfaces using immobilized molecules (e.g. spiropyranes, imines, azobenzenes) that can be selectively and reversibly altered in their electronic, optical or mechanical properties by external light stimuli is of interest for the fundamental understanding of molecular machines¹ as well as for applications, as e.g. lab-on-a-chip systems², storage devices^{3,4}, sensor applications⁵, or the light-driven motion of liquids for microfluidic devices⁶. The prototypical examples of such optical switches are azobenzene derivatives, which can be photoisomerized from the thermodynamical stable *trans* state to the metastable *cis* state and back by irradiation with UV and blue light, respectively. Azobenzene-containing molecules have been attached to surfaces, in particular gold, using various strategies. The most frequently used approaches employ thiol linkers for covalently binding the molecules to the metal surface in form of self-assembled monolayers (SAMs)⁷⁻⁹. To increase the free volume of the azobenzene unit and thus to reduce steric hindrances for *trans-cis* isomerization azobenzene-containing molecules were coadsorbed in mixed adlayers with simple short-chain alkane thiols¹⁰, equipped with aliphatic side chains¹¹ or bulky spacers¹², or mounted via molecular tripods^{7,13}. In a more recent approach our group attached azobenzene derivatives to triazatriangulene (TATA) platforms, which allows mounting these functional units as freestanding groups perpendicular to the surface^{7,14-16} (see Figure 1a,b). STM studies revealed a well-ordered

hexagonal arrangement of the azobenzene-TATA molecules in these adlayers with intermolecular spacings of ≥ 1 nm^{7,17,18} whereas the surface normal orientation was verified by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements¹⁶. Surface defects, such as steps in the Au substrate, have only small influence on the structure and packing density of these adlayers (Figure 1c).

Of central importance - both from a fundamental point of view, as well as for applications - is the influence of the local environment in the molecular layer on the photoswitching properties. Previous studies have shown that the photoisomerization of azobenzene derivatives can be strongly hindered in molecular adlayers, resulting in switching of only a small fraction of the adsorbed molecules or leading to a slower isomerization reaction^{11,19-21}. In some cases the photoswitching was even completely quenched¹⁹. The precise reasons for these effects are still under debate. Originally, this was predominantly attributed to the close-packed arrangement of the azobenzene units in the SAM, which impedes *trans-cis* photoisomerization by steric constraints^{22,23}. Another explanation is the electronic quenching of the isomerization, caused by alternative pathways for the de-excitation of the optical excited electronic state, which compete with the photoisomerization reaction. The latter may occur due to electronic coupling with the metal substrate²⁴, which is an important effect for molecules in which the azobenzene exhibits a planar adsorption geometry with small spacing to the surface^{12,25}. However, for azobenzene, which is separated from the surface, these effects should not be able to suppress photoswitching according to a recent theoretical study by Benassi and Corni²⁶. Alternatively, de-excitation may occur via excitonic coupling to the neighboring molecules, an effect recently studied using density functional theory (DFT) by Utecht et al.²⁷. In this study a noticeable reduction in the switching probability was found at typical intermolecular distances in azobenzene-containing SAMs. These results were employed for rationalizing the kinetic hindrances and spectral shifts found in previous experimental studies^{28,29}. A main problem in clarifying these effects are the experimental challenges in determin-

ing photoswitching in self-assembled monolayers on metal surfaces and the resulting lack of quantitative data. Most previous studies employed rather indirect methods for investigating the photoisomerization in these photochromic SAMs, such as surface plasmon resonance spectroscopy (SPR)^{11,30–32} or electrochemical techniques^{31,33}. Here, a signal is measured, which is coupled in a complex way to the different optical or chemical properties of the *trans* and *cis* state. Quantitative determination of the absolute surface density of photoswitching molecules with these methods is difficult. Furthermore, these methods usually require the presence of an adjacent solution phase, which may affect the switching behavior. In a few cases photoisomerization in SAMs has been studied by spectroscopic methods, e.g. by infrared absorption spectroscopy³⁴, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)³⁵, and UV/VIS spectroscopy^{28,36–39}, where these problems can in principle be avoided. Most of these measurements usually only allowed to qualitatively determine photoswitching of the molecules on the surface and, in particular, were not employed for detailed kinetic studies.

In this work we present systematic UV/VIS spectroscopy studies of photoisomerization in two types of azobenzene-containing SAMs (azobenzene-thiols and azobenzene-TATA derivatives) on Au surfaces (Figure 1a). For multiple reasons UV/VIS spectroscopy is particularly suited for obtaining more insight into the factors affecting photoswitching in molecular adlayers: First, the strong absorbance of azobenzene allows sensitive detection of submonolayer amounts of these species, as demonstrated in previous UV/VIS studies^{28,36–39}. Second, it enables direct comparison of the behavior of the molecules in the SAM with that in gas phase or solution, for which it is a standard technique for probing photoisomerization. This in particular allows the detection of spectral shifts in the SAM³⁹, to estimate the fraction of photoswitching adsorbates (see below), and to compare measurements of the isomerization kinetics. Previous UV/VIS spectroscopy studies of azobenzene-thiol SAMs reported a blue shift of the π - π^* transition which suggests excitonic coupling between the molecules^{28,29}. We here have measured these shifts in parallel

to the isomerization cross sections, which sheds light on the influence of this coupling on the photoswitching as a function of the molecular arrangement in the adlayer.

Experimental

Molecular switches

The photochromic molecular switches studied in this work were

3-(4-(4-phenylazo)phenoxy)propane-1-thiol and 3-(4-(4-hexyl-phenylazo)phenoxy)propane-1-thiol, denoted as compound **1a** and **1b**, respectively, and (*E*)-12c-[4-(phenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene and (*E*)-12c-[4-[4-(phenyldiazenyl)phenyl]phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene, denoted as compound **2a** and **2b**, respectively (see Figure 1 a). The synthesis of the azobenzene thiol derivatives **1a** and **1b** has been previously reported in^{31,40,41}, as well as the preparation of the azobenzene-TATA derivatives **2a** and **2b** in^{15,17}. The purity was confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry to be better than 99%.

Sample preparation

The substrate for self-assembled monolayer (SAM) formation was a Au thin film of 10 nm nominal thickness with a 1-2 nm Ti adhesion layer on a quartz slide (Phasis Sàrl). The substrate structure was thoroughly characterized (data provided in the Supporting Information). The RMS roughness was determined by atomic force microscopy (AFM, Veeco Dimension V, Tapping mode) to be less than 1 nm. X-ray diffraction measurements with a lab source using the Cu K α_1 line indicate a [111] oriented gold film with a \approx 1% expanded lattice. From X-ray reflectivity measurements a thickness of 11.2 ± 0.3 nm and a roughness of 1 nm was obtained, which is in good agreement with the nomi-

nal film thickness and indicates a smooth homogeneous film. In addition, we used home made Au thin films of 10 nm thickness without adhesion promoter on quartz slides, prepared by physical vapor deposition in our laboratory. The film quality was determined to be similar to the commercially obtained samples. The substrates were rinsed several times with dichloromethane (DCM, Uvasol, spectroscopy grade, Merck) before immersing them for 30 minutes in freshly prepared 100 μM solutions of the molecules in DCM for the formation of the adlayers. After immersion, the substrates were rinsed again with dichloromethane for multiple times in order to remove excess, unbound molecules. DCM was chosen because (i) all substances have a high solubility in DCM, (ii) all substances form well-defined adlayers in DCM^{31,54} and (iii) DCM exhibits negligible absorption between 230 and 800 nm, which is the wavelength range of interest of the present study. Afterwards, the substrate was immediately mounted in the sample holder. All employed glassware was cleaned with fresh and hot piranha acid followed by rigorously rinsing with ultra pure water (18.2 M Ωcm , Elga LabWater).

Instrumentation

The UV/VIS spectroscopy measurements were carried out with a Cary 4000 double-beam spectrometer (Varian Inc.). The intensities used in these studies were $< 10^{-7} \text{ mW cm}^{-2}$, i.e., are orders of magnitude lower than those employed for the photoisomerization. The transmission spectra from thin films were obtained under ambient conditions or nitrogen (5.0) using a custom-built sample holder. At room temperature no difference between the results obtained in air or N_2 was found. The quartz backside of the sample faced the incident monochromatic probe beam and was oriented perpendicular to the beam path. The *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization in the adlayers was induced by irradiating the sample from the backside at an angle of 45° with LEDs with emission maxima at 365 nm (Nichia Corporation) and 450 nm (Luxeon), respectively. This resulted in intensities up to 0.68 mW cm^{-2} (365 nm) and 0.74 mW cm^{-2} (450 nm). All intensity values were

corrected for the absorption by the substrate; given values correspond to the intensity at the Au surface. Photoisomerization of the molecules in solution was recorded with the same setup, using a cuvette with a thickness of 1 mm in place of the quartz sample holder. For studies of the thermal backisomerization a custom-built transmission cell³² was employed, which allowed the control of temperature and atmosphere. In all spectral measurements the spectral resolution $\Delta\lambda$ was set to 1 nm with an integration time of 1 s. The spectral band width was 5 nm and the source changeover between the VIS-lamp and the deuterium lamp occurred at 320 nm. The scan direction was always directed from low to high photon energies. This set of parameters provided the best signal-to-noise ratio, especially for the adlayer absorption measurements, and enabled measurements of absorption changes of $5 \cdot 10^{-5}$.

To reduce the contribution of the substrate either the initially obtained absorption spectrum of the pristine non-functionalized substrate was subtracted, or a second (non-functionalized) Au/Ti/quartz sample was inserted in the reference beam.

Kinetic measurements

The photoisomerization kinetics were measured by monitoring the absorption of the sample at a fixed wavelength of 350 nm with a time resolution of 1 s for molecules in solution and 0.1 - 1 s for adlayers on gold, respectively. While probing the molecules UV and blue light were alternately turned on for a constant time period. Switching irradiation on or off was accompanied by instantaneous jumps of the signal, caused by stray effects. These jumps were removed in the presented data.

As an alternative approach the photoisomerization in the SAMs was studied by alternately irradiating the sample for 10 s by LED, followed by the recording of a full absorption spectrum until the *trans* or *cis* saturated photostationary state was reached. The stepwise irradiation with UV or blue light was limited to 0.97 mW cm^{-2} and 0.92 mW cm^{-2} , respectively. The kinetics of the thermal backisomerization were obtained by consecutively

measuring full spectra between 200 nm and 700 nm (in 1 nm steps with a time of 1 s per data point) at a fixed temperature. The initial *cis* state in these experiments was prepared by irradiating the SAM with UV light for 300 s at 1.4 mW cm^{-2} . For quantitative analysis of the kinetics the peak at $\lambda = 350 \text{ nm}$ was integrated between the isobestic points ($\lambda_1 = 243 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 414 \text{ nm}$). These integrated areas were then normalized with respect to the photostationary *cis* state. This procedure was required by the long-time constants of the thermal relaxation process, the weak signals, and the slow drifts of the background over time scales of hours.

Results

Azobenzene-containing thiols

First, we discuss the azobenzene-containing thiols, using compound **1a** as an example (analog spectra for a **1b** solution and SAM are provided in the Supporting Information). UV/VIS absorption spectra of **1a** in DCM solution (Figure 2a, dashed lines) are shown for the photostationary state at 365 nm and 450 nm irradiation, corresponding to a state containing predominantly *cis* and *trans* azobenzene, respectively. In good agreement with previous data⁴², the $\pi\text{-}\pi^*$ and the $n\text{-}\pi^*$ bands are observed. Photoisomerization into the *cis* state results in a significant reduction of the $\pi\text{-}\pi^*$ and an increase of the $n\text{-}\pi^*$ band. Absorption spectra of the self-assembled monolayers (Figure 2a, solid lines) are dominated by the contribution of the Au/quartz substrate, caused by small differences between the samples and the pristine substrates used for the reference spectra. Despite the resulting strong non-linear background, the $\pi\text{-}\pi^*$ transition can be clearly resolved, demonstrating that these SAMs of short-chain thiol bound azobenzene compounds can exhibit pronounced photoswitching. Very similar spectroscopic data, albeit with larger absorption changes, were obtained in the UV/VIS studies of azobenzene thiol derivative monolayers by the group of Hara^{21,39}. For better comparison of the spectroscopic data

of the SAMs and of molecules in solution, difference spectra were obtained via the subtraction of the *cis* from the *trans* spectra (Figure 2b). Obviously, the difference spectrum $\Delta\text{Abs}(\lambda)$ of the **1a** SAM is, apart from a slight broadening of the π - π^* band, in excellent agreement with that recorded in DCM, indicating that the optical absorption of **1a** molecules is not severely affected by adsorption on the Au substrate. The π - π^* peak intensity ($\Delta\text{Abs} = (9 \pm 3) \cdot 10^{-4}$) varies by about 33% between different samples. The absorbance changes and peak positions of all studied SAMs are summarized in Table 1 (given values and errors correspond to average and standard deviation of all experiments).

The photoisomerization kinetic of **1a** in solution and within the SAM was studied by monitoring the absorption at a fixed wavelength $\lambda = 350$ nm as a function of time. In these measurements the samples were alternatingly irradiated by UV and blue light until a photostationary state was reached. Highly reversible and reproducible absorption changes were observed for both the molecules in solution and the SAM (Figure 3a). The magnitude of the absorption changes depends slightly on the irradiation intensity, but overall is in good agreement with that found in the difference spectra. Systematic kinetic studies of the *trans-cis* and the *cis-trans* isomerization were performed as a function of the irradiation intensity (Figure 3b-e). Fits of these data by single exponential decay functions (solid lines in Figure 3) perfectly describe the experimental intensity curves, revealing that the *trans-cis* isomerization in the solution as well as in the SAM can be described by well-defined first-order transitions. The corresponding rate constants (Figure 4a) increase linearly with the irradiation intensity, as expected for a simple photoisomerization process.

Using the slope k/I of the curves in Figure 4a the effective photoisomerization cross section σ_{eff} can be calculated via

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{k}{I} \quad (1)$$

The resulting values of σ_{eff} for the *trans-cis* and *cis-trans* isomerization of all compounds in solution and in the SAM are summarized in Table 2 and depicted in Figure 9. Here, the σ_{eff} values for the molecules in the SAM were corrected for the anisotropic orientation distribution of the transition dipole moments (see discussion and Supporting Information for details).

Azobenzene functionalized TATA

In a similar manner, the photoisomerization of the azobenzene-containing TATA derivatives **2a** and **2b** was studied, illustrated in the following for the case of **2b** (see Supporting Information for the data on **2a**). In agreement with previous results^{15,43}, the absorption spectra of the photostationary state of **2b** in dichloromethane solution (Figure 5a, dashed lines) show a significant decrease in the π - π^* band intensity and an increasing n - π^* intensity after irradiation with UV light (*cis* in Figure 5a). In addition, the strong bands at 277 and 300 nm, which result from the TATA platform and an energetically higher π - π^* band, also increase significantly. After irradiation with blue light (*trans* in Figure 5a) a complete reversal of these spectral changes is observed. The spectra exhibit clear isobestic points (nodes in the difference spectrum) at 218, 243, 320 and 414 nm (Figure 5b).

Absorption spectra of *trans* and *cis* **2b** SAMs on Au (Figure 5a, solid lines) exhibit analogous behavior in the regime from 250 to 400 nm. However, the difference spectra (Figure 5b) clearly reveal that the π - π^* band in the UV spectrum of the SAM is blue-shifted by ≈ 7 nm. Furthermore, less prominent changes in the spectral range of the TATA-related bands (275 to 300 nm) are found. The changes in absorbance are even lower than for the azobenzene-thiol SAMs, as expected for these adlayers, in which the azobenzene moieties are isolated free-standing units. Average peak intensities of $\Delta\text{Abs} \approx (3.1 \pm 1.8) \cdot 10^{-4}$ were found. The spread of the ΔAbs values results from a few experiments in which significantly lower as well higher values were observed (see Supporting Information for all values). The latter is probably caused by a residual bilayer, caused by imperfect sample

preparation¹⁷.

The *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization processes of the azobenzene-TATA compounds in solution follow first-order kinetics (Figure 6a,c). Studies of the photoisomerization kinetics of the azobenzene-TATA SAMs (Figure 6b,d) required longer integration time of 10 s (noise reduction), i.e., a reduced time resolution, because of the weak signals. Within the statistical errors the latter intensity transients also are well described by exponential decay functions, indicating that the transitions likewise are of first-order. As an alternative approach, the photoisomerization processes in the SAM were studied by repeatedly irradiating the sample with doses (10 s of UV or blue light, respectively) and subsequently recording full spectra (Figure 7a,b). These data clearly illustrate that the intensity changes at $\lambda = 350$ nm result from the decrease or increase in the $\pi\text{-}\pi^*$ band intensity (the increasing shoulder at $\lambda = 310$ nm in Figure 7a originates from linear shifts in the spectral background within the experimental period). The integrated absorption bands (Figure 7c) also exhibit first-order kinetics. The corresponding rate constants for *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization (displayed in Figure 4b for $I = 0.97$ mW cm⁻² and $I = 0.92$ mW cm⁻², respectively) are in good agreement with those measured at fixed wavelength.

Also for the azobenzene-TATA compounds a linear increase of the corresponding rate constants with the irradiation intensity was found in DCM and in the SAM, as illustrated in Figure 4b for **2b**. The corresponding effective photoisomerization cross sections σ_{eff} are given in Table 2.

Finally, the thermal *cis-trans* backisomerization of the **2b** SAM was monitored at several temperatures in dry nitrogen atmosphere (Figure 8). Although these studies are impeded by the small signals and the slow drift in the background, characteristic time constants on the order of several hundred minutes were obtained, which is approximately one order of magnitude faster than for **2b** molecules in DCM solution.

Discussion

The UV/VIS spectroscopy data presented in the previous section allow direct quantitative comparison of the photoisomerization of the self-assembled azobenzene derivative monolayers with that of the corresponding molecules in solution. This allows to address in more detail the question how the local environment in the SAM affects the azobenzene photoswitching. In particular, we will address the effects of this environment on (i) the photostationary states, i.e., the fraction of molecules in the SAM undergoing photoswitching, (ii) the spectral shifts, and (iii) the photoisomerization kinetics. In all these aspects we will first consider the azobenzene-TATA compounds, which feature an ordered $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ in-plane structure and a defined orientation of the azobenzene relative to the surface^{16,17,44}. We then will discuss for comparison **2a** SAMs, where a mono- and a bilayer phase coexist on the surface¹⁷, and the structurally more poorly defined azobenzene-thiol SAMs. Although the surface quality of the ultrathin Au(111) films employed in the UV/VIS studies is lower than that of well-defined Au single crystals, a similar adsorption geometry and packing density in the adlayer is expected on the basis of STM observations in areas with high step density (Figure 1c), which show that the hexagonal $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ adlattice of the azobenzene-TATA adlayers is largely preserved.

We commence our discussion by analyzing the magnitude of the absorption changes at the π - π^* band, which is related to the surface density $\Gamma_{trans-cis}$ of those adsorbates that undergo photoswitching. For comparison with the data obtained for molecules in solution, two main differences have to be considered: First, the molecules in the SAM have a defined orientation with respect to the incident probe beam of the spectrometer, rather than being oriented isotropically. Second, one has to consider the specific thin film geometry of the experiment, which can lead to additional losses (e.g. due to reflectance changes). For addressing the first point we recall that azobenzene-TATA compounds feature a perpendicular adsorption geometry on the Au surface (see Figure 1b), resulting in

a well-defined angle of $\theta = 15^\circ$ between the surface normal and the π - π^* transition dipole moment (TDM) of the *trans* azobenzene moiety (the contribution of the *cis* isomer at this wavelength is very low and can be neglected) according to DFT calculations (see supporting information). Because of this orientation the in-plane component of the TDM and thus the absorbance of normal incidence light is reduced by a factor $f_{or} = \frac{3}{2} \cdot \sin^2(\theta) = 0.100$ relative to isotropically oriented molecules (see Supporting Information). Assuming that the extinction change $\Delta\varepsilon$ of the SAM is identical to that of **2b** molecules in DCM and considering the orientation factor, the surface density in the SAM (taking only absorption into account) is $\Gamma = \Delta\text{Abs} \cdot N_A / (f_{or} \cdot \Delta\varepsilon)$.

For **2b** SAMs with a $\Delta\text{Abs} = 3.1 \cdot 10^{-4}$ we obtain $\Gamma = 1.04 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, which is 148% of the surface density expected for a perfect $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ adlayer. In order to also consider the effect of changes in reflectance we performed numerical calculations for the transmission of the entire sample, consisting of a 1 mm amorphous quartz glass substrate, a 2 nm Ti layer, a 10 nm Au film, and a monolayer of azobenzene with the surface density of the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ superstructure and the extinction values of the *trans* or *cis* azobenzene-TATA molecules in solution, corrected by f_{or} (see Supporting Information for details). From this we obtain a change in absorbance ΔAbs of $2.25 \cdot 10^{-4}$ for **2b** SAMs. The value typically observed is $\approx 30\%$ higher (see Table 1), indicating that the **2b** coverage exceeds a full monolayer. However, a significant fraction of this excess coverage stems from the presence of a physisorbed **2b** adlayer, adsorbed on the back side of the quartz substrate (a more detailed account of this behavior will be given elsewhere⁴⁵). Independent control experiments on uncoated quartz slides prepared in an analogous way indicate that this physisorbed layer accounts for a change $\Delta\text{Abs} \approx 0.9 \cdot 10^{-4}$ in the measured absorbance. After correcting for this contribution, the experimental ΔAbs values are in very good agreement with the theoretical prediction for a **2b** monolayer with the structure observed by STM and identical optical properties as for the molecules in solution. For **2a** SAMs the ΔAbs clearly indicate coverages larger than one monolayer, even

after compensating for **2a** adsorption on the quartz back side. This again is in good accordance with previous STM studies, which show that this molecule has a strong tendency towards bilayer formation¹⁷.

In the case of the azobenzene-containing thiols the molecules are arranged in an oblique adlayer structure with an adsorbate surface density of 4.2 (**1a**) and 3.3 (**1b**) nm⁻², respectively³¹. According to a very recent study by Weinelt and coworkers for similar (but longer chain) azobenzene-thiols the TDM of the π - π^* transition is oriented at an angle of $\approx 30^\circ$ with respect to the surface normal⁴⁶. The Δ Abs values calculated using these parameters are by a factor of 4-7 larger than those measured experimentally (see Table 1). This clearly demonstrates that - in contrast to the azobenzene-TATA compounds - only a fraction of the molecules in these SAMs undergoes photoisomerization. Nevertheless, noticeable photoswitching is observed for these systems, in contrast to previous studies on Au(111) single crystals by electrochemical methods³¹ and surface plasmon resonance studies^{31,47}. This may be rationalized by a higher defect density of the SAM, caused by a larger roughness of the gold thin film sample as compared to Au(111) single crystals and by the rather short times employed for self-assembly. In well ordered close-packed monolayers of azobenzene thiols photoswitching is suppressed because of steric hindrance or electronic quenching^{19,26,46}. However, already rather moderate increases in the free volume available for the azobenzene moiety makes *trans-cis* isomerization possible, as shown in recent UV/VIS spectroscopy studies of azobenzene-thiols SAMs on curved surfaces and of mixed SAMs of azobenzene-thiols and pure alkanethiols⁴⁶. Similar residual photoswitching of **1a** and **1b** SAMs was also found in local surface plasmon resonance studies, which likewise predominantly probe molecules in areas of enhanced roughness (near the edges of thin Au film islands)³².

For obtaining insight into electronic coupling effects, we next compare the optical extinction of the molecules in the SAM and in solution on the basis of the (difference) spectra. Spectra of adlayers of the TATA-based molecules **2a** and **2b** exhibit a significant blue shift

of the π - π^* band relative to the molecules in DCM. This behavior has also been observed in previous studies of other azobenzene-containing SAMs and can be attributed to excitonic coupling between neighboring azobenzene units^{27,29}. In a density functional theory study of azobenzene-thiol SAMs on Au Utecht et al. calculated the spectral shifts of the π - π^* transition for adlayers with different intermolecular distances²⁷. For molecules at similar spacings as in the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ structure of the azobenzene-TATA compounds (1.26 nm) shifts of ≈ 10 nm were calculated, which is in good agreement with the spectral data for **2b**. The larger hypsochromic shift of **2a** SAMs may be explained by the tendency of these molecules to form interdigitated bilayer structures¹⁷, which results in a closer nearest neighbor spacing of the azobenzene units.

In contrast, the π - π^* band observed in the difference spectra is not or only slightly blue-shifted for the azobenzene-thiol SAMs. This is in agreement with previous studies of azobenzene- and azopyridine-thiols by the groups of Russell and Hara, where very similar shifts were found^{39,48}, but at variance with the recent work of Weinelt and coworkers, which reported much larger shifts for a CF_3 -azobenzene-thiol SAM, namely 22 nm on Au films of 26 nm thickness and even more than 50 nm on thick Au(111) films on mica^{42,46}. However, direct comparison is difficult, because of the different molecules, substrates, and SAM preparation procedures used in these studies, resulting in differences in the molecular structure and defect density of the adlayer. Specifically, Weinelt and coworkers employed molecules of much longer alkyl chain lengths and much longer times for self-assembly. Both should lead to much better in-plane ordering than for the films used in this study, which should result in a better defined orientation of the azobenzene groups and thus to stronger coupling effects⁴⁹. According to the model of Kasha⁵⁰, blue shifts are expected for parallel dipole moments, while an in-line orientation of the dipole moments results in a red shift. For the more defective **1a** and **1b** SAMs employed in our study we expect a much larger distribution of this orientation in view of the flexibility of the thiolate anchor group. This should significantly reduce the excitonic coupling and

hence the spectral shift and may account for the broadening by ≈ 3 nm, experimentally observed for the π - π^* bands **1a** and **1b** SAMs. Furthermore, the studies by Russell and Hara^{39,48} and our study only consider difference spectra and thus only allow to conclude on the excitonic coupling of the minority species of switching molecules. A much larger excitonic coupling between the (presumably more close-packed) majority species of non-switching molecules, as studied in the work of the Weinelt group^{42,46}, can therefore not be excluded.

As the last point we consider the effective photoisomerization cross sections σ_{eff} , which reflect the photoisomerization probabilities. The UV/VIS spectroscopy measurements allow to directly compare these kinetic data for molecules in solution and in the SAMs. Taking the anisotropic orientation distribution of the transition dipole moments in the SAMs into account, σ_{eff} is typically in the range 10^{-17} cm^2 for all the adsorbed species, i.e., of similar magnitude as for the free molecules in solution. This is in contrast to azobenzene derivatives adsorbed planar on Au surfaces, where the photoswitching efficiency was found to be reduced by five orders of magnitude⁵¹. More precisely, the cross sections of the azobenzene-TATA SAMs are similar or even larger than those in the corresponding solutions (see Figure 9 and Table 2). The latter is in particular found for **2b** and may be caused by two effects: First, the large absorbance of the employed solutions results in significant attenuation of the irradiating UV or blue light while passing through the 1 mm diameter cuvette, which was not compensated. Because of this effect, the cross sections in solution are underestimated by a factor of ≈ 1.5 . Second, the lower σ_{eff} in solution may be due to minor solvent effects (the SAMs are studied in air or nitrogen atmosphere).

The similar cross sections of azobenzene-TATAs in the SAM as compared to free molecules in solution indicates that the small excitonic coupling to neighboring molecules manifest in the hypsochromic energy shift of the optical transition, apparently does not interfere with the photoisomerization. This suggests that intermolecular distances of ≈ 1.3 nm are sufficient for completely preventing a reduction of the isomerization efficiency.

Likewise, no quenching via interactions with the metal substrate seems to occur in these SAMs, in agreement with a recent theoretical study of perpendicular oriented azobenzene derivatives on Au surfaces²⁶. In contrast, the cross section for *cis-trans* isomerization at 450 nm in **2a** SAMs is 80% of that found in solution, which possibly may be due to a kinetic hindrance caused by the (partial) bilayer. For the azobenzene-thiol SAMs the *cis-trans* photoisomerization cross sections in the SAM and in solution were similar. However, the σ_{eff} for the *trans-cis* isomerization were 2 to 3 times lower in the SAM. Because no hypsochromic shifts were found in the spectra of these systems, the slower kinetics most probably reflect steric hindrance due to the higher azobenzene density.

Finally, we briefly discuss the kinetics of thermal backswitching found in the studies of **2b** SAMs. In our previous electrochemical³³ and IR spectroscopy³⁴ studies, performed for these and other azobenzene-TATA compounds on Au(111) single crystals or Au(111) films of several 100 nm thickness, we observed very fast thermal *cis-trans* isomerization on timescales of seconds to minutes, which was attributed to electronic coupling with the Au substrate. In contrast, we find only a moderate reduction of the *cis* lifetime by approximately one order of magnitude on the 10 nm thin Au films used in this study. Interestingly, for azobenzene-TATA adsorbed on 4 nm sized Au colloids in solution an intermediate lifetime of 4.5 h was found between the molecules in solution and the SAM on a 10 nm Au thin film⁵². Obviously, the thermal *cis-trans* backisomerization depends strongly on the properties of the Au substrate. Apparently, the acceleration of the thermal backswitching tends to increase with more bulk-like behavior of the underlying metal support. In Ref. 53 it was speculated that the fast backswitching is caused by spin exchange with the electrons of the conduction band, which opens up a new pathway for *cis-trans* isomerization via the S_0 inversion transition state that has a significantly reduced activation energy. More detailed future studies of the influence of the substrate may shed more light on this hitherto not understood phenomenon.

Conclusion

In this work we employed UV/VIS spectroscopy for a quantitative comparison of the photoisomerization of azobenzene-containing self-assembled monolayers with that of the corresponding free molecules in dichloromethane solution. As demonstrated by the experimental data this technique provides adequate sensitivity for obtaining spectra and for monitoring the isomerization kinetics in submonolayer coverages. Our data indicate that - contrary to self-assembled monolayers of azobenzene thiols - azobenzenes mounted on Au surfaces via TATA platforms exhibit almost identical photoisomerization properties as in solution if the defined orientation in these adlayers is taken into account. Specifically, these TATA-based adlayers exhibit identical *trans/cis* ratios in the photostationary states and very similar photoisomerization cross sections as the dissolved species. This suggests that the photoswitching in azobenzene-TATA adlayers is not impeded by steric hindrance, excitonic coupling to neighboring molecules, and electronic quenching via the metallic substrate, demonstrating that the platform concept is a viable approach for structurally well-defined photoswitchable adlayers.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft via Sonderforschungsbereich 677 "Function by switching". We thank S. Lemke for providing the STM image in Figure 1c and P. Jordt for the characterization of the Au/Ti/quartz substrates by XRD.

Supporting Information Available

Additional information as described in the text. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie ⁷³

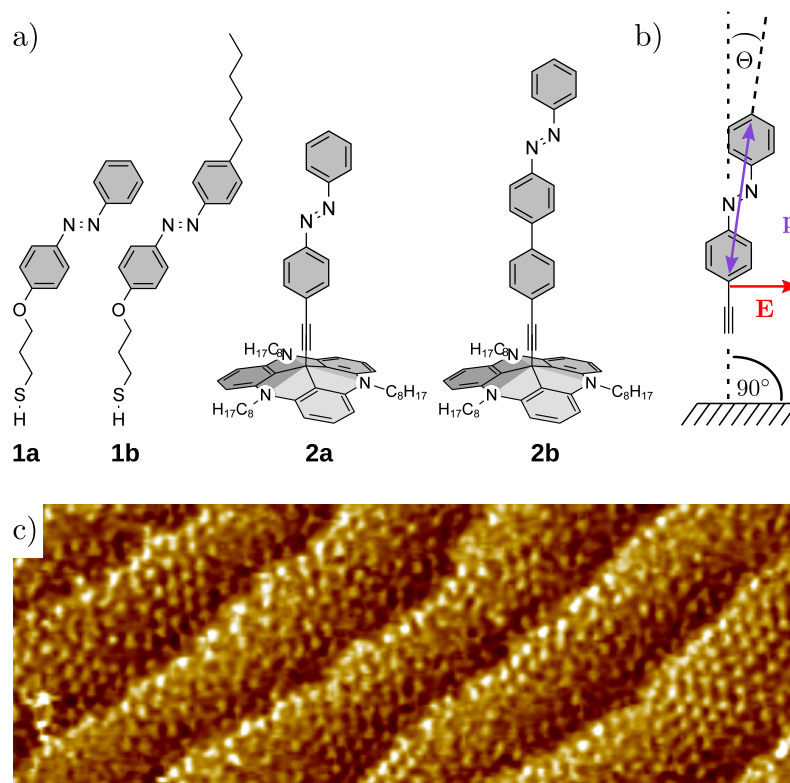


Figure 1: (a) Studied azobenzene-containing thiols (**1a**, **1b**) and azobenzene-containing TATA platform derivatives (**2a**, **2b**). (b) Schematic absorption geometry of the incident **E**-field of the probe beam and the transition dipole moment (**p**) of the azobenzene-containing TATA adsorbate. (c) STM image ($55 \times 20 \text{ nm}^2$) of a **2b** SAM on a highly stepped Au(111) surface.

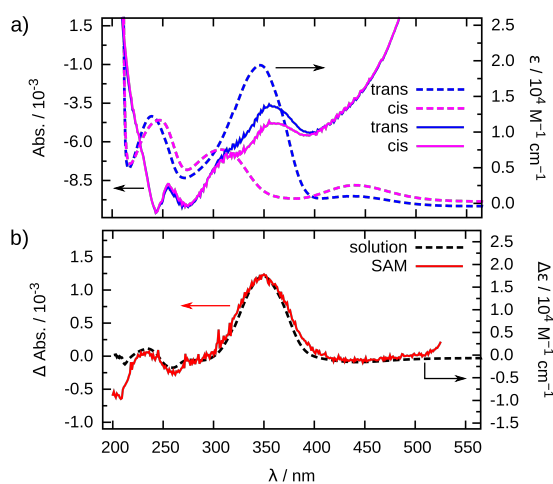


Figure 2: Absorption spectra of a **1a** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of a 0.1 mM solution of compound **1a** in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm⁻², SAM: 0.92 mW cm⁻²) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm⁻², SAM: 0.97 mW cm⁻²) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{trans}(\lambda) - \epsilon_{cis}(\lambda)$ for **1a** in DCM solution and corresponding Δ Abs in the SAM.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie 75

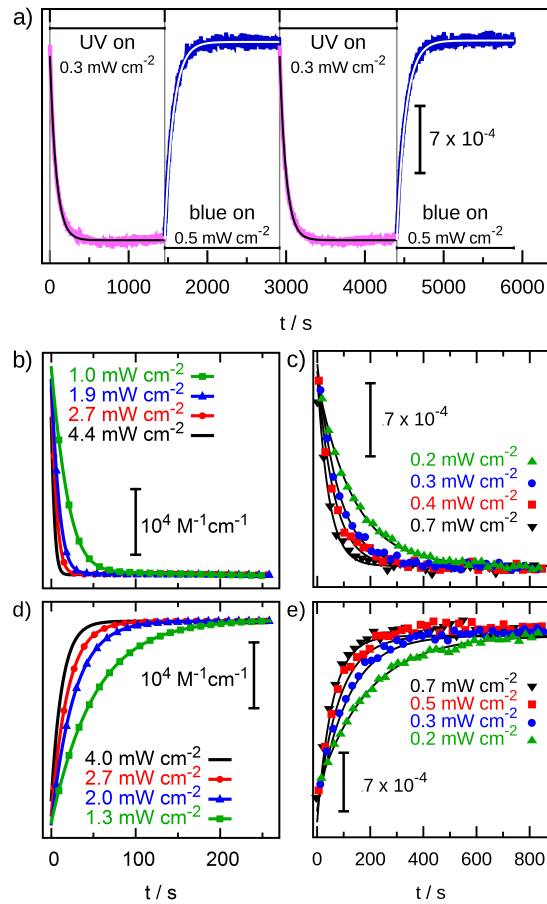


Figure 3: (a) Photoisomerization kinetic measurement of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of a **1a** SAM and photoisomerization kinetics of the (b, c) *trans-cis* and the (d, e) *cis-trans* transition of (b, d) a 0.1 mM **1a** solution in DCM and (c, e) the **1a** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as lines.

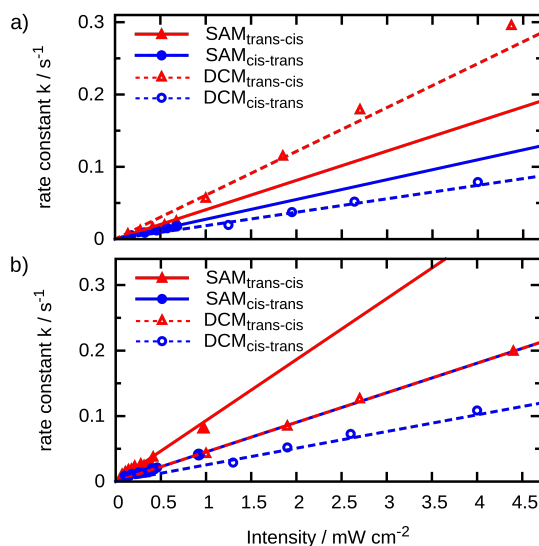


Figure 4: Photoisomerization rate constants of the *trans-cis* and *cis-trans* isomerization of (a) **1a** and (b) **2b** as a function of irradiation intensity in DCM solution and in the SAM.

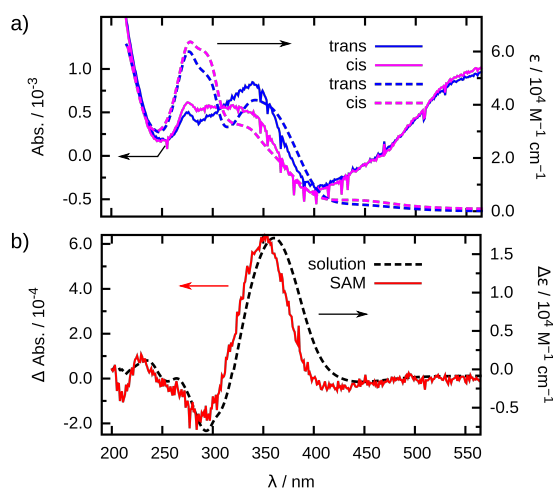


Figure 5: Absorption spectra of a **2b** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of a 0.1 mM solution of compound **2b** in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450 \text{ nm}$, DCM: 4 mW cm^{-2} , SAM = 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, DCM: 4.4 mW cm^{-2} , SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta \epsilon(\lambda)$ for **2b** in DCM solution and corresponding ΔAbs in the SAM.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie⁷⁷

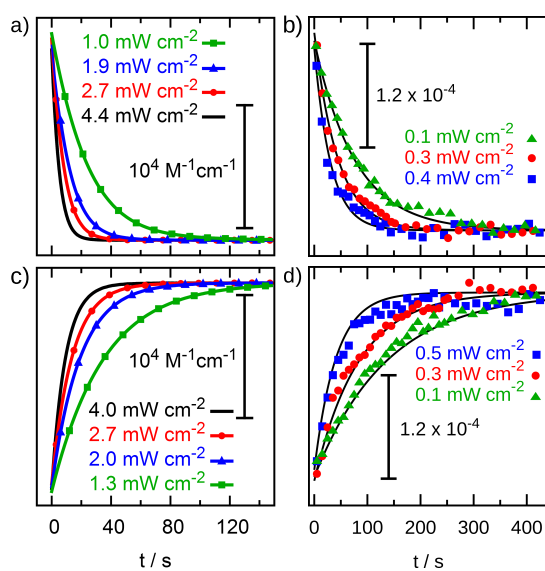


Figure 6: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) *trans-cis* and the (c,d) *cis-trans* transition of (a, c) a 0.1 mM solution of **2b** in DCM and (b, d) the **2b** SAM at different irradiation intensities.

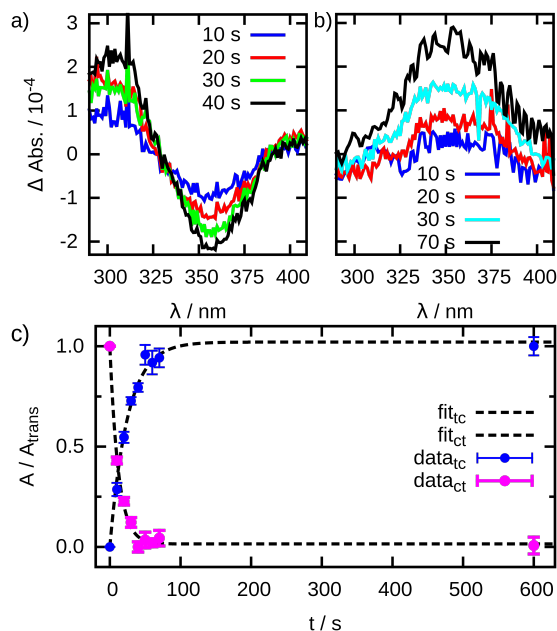


Figure 7: Difference spectra of **2b** SAMs, in which the sample was repeatedly irradiated by 10 s long dosages of (a) UV ($\lambda = 365$ nm, 0.97 mW cm⁻²) and (b) blue light ($\lambda = 450$ nm, 0.92 mW cm⁻²), resulting in *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization, respectively. (c) Integrated and normalized absorption of the $\pi - \pi^*$ band as a function of accumulated irradiation time. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as dashed lines.

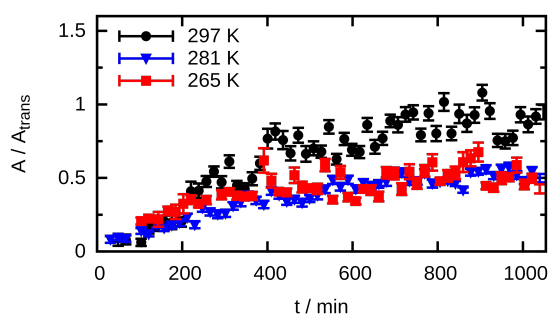


Figure 8: Integrated and normalized intensity of the $\pi - \pi^*$ absorption peak of a **2b** SAM as a function of time, showing thermally back-isomerization from the *cis* to the *trans* state. The data were recorded in the dark at different temperatures in nitrogen atmosphere.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie⁷⁹

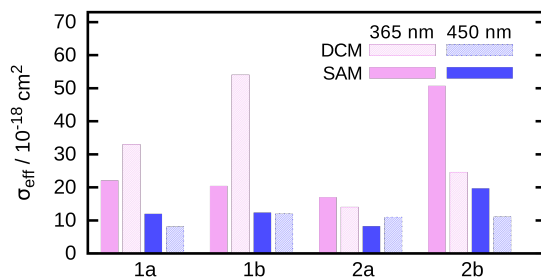


Figure 9: Effective photoisomerization cross sections for the *trans-cis* and *cis-trans* isomerization of the studied compounds in the SAM and in the DCM solution.

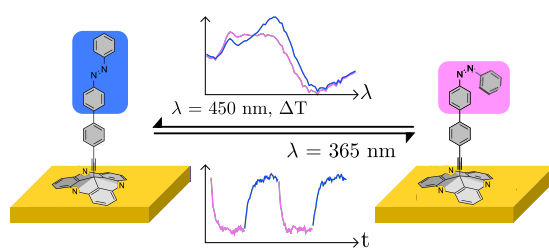


Figure 10: TOC

Table 1: Wavelength of the $\pi - \pi^*$ peak in the difference spectra of the compounds **1a**, **1b**, **2a** and **2b** in the solvent (DCM) and in the SAM, and the experimentally determined absorption changes in the SAM upon UV irradiation compared to theoretical absorption changes of a SAM of molecules with identical photoisomerization behavior as in solution.

	$\lambda(\pi - \pi^*) / \text{nm}$			Exp. $\Delta\text{Abs} / 10^{-4}$	Theo. $\Delta\text{Abs} / 10^{-4}$
	DCM	SAM	Δ	SAM	SAM
1a	349.5	348.7	0.8	9 ± 3	37.4
1b	353.2	348.3	4.9	4 ± 3	26.1
2a	350.2	336.8	13.4	2.7 ± 1.3	1.13
2b	361.0	353.7	7.3	3.1 ± 1.8	2.26

Table 2: Effective photoisomerization cross section σ_{eff} for the compounds **1a**, **1b**, **2a** and **2b** in solvent (DCM) and in SAM environment.

	$\sigma_{\text{eff}} / 10^{-18} \text{ cm}^2$ at $\lambda = 365 \text{ nm}$		$\sigma_{\text{eff}} / 10^{-18} \text{ cm}^2$ at $\lambda = 450 \text{ nm}$	
	DCM	SAM	DCM	SAM
1a	33 ± 1	22.1 ± 0.2	8.1 ± 0.4	12.0 ± 0.1
1b	54 ± 1	20.4 ± 0.7	12 ± 1	12.4 ± 0.3
2a	14 ± 1	17.0 ± 0.5	11 ± 1	8.2 ± 0.7
2b	24.6 ± 0.4	50.7 ± 1.4	11.1 ± 0.7	19.7 ± 0.4

Literature

- (1) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Molecular Machines Working on Surfaces and at Interfaces. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202–220.
- (2) Liu, D.; Xie, Y.; Shao, H.; Jiang, X. Using azobenzene-embedded self-assembled monolayers to photochemically control cell adhesion reversibly. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4406–8.
- (3) Wang, D.; Wang, X. Self-Assembled Graphene/Azo Polyelectrolyte Multilayer Film and Its Application in Electrochemical Energy Storage Device. *Langmuir* **2011**, *27*, 2007–2013.
- (4) Gindre, D.; Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D. Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 094103.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie 81

- (5) de Ruiter, G.; Gupta, T.; van der Boom, M. E. Selective Optical Recognition and Quantification of Parts Per Million Levels of Cr⁶⁺ in Aqueous and Organic Media by Immobilized Polypyridyl Complexes on Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2744–2745.
- (6) Oh, S.-K.; Nakagawa, M.; Ichimura, K. Photocontrol of a liquid motion on an azobenzene monolayer. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2262 – 2269.
- (7) Klajn, R. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *12*, 2247–2279.
- (8) Cho, J.; Levy, N.; Kirakosian, A.; Comstock, M. J.; Lauterwasser, F. Surface anchoring and dynamics of thiolated azobenzene molecules on Au(111). *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034707-1 – 034707-4.
- (9) Tamada, K.; Nagasawa, J.; Nakanishi, F.; Abe, K.; Ishida, T.; Hara, M.; Knoll, W. Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111). *Langmuir* **1998**, *14*, 3264 – 3271.
- (10) Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644–1648.
- (11) Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influence of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir* **2002**, *18*, 5239–5246.
- (12) McNellis, E. R.; Mercurio, G.; Hagen, S.; Leyssner, F.; Meyer, J.; Soubatch, S.; Wolf, M.; Reuter, K.; Tegeder, P.; Tautz, F. S. Bulky spacer groups – A valid strategy to control the coupling of functional molecules to surfaces? *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *499*, 247 – 249.
- (13) Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegeder, P. Reversible photoisomerization of an Azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational Spectroscopy. *PCCP* **2009**, *11*, 6242–6248.
- (14) Laursen, B. W.; Krebs, F. C. Synthesis, Structure and Properties of Azatriangolenium Salts. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(8), 1773–1783.
- (15) Kubitschke, J.; Näther, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Triazatriangulenes for Application in Photo-Switchable Self-Assembled Monolayers. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5041–5055.
- (16) Ulrich, S.; Jung, U.; Strunskus, T.; Schütt, C.; Bloedorn, A.; Lemke, S.; Ludwig, E.; Kipp, L.; Faupel, F.; Magnussen, O. M.; Herges, R. X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized triazatriangulanium adlayers on Au(111) surfaces. *submitted for publication*

82⁶ Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie

- (17) Kuhn, S.; Baisch, B.; Jung, U.; Johannsen, T.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Self-assembly of triazatriangulenium-based functional adlayers on Au(111) surfaces. *PCCP* **2010**, *12*, 4481–4487.
- (18) Lemke, S.; Ulrich, S.; Claußen, F.; Bloedorn, A.; Jung, U.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Triazatriangulenium adlayers on Au(111): Superstructure as a function of alkyl side chain length. *Surf. Sci.* **2015**, 71–76.
- (19) Valley, D. T.; Onstott, M.; Malyk, S.; Benderskii, A. V. Steric Hindrance of Photo-switching in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene and Alkane Thiols. *Langmuir* **2013**, *29*, 11623–11631.
- (20) Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Han, M.; Hara, M. Photoisomerization of Sterically Hindered Azobenzenes in Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 06GH12/1–06GH12/3.
- (21) Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3398–3600.
- (22) Wang, Z.; Nygård, A.-M.; Cook, M. J.; Russell, D. A. An Evanescent-Field-Driven Self-Assembled Molecular Photoswitch for Macrocycle Coordination and Release. *Langmuir* **2004**, *20*, 5850–5857.
- (23) Caldwell, W. B.; Campbell, D. J.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Malik, A.; Durbin, M. K.; Dutta, P.; Huang, K. G. A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *JACS* **1995**, *117*, 6071–6082.
- (24) Maurer, R. J.; Reuter, K. Bistability Loss as a Key Feature in Azobenzene (Non-)Switching on Metal Surfaces. *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 12009–12011.
- (25) Schmidt, R.; Hagen, S.; Brete, D.; Carley, R.; Gahl, C.; Dokic, J.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Tegeder, P.; Weinelt, M. On the electronic and geometrical structure of the trans- and cis-isomer of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111). *PCC* **2010**, *12*, 4488–4497.
- (26) Benassi, E.; Corni, S. Quenching of the Photoisomerization of Azobenzene Self-Assembled Monolayers by the Metal Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25906–25917.
- (27) Utecht, M.; Klamroth, T.; Saalfrank, P. Optical absorption and excitonic coupling in azobenzenes forming self-assembled monolayers: a study based on density functional theory. *PCCP* **2011**, *13*, 21608–21614.
- (28) W.Freyer,; Schmidt, R.; Brete, D.; Gahl, C.; Weinelt, M. Switching behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *J. Photochem. Photobiol. A Chem* **2009**, *204*, 102–109.

- (29) Gahl, C.; Schmidt, R.; Brete, D.; McNellis, E.; Freyer, W.; Carley, R.; Reuter, K.; Weinelt, M. Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols. *JACS* **2010**, *132*, 1831–1838.
- (30) Pterlinz, K.; Georgiadis, R. In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **1996**, *12*, 4731–4740.
- (31) Jung, U.; Filinova, O.; Kuhn, S.; Zargarani, D.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Photoswitching Behavior of Azobenzene-Containing Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 13913–13923.
- (32) Müller, M.; Jung, U.; Gusak, V.; Ulrich, S.; Holz, M.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au. *Langmuir* **2013**, *29*, 10693 – 10699.
- (33) Jung, U.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Studies of the molecular switching of azobenzene-functionalized platform adlayers on Au(111) by chronoamperometry. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 869–880.
- (34) Jacob, H.; Ulrich, S.; Jung, U.; Lemke, S.; Rusch, T.; Schütt, C.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Magnussen, O.; Herges, R.; Tuczek, F. Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS. *PCCP* **2014**, *16*, 22643–22650.
- (35) Schmidt, R.; McNellis, E.; Freyer, W.; Brete, D.; Gießel, T.; Gahl, C.; Reuter, K.; Weinelt, M. Azobenzene-functionalized alkanethiols in self-assembled monolayers on gold. *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 267–275.
- (36) Castellanos, S.; Grubert, L.; Stößer, R.; Hecht, S. Diarylethene Photoswitches Featuring Tetrathiafulvalene-Containing Aryl Units. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23529.
- (37) Garcia-Amoró, J.; Sanchez-Ferrer, A.; Massad, W. A.; Nonell, S.; Velasco, D. Kinetic study of the fast thermal cis-to-trans isomerisation of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes. *PCCP* **2010**, *12*, 13238–13242.
- (38) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Bella, S. D. Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 811–813.
- (39) Han, M.; Honda, T.; Ishikawa, D.; Ito, E.; Hara, M.; Norikane, Y. Realization of highly photoresponsive azobenzene-functionalized monolayers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4696–4702.
- (40) Jung, U.; Baisch, B.; Kaminski, D.; Krug, K.; Elsen, A.; Weineisen, T.; Raffa, D.; Stettner, J.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on Au(111): A combined STM, X-ray reflectivity and voltammetry study. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619–629*, 152–158.

84⁶ *Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie*

- (41) Jung, U.; Müller, M.; Fujimoto, N.; Ikeda, K.; Uosaki, K.; Cornelissen, U.; Tucek, F.; Bornholdt, C.; Zargarani, D.; Herges, R.; Magnussen, O. Gap-mode SERS studies of azobenzene-containing self-assembled monolayers on Au(111). *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 366–375.
- (42) Freyer, W.; Brete, D.; Schmidt, R.; Gahl, C.; Carley, R.; Weinelt, M. Switching Behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *204*, 102–109.
- (43) Kubitschke, J. Schaltbare Moleküle auf Oberflächen - das Plattform Konzept. Ph.D. thesis, Kiel University, 2010.
- (44) Jung, U.; Kuhn, S.; Cornelissen, U.; Tucek, F.; Strunskus, T.; Zaporojtchenko, V.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. Azobenzene-Containing Triazatriangulenium Adlayers on Au(111): Structural and Spectroscopic Characterization. *Langmuir* **2011**, *27*, 5899–5908.
- (45) Krekiahn, N. R.; Ulrich, S.; Herges, R.; Magnussen, O. M. *in preparation*
- (46) Moldt, T.; Brete, D.; Przyrembel, D.; Das, S.; Goldman, J. R.; Kundu, P. K.; Gahl, C.; Klajn, R.; Weinelt, M. Tailoring the Properties of Surface-Immobilized Azobenzenes by Monolayer Dilution and Surface Curvature. *Langmuir* **2015**, *31*, 1048–1057.
- (47) Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.; Wolf, H. Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces. *Langmuir* **1998**, *14*, 6436–6440.
- (48) Cook, M. J.; Nygård, A.-M.; Wanga, Z.; Russell, D. A. An evanescent field driven mono-molecular layer photoswitch: coordination and release of metallated macrocycles. *Chem. Commun.* **2002**, 1056–1057.
- (49) Schwartz, D. K. Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- (50) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. The Excitation Model in Molecular Spectroscopy ENERGY TRANSFER MECHANISMS AND THE MOLECULAR EXCITON MODEL FOR MOLECULAR AGGREGATES. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- (51) Tegeder, P. Optically and thermal induced molecular switching processes at metal surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2012**, *24*, 394001.
- (52) Tellkamp, T. Synthese neuer Photoschalter zur Funktionalisierung von Triazatrianguleninen auf Goldoberflächen. Ph.D. thesis, Kiel University, 2014.
- (54) Baisch, B.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 442–443

**UV/VIS spectroscopy studies of the
photoisomerization kinetics in self-assembled
azobenzene-containing adlayers
- Supporting Information -**

N. R. Krekiehn,[†] M. Müller,[†] U. Jung,[†] S. Ulrich,[‡] R. Herges,[‡] and O. M.
Magnussen^{*,†}

*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany, and Otto-Diels-Institut für Organische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany*

E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

KEYWORDS: molecular switches, photoswitching, azobenzene, thiols, platform concept, self-assembled monolayers (SAMs), UV/VIS spectroscopy, (photoswitching) kinetics

*To whom correspondence should be addressed

[†]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany

[‡]Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

Calculation of absorbance changes

We consider the case of an electromagnetic wave with field vector \mathbf{E} , impinging at an angle α with respect to the surface normal, and an ensemble of N molecules with a transition dipole moment \mathbf{p} , oriented at an angle Θ with respect to the surface normal. The orientation of the molecules within the surface plane is assumed to be isotropic. The absorption probability is proportional to

$$W = \int |\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}|^2 dV \quad (1)$$

For s-polarized light (which includes the special case of normal incidence), the ensemble average is

$$W_s = \frac{1}{2} N \cdot \sin^2 \Theta \cdot p^2 \cdot E^2 \quad (2)$$

Comparison with the corresponding quantity for fully isotropically oriented molecules in solution

$$W_{sol} = \frac{1}{3} N \cdot p^2 \cdot E^2 \quad (3)$$

results in a correction factor for orientation effects of

$$f_{or,s} = \frac{3}{2} \sin^2 \Theta \quad (4)$$

For p-polarized light both contributions parallel and normal to surface have to be considered resulting in

$$W_p = N \cdot \left[\frac{1}{2} \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \Theta + \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \Theta \right] p^2 E^2 \quad (5)$$

and a correction factor of

$$f_{or,p} = \frac{3}{2} \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \Theta + 3 \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \Theta \quad (6)$$

For unpolarized light as in our study the average of $f_{or,s}$ and $f_{or,p}$ has to be used.

For a more precise determination of the optical properties of the molecules in the SAMs detailed calculations of the sample transmittance via the Jones matrix method were performed¹. Here, a multilayer system, consisting of the 1 mm quartz glass substrate, the 10 nm Au film, and the 1 nm thick SAM was considered. For the substrate and Au film literature values for the complex index of refraction $n + i \cdot k$ at 350 nm were used. The optical parameters of the SAM were estimated as follows: The index of refraction n was estimated from refraction data obtained for an azobenzene-containing polymer film² and correcting for the lower azobenzene density in the SAM as compared to the reference substance. According to these data *trans* and *cis* state differ by only $\Delta n = 0.003$. The influence on this small change on the transmittance was negligibly small, within the precision of the calculations identical values were obtained for a constant n . Furthermore, using the data in² (obtained at 600 nm) probably overestimates the refractive index changes in our experiment, since here a wavelength close to the absorption maximum was employed where n should not change during photoisomerization³. The imaginary part of the index of refraction can be determined from the extinction ϵ of the free molecules via

$$k = \epsilon \cdot c \cdot \lambda \cdot \frac{\ln 10}{4\pi} \quad (7)$$

In the numerical calculations we calculated the concentration in the SAM $c = \Gamma/1 \text{ nm}$ from the surface density Γ and used the experimental ϵ values determined for the *trans* and the *cis* saturated state of the compounds in solvent, multiplied by the appropriate correction

factor f_{or} for the orientation of the transition dipole moment.

Supplementary data

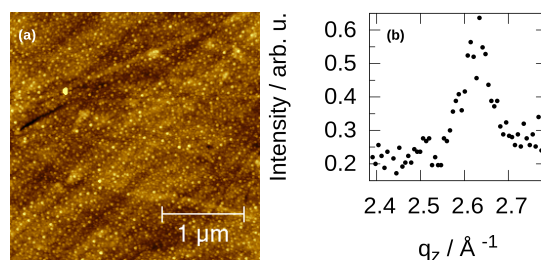


Figure 1: a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ topography image of a 10 nm gold thin film (Phasis Sàrl), obtained with Tapping mode AFM under ambient conditions, results in < 1 nm RMS roughness. b) Specular XRD scan of the gold thin film (Phasis Sàrl) showing the Au(111) Bragg reflection.

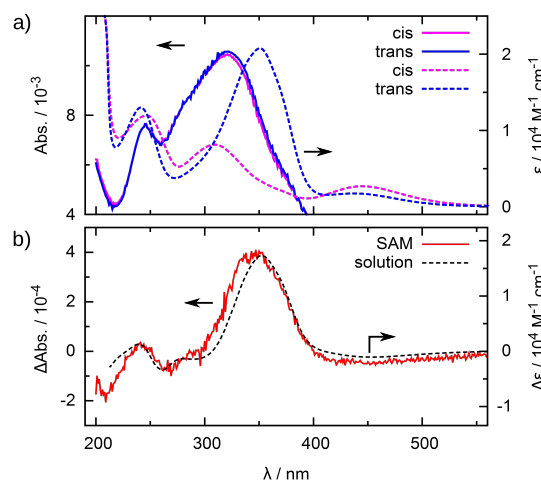


Figure 2: Absorption spectra of a **1b** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of compound **1b**, obtained for 0.1 mM solution in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{-2} , SAM: 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{-2} , SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{trans}(\lambda) - \epsilon_{cis}(\lambda)$ for **1b** in DCM solution and in the SAM ($\Delta\text{Abs.}$).

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie ⁸⁹

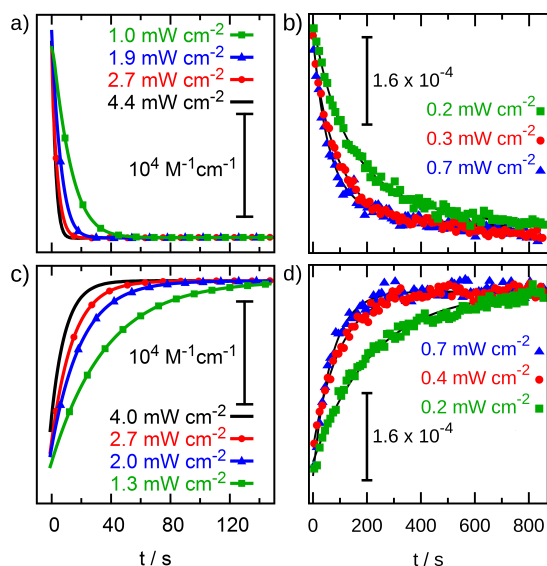


Figure 3: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) $trans$ - cis and the (c, d) cis - $trans$ transition of (a, c) a 0.1 mM **1b** DCM solution and (b, d) the **1b** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as lines.

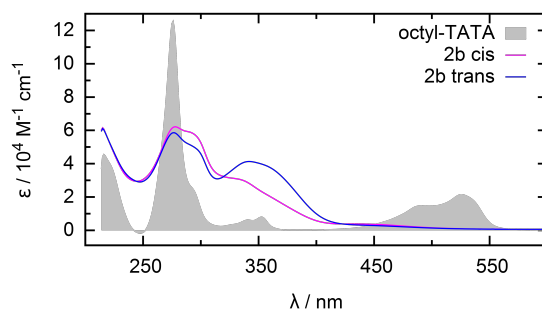


Figure 4: Extinction spectrum of the pure TATA platform cation dissolved in DCM (grey area) compared to the $trans$ (violet) and cis (blue) photostationary state of a 0.1 mM **2b** DCM solution.

90⁶ Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie

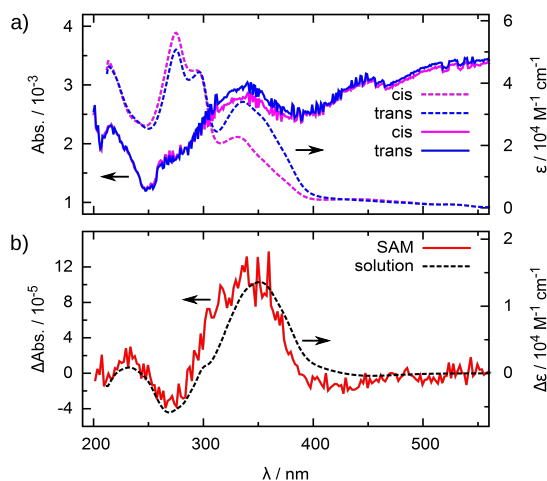


Figure 5: Absorption of a **2a** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of compound **2a**, obtained from 0.1 mM solution in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{-2} , SAM: 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{-2} , SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{trans}(\lambda) - \epsilon_{cis}(\lambda)$ for **2a** in DCM solution and in the SAM ($\Delta\text{Abs.}$).

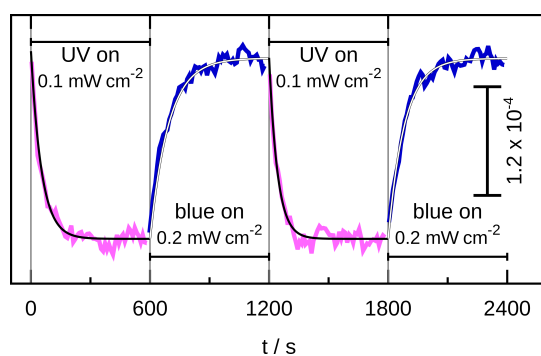


Figure 6: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of a **2b** SAM on a 10 nm thin gold film using alternating UV and blue light irradiation in order to reach the photo stationary *cis* or *trans* state.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie⁹¹

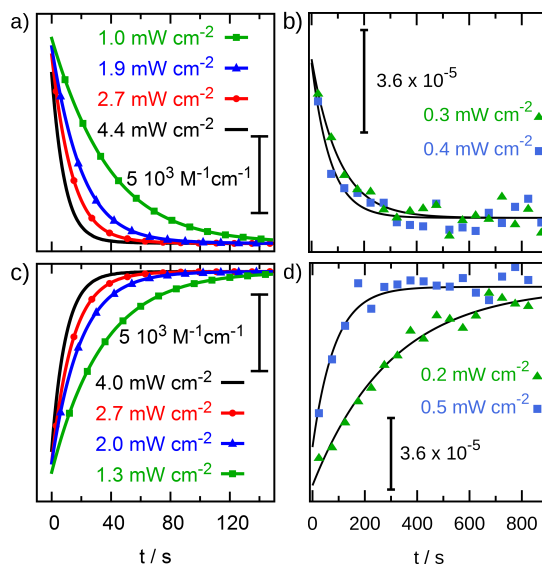


Figure 7: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) *trans-cis* and the (c, d) *cis-trans* transition of (a, c) a 0.1 mM **2a** DCM solution and (b, d) the **2a** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by an exponential decay are indicated as lines.

Table 1: Experimentally determined absorption changes of the $\pi - \pi^*$ peak in the SAM upon UV irradiation of the compounds **1a**, **1b**, **2a** and **2b**.

	ΔAbs of different sampels / 10^{-4}
1a	12.4, 7.0, 7.7
1b	4
2a	1.7, 4.0, 4.6, 2.8, 2.0, 1.3
2b	6.1, 1.3, 3.4, 3.6, 3.1, 1.3

Computational Details

The transition dipole for the $\pi - \pi^*$ transition of azobenzene was calculated with the Gaussian(R) 03 program at the TD-B3LYP/6-31+G* level of theory⁴. Log file excerpt of the TD-DFT calculation of *trans*-Azobenzene.

92⁶ *Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie*

Coordinates:

C	-4.53548	-0.20039	0.
C	-4.0144	1.09454	0.
C	-2.63376	1.28652	0.
C	-1.76829	0.18453	0.
C	-2.29432	-1.11922	0.
C	-3.67177	-1.30364	0.
N	-0.38481	0.49927	0.
N	0.38481	-0.49927	0.
C	1.76829	-0.18453	0.
C	2.63376	-1.28652	0.
C	2.29432	1.11922	0.
C	3.67177	1.30364	0.
C	4.53548	0.20039	0.
C	4.0144	-1.09454	0.
H	-5.61127	-0.35409	0.
H	-4.68158	1.95202	0.
H	-2.19838	2.28123	0.
H	-1.60935	-1.95962	0.
H	-4.08087	-2.3106	0.
H	2.19838	-2.28123	0.
H	1.60935	1.95962	0.
H	4.08087	2.3106	0.
H	5.61127	0.35409	0.
H	4.68158	-1.95202	0.

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie⁹³

Electric dipole moments:

Ground to excited state Transition electric dipole moments (Au):

state	X	Y	Z	Osc.
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	2.9015	0.1518	0.0000	0.7555
3	0.6270	-0.4400	0.0000	0.0579
4	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0000	0.0024	0.0000
8	0.0000	0.0000	-0.0735	0.0007
9	-0.9334	0.6618	0.0000	0.1715
10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
12	0.0000	0.0000	0.0702	0.0007
13	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
14	0.0000	0.0000	-0.0692	0.0007
15	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.5997 eV 476.92 nm f=0.0000

47 -> 49 0.66572

This state for optimization and/or second-order correction. Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

94⁶ *Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie*

Excited State 2: Singlet-A 3.6530 eV 339.40 nm f=0.7555

48 -> 49 0.63061

Excited State 3: Singlet-A 4.0305 eV 307.62 nm f=0.0579

46 -> 49 0.66722

48 -> 50 0.17866

Excited State 4: Singlet-A 4.0319 eV 307.51 nm f=0.0000

45 -> 49 0.67347

48 -> 51 0.16186

Excited State 5: Singlet-A 4.7271 eV 262.28 nm f=0.0000

44 -> 49 0.64284

48 -> 52 0.20919

Excited State 6: Singlet-A 5.0454 eV 245.74 nm f=0.0000

47 -> 50 0.70578

Excited State 7: Singlet-A 5.1279 eV 241.78 nm f=0.0000

47 -> 51 0.70485

Excited State 8: Singlet-A 5.3379 eV 232.27 nm f=0.0007

47 -> 52 0.69931

Excited State 9: Singlet-A 5.3461 eV 231.91 nm f=0.1715

45 -> 52 -0.21496

46 -> 49 -0.12622

6 Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie⁹⁵

46 -> 57 0.10405

48 -> 50 0.62858

Excited State 10: Singlet-A 5.3880 eV 230.11 nm f=0.0000

45 -> 49 -0.11457

45 -> 57 0.10693

46 -> 52 -0.23587

48 -> 51 0.62517

Excited State 11: Singlet-A 5.8207 eV 213.01 nm f=0.0000

45 -> 50 0.21026

46 -> 51 0.19040

47 -> 53 -0.26077

48 -> 52 0.55228

Excited State 12: Singlet-A 5.9345 eV 208.92 nm f=0.0007

48 -> 53 0.69589

Excited State 13: Singlet-A 6.0515 eV 204.88 nm f=0.0000

44 -> 53 -0.11745

48 -> 54 0.69440

Excited State 14: Singlet-A 6.0636 eV 204.47 nm f=0.0007

40 -> 49 -0.10830

43 -> 49 0.68294

Excited State 15: Singlet-A 6.0671 eV 204.36 nm f=0.0000

96⁶ Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie

45 -> 50 0.19347

47 -> 53 0.62117

47 -> 56 -0.10807

48 -> 52 0.16277

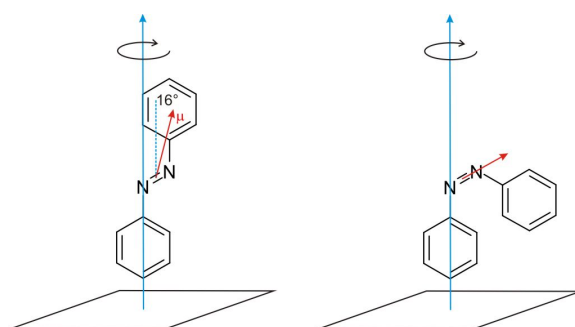


Figure 8: left: π - π^* transition dipole moment (TDM) μ of the *trans* azobenzene. right: TDM of the *cis* azobenzene

References

- (1) Humlíček, J. In *Handbook of Ellipsometry*; Tompkins, H. G., Irene, E. A., Eds.; William Andrew Publishing, 2005.
- (2) Barley, S. H.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R. Photoinduced Reversible Refractive-index Changes in Tailored Siloxane-based Polymers. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 481–482.
- (3) Elbahri, M.; Zillohu, A. U.; Gothe, B.; Hedayati, M. K.; Abdelaziz, R.; El-Khozondar, H. J.; Bawa'aneh, M.; Abdelaziz, M.; Lavrinenko, A.; Zhukovsky, S.; Homaeigohar, S. Specular Reflection by Oscillating Photochromic Molecules with Tailored Photoswitchable Brewster Wavelength and Molecular Photonic Coupling. *Light Sci. Appl.* **2015**, *1*.
- (4) Frisch, M., J.; Trucks, G., W.; Schlegel, H., B.; Scuseria, G., E.; Robb, M., A.; Cheeseman, J., R.; Montgomery, J., A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K., N.; Burant, J., C.; Millam, J., M.; Iyengar, S., S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G., A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J., E.; Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

7. Kraft-Abstand- und Reibungskraftmessungen an AzoTATA SAMs

7.1. Bestimmung der Eindringkräfte

Werden Nanoteilchen auf einem SAM adsorbiert, wirken z.B. aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung attraktive Kräfte. Werden diese Kräfte zwischen Nanoteilchen und Oberfläche zu stark, dringt das Nanoteilchen in den SAM ein, da die Moleküle entweder zusammen oder zur Seite gedrückt werden. Um den lichtinduzierten Transport von Gold- oder SiO₂-Kolloiden auf AzoTATA SAMs zu gewährleisten, muss sichergestellt werden, dass der AzoTATA SAM den Kräften zwischen den Kolloiden und der Oberfläche standhalten kann.

Zur Bestimmung der Eindringkräfte wurden Kraftabstandskurven an unterschiedlichen Punkten auf einem **1c** SAM in Wasser gemessen. Diese Messungen wurden mit einer Annäherungs- und Rückzugsgeschwindigkeit von 411 nm s⁻¹ durchgeführt, während die maximal ausgeübte normale Anpresskraft F_N auf 1 nN limitiert war. Die auf dem SAM gemessenen Kraftabstandskurven unterscheiden sich von denen auf einer unbedeckten Au(111)-Oberfläche gemessenen in zwei Punkten. Die Kraftabstandskurve auf dem Gold (Abb. 7.1a) geht von der Flüssigkeit kommenden ($\Delta z > 0$ nm) bei Kontakt mit der Oberfläche ($\Delta z = 0$ nm) in eine streng monoton steigende lineare Deflektion (Verbiegung) des Cantilevers und somit einen stetigen Anstieg der ausgeübten Kraft auf die Oberfläche über. Die Deflektion des Cantilevers gleicht auf dem Rückzug (gepunktete Linie, rot) von der Oberfläche der Annäherungskurve (durchgezogene Linie, schwarz). Es sind keine ausgeprägten attraktiven Kräfte wie in Abb. 3.5 zu sehen. Der identische Verlauf von Annäherungskurve und Rückzugskurve belegt, dass keine adhäsiven Kräfte zwischen Spitze und Au(111) Oberfläche vorhanden sind. Auf dem SAM hingegen (Abb. 7.1b) treten bei Annäherung an die Oberfläche attraktive Kräfte auf (kleine Senke vor $\Delta z = 0.5$ nm). In dem anschließendem repulsiven Regime ergeben sich für die Cantileverdeflektion zwei unterschiedliche Abschnitte. Diese beiden Deflektionabschnitte unterscheiden sich hinsichtlich der Steigung, wobei der zweite Abschnitt bis $F_N = 1$ nN eine größere Steigung aufweist. Die Messkurve des Rückweges von der Oberfläche in die Flüssigkeit weist den Einfluss von Adhäsion auf.

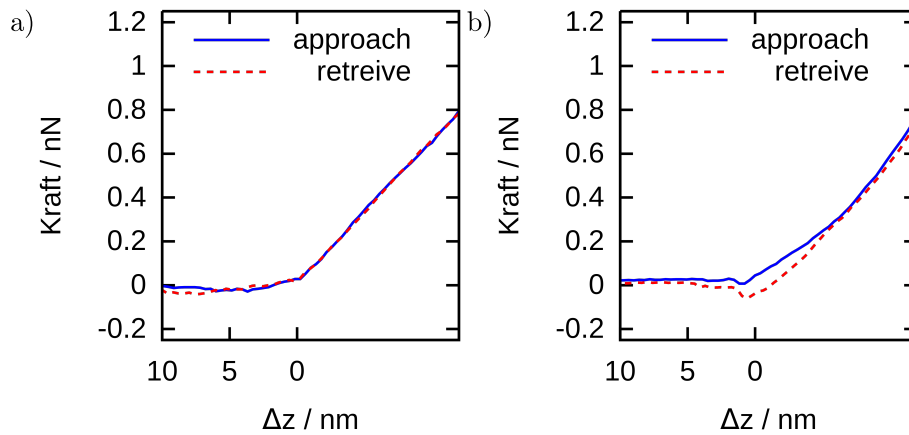


Abbildung 7.1.: Kraft-Abstand-Kurven in H_2O auf a) Au(111) und b) auf einem 1c SAM.

Diese Kraftabstandsmessungen an 1c SAMs wurden an mehreren frisch präparierten SAMs aufgenommen und können nach dem in Abb. 7.2 dargestellten Schema in die jeweiligen Abschnitte S_{SAM} , S_{Au} und ΔF gegliedert werden, mit S_{SAM} der Steigung des ersten Abschnittes, S_{Au} der Steigung des zweiten Abschnittes und ΔF der aufgebrachtten Kraft zwischen Nulllinie und dem Übergang von S_{SAM} zu S_{Au} . Die aufgebrachtte Kraft ΔF wird als maximale Belastbarkeit des SAMs interpretiert.

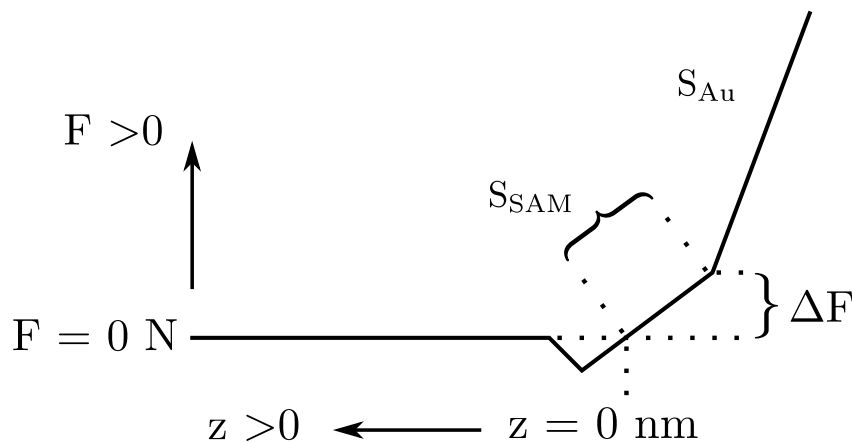


Abbildung 7.2.: Modell der Kraft-Abstand Messung

7.2. Belastbarkeit eines 1c SAMs

Die hinsichtlich der Kraft ΔF ausgewerteten auf dem SAM gemessenen Kraftabstandskurven lassen sich in einem Histogramm darstellen. Die Verteilung der Kraft, um die Moleküle zur Seite bzw. zwischen Spitze und Goldsubstrat zusammenzudrücken, ergibt einen Häufungspunkt bei $\Delta F \approx 0.25$ nN (Abb. 7.3a). Eine Vergleichsmessung mit einem zweiten frisch präparierten 1c SAM ergibt einen Häufungspunkt der Kraftverteilung bei $\Delta F \approx 0.21$ nN (Abb. 7.3b). Im selben Messaufbau von Abb. 7.3b wurde ebenso untersucht wie sich die Kraftabstandsmessungen an 1c SAMs verändern, während mit UV- bzw. Blaulicht bestrahlt und der SAM mit *cis* oder *trans* Isomeren angereichert wird. Im Rahmen der Statistik lässt sich kein signifikanter Unterschied erkennen. Die Werte für ΔF liegen weiterhin um 0.21 nN verteilt. Für *trans* 1c ist lediglich ein minimaler Trend zu höheren ΔF Werten zu messen.

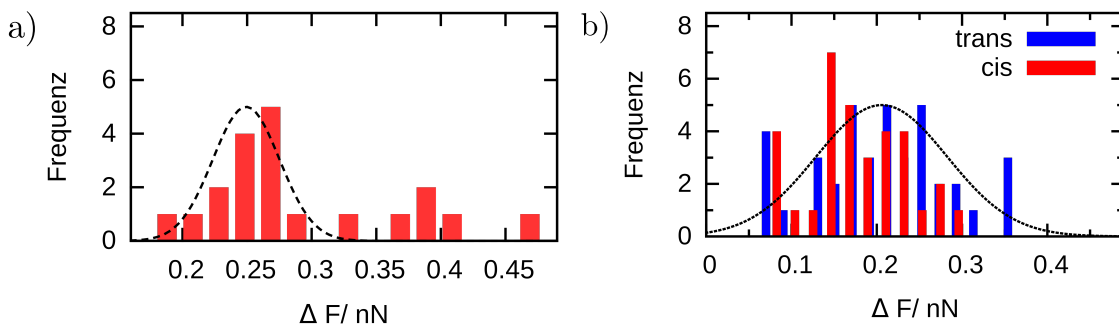


Abbildung 7.3.: Histogramm der zum Verschieben oder Komprimieren der Moleküle notwendigen Kraft ΔF in den FD-Kurven auf 1c in Wasser a) ohne b) und mit UV (rot) bzw. Blaulichtbestrahlung (blau).

Eine Auswertung der Steigungen im Deflektionsverlauf wurde an allen Kraftmessungen aus Abb. 7.3a durchgeführt, deren ΔF innerhalb der eingezeichneten Gaußschen Verteilungskurve (schwarz gestrichelt) zu finden ist. Die resultierenden Werte für S_{SAM} sowie S_{Au} enthalten die Steifigkeit der SAMs bzw. des Goldes und weisen von einander unterschiedliche Häufungspunkte ihrer Verteilung auf (Abb. 7.4). Die Steigung der zu Beginn des Experimentes gemessenen Kraft-Abstand-Kurve auf Gold ist rot gestrichelt eingezeichnet. Das Verhältnis der mittleren Steifigkeit von S_{SAM} und S_{Au} , dessen Fehler auf der Standardabweichung der Histogramme basiert (Gl. 7.1), eliminiert etwaige Schwankungen bzw. Driften in der zu Beginn kalibrierten Sensitivität, die zu abweichenden Steigungswerten führen, und resultiert in einem Faktor von 1,8 mit einer Abweichung von 12,7 %. Eine äquivalente Auswertung für die Daten aus Abb. 7.3b resultiert in einem deutlich größeren Faktor von ≈ 17 mit einer Abweichung von 48,9 %. Aufgrund der fehlenden Information über die Spitzengeometrie und die Kontaktfläche der jeweils verwendeten Cantilever kann keine quantitative Aussage über den genauen

Unterschied der Steifigkeiten von SAM und Gold getroffen werden.

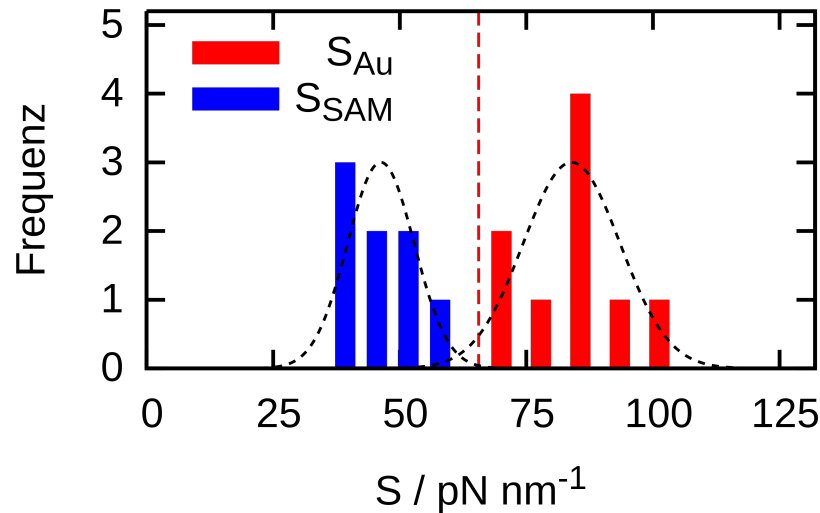


Abbildung 7.4.: Histogramm der Steifigkeit des S_{SAM} und S_{Au} Abschnittes der Kraft-Abstand-Kurven auf einem **1c** SAM. Violet gestrichelt ist die Steifigkeit aus einer Kraft-Abstand-Kurve auf Au(111) eingezeichnet.

Der zwei Abschnitte enthaltende Verlauf einer sich mit einem **1c** SAM funktionalisierten Oberfläche nähernden Kraft-Abstand-Kurve (Abb. 7.1b) kann durch die aufeinander folgende Wechselwirkung der Spitze mit dem SAM und dem Goldsubstrat interpretiert werden [87, 129]. Nachdem die Cantileverspitze das attraktive Regime durchfahren hat, kommt diese mit dem **1c** SAM in Kontakt und wird durch repulsive Wechselwirkungen abgelenkt. Die gemessene Steigung der Deflektion S_{SAM} skaliert hierbei mit dem E-Modul der kontaktierten Oberfläche. Wird hinreichend viel Kraft ΔF auf die Moleküle ausgeübt, kommt es entweder zu einer vertikalen Kompression der Moleküle oder die Moleküle werden bei hinreichend großem lateralen Platz zur Seite gedrückt worauf hin die Cantileverspitze mit dem Gold in Kontakt gerät. Der Fall der lateralen Verschiebung ist von geringer Wahrscheinlichkeit, da die **1c** SAMs geschlossene Monolagen mit geringer Konzentration von Bi- bzw. Multilagen aufweisen [17, 20]. In beiden Fällen erhöht sich nach dem Durchdringen oder Verschieben des SAMs das E-Modul der kontaktierten Fläche und führt zu einer größeren Steigung der Cantileverdeflektion. Da die Spitzengeometrie und die Kontaktfläche nicht bekannt sind, kann keine quantitative Aussage über die elastischen Eigenschaften des SAMs gemacht werden. Die um UV- und Blaulichtbeleuchtung erweiterten Kraftmessungen weisen für einen *trans* **1c** SAM eine geringfügig höhere aufgewendete Kompressionskraft als für den *cis* SAM auf. Da das zu komprimierende Molekül im *trans* Zustand länger ist und sich mehr kovalente Bindungen entlang der Moleküllängsachse befinden, ist anzunehmen, dass die Kompressionskraft entlang der Moleküllängsachse größer

ist. Da der Shift zu höheren Kompressionskräften für *trans* SAMs einen mit der messbedingten Abweichung (0.04 nN) vergleichbaren Wert annimmt, ist eine unveränderte Kompressionskraft während des Photoschaltens nicht auszuschließen. Die Experimente zur Belegung eines realen Schalteffektes müssen in einem wesentlich größeren Umfang durchgeführt werden, damit die Aussage statistisch erfasst werden kann. Da die Auswertung dieser Einzelmolekülspektroskopieexperimente sehr zeitintensiv ist, konnte eine umfangreichere Studie während dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Aufgrund der Reproduzierbarkeit von ΔF innerhalb zweier unabhängiger Versuchsreihen und dem deutlichen Unterschied der gemessenen Steifigkeit des kontaktierten Mediums, kann angenommen werden, dass die Cantileverspitze erst ein weiches Medium passiert bzw. kontaktiert bevor diese auf ein hartes Medium trifft. Das gemessene System lässt nur die Interpretation zu, dass es sich um den SAM und das Goldes handelt, wobei die breite Schwankung der Kraftverteilung durchaus die Wechselwirkung mit Bi- oder Multilagen zulässt. Auch wenn der 1c für große monomolekulare Domänen bekannt ist [17, 20], sind dennoch Bi-/Multilagen unvermeidbar. Da die Cantileverspitze einen Durchmesser von einigen 10 nm aufweisen kann, werden so größere Flächen abgetastet und Bi-/Multilagen mit in die Messung einbezogen. Der Verlauf der Deflektion nach dem Erreichen von ΔF spricht für die Wechselwirkung mit einem harten Material, das in dem gemessenen System Gold sein muss. Die breitere Verteilung der Steigungen von S_{Au} und S_{SAM} impliziert Einflüsse, die durch z.B. an der Spitze festhängende oder mitgetragene Moleküle erklärt werden können. Diese zeitweise mitgeführten Moleküle können sich während der fortlaufend durchgeführten Kraftabstandskurven lösen bzw. weitere Moleküle können an der Spitze haften bleiben.

$$\overline{\left(\frac{S_{Au}}{S_{SAM}}\right)} = 1.82 \pm 0.23 \quad (7.1)$$

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Größenordnung der Belastbarkeit eines SAMs durch konventionelle Kraftabstandsmessungen bestimmt werden kann. Eine Bekräftigung der Ergebnisse wäre durch eine Eindringtiefe in der Größenordnung der Moleküllänge möglich. Den Kraftmessungen kann die Verbiegung Δz des Cantilevers entnommen werden (Abb. 7.5), deren Größenordnung sehr wohl die Länge eines 1c Moleküls ($\approx 15 \text{ \AA}$) abdeckt. Für die Ermittlung der Eindringtiefe müssen jedoch laut Hertz-Modell sowohl die Kontaktfläche des Cantilevers auf dem SAM als auch die exakten E-Moduln und die Poisson-Zahlen des SAMs und des Cantilevers bekannt sein [129–131]. Da die Werte für den Cantilever große Wertebereiche abdecken und für den SAM keine Informationen vorliegen, kann kein quantitativer Nachweis der Eindringtiefe erbracht werden. Die Ergebnisse dieser Messungen bieten dennoch einen Diskussionsansatz für die Transportexperimente von Nanopartikeln auf vergleichbaren AzoTATA SAMs.

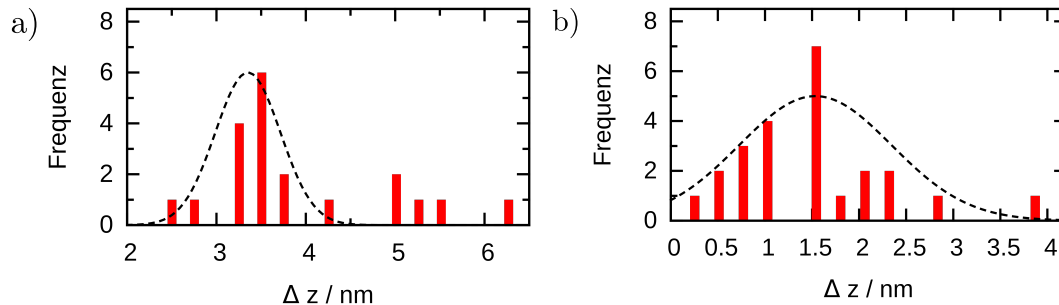


Abbildung 7.5.: Histogramm der aus ΔF bestimmten Cantilverbiegung Δz in den FD-Kurven aus (a) Abb. 7.3a und (b) Abb. 7.3b auf einem 1c SAM

7.3. Reibungskraftmessungen an AzoTATA SAMs

Anwendungen aus dem Bereich der Mikrofluidik profitieren durch die Oberflächenfunktionalisierung durchflossener Leitungen von reduzierten oder erhöhten Reibungseigenschaften. Photoschaltbare SAMs bieten die Möglichkeit, die für Mikrofluid-Prozesse relevante Reibung an den Innenwänden selektiv zu steuern. Die Möglichkeit der schaltbaren Reibung auf Basis der AzoTATA SAMs soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

7.3.1. Messung und Auswertung

Die Reibungsmessungen wurden auf einem Au(111)-Einkristall sowie auf Azobenzol enthaltenden TATA SAMs an Luft und in Wasser durchgeführt. Die Vermessung mit Hydra6R, Orc8 und DNP Cantilevern beschränkt sich dabei auf Bereiche mit einer Scangröße zwischen 10×10 und $250 \times 250 \text{ nm}^2$. Von Interesse sind hierbei die Reibungseigenschaften bei verschiedenen Messgeschwindigkeiten sowie variierenden Anpresskräften des Cantilevers. Um die Anpresskräfte F_N genau angeben zu können, muss vor Beginn der Messreihe der Cantilever hinsichtlich der Sensitivität und der normalen Federkonstante über eine Kraftabstandskurve auf einem Siliziumwafer kalibriert werden. Die Anpresskraft wird mittels Gl. 7.2 bestimmt, wobei k die normale Federkonstante in N/m, S die Sensitivität in nm/V und U der Deflection Setpoint ist. U_0 ist die Nulllinie der Kraftabstandskurve und ΔU die Drift der vertikalen Deflektion zwischen den Messungen. Die Drift ist eine lineare Abschätzung zwischen dem Deflektionsoffset vor und nach den Reibungsmessungen. Die Reibungswerte werden als Spannungssignal dem Reibungskanal entnommen und hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses verbessert, in dem die vor- und rückläufige Scanspur gemittelt wird (Gl. 7.3). Dabei

heben sich zusätzlich auftretende Signaldriften auf.

$$F_N = k_N \cdot S_N \cdot (U - \Delta U - U_0) \quad (7.2)$$

$$U_R = \left| \frac{U_{R,trace} - U_{R,retrace}}{2} \right| \quad (7.3)$$

$$F_R = \frac{3}{2} \cdot \frac{h}{L} \cdot k_L \cdot S_N \cdot U_R \quad (7.4)$$

Die Reibungswerte werden dem Maximum der Reibungsverteilung des jeweiligen Scans entnommen und in mV angegeben, da für eine exakte Angabe der Reibungskräfte die laterale Federkonstante des Cantilevers, sowie die exakten geometrischen Abmaße benötigt werden (Gl. 7.4). Da das verwendete Dimension V AFM die Bestimmung der lateralen Federkonstante von Balken sowie V-förmigen Cantilevern nicht ermöglicht, kann diese über das Verfahren nach Sader ermittelt werden [113]. Für einen „prove of principle“, dass schaltbare Reibung realisierbar ist, sind quantitative Angaben über Reibungskräfte unerheblich. Die ausgewerteten LFM Bilder haben hinsichtlich der Topographie weder eine atomare noch molekulare Auflösung, so dass eine Art Rauschen zu sehen ist (Abb. 7.6a). Entsprechende Bilder ergeben sich im Reibungskanal (Abb. 7.6b). Die sich aus den Messungen ergebenden Daten sind von der Auflösung nicht betroffen, da die scheinbar zu große Spitze über die gemessenen Bereiche mittelt. Da die Reibung von der Spitzengeometrie und die Reibungswerte von der Sensitivität bzw. der justierten Laserposition abhängen, sind die Einzelergebnisse über die Messungen mit unterschiedlichen Cantilevern und Justiervorgängen nicht direkt mit einander zu vergleichen. Gemessene Trends sind jedoch aussagekräftig.

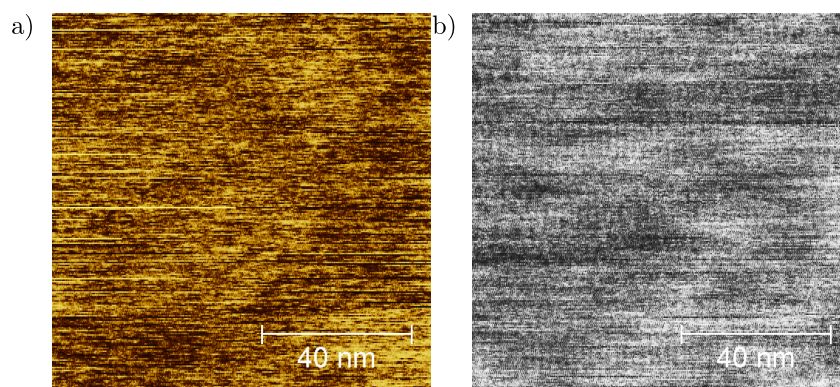


Abbildung 7.6.: LFM Abbildung ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $v = 50 \text{ nm s}^{-1}$, $F \approx 3 \text{ nN}$) von frisch annealtem Au(111) in H_2O mit einem Hydra6R Cantilever im (a) Topographie- und (b) dem dazugehörigen Reibungskanal.

7.3.2. Reibungsverhalten von Au(111) und AzoTATA SAMs

Die Reibungsmessungen auf Au(111) wurden hinsichtlich der Abhängigkeit von Messgeschwindigkeit v und Anpresskraft F_N durchgeführt. Die Messungen wurden dabei von geringen zu hohen Messgeschwindigkeiten bzw. Anpresskräften gemessen, um potentielle Beschädigungen sowohl an der Spitze als auch am SAM möglichst spät auftreten zu lassen. Die Verteilung der Reibungskräfte (mV) eines LFM-Scans auf Au(111) in Wasser ist in Abb. 7.7a zur Überschaubarkeit in Auszügen dargestellt. Die Reibungswerte wurden mit einer Anpresskraft F_N von -0.7 nN bis > 6 nN bei einer Messgeschwindigkeit von 500 nm s^{-1} gemessen, wobei negative Anpresskräfte eine Spitzenposition im attraktiven Regime sehr nahe der Oberfläche bedeuten. Die sich daraus ergebenden Reibungswerte weisen für geringe Anpresskräfte eine schmale Verteilung auf.

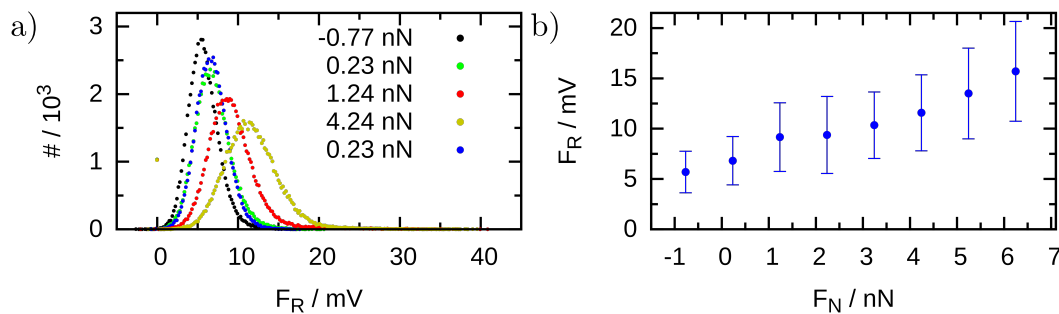


Abbildung 7.7.: a) Histogrammische Aufstellung der Reibungsmessung über eine Kraftspanne von -0.7 nN bis > 6 nN auf Au(111) in H_2O mit $v = 1 \mu\text{m s}^{-1}$ und (b) die Verteilungsmaxima mit der Standardabweichung als Fehler.

Wird die Anpresskraft auf bis zu 6 nN erhöht, erhöht sich die gemessene Reibung F_R und die Verteilung wird breiter. Im Anschluss der Messung wurde erneut mit $F_N = 0.23$ nN gemessen und führt zu einer Reproduktion des zuvor gemessenen Reibungswertes (Abb. 7.7a, blau und grün). Die mittleren Reibungskräfte, ermittelt durch das Maximum der Verteilung, zeigen ein lineares Verhalten mit dem Ursprung ($F_R = 0$ mV) im attraktiven Regime bei $F_N \approx -5$ nN. Die Reibungsmessungen mit verschiedenen Messgeschwindigkeiten bei $F_N = 2$ nN zeigen ein vergleichbares Verhalten. Die Reibungskräfte bei geringen Messgeschwindigkeiten wie 20 nm s^{-1} weisen eine geringe Streuung auf (Abb. 7.8a). Wird die Messgeschwindigkeit auf bis zu 352 nm s^{-1} erhöht, erhöht sich die Streuung schon ab 60 nm s^{-1} signifikant. Diese Streuung bleibt bei fortlaufender Erhöhung der Messgeschwindigkeit bestehen. Die Reibungskräfte erhöhen sich bei $v = 352 \text{ nm s}^{-1}$ auf bis zu 6.4 mV. Die Reibung weist zudem eine direkte Proportionalität zur logarithmierten Geschwindigkeit auf (Abb. 7.8b).

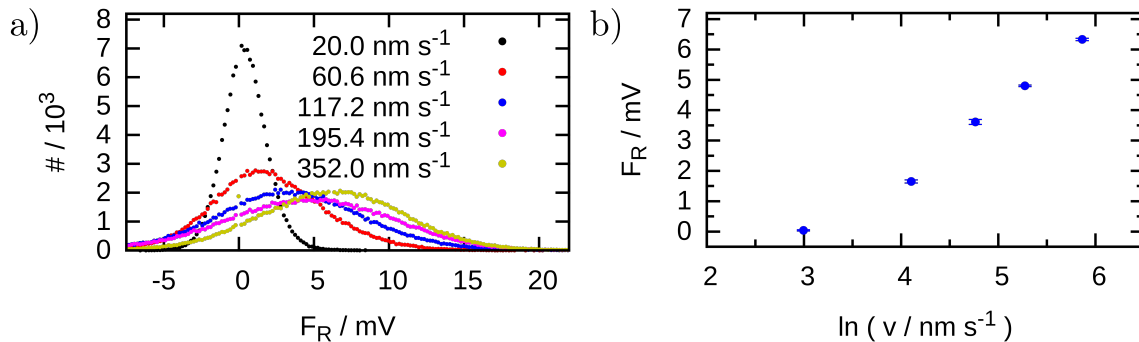


Abbildung 7.8.: a) Die histogrammische Verteilung der Reibung auf einer $10 \times 10 \text{ nm}^2$ Au(111)-Oberfläche mit $F_N = -12 \text{ nN}$ bei unterschiedlichen Messgeschwindigkeiten in H_2O gemessen. b) Die Maxima der Reibungsverteilungen in Abhängigkeit der logarithmierten Messgeschwindigkeit.

Vergleichbare Reibungsmessungen wurden auf **1c**, **1d** und **1e** SAMs auf Au(111) durchgeführt. Die Abhängigkeit der Reibungskraft F_R von F_N wurde für **1c** von 0.7 bis 9 nN, für **1d** von -3.8 bis 20.6 nN und für **1e** von 18 bis 121 nN in Wasser vermessen (Abb. 7.9). Die Reibungsscans auf **1c** ergeben mit zunehmender Anpresskraft breitere Verteilungen (Abb. 7.9a), die sich zu höheren Reibungswerten von ca. 60 mV verschieben. Die Verteilungsmaxima ergeben in Abhängigkeit von F_N einen klaren linearen Trend (Abb. 7.9b). Die Reibungsmessungen auf einem **1d** SAM ergeben auch bei geringen Anpresskräften, bzw. wenn sich die Spitze noch im attraktiven Regime befindet, eine breite Verteilung, die während der Erhöhung von F_N konstant bleibt (Abb. 7.9c). Die Verteilungsmaxima der Reibungskräfte weisen mit Ausnahme des Messwertes bei $F_N = 2.1 \text{ nN}$ einen linearen Trend auf, der für $F_N = 20.6 \text{ nN}$ in $F_R = 26 \text{ mV}$ resultiert (Abb. 7.9d). Die Reibungsmessungen auf einem **1e** SAM haben, wie schon die Messungen auf dem **1c** SAM bei geringeren F_N , eine geringe Streuung, die sich mit ansteigendem F_N verbreitert (Abb. 7.9e). Die mittleren Reibungskräfte ergeben einen linearen Trend, der ab $F_N = 50 \text{ nN}$ durch eine Stufe unterbrochen wird (Abb. 7.9f). Bei $F_N = 180 \text{ nN}$ ergibt sich letztlich eine Reibung von 26 mV. Die Stufe ist entweder durch eine Veränderung der Spitze (z.B. Adsorption oder Desorption eines Moleküls) oder durch eine Reflexionsänderung des Lasersignals zu erklären. Die Steigung vor und nach dem Signalsprung ist identisch.

7.3.3. Diskussion

Die Reibungsmessungen auf den AzoTATA SAMs unterscheiden sich signifikant von jenen, die auf reinen Au(111)-Oberflächen gemessen wurden und bestätigen

somit den schon in der Literatur bekannten Einfluss molekularer Adsichten auf das Reibungsverhalten der beschichteten Oberflächen [104, 106, 107].

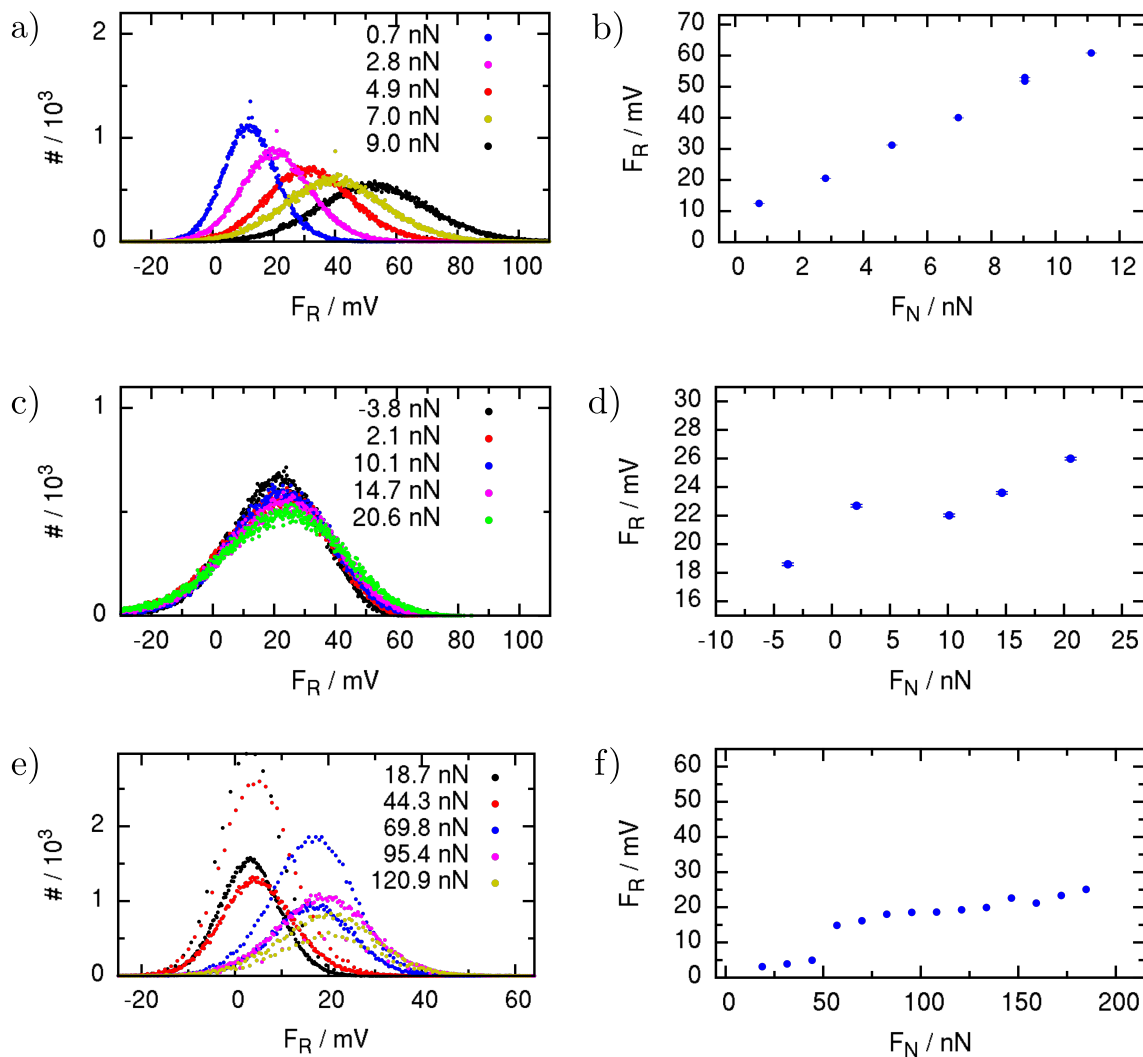


Abbildung 7.9.: a,c,e) Histogrammische Darstellung der mit ansteigenden normalen Kräften gemessenen Reibung auf einem (a) **1c** SAM ($v = 140 \text{ nm s}^{-1}$), (c) einem **1d** SAM ($v = 80 \text{ nm s}^{-1}$) und (e) einem **1e** SAM ($v = 2000 \text{ nm s}^{-1}$) auf Au(111) in H_2O . (b) Die mittleren Reibungswerte der Reibungsverteilungen für (a) sowie (d) für (c) und (e) für (f).

Vergleichbare Messungen auf nicht funktionalisierten Oberflächen [108, 109] so wie Messungen auf Alkanthiol-SAMs mit unterschiedlichen Kopfgruppen und Kettenlängen [106] zeigen zum Einen, dass die Reibungskraft von der Anpresskraft

F_N abhängt und zum Anderen, dass die Reibung sowohl auf nicht funktionalisierten Oberflächen wie auch auf mit SAMs funktionalisierten Oberflächen die Reibung bis zu einer kritischen Geschwindigkeit v_c logarithmisch von der Messgeschwindigkeit abhängt.

Die gemessenen Reibungswerte der jeweiligen SAMs lassen sich innerhalb eines Experimentes reproduzieren, variieren jedoch zwischen den Messungen mit erneut durchgeführter Justage des Cantilevers. Grund hierfür ist die justagebedingte Sensitivität (Laserpositionierung), so dass bei gleicher lateraler Federkonstante unterschiedliche Spannungswerte im Reibungskanal gemessen werden. Infolgedessen kann keine quantitative Aussage über die tatsächliche Reibung des SAMs getroffen werden.

Trotz fehlender exakter Reibungsangaben und unterschiedlicher Messgeschwindigkeit kann jedoch qualitativ zwischen dem Reibungsverhalten der SAMs unterschieden werden. Die von F_N abhängige Reibung unterscheidet sich für die **1a**, **1e** und **1d** SAMs dahingehend plausibel, dass sich die zum Reibungskoeffizienten proportionale Steigung $\frac{dF_R}{dF_N}$ den Erwartungen gemäß verhält. Die Reibung von **1a** steigt innerhalb von 10 nN um ein Sechsfaches an (Abb. 7.9b) und spiegelt somit ein wesentlich schlechteres Reibungsverhalten wider als der **1e**, dessen Reibung innerhalb von 10 nN weniger als 50% ansteigt (Abb. 7.9d). Den geringsten Reibungskoeffizienten erhält man in den Messungen auf einem **1d** SAM, dessen Reibung sich zwischen 50 und 180 nN linear auf das Zweifache erhöht. Die Abfolge bzw. Ordnung der Reibung $F_R(\mathbf{1a}) < F_R(\mathbf{1e}) < F_R(\mathbf{1d})$ ist plausibel. Moleküle deren Kopfgruppen ein oder mehrere Fluoratome enthalten sind dafür bekannt, dass diese neben der reduzierten Benetzbarkeit (s. PTFE) ebenso die Reibung einer Oberfläche verringern [102, 103, 106]. Somit ist dem iodierten AzoTATA der größte Reibungskoeffizient zuzuordnen, gefolgt von **1e** das mit einem Fluoratom und **1d** das mit drei Fluoratomen terminiert ist.

7.3.4. Photoschaltbare Reibung

Die mittels UV- und Blaulicht induzierte Reibungsänderung soll unter vergleichbaren Bedingungen auf einem **1e** SAM in Wasser untersucht werden. Die Beleuchtungsbedingungen sind dabei kritisch, da der Flüssigkeitszellenaufbau nur flache Einfallswinkel bis 10° ermöglicht. Die maximal eingestrahelte netto Beleuchtungsintensität beträgt für das UV-Licht 0.35 mW cm^{-2} und für das Blaulicht 0.26 mW cm^{-2} . Somit ist die Schaltwahrscheinlichkeit bzw. die *cis*-Konzentration gering. Die Messungen zur Untersuchung der photoschaltbaren Oberflächenreibung wurden durch zwei unterschiedliche Vorgehen umgesetzt. Zum Einen wurden Mess- und Beleuchtungsphase zeitlich getrennt. Der Messablauf gliedert sich somit in eine Messphase der unbeleuchteten Oberfläche gefolgt von einer zweiminütigen UV-Beleuchtungsphase mit anschließender Reibungsmessphase. Die Reibungsmessungen werden 3-5 mal in Folge wiederholt, bevor zur zweiminütigen Blaulichtbestrahlung gewechselt wird. Insgesamt wurden so mehrere Zyklen

an UV- und Blaulichtbestrahlung gefolgt von Reibungsmessungen durchgeführt. Diese Messabfolge ermöglicht es der Flüssigkeitszelle sich nach der Bestrahlung abzukühlen, sodass die ursprüngliche vertikale Laserdeflektion des Cantilevers wieder eingestellt wird und somit mit möglichst vergleichbarer normalen Last der Spitze weitergemessen werden kann. Für diesen Messablauf an Luft wurde ein DNP-C Cantilever mit einer Federkonstante $k = 0.046 \text{ N m}^{-1}$ verwendet und mit einer normalen Last von $F_N = 3 \text{ nN}$ bei einer Scangeschwindigkeit von $v = 500 \text{ nm s}^{-1}$ gemessen. Die 4 Reibungsmessungen nach jeder Beleuchtungsphase wurden hinsichtlich der mittleren Reibung F_R gemittelt und inklusive der Standardabweichung in Abb. 7.10 dargestellt. Innerhalb der jeweils vier zu mittelnenden Messwerte ist kein stetiger Trend zu erkennen. Vor Bestrahlung mit UV oder Blaulicht wird eine mittlere Reibung von 2 mV gemessen, die nach UV Bestrahlung auf 5.5 mV ansteigt. Die anschließende Bestrahlung mit Blaulicht führt zu einer Reduzierung um 28% auf 4 mV. Eine erneute Beleuchtung mit UV-Licht führt zu der Erhöhung des mittleren Reibungswertes auf 5.1 mV. Die letzte Bestrahlungsphase mit Blaulicht führt lediglich zu einer Reduzierung der Reibung um 6% auf 4.9 mV. Die normale Last auf den SAM F_N war nach Abschluss der Messung weiterhin im Bereich um den Startwert von 3 nN.

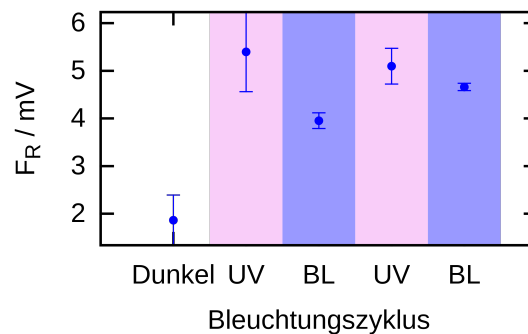


Abbildung 7.10.: Aus jeweils 4 Reibungswerten gemittelte Beleuchtungszyklen für *trans* und *cis* **1e**. Gemessen bei $F_N = 3 \text{ nN}$ an Luft.

Eine weitere Möglichkeit ist die *in-situ* Bestrahlung während die Reibung vermessen wird. Hierbei muss die Intensität der beiden Lichtquellen soweit abgestimmt werden, dass die Aufheizrate der Flüssigkeitszelle für beide Quellen identisch ist. Das führt zu einem konstanten Deflektionswert des Cantilevers, während im Messprozess zwischen den Lichtquellen gewechselt wird. Die im Vorfeld der Messung bestimmte Intensität der Lichtquellen zur Erfüllung der identischen Aufheizrate beträgt für die UV-LED 0.17 mW cm^{-2} und für die blaue LED 0.13 mW cm^{-2} . Für die Messungen in Wasser wurde die normale Last eines Orc8 Cantilevers mit einer Federkonstante $k = 0.0039 \text{ N m}^{-1}$ auf $F_N = 0.3 \text{ nN}$ gesetzt. Vermessen wurde ein Scanbereich von $70 \times 70 \text{ nm}^2$ mit einer Messgeschwindigkeit $v = 140 \text{ nm s}^{-1}$. Die Messreihe zeigt eine nach der Beleuchtung und F_N aufgelöste Abfolge von Reibungsmessungen mit einem linearen Trend zu höheren Reibungswerten und

einigen markanten Ausreißern (Abb. 7.11a). Dazugehörig in Abb. 7.11b ist die Peakbreite σ der angefitteten Gauss-Verteilung, sprich die Streuung der jeweiligen Reibungsverteilung, aufgetragen. Die markierten Messwerte werden für die Auswertung der Reibungsänderungen ausgeklammert.

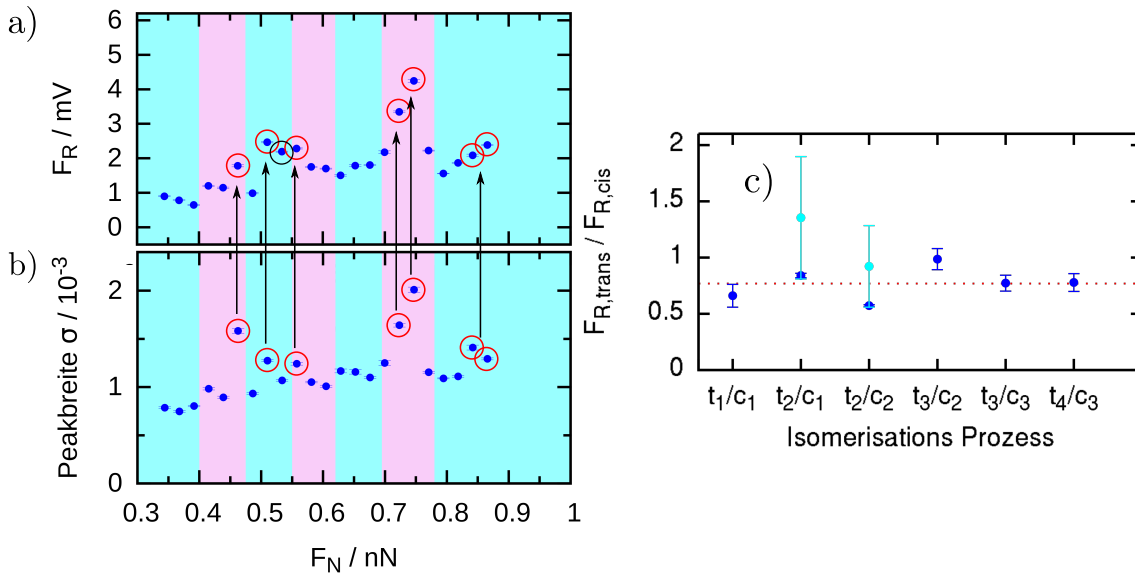


Abbildung 7.11.: a) Mittlere Reibung während UV und Blaulichtbeleuchtung, b) die Peakbreite der gemessenen Reibungsverteilung. c) Verhältnis der gemittelten Reibungswerte (ohne schwarz markierten Ausreißer - blau, inklusive des schwarz markierten Ausreißers - cyan) aus den Beleuchtungsphasen für *trans* (t_i) und *cis* (c_i).

Beginnend mit einer Blaulichtphase, zeigen die Reibungsmessungen einen nahezu konstanten mittleren Reibungswert auf. Wird das UV-Licht eingeschaltet, erhöht sich die Reibung um ca. 40 % auf 1.3 mV. Wird die Blaulichtbestrahlung eingeleitet, verringert sich die mittlere Reibung (Ausreißer ausgenommen) auf 1 mV. Die deutlich ausreißenden Datenpunkte ignorierend ergibt sich innerhalb des linearen Trends eine alternierende Reibungsänderung zu höheren Werten, wenn UV-Licht eingeschaltet wird, und zu geringeren Werten, wenn der SAM mit Blaulicht bestrahlt wird. Die Streuung der Reibungswerte in Abb. 7.11b zeigen den gleichen linearen Trend zu größeren Streuung. Auffällig ist hierbei die Korrelation zwischen den markierten Ausreißern in Abb. 7.11a und Abb. 7.11b. Die Ausreißer der Reibungs- und Streuungsdaten sind durch rote und schwarze Kreise markiert und durch Pfeile einander zugeordnet. Bis auf den schwarz markierten Messwert in der zweiten Blaulichtphase korrelieren alle aus der Reihe fallenden überhöhten Reibungsmesswerte mit überhöhten Verteilungsbreiten. Das Verhältnis der fortlaufend gemessenen Reibungswerte des *trans* und *cis* SAM ist in Abb. 7.11c einmal

ohne die Datenausreißer (blau) sowie unter Einbezug des schwarz markierten nicht korrelierten Ausreißers (cyan) ausgewertet dargestellt. Angegeben wird das Verhältnis der mittleren Reibung des *trans* SAM zur mittleren Reibung des *cis* SAMs, indiziert durch t_i und c_i , wobei i für den jeweiligen Zyklus steht. Die Verhältnisse, deren Fehlerbalken sich durch die Gausssche Fehlerfortpflanzung ergeben, streuen im Mittel um den Wert $\left(\frac{F_{R,trans}}{F_{R,cis}}\right) = 0.77 \pm 0.13$.

7.4. Diskussion

Die Ergebnisse der Reibungsmessungen in Abb. 7.10 und Abb. 7.11a deuten an, dass durch selektive Bestrahlung mit UV- und Blaulicht eine Änderung des Reibungswertes der **1e** SAMs reversibel induziert werden kann.

Für das reversibel schaltbare Verhalten gibt es zwei Gründe. Zum Einen bietet Fluor als funktionelle Kopfgruppe, ähnlich dem Teflon (PTFE), einen sehr geringen Reibungswert. Durch die *trans-cis* Isomerisation wird die Kopfgruppe zum Substrat in den SAM geneigt, so dass die Cantileverspitze keine oder eine stark verminderte Wechselwirkung mit den Kopfgruppen erfährt. Durch Bestrahlung mit Blaulicht werden die Moleküle im SAM in den *trans* Zustand rückgeführt und die Reibung verringert sich. Ein weiterer Grund sind die ausgebildeten Dipolmomente im *cis* SAM. Zeitgleich, wenn die Fluorkopfgruppe in den SAM gerichtet ist, weisen alle *cis*-isomerisierten AzoTATA Moleküle ein Dipolmoment von ca. 3 Debye auf. Dieses Dipolmoment verstärkt die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen SAM und Spitze und erhöht somit zusätzlich den Reibungswert.

Die Daten in Abb. 7.10 lassen die Vermutung zu, dass der SAM bei einer Anpresskraft von $F_N = 3$ nN nur wenige Schaltzyklen aushält. Mit jedem Schaltzyklus wird der Reibungswert um einen geringeren Anteil reduziert, bis dieser gar nicht mehr durch UV- und Blaulicht variiert werden kann. Nach Kapitel 7 (s. S. 97) beträgt die maximale normale Last eines AzoTATA SAM ca. 0.25 nN. Somit befindet sich die Spitze nicht auf Höhe der Fluorkopfgruppe sondern zwischen Kopfgruppe und Plattform. Auf dieser Höhe wird die Spitze des Cantilevers zur Bestimmung der Reibung durch den SAM getrieben. Da die Ethinylverbindung zur Plattform nicht sehr stark ist, kann ein Bindungsbruch in Erwägung gezogen werden, um die sich nach wenigen Schaltzyklen verringernde Änderung der Reibung erklären. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte jedoch keine Beschädigung der funktionalisierten Oberfläche beobachtet werden, die durch tiefer liegende Bereiche im Scanbereich erkennbar wären.

Die Ergebnisse aus den Messungen aus Abb. 7.11a scheinen diese Überlegung zu unterstützen. Beginnend mit einer Anpresskraft $F_N < 0.25$ pN werden sehr gut reproduzierbare Reibungswerte für den *trans* und *cis* SAM gemessen. Der linear ansteigende Untergrund ist durch die ebenso linear steigende Anpresskraft F_N des Cantilevers von 0.2 nN auf 0.85 nN zu erklären. Trotz des anfänglich ausgeglichenen Wärmeeintrages durch die LED-Bestrahlung scheint sich das Wasservolumen

während der Dauer des Experimentes zu erwärmen. Diese Erwärmung verursacht die kontinuierliche Verbiegung des Cantilevers und somit die vertikale Drift des reflektierten Lasers. Mit zunehmendem F_N werden die Reibungsverteilungen breiter, wie es in Abb. 7.9a, Abb. 7.9e und mit geringen Verbreiterungen in Abb. 7.9c gezeigt ist. Die bei der Bestimmung der Reibungswertänderung ausgelassenen Datenausreißer (rot markiert in Abb. 7.11a) weisen einheitlich ebenso ausreißende Werte für die Streuung, also der Standardabweichung σ der angefitteten Gauss-Verteilung, auf (rot markiert in Abb. 7.11b) und implizieren Messprobleme, die sich in erster Linie durch Änderungen an der Cantilever Spitze erklären ließen. Die Datenausreißer treten erst ab einer Anpresskraft $F_N > 0.25$ pN auf und könnten einen Prozess widerspiegeln, in dem Moleküle von der Oberfläche entfernt, auf der Spitze adsorbiert und später desorbiert bzw. mechanisch entfernt werden. Während die Moleküle auf der Spitze sind, ist eine signifikante Änderung der Reibung zu erwarten.

Einzig der abweichende schwarz markierte Messwert bei $F_N \approx 0.54$ nN lässt sich nicht im Rahmen der vorherigen Überlegung erklären. Wird dieser Messwert regulär in die Datenauswertung mit einbezogen (Abb. 7.11a, cyane Punkte) liegen die Verhältnisse der Reibungsänderungen für t2/c1 weit abseits und für t2/c2 unweit des sich zuvor ergebenden Mittelwertes (rot gestrichelte Linie). Die Standardabweichung der beiden den Ausreißer beinhaltenden Verhältnisswerte ist mit 40 % groß genug, dass zumindest der Wert von t2/c2 das zuvor diskutierte Schaltverhalten unterstützt. Das Reibungsverhältnis für t2/c1 bleibt ungeklärt.

Die an Luft durchgeführten Messungen auf einem 1e SAM zeigen deutlich reproduzierbare Reibungswerte, die durch Änderung des eingestrahlt Lichtes von $\lambda = 450$ nm zu 365 nm reversibel variiert werden können. Von dem nicht zu klärenden Datenausreißer bei t2/c1 abgesehen werden prozentual fortlaufend gleich viele Anteile im SAM isomerisiert, so dass die Reibungsänderung im Mittel pro Schaltzyklus ≈ 23 % beträgt. Auch hier ist aufgrund der hohen Anpresskraft von $F_N = 3$ nN die Reibungsänderung abnehmend. Da dies schon bei Anpresskräften bis $F_N \approx 0.85$ nN geschieht (Abb. 7.11a), scheint die maximale mechanische Belastbarkeit des SAM zwischen $F_N = 0.25$ und 0.85 nN zu liegen.

8. AFM Untersuchungen zum lichtinduzierten Nanoteilchentransport

8.1. Van-der-Waals-Wechselwirkung der Nanopartikel

Um die Ergebnisse der Messungen zum lichtinduzierten Transport mittels AFM ansatzweise deuten zu können, ist es von Vorteil im Vorfeld die Wechselwirkung des zu transportierenden Nanoteilchens mit dem Substrat abzuschätzen (Abb. 8.1). Da die Nanopartikel durch Physisorption an die Oberfläche adsorbieren, kann die Wechselwirkung über die Van-der-Waals-Kräfte beschrieben werden, die zu einem Großteil vom Abstand D des Teilchens zur Oberfläche, dem Radius R des Teilchens und der Permittivität ϵ des umgebenden Mediums abhängt (Abb. 8.1). Für $D \ll R$ können nach [132] die vdW-Wechselwirkungsenergie $W(D)$ und die davon abgeleitete vdW-Wechselwirkungskraft $F(D)$ wie folgt angenommen werden :

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C \rho_1 \rho_2 R}{6D} = -\frac{AR}{6D} \quad (8.1)$$

$$F(D) = \frac{\partial W(D)}{\partial D} = \frac{AR}{6D^2} \quad (8.2)$$

mit C einer Wechselwirkungskonstante, R dem Teilchenradius, D dem Abstand des Teilchens zur Oberfläche, ρ der Dichte der Objekte und A der Hamaker-Konstante (< 0 = repulsiv, > 0 = attraktiv), ϵ_1 der Dielektrizität des Nanopartikels, ϵ_2 Dielektrizität des Substrates und ϵ_3 der Dielektrizität des Mediums. Da C unbekannt ist, kann nach Lifschitz die Hamaker-Konstante wie folgt berechnet werden [132]:

$$A = A_0 + A_\nu \quad (8.3)$$

$$A_0 = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \quad (8.4)$$

Die Hamaker-Konstante setzt sich hierbei aus einem statischen (A_0) und einem von der Frequenz abhängigen Teil (A_ν) zusammen. Für eine Näherung kann nur der statische Anteil mit geringerem Beitrag verwendet werden, da die Frequenzabhängigkeit für die Moleküle unbekannt ist.

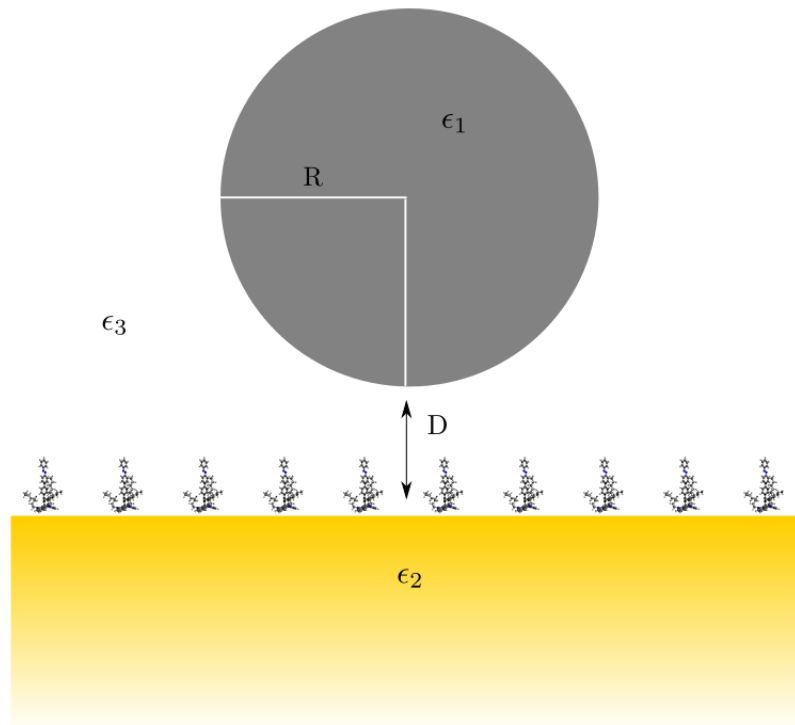


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung eines sphärischen Nanoteilchens auf einem 1c SAM auf Gold, wobei R der Teilchenradius, D der Abstand zwischen Oberfläche und Teilchen, ϵ_1 die Permittivität des Nanopartikels, ϵ_2 die Permittivität des Substrates und ϵ_3 die Permittivität des umgebenden Mediums sind.

Für Metall (in diesem Fall Gold) kann diese Näherung nicht vorgenommen werden, da es keinen statischen Anteil im Dielektrikum gibt. Hier müssen, genauso wie für Stoffe wie Oxide, experimentelle Werte der Hamaker-Konstante hinzugezogen werden. Im Folgenden werden alle Abschätzungen mit experimentell bestimmten Hamaker-Konstanten durchgeführt. Diese Werte sind mit Vorsicht zu genießen, da in der Literatur große Schwankungen für gleiche Größen (z.B. Gold-Gold Wechselwirkung) auftreten. Die zur Abschätzung verwendeten Werte der Dielektrika und Hamakerkonstanten sind in Tabelle 8.1 gelistet. Für eine Abschätzung der vdW-Kräfte auf das Nanoteilchen müssen zwei Annahmen getroffen werden. Zum Einen muss der Abstand zwischen Nanoteilchen und Oberfläche und zum Anderen muss die Anzahl der mit dem Nanoteilchen wechselwirkenden Medien festgelegt werden. Dabei ist der kritische Punkt, ob die Nanoteilchen allein mit dem Au(111)-Einkristall durch ein Medium wechselwirken oder ob

die Adschichten einen signifikanten Einfluss haben. Die vdW-Wechselwirkung eines Goldnanoteilchens mit einer Goldoberfläche an Luft und in Wasser ist in Abb. 8.2a zu sehen. Für Gold sind in Wasser zwei Hamaker-Konstanten möglich, da einmal die experimentell gemessene Hamaker-Konstante sowie die theoretische Hamaker-Konstante (errechnet aus gemessenen Hamaker-Konstanten für eigenwechselwirkende Materialien, z.B. Au-Au oder SiO₂-SiO₂) verwendet wurde. Die theoretische Hamaker-Konstante eines durch ein Medium wechselwirkenden Systems bestimmt sich wie folgt:

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} * A_{22}} \quad (8.5)$$

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) * (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (8.6)$$

wobei A_{ij} die vereinheitlichte Hamaker-Konstante der Wechselwirkung des Stoffes **i** mit Stoff **j** ist. A_{33} ist in diesem Fall das Medium. A_{ii} ist die Hamaker-Konstante der Wechselwirkung von Stoff **i** mit Stoff **i** im Vakuum. Für Gold in Wasser ist die gemessene Hamaker-Konstante ca. 5×10^{-20} J, wohingegen der errechnete Wert 19.4×10^{-20} J ergibt. Der Verlauf der vdW-Wechselwirkung von Gold auf Gold zeigt große Unterschiede zwischen den Medien aber auch zwischen den theoretischen sowie experimentell ermittelten Hamaker-Konstanten auf. Bei einem Abstand von 1.9 nm zur Oberfläche, der ungefähren Länge eines 1c Moleküls, erfährt das Nanoteilchen an Luft eine attraktive Kraft von ca. 185 pN, wohingegen die Anziehungskraft in Wasser zwischen 23 pN (exp. bestimmte Hamaker-Konstante) und 89 pN (theoretische Hamaker-Konstante nach Gl. 8.6) liegt. Somit ist die vdW-Wechselwirkung in Wasser um den Faktor 2 bis 9 geringer als an Luft. Für SiO₂-Nanopartikel werden die Hamaker-Konstanten aus den Werten der SiO₂-SiO₂ und Au-Au-Wechselwirkung sowie der Hamaker-Konstante für Wasser bestimmt:

$$\text{in H}_2\text{O} : A_{\text{SiO}_2-\text{Au}} = 2.6 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{an Luft} : A_{\text{SiO}_2-\text{Au}} = 1.7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Der Verlauf der Wechselwirkung eines SiO₂-Nanoteilchens auf Gold ist in Abb. 8.2b zu sehen. Auch hier sind wieder signifikante Unterschiede zwischen der vdW-Anziehung an Luft und in Wasser zu sehen. In einer Höhe von 1.9 nm erfährt das Nanoteilchen an Luft eine attraktive Kraft von 78 pN, wohingegen in Wasser die Wechselwirkung um den Faktor ≈ 5 auf 15 pN reduziert wird. Sollte die Adschicht in die Wechselwirkung mit eingehen, ist zu überlegen, wie die Hamaker-Konstanten nach Gl. 8.6 zu handhaben sind. Es ist zu entscheiden, ob die Hamakerkonstante des Mediums oder die des Bulk-Materials in der Oberfläche verändert wird. Ersetzt man das Medium Wasser ($A_{33} = 3.7 \times 10^{-20}$ J) durch Wasser/Oktan ($A_{34} = \sqrt{A_{33} * A_{44}}$), so wird aus der Hamaker-Konstante für Wasser:

$$A_{\text{H}_2\text{O}/\text{SAM}} = 4.08 \times 10^{-20} \text{ J} \quad (8.7)$$

Wobei Oktan lediglich eine grobe Abschätzung der Hamakerkonstante für AzoTA-TA ist.

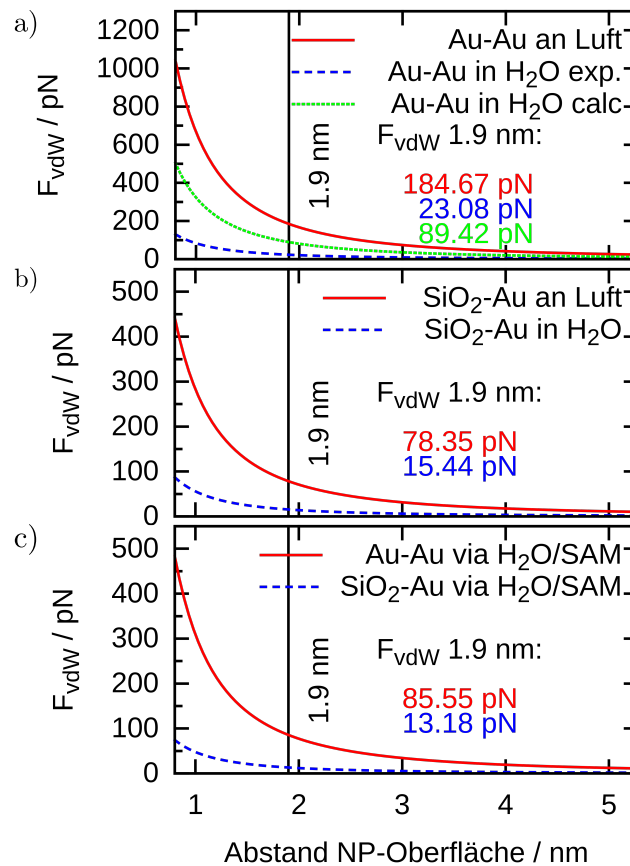


Abbildung 8.2.: Abschätzung der vdW-Wechselwirkung von (a) Au-NP auf Au(111) und (b) SiO₂-NP auf Au(111) mit Luft und Wasser als Umgebungsmedium. (c) Vergleich von Au-NP und SiO₂-NP in Wasser auf einem 1c SAM auf Au(111).

Die vdW-Wechselwirkung der Gold- und SiO₂-Nanopartikel durch das H₂O/SAM Medium ist in Abb. 8.2c dargestellt. Die attraktive Kraft durch das Medium Wasser/SAM in der Höhe von 1.9 nm unterscheidet sich für beide Nanoteilchen unwesentlich (85 pN für Gold, 13 pN für SiO₂) von den vdW-Kräften, die diese Teilchen durch Wasser allein erfahren. Es lässt sich festhalten, dass beide Nanopartikel unterschiedlich stark mit der Goldoberfläche und dem adsorbierten SAM attraktiv wechselwirken. Nach diesen Abschätzungen ist die attraktive Wechselwirkung von SiO₂-Nanoteilchen um den Faktor ≈ 2.5 an Luft und um den Faktor 2 - 6 in Wasser schwächer als die vdW-Wechselwirkung der Goldnanoteilchen. Relevant ist hierbei die Spanne des verwendeten experimentell bestimmten Werts der Hamaker-Konstante (5×10^{-20} J). Im Vergleich mit Hamaker-Konstanten in der Literatur liegt dieser Wert am Anfang der angegebenen Spanne von $A \approx 2$ bis 30×10^{-20} J [132, 133] und resultiert somit in geringeren attraktiven Kräften. Die Wechselwirkung könnte folglich wesentlich stärker sein als die Abschätzung aus

Abb. 8.2a.

Auch wenn die kombinierte Hamaker-Konstante in Gl. 8.6 nach [Israelachvili \[132\]](#) nur eine grobe Abschätzung und mit Vorsicht zu verwenden ist, so gibt die Tendenz von SiO_2 zu geringeren vdW-Wechselwirkung Anlass zur Annahme, dass erfolgreiche Transportexperimente am ehesten mit diesem Typ Nanoteilchen zu erwarten sind. Da die resultierende Kraft einer Rotationsbewegung des Azobenzols durch die *trans-cis* und *cis-trans* unbekannt ist, sollte man jedoch den Transport von Goldnanoteilchen nicht ausschließen. Beide Systeme weisen im Vorfeld Vorteile auf. Die Goldnanoteilchen bieten eine höhere Positionsstabilität und sollten mit geringerer Wahrscheinlichkeit durch die Cantilever Spitze verschoben werden. Die SiO_2 -Partikel bieten jedoch eine größere Wahrscheinlichkeit überhaupt verschoben zu werden.

Sollten die attraktiven Kräfte zwischen Kolloid und Oberfläche zu groß werden, ist die Konsequenz das Einsinken des Nanoteilchens in die Adschicht. Ist das Nanoteilchen einmal in die Adschicht eingesunken, treten zwei Probleme auf. Zum Einen kann die Azobenzoleinheit so an dem Goldkolloid anliegen, dass das Schalten unterdrückt wird und zum Anderen müssen die Azobenzoleinheiten durch den Isomerisationsvorgang genug Kraft aufbringen, um das Nanoteilchen entweder durch die Adschicht zu drücken oder über die nächsten benachbarten Moleküle zu schieben. Der erfolgreiche Transport unter diesen Bedingungen ist ungewiss.

Medium	ϵ	A (Hamaker) $\times 10^{-20}$ J	Quelle
Wasser	80.1	Au-Au (air)	40 [132]
Luft	1.0006	Au-Au (H_2O)	> 5 [133, 134]
Octane	1.95	SiO_2 - SiO_2	7.2 [135]
SiO_2 (Fused Quartz)	3.8	Oktan	4.5 [134]
		Wasser	3.7 [132]

Tabelle 8.1.: Verwendete Dielektrika (ϵ) und Hamaker-Konstanten (A) zur Näherung der vdW-Wechselwirkung.

8.2. Positionsstabilität der adsorbierten Nanoteilchen

Die Experimente zu den lichtinduzierten Transportversuchen wurden mit Au- und SiO₂-Kolloiden auf selbstorganisierten Monolagen aus **1a**, **1b** und **1c** auf Au(111) sowohl an Luft als auch in Wasser durchgeführt. Die beiden entscheidenden Faktoren sind hierbei die Positionsstabilität der adsorbierten Nanoteilchen während der AFM-Messungen sowie die Existenz von unbeweglichen wiedererkennbaren Strukturen auf der Oberfläche. Nach der UV- und Blaulichtbestrahlung dienen diese wiedererkennbaren Strukturen als Orientierungspunkt, um nach dem erneuten Annähern an die Oberfläche eine von der Referenzmessung möglichst gering abweichende Messposition einnehmen zu können. Der Messverlauf ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird ein für den Transport von Nanoteilchen qualifiziertes Areal von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ oder $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ vermessen. Dafür werden 4 bis 5 Bildpaare von aufwärts und abwärts laufenden Scans aufgenommen und hinsichtlich der xy-Drift korrigiert. Die Messreihe des ersten Teils sollte keine abweichenden Abstände unter den Kolloiden bzw. zwischen den Kolloiden und fixen Strukturen enthalten. Der zweite Teil beinhaltet die Beleuchtung der Oberfläche mittels UV- und Blaulichtquellen. Hierfür wird der Scankopf von der Oberfläche hochgefahren, um zum Einen möglichst nah an die Oberfläche zu gelangen und zum Anderen um einen Einfallswinkel von $45\text{-}50^\circ$ zu erhalten. Dann stehen das Übergangsdipolmoment der Azobenzoleinheit und der Vektor des einfallenden E-Feldes senkrecht, so dass der größtmögliche Energieeintrag stattfindet und somit die Schaltwahrscheinlichkeit am höchsten ist.

8.2.1. An Luft

Die Positionsstabilität der adsorbierten Nanoteilchen wurde an Luft und in Wasser für beide Kolloide getestet. Für die SiO₂-Nanoteilchen ist ein Scan an Luft auf einem **1b** SAM in Abb. 8.3a zu sehen (Tapping-Mode, RTESP Cantilever, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $f = 281.03 \text{ kHz}$, $Q = 559$, $\nu = 1.02 \text{ Hz}$, $DA = 100 \text{ mV}$, $AS = 300 \text{ mV}$). Die SiO₂-Kolloide zeigen einen reproduzierbaren Trend zur Agglomeration von einigen 100 nm messenden Perlenketten gleichen Strukturen. Diese Strukturen sind aufgrund der Adhäsion zu einander während des Messens nahezu unbeweglich und dienen als sehr gute Marker. Dazwischen lassen sich vereinzelte Partikel finden, die weder an Kanten noch zu nah an den Agglomeraten adsorbieren. Eine Überlagerung des ersten und des achten driftkorrigierten Scans vor der Beleuchtung ist in Abb. 8.3b zu sehen. Die Zeitdifferenz zwischen beiden Scans beträgt 68 min. Der grüne Farbkanal ist für den ersten und der rote Farbkanal für den achten Scan ausgelegt. Diese Farbkodierung bleibt für die Folgedaten beibehalten. Sollten sich Positionsveränderungen durch eventuelle Störungen und Wechselwirkung mit der Cantileverspitze ergeben haben, so wären diese durch einen signifikanten roten Farbkontrast zu erkennen. Abweichungen von $< 1 \text{ nm}$ lassen sich an den äußeren Rändern der Scans ausmachen. Grund hierfür ist die stärkere Drift und

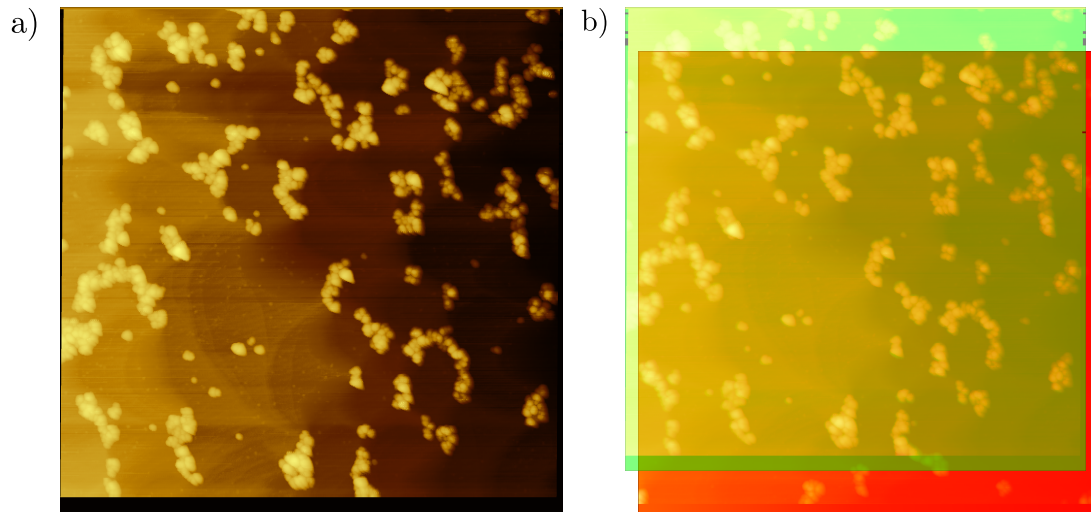


Abbildung 8.3.: Stabilitätsnachweis der SiO₂-Nanoteilchen auf einem **1b** SAM auf Au(111) an Luft. a) driftkorrigierter 2×2 µm² Topographie-Scan, b) Überlagerung des ersten (grün) und achten Scans (rot).

Verzerrung an den Umkehrpunkten des Cantilevers. Die Driftkorrektur arbeitet optimal im Zentrum des Bildes.

Für die Goldnanopartikel mit Zitrathülle ist eine Messung auf einem **1b** SAM an Luft in Abb. 8.4a zu sehen (Tapping-Mode, RTESP Cantilever, 2×2 µm², $f = 281.1$ kHz, $Q = 579$, $\nu = 1.48$ Hz, DA = 150 mV, AS = 300 mV). Die Goldkolloide haben im Gegensatz zu den SiO₂-Nanoteilchen eine geringe attraktive Wechselwirkung untereinander. Das Resultat ist eine scheinbar homogene Oberflächendichte mit ≈ 15 Partikeln pro µm². Vereinzelte Agglomerate von Goldclustern dienen als Oberflächenmarkierung für die spätere Oberflächenannäherung. Die Goldstufen eignen sich sehr gut als Marker, um Abstände für die Erfassung der Positionsstabilität zu bestimmen. Vereinzelt sind Goldkolloide an Stufenkanten zu finden. Diese sollten einer höheren Adhäsion unterliegen und sich nicht bewegen lassen. Die meisten Partikel sind auf den Au(111)-Terrassen zu finden und bieten die optimale Umgebung für potentiellen Transport. Eine Bildüberlagerung der zu Beginn und der gegen Ende der Stabilitätsmessung aufgenommenen Scans ist in Abb. 8.4b zu sehen. Erneut zeigen sich kleinste Abweichungen am Rand der aufgenommenen Scans. Die gewählte Messmethode hat jedoch keine Partikel auf den Au(111)-Terrassen verschoben.

8.2.2. In Wasser

Die Messungen zur Positionsstabilität der adsorbierten Nanoteilchen verlaufen in Wasser äquivalent zu den Messungen an Luft. Diese Messungen wurden für Gold-

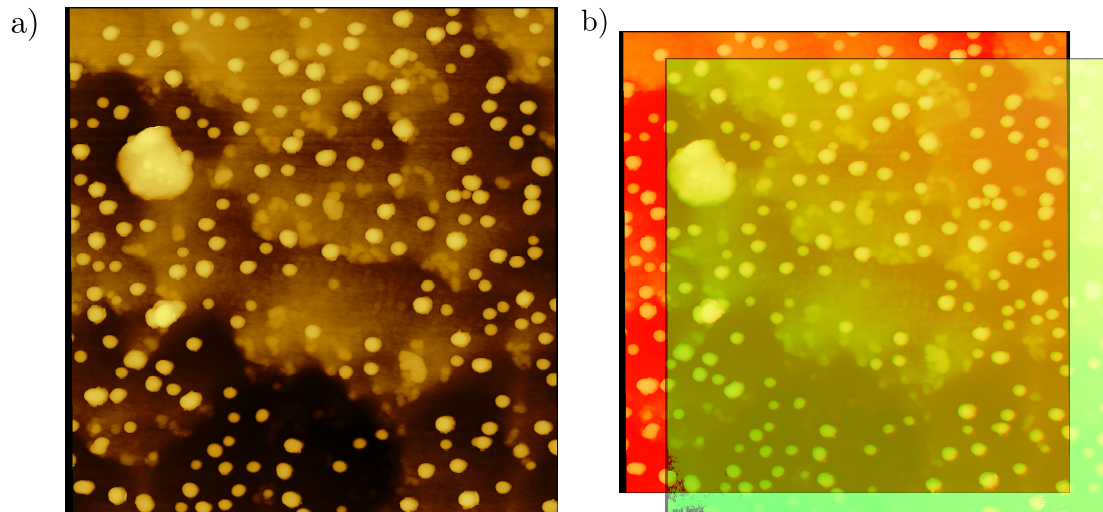


Abbildung 8.4.: Stabilitätsnachweis der Au-Kolloide auf einem **1b** SAM auf Au(111) an Luft. a) driftkorrigierter $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Topographie-Scan, b) Überlagerung des ersten (grün) und achten Scans (rot).

kolloide auf einem **1c** SAM durchgeführt, da dieser SAM große geordnete Domänen mit der geringsten Bi- bzw. Multilagenkonzentration von allen zum Zeitpunkt dieser Arbeit bekannten Azo-TATA Derivate ausbildet. Die Messungen mittels Tapping-Mode in Wasser wurden mit einem SNL-B Cantilever durchgeführt ($f = 18.2 \text{ kHz}$, $DA = 354 \text{ mV}$, $AS = 60 \text{ mV}$). Die gleichen Präparationsbedingungen wie an Luft führen zu einer komplett verschiedenen Oberflächendichte an Kolloiden (Abb. 8.5a). Die Dichte ist auf ≈ 5 Teilchen pro μm^2 reduziert. Desweiteren tendieren die wenigen Nanoteilchen dazu, an den Stufenkanten der Au(111)-Terrassen zu adsorbieren. Die Positionsstabilität während der Messungen ist nach Abb. 8.2c geringer, da die vdW-Kräfte zwischen Substrat und den Goldkolloiden wesentlich geringer sind. So kommt es, wenn auch selten, vor, dass Partikel einmal von der Spitze berührt verschoben werden. Diese durch die Cantileverspitzen bedingte Verschiebung ist in Abb. 8.5b anhand des deutlichen rot-grünen Farbkontrastes zu sehen. Dieser Versatz ist nicht kontinuierlich entstanden, sondern wurde zwischen zwei aufeinander folgenden Scans verursacht. Die verbleibenden Kolloide sind nicht durch die Messung beeinflusst worden.

8.3. Transportexperimente

Um den Transport der Nanoteilchen bestmöglich auflösen zu können, wurde die Auflösung der AFM Bilder auf 2048×512 Pixel festgelegt. Diese Bildauflösung führt zu einer physikalischen Pixelauflösung in der schnellen x-Scanrichtung von

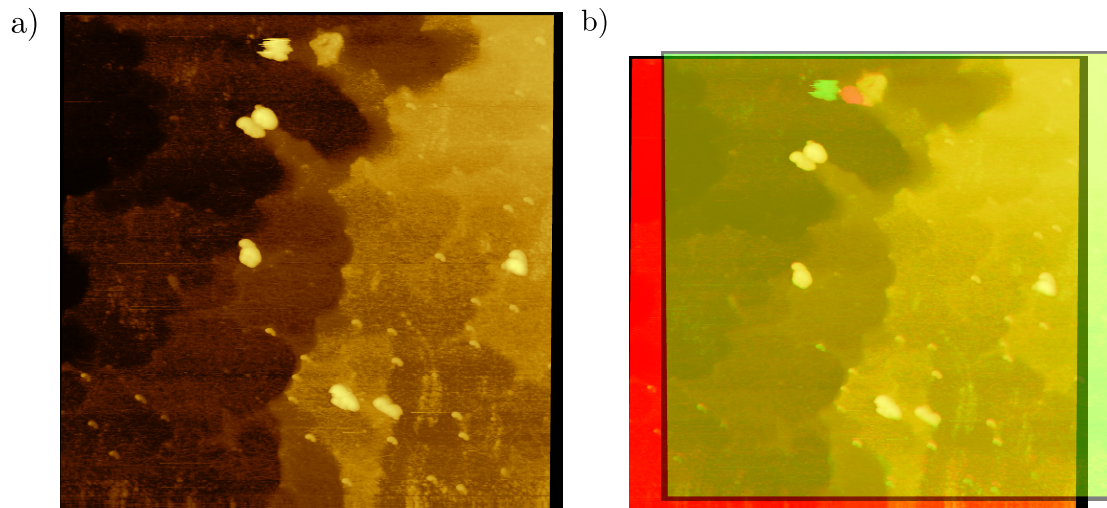


Abbildung 8.5.: Stabilitätsnachweis der Au-Kolloide auf einem **1c** SAM auf Au(111) in Wasser. a) driftkorrigierter $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Topographie-Scan, b) Überlagerung des ersten (grün) und achten Scans (rot).

0.97 nm sowie in der langsamen y -Scanrichtung von 3.9 nm. Da die schnelle Scanrichtung eine wesentlich geringere Drift erfährt, sind die gemessenen horizontalen Abstände in einem Scanbild wesentlich genauer und deshalb hinsichtlich der Auflösung optimiert. Eine höhere Auflösung brächte aufgrund der Verbreiterung durch die Cantileverspitze und der Spitzengeometrie keinen Vorteil. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse sind repräsentativ für alle durchgeführten Messungen mit vergleichbaren Systemen.

Transportexperimente unter Verwendung der SiO_2 -Nanopartikel wurden auf **1b** SAMs auf Au(111)-Einkristallen an Luft durchgeführt. Als Lichtquelle diente die Panacol UV-P281, deren optische Leistung sich auf einen Spektralbereich von 300-450 nm verteilt. Exemplarisch für die Nanopartikelverteilung vor der Beleuchtung ist der AFM Scan in Abb. 8.6a abgebildet. Neben den Oberflächemarkern sind vereinzelte Partikel auf den Terrassen auszumachen. In diesem Beispiel wurde 220 min lang mit einer Intensität von 140 mW cm^{-2} des emittierten Spektrums unter einem Einfallswinkel von 80° beleuchtet. Anschließend wurden 30 min pausiert, um thermische Drift des Cantilevers zu reduzieren. Die Überlagerung des Scans vor der Beleuchtung (grün) und nach direkt nach der Beleuchtung (rot) ist in Abb. 8.6b zu sehen. Zu den Rändern hin wird die Driftkorrektur ungenau, was an einem gleichmäßigen und gleichgerichteten Versatz in der oberen rechten Ecke zu erkennen ist. In der durch wesentlich weniger Drift verzerrten Mitte des Scans lässt sich keine signifikante Positionsänderung der freistehenden Nanoteilchen erkennen. Eventuelle Versätze von 2-3 Pixeln, die einer Positionsänderung von 1-3 nm entsprechen, sind jedoch messbar (schmale rote Sichel an den Partikeln).

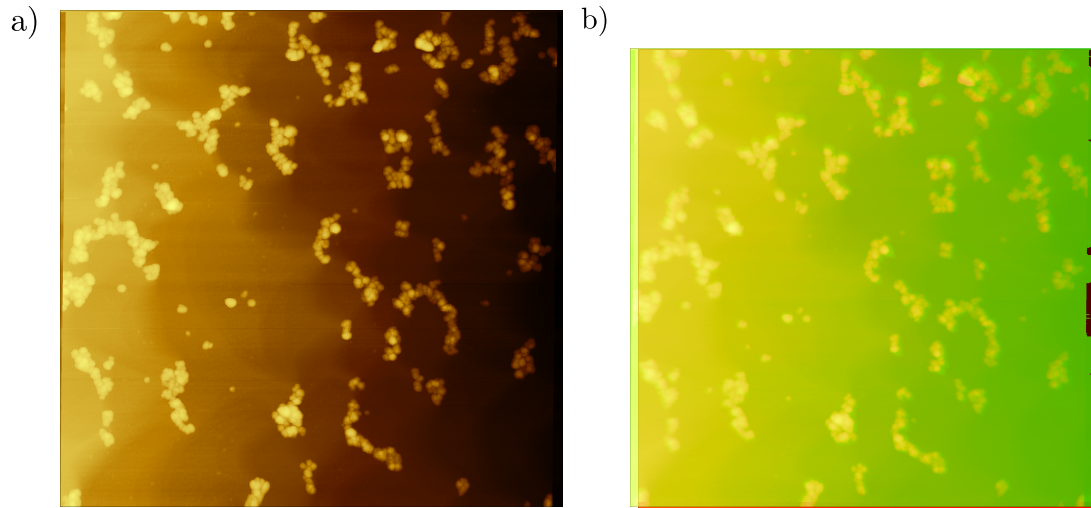


Abbildung 8.6.: a) AFM Messung von SiO₂-Nanopartikeln auf einem **1b** SAM an Luft direkt vor der UV-/Blaulichtbestrahlung b) Überlagerung des AFM Scans direkt vor (grün) und direkt nach (rot) 220 min UV-/Blaulichtbestrahlung.

Neben diesem Versuch wurden auch weitere Messungen an den SiO₂-Nanoteilchen durchgeführt. Dabei wurden die Intensitäten von 25 bis 140 mW cm⁻², die Bestrahlungsdauern von 110 - 220 min und der Einfallswinkel zwischen 40° und 80° variiert (Tabelle 8.2). Für Au-Kolloide wurden diese Transportexperimente an Luft auf einem **1a** und **1b** SAM auf Au(111)-Einkristallen durchgeführt. Ein AFM-Scan der Kolloide auf einem **1b** SAM vor der UV- und Blaulichtbeleuchtung ist in Abb. 8.7a zu sehen. Die Goldkolloide sind gleichmäßig mit hinreichend großen Abständen zueinander verteilt. Die Bestrahlung wurde mit der Hg-Dampflampe durchgeführt. Die Intensität betrug 25 mW cm⁻² bei einem Einfallswinkel von 40°. Die Überlagerung der Scans vor (grün) und nach der Beleuchtungsphase (rot) resultiert in einer sehr guten Übereinstimmung hinsichtlich der Kolloidpositionen. Diese Messungen wurden hinsichtlich der Beleuchtungsparameter signifikant variiert. Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Lichtquellen zum Einsatz gebracht (Tabelle 8.2). Die Laser-LED haben neben der im Vergleich zu den anderen Lichtquellen hohen Intensität polarisiertes Licht geliefert. Für die Messungen zum Transport in einer Wasserumgebung wurde unter einem Einfallswinkel von 5° bestrahlt. Während der Scankopf hochgefahren wurde, beleuchteten die UV- und Blaulicht LED zeitgleich die Oberfläche durch den Meniskus. Die LED Intensität auf dem SAM war hierbei aufgrund des sehr flachen Einstrahlwinkels gering (Tabelle 8.1). Der Vergleich durch Überlagerung der Scans aufgenommen direkt vor und nach dem Bestrahlungszeitraum ist exemplarisch in Abb. 8.8b zu sehen. Die einzige Umplatzierung eines Goldkolloides ist durch die Cantileverspitze verursacht worden. Zu erkennen ist dies an der Versatzlinie in der Mitte des Scans. Hier

Kolloid	SAM	Quelle	I / mW cm ⁻²	t / min	∠ / °	N	
Au	1a	Powerpen	14	10	33	1.15	
			5	18	45	0.8	
	1b	Hg-Lampe	20	55	30	8.5	
			20	120	30	18.6	
		Powerpen	20	5	30	0.7	
			20	22	30	3.4	
	1c	LED (450 nm)	4.3	60	20		
		LED (365 nm)	1.6	60	40	0.85	
		Hg-Lampe	20	110	30	17.1	
			25	110	40	24.6	
SiO ₂		1b	Hg-Lampe	25	110	40	24.6
				25	165	40	36.9
	130			110	80	30.5	
	140			220	80	65.7	
	1e	Laser-LED (450 nm)	400	120	40		
		Laser-LED (365 nm)	200	120	40	215	
	1d	Laser-LED (450 nm)	400	190	40		
		Laser-LED (365 nm)	200	190	40	340	
	1c	Laser-LED (450 nm)	400	130	40		
		Laser-LED (365 nm)	200	130	40	232	
		Laser-LED (450 nm)	6000	60	40		
		Laser-LED (365 nm)	3000	60	40	1611	
	1c	Laser-LED (450 nm)	50	90	40		
		Laser-LED (365 nm)	50	90	40	40.3	
LED (450 nm)		4	135	60			
LED (365 nm)		3.5	135	60	3.8		
Au/H ₂ O	1c	LED(450 nm)	0.2	32			
		LED(365 nm)	0.3	32	5	0.04	
		LED(450 nm)	0.4	100	5		
		LED(365 nm)	0.6	100	5	0.22	
		LED(450 nm)	0.5	120	5		
		LED(365 nm)	0.8	120	5	0.36	

Tabelle 8.2.: Verwendete Lichtquellen, deren Anwendungsparameter für die Transportversuche mit Au- und SiO₂-Kolloiden auf **1a**, **1b**, **1c**, **1d** und **1e** SAMs und die sich daraus ergebenden nach [136] korrigierten Schaltzyklen N pro Molekül laut Gl. 2.2 und $Q = 10^{-5}$

wurde das Agglomerat aus Kolloiden direkt nach der Oberflächenbestrahlung von der Spitze lateral in Scanrichtung verdreht.

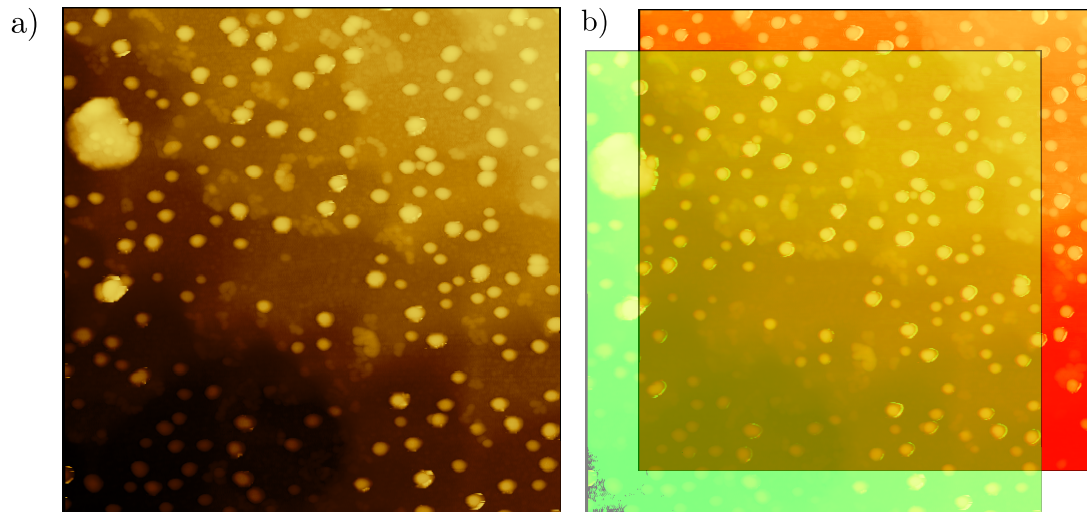


Abbildung 8.7.: a) AFM Messung von Au-Nanopartikeln auf einem **1b** SAM an Luft direkt vor der UV-/Blaulichtbestrahlung b) Überlagerung des AFM Scans direkt vor (grün) und direkt nach (rot) der 109 minütigen UV-/Blaulichtbestrahlung.

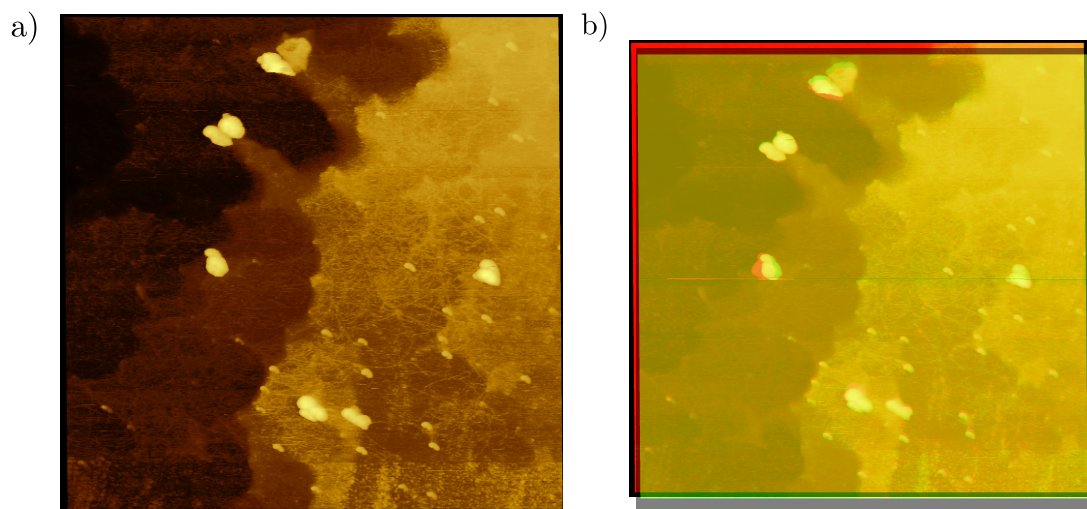


Abbildung 8.8.: a) AFM Messung von SiO₂-Nanopartikeln auf einem **1c** SAM in Wasser direkt vor der UV-/Blaulichtbestrahlung b) Überlagerung des AFM Scans direkt vor (grün) und direkt nach (rot) der 32 minütigen UV-/Blaulichtbestrahlung.

8.4. Diskussion

Die AFM-Messungen zum lichtinduzierten Transport nanoskaliger Objekte wurden hinsichtlich des Parameterraumes so weit variiert, dass der bisher ausbleibende Transport in Bezug auf das verwendete System Kolloid auf AzoTATA SAM auf Gold hinreichend diskutiert werden kann. Der Parameterraum setzt sich hierbei wie folgt zusammen:

- Material der Nanoteilchen
- Struktur der photoschaltenden Moleküle im SAM
- Umgebung
- Intensität und Einfallswinkel der UV-/ Blaulichtbeleuchtung

Die unterschiedlichen Lichtquellen ergaben sich aus den experimentellen und technischen Verbesserungen. Die Quecksilberhochdruckdampf Lampen (Panacol UV-P281) liefern eine sehr hohe Intensität. Da das Emissionsspektrum sowohl die Wellenlängen $\lambda = 365$ nm und 450 nm enthält, kann durch Verwendung von nur einer Lichtquelle die *trans-cis* und *cis-trans* Isomerisierung parallel induziert werden. Da jedoch ebenso Wellenlängen unter 300 nm emittiert werden, besteht die Gefahr der photoinduzierten Dekomposition von Kohlenstoffbindungen im Molekül. Die Verwendung von Filtern schränkt den experimentellen Aufbau weitgehend ein, so dass der Abstand von Lichtquelle zur Probe erhöht werden muss und somit die einfallende Intensität auf der Oberfläche verringert wird. Gleich dem UV-Powerpen hat sich die Hg-Lampe hinsichtlich der Probenerwärmung als unvorteilhaft erwiesen. Nach längeren Bestrahlungsphasen musste die Probe 30 Minuten ruhen bis die AFM Messungen ohne signifikante thermische Drift weitergeführt werden konnten. Zum Einen ist durch den thermischen Einfluss nicht klar, ob der Teilchentransport molekularer oder thermischer Natur wäre, zum Anderen birgt die lange Abkühlphase an Luft die Gefahr der Oberflächenverschmutzung, die die Folgemessungen störend beeinflussen können. Die anschließend eingeführten LED Lichtquellen haben sich in den Punkten Anwendbarkeit und Vielseitigkeit als sehr nützlich erwiesen. Die Intensität ist durch den angelegten Strom steuerbar und der Abstand zur Probe dank leichter Handhabung an Luft gut justierbar. Die Emission der exakt benötigten Wellenlängen verhindert potentielle Schäden im SAM.

Auf den Überlegungen zur attraktiven vdW-Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen und dem Substrat aufbauend [Kapitel 8.1 (s. S. 113)], ist der Wechsel von Goldkolloiden mit Zitratthülle zu SiO₂-Nanoteilchen sinnvoll, da sich die vdW-Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen und Goldsubstrat signifikant reduziert. In Anlehnung an die Kraftmessungen auf 1c SAMs in Kapitel 7 (s. S. 97) scheint es näherungsweise möglich, dass Goldkolloide auf einem TATA SAM an Luft liegend durch die entsprechende vdW-Kraft von 0.2 nN in den SAM gezogen werden

und somit nicht mehr auf den Molekülen liegend durch die Schlagbewegung der Azobenzoleinheiten vorwärts getrieben werden können. Durch den Wechsel des umgebenden Mediums von Luft zu Wasser kann diese vdW-Kraft um den Faktor ≈ 2 verringert werden. Als kritisch ist hierbei die Wahl der Kopfgruppen in den TATA-Derivaten zu sehen. Die in **1b** vorhandene Cyanogruppe (CN) kann attraktiv mit Gold wechselwirken. Ob die Zittrathülle diese Anziehung unterbinden kann, bleibt zu beantworten. Ein AzoTATA-Derivat, dessen Kopfgruppe weniger bis keine Wechselwirkung mit den Nanoteilchen eingeht, ist durch einen Wechsel zu **1c** umgesetzt. Ein Vorteil dieses Derivates ist neben der fehlenden Affinität zu Gold die verbesserte Ausbildung von geordneten hexagonalen Monolagen. Ein **1c** SAM weist unter den bekannten und untersuchten Derivaten die bisher größten geordneten Domänen und die geringste Bi- bzw. Multilagenausbildung auf [17, 18]. Desweiteren wird so der Abstand zwischen den Nanoteilchen und dem Goldsubstrat um die Länge eines Phenylringes erhöht, so dass sich die vdW-Wechselwirkung abschwächt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Nanoteilchen auf einer geordneten Domäne ohne abschirmende Bi- oder Multilagen liegen und somit die Grundvoraussetzung für Transport erfüllt ist, ist mit dieser Maßnahme erhöht. Diese Annahme unterstützend ist in den AFM Messungen im Wassermeniskus erstmalig die durch die Messspitze verursachte Verschiebung der Kolloide zu sehen. In keiner der Messungen zuvor wurden bei minimal aufwendbarer Kraft Nanopartikel verschoben. Die Tatsache, dass Nanopartikel geringfügig verschoben wurden, spricht für eine deutlich reduzierte attraktive Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Oberfläche.

Zusätzlich zu den genannten Verbesserungen der experimentellen Rahmenbedingungen ist die Beleuchtung des SAM ein weiterer kritischer Aspekt. Neben dem Einfallswinkel, der für eine maximale Anregungswahrscheinlichkeit der Azobenzoleinheit im AzoTATA SAM $\approx 55^\circ$ beträgt (Abb. 8.9a), ist die Intensität nach dem Random-Walk Modell von entscheidender Bedeutung. Je höher die Intensität, desto mehr Schaltzyklen werden induziert und desto mehr *Schritte* kann ein Nanoteilchen auf dem SAM vorangetrieben werden. Die experimentellen Rahmenbedingungen lassen jedoch nicht immer die optimale Beleuchtung des SAM zu. So kann der SAM für Messungen an Luft unter nahezu jedem beliebigen Winkel bestrahlt werden, jedoch werden die Bestrahlungsmöglichkeiten während der Messungen in Wasser immens eingeschränkt. Da die Messungen in einem Meniskus aus Wasser stattfinden, kann die Lichtquelle aus Sicherheitsgründen nicht beliebig nah an die Oberfläche herangeführt werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass der Scankopf nicht hinreichend weit von der Oberfläche entfernt werden kann, da sonst der Meniskus abreißt und eine neue Kalibration nach Wiederherstellung des Meniskus erforderlich ist. Aus dem sich daraus ergebenden minimalen Abstand von 20 mm und dem maximalen Einfallswinkel von 10° folgt eine um bis zu 75% geringe Intensität auf dem SAM (Abb. 8.9b) sowie eine signifikante Verringerung der Isomerisationswahrscheinlichkeit auf 5% der maximal möglichen Isomerisationswahrscheinlichkeit pro Photon (Abb. 8.9b).

Dass trotz dieser Optimierungen kein durch Licht induzierter Transport auf den AzoTATA SAMs gesehen wurde, legt nahe, dass weitere Faktoren eine Rolle spielen. So ist das Random-Walk Modell nur eine erste Näherung der stattfindenden Bewegungen auf einem 2×2 Gitter mit zueinander orthogonalen Laufrichtungen [137]. Eine realistische Modellierung sollte die hexagonale $\sqrt{19} \times \sqrt{19} R32^\circ$ Oberflächenstruktur der Azo-Octyl-TATAs berücksichtigen. Kolloide mit einem Durchmesser von 10 - 20 nm liegen auf drei AzoTATA Molekülen auf (Abb. 8.10). Schaltet eines dieser Moleküle (rot, grün, violett), so ergeben sich die farblich entsprechend neuen möglichen Positionen. Pro schaltendes Molekül sind fünf neue Positionen möglich, deren Wahrscheinlichkeit mit wachsender Entfernung zur aktuellen Position abnimmt. Am wahrscheinlichsten werden die Positionen doppelter Farbkodierung sein, da die jeweiligen Zentren der Positionen mit $\approx 10.4 \text{ \AA}$ die geringste Distanz zum Zentrum der Ausgangsposition aufweisen. Da die mittlere Reichweite $\langle R \rangle$ mit steigender Anzahl der Abzweigungsmöglichkeiten abnimmt [137, 138], ist anzunehmen, dass 12 statt der bisher angenommenen 4 Schrittmöglichkeiten eine signifikante Verringerung der zu erwartenden Transportreichweite bewirken.

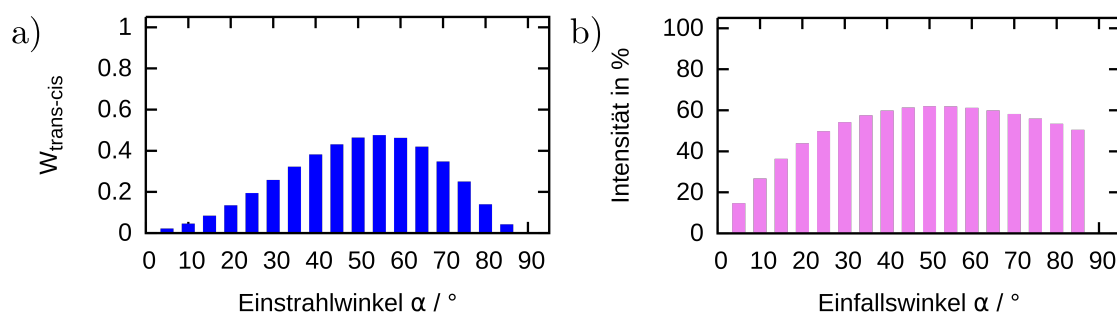


Abbildung 8.9.: a) Anregungswahrscheinlichkeit der AzoTATA mit unpolarisiertem Licht in Abhängigkeit des Einfallswinkels bei einem Übergangsdipolmoment von 15° zur Oberflächennormale, (b) Intensität von unpolarisiertem UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) an der Adsicht auf der Goldoberfläche bei verschiedenen Einfallswinkeln α .

Weiterhin wird der mittlere Transportweg maßgeblich durch die Schaltzyklen der unter dem Nanopartikel liegenden Azoeinheiten bestimmt. Hierbei kann die von den Azothiolen abgeleitete Quanteneffizienz $Q < 10^{-4}$ [60] von den tatsächlichen Werten des AzoTATA abweichen und somit die Anzahl der Schaltzyklen pro Molekül während des Transportexperimentes sowohl wesentlich erhöhen als auch verringern. Nicht zuletzt ist die Schaltzyklenanzahl direkt von der verwendeten Lichtquelle abhängig. Wie schon in Kapitel 2.3 (s. S. 9) aufgeführt wird, sind die Intensitäten an der Oberfläche sowie die Absorptionswahrscheinlichkeit der Moleküle stark vom Einfallswinkel abhängig (Abb. 8.9b), so dass via Interferenz

von einfallender mit reflektierter elektromagnetischer Welle die Intensitäten an der Oberfläche stark abgeschwächt werden und mitunter weniger als 10% des zuvor mit einem Photometer bestimmten Wertes betragen können. Die mittlere Reichweite des Licht induzierten Transportes ist somit durch die experimentellen Randparameter signifikant geprägt. Wird beispielsweise die Intensität an der Oberfläche um den Faktor 2 verringert, reduziert dies die über das konventionelle, auf orthogonalen Laufrichtungen basierende, Random-Walk Modell abgeschätzte effektive Transportreichweite schon um $\approx 30\%$, wohingegen eine Reduktion der Oberflächenintensität auf 10% eine Verringerung der Transportreichweite um $\approx 70\%$ bewirkt. Wird, ungeachtet der Oberflächenintensität, durch den Einfallswinkel des Lichtes die Isomerisierungswahrscheinlichkeit auf 5% reduziert, erfolgt eine Reduzierung der mittleren Transportreichweite um 78%. Die nach Gl. 2.1 abgeschätzte Transportreichweite $\langle R \rangle$ beträgt unter idealen Bedingungen, d.h. ohne Oberflächeninterferenzen und ohne vom Einfallswinkel abhängende Isomerisationswahrscheinlichkeiten, bis zu ≈ 60 nm. Werden Effekte wie Oberflächeninterferenzen und verminderte Isomerisationswahrscheinlichkeiten berücksichtigt, wird die mittlere Transportreichweite, ausgehend vom vereinfachten Random-Walk-Modell mit orthogonalen Laufrichtungen, beispielsweise bei einem Einfallswinkel von 10° um ca. 93% verringert. Trotz dieser Verringerung ist die abgeschätzte Transportreichweite des Nanopartikels unter Umgebungsbedingung in einer vom AFM auflösbaren Größenordnung. Für die Messungen in Wasser bilanziert sich mit einem Einstrahlwinkel von 5° die Intensität des zum Schalten beitragenden p-polarisierten Anteils des Lichts auf 23% der ursprünglichen Intensität. Das entspricht inklusive der verringerten Schaltwahrscheinlichkeit einem $\langle R \rangle \approx 0.8$ nm und liegt an der Grenze der lateralen Auflösung.

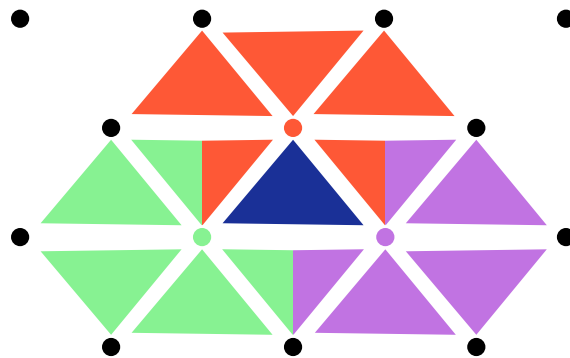


Abbildung 8.10.: Schematische Darstellung der hexagonalen Überstruktur eines 1c SAM (schwarz). Ein auf drei tragenden AzoTATA (rot, grün, violett) aufliegendes Kolloid (blau) hat die den jeweils farblich kodierten Schaltprozessen der tragenden Moleküle zugeordneten möglichen Landepositionen. Felder mit zwei Farben können durch das Schalten der entsprechenden tragenden Moleküle erreicht werden.

Eine Erklärung für die fehlende Detektion der erwarteten bis zu 60 nm großen

Verschiebungen der Nanoteilchen ist zum Einen in der groben Näherung des Transportmodells zu suchen. Eine korrekte Abschätzung könnte geringere Distanzen vorhersagen. Zum Anderen basiert der Transportprozess auf bisher unbekanntem Größen, die den Transport der Nanoteilchen wesentlich bedingen. Dazu zählen die aufgebrauchte Kraft der durch den Isomerisationsprozess induzierten rotierenden Schlagbewegung und die Effektivität der Kraftübertragung auf das Nanoteilchen. Das Nanoteilchen muss zwar lediglich lateral verschoben werden, so dass adhäsive Kapillarkräfte vernachlässigt werden können, jedoch sind die vdW-Kräfte auch für laterale Verschiebungen nicht zu vernachlässigen. Zusätzlich muss davon ausgegangen werden, dass nicht alle Moleküle zeitgleich isomerisieren oder dass die Moleküle unter dem Kolloid ein vermindertes Schaltverhalten aufweisen. Der Kontakt der Azobenzoleinheit mit dem metallischen Kolloid kann zu einem reduzierten Schaltverhalten führen. Ebenso kann es passieren, dass das auf drei TATA Molekülen liegende Nanoteilchen etwas einsinkt und somit die durch die hexagonale Struktur der TATA SAMs gegebene Oberflächenunebenheit nicht überwinden kann. Infolgedessen könnte sich das Nanoteilchen nur auf der Stelle azimutal oder vertikal drehen.

Aus diesen Problemen kann abgeleitet werden, dass, wenn das Nanoteilchen durch die schaltenden Moleküle bewegt werden kann, nicht jeder Schaltprozess zu einem Transport des Nanoteilchens führt. Eine auf dem Isomerisationsprozess basierende Transportwahrscheinlichkeit < 1 bedingt eine deutlich größere Schaltzyklenzahl, die unter Umständen nicht mehr experimentell umgesetzt werden kann, da der notwendige Beleuchtungszeitraum oder die alternativ zu verwendende sehr hohe Beleuchtungsintensität zu Problemen führen können.

Ideen für eine Optimierung lassen sich aus den Problemen, die durch die Molekülstruktur bedingt sind, gewinnen. Die Kopfgruppen könnten so gewählt werden, dass der Kraftübertrag auf das Nanoteilchen maximal wird. Desweiteren ist es dem AzoTATA möglich azimutal um den Ethinylspacer zu rotieren. Auf diese Weise kann die Schlagbewegung auch am Nanoteilchen vorbeiführen. Statt der Verwendung von diastereiotopen Photoschaltern, wie dem Azobenzol, kann durch die Verwendung von enantiotopen Photoschaltern, wie dem Diazozin [139], eine Vorzugsrichtung des Schlagprozesses erzielt werden. Durch den Einfall von polarisiertem Licht kann somit statt eines ungerichteten Transportes ein gerichteter Transport von physisorbierten Nanoteilchen induziert werden.

9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, ob lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (LSPR) der konventionellen Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) hinsichtlich der Auflösung und der Datenqualität von detektierten Photoschaltprozessen in mit Azobenzol funktionalisierten SAMs überlegen ist. Weiterhin wurde unter Verwendung der UV/VIS Absorptionsspektroskopie der Plattformansatz basierend auf mit Azobenzol funktionalisierten TATA Molekülen (AzoTATA) auf 10 nm dicken Golddünnschichten in Bezug auf die signifikante Verbesserung von Photoschalteneigenschaften im Vergleich zu dem konventionellen Ansatz der Azobenzol enthaltenden Thiolen (Azothiolen) verglichen. Mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden diese AzoTATA SAMs hinsichtlich der photoschaltbaren Reibungseigenschaften und der Realisierung eines lichtinduzierten Transportes von nanoskaligen Objekten untersucht. Von zentraler Bedeutung ist die Frage der maximalen Belastbarkeit der SAMs, bevor diese den aufliegenden Nanopartikeln nachgeben und der Transport verhindert wird.

Eine für die LSPR- und UV/VIS-Messungen entwickelte Messzelle ermöglicht Kontrolle der Umgebungsbedingungen und somit die Untersuchung des thermischen Rückschaltens photochromer Moleküle als auch den Einfluss von Flüssigkeiten auf die Photoschalteneigenschaften. Die LSPR-Messungen an Azothiol SAMs haben gezeigt, dass der Photoisomerisationsprozess mit einer Zeitauflösung > 100 ms aufgelöst werden kann. Da die lokalisierten Oberflächenplasmonen die größten Verstärkungseffekte an den Kanten der Gold-Nanodisks erzielen, kann daraus geschlossen werden, dass lediglich Moleküle an den Kanten sitzend zum Signal (Verschiebung der LSP-Resonanz) des Isomerisationsprozesses beitragen. AzoTATA SAMs adsorbieren nicht an Kanten sondern flach auf Oberflächen, so dass nur Moleküle detektiert werden, die den Kanten nahe sind. Aufgrund der geringen Konzentration der photochromen Moleküle ist die Signaländerung nahe der Auflösungsgrenze. Schalteffekte konnten gemessen werden, jedoch ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mangelhaft, so dass die Schaltkinetik nicht adäquat ausgewertet werden konnte. Da die Technologie der LSPR-Spektroskopie fortlaufend weiterentwickelt und somit die Sensitivität kontinuierlich erhöht wird, ist es absehbar, dass zukünftig Isomerisationsprozesse in SAMs geringer Konzentration, wie z.B. im Fall der AzoTATA SAMs, aufgelöst werden können.

Die UV/VIS Absorptionmessungen weisen für Azothiol und AzoTATA SAMs auf Au/SiO₂ bzw. Au/Ti/SiO₂ Dünnschichten reversibles Schalten zwischen den *trans* und *cis* Zuständen nach. Die Photoisomerisation der Azothiolen in der geschlossenen Adsorptionsschicht lässt sich durch Defekte an der Oberfläche und einer geringen

Oberflächenrauigkeit erklären. Nach einer Korrektur der Absorptionssignale, unter Berücksichtigung der Polarisation des Probenstrahls und der Absorptionsgeometrie des Übergangsdipomentes zum Probenstrahl, d.h. die Isomerisationswahrscheinlichkeit und folglich die gemessene Konzentration der Moleküle im SAM hängen vom Winkel zwischen dem p-polarisierten E-Feld Vektor des einfallenden Lichtstrahles und dem Übergangsdipolmoment ab, kann erklärt werden, dass Azothiolen aufgrund von z.B. sterischer Behinderung und einer undefinierten Molekülorientierung in Adsichten ein reduziertes Isomerisationsvermögen aufweisen verglichen mit AzoTATA SAMs. AzoTATA Moleküle weisen in Adsichten eine vergleichbare Photoisomerisierbarkeit wie in Lösung auf. Verglichen mit der Lösungsphase weisen AzoTATA SAMs einen hypsochromen Shift des $\pi - \pi^*$ Überganges von ca. 7 nm auf. Aus dieser Verschiebung kann die zur Oberfläche senkrechte Funktionalisierung mit Azobenzol abgeleitet werden, da dieser Effekt nur durch eine parallele Anordnung der Übergangsdipolmomente zu erklären ist. Eine Neuerung in der Betrachtung der Photoschalteffekte ist zum Einen die Etablierung einer Korrektur der Absorptionssignale, die die Stellung der elektrischen Feldkomponente des Lichtes zum Übergangsdipolmoment in der Adsicht und in der Lösung berücksichtigt und somit auf Basis der Anregungswahrscheinlichkeit der Moleküle im SAM und in der Lösung einen Korrekturfaktor der gemessenen Absorption ermittelt. Zum Anderen werden die verwendeten Intensitäten an der Oberfläche basierend auf der Überlagerung von einfallenden und reflektierten E-Feldern korrigiert, die aufgrund des Schichtsystems Luft/Adsicht/Gold/Quarz zu einer signifikanten Verringerung der Intensitäten in der Adsicht führen kann. Die AFM-Messungen zur Belastbarkeit eines AzoTATA SAM ergeben eine mittlere Belastungsgrenze von 250 pN, bevor Nanoteilchen diesen aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung durchdringen. Diese attraktive Anziehung kann durch geeignete Wahl des Materials der Nanoteilchen, wie z. B. SiO_2 , oder der Anwendung in Wasser, um den Faktor 9 für Au-Kolloide und um den Faktor 5 für SiO_2 -Kolloide reduziert werden. Für die Messungen zum lichtinduzierten Transport von Nanoteilchen bedeutet dies, dass Goldkolloide an Luft in den SAM einsinken und somit nicht durch die rotierende Schlagbewegung vorangetrieben werden können. In Wasser ist die Nanoteilchen-Substrat-Wechselwirkung gering genug, um den Transport zu realisieren. Da der experimentelle Aufbau für Messungen in Wasser nur flache Einfallswinkel der Lichtquellen erlaubt, reduziert sich die Intensität an der Oberfläche auf weniger als 23%. Der Winkel zwischen dem einfallenden elektrischen Feldvektor und dem Übergangsdipolmoment reduziert die Anregungswahrscheinlichkeit der AzoTATA Moleküle weiterhin signifikant, sodass die im Vorfeld abgeschätzten mittleren Reichweiten des Random-Walk Modells unter die Auflösungsgrenze des AFM sinken. Die Reibungsmessungen auf den AzoTATA SAMs deuten an, dass der Molekül spezifische Reibungswert lichtinduziert geschaltet werden kann. Aufgrund zu hoher Anpresskräfte (> 250 pN), sind nur wenige Schaltzyklen wiederholbar. Durch die Etablierung von Messungen mit Drift freien Anpresskräften, könnten diese für industrielle Anwendungen

interessanten Reibungsmessungen aussagekräftiger durchgeführt werden. Die Messungen zum lichtinduzierten Transport haben zu einer Optimierung der Randbedingungen geführt. So wird gemäß den Kraftmessungen die attraktive Wechselwirkung zwischen Nanoteichen und Goldsubstrat durch die Verwendung einer Flüssigkeitszelle verringert. Desweiteren wurde die Konzentration der Bi- und Multilag der Adsichten durch Verwendung der **1c** Moleküle verringert und somit große wohlgeordnete hexagonale Domänen ermöglicht. Der Tapping-Mode in Wasser wurde soweit optimiert, dass die Nanopartikel störfrei abgebildet werden können. Da der experimentelle Aufbau nur geringe Einfallswinkel zulässt, ist die Isomerisationswahrscheinlichkeit sehr gering und führt während einer mehrstündigen Beleuchtung zu einer geringen Anzahl an Schaltzyklen pro Molekül. Die damit erzielte Transportreichweite ist nach Abschätzung des Random-Walk Modells unter der Auflösung des AFM. Eine Erhöhung der Transporteffizienz kann in erster Linie durch eine günstigere Messumgebung (Einstrahlwinkel $> 10^\circ$) realisiert werden. Diese Messumgebung ist jedoch durch das verwendete Dimension V AFM limitiert. Desweiteren kann durch die Verwendung von Diazozin, eine effektivere Generation der Photoschalter, zum Einen eine höhere Quanteneffizienz erreicht werden. Zum Anderen können aufgrund der $\pi - \pi^*$ Absorption im grünen Wellenlängenbereich leistungsstärkere Lichtquellen verwendet werden, um somit mehr Schaltzyklen pro Molekül zu erzielen. Die enantiope Photoisomerisation ermöglicht zusätzlich einen effektiveren gerichteten Transport bei Verwendung von polarisiertem Licht.

A. LED Steuerung

LED Schnittstellensteuerung

Die LED Schnittstellensteuerung kann über ein Makro sequenziell ablaufende oder sich wiederholende Prozesse koordinieren.

Syntax: <Name von Programmdatei> <Makrofile>

Die Makrobefehle sind hierbei:

Schlüsselwort	Beispiel	Erläuterung
PORT	PORT COM1	deklariert den anzusprechenden COM Port
WAIT	WAIT 500	setzt zu wartenden Zeitraum fest (0.1 s Auflösung)
LOOP_START	LOOP_START 10	beginnt einen 10-mal zu wiederholenden Schleifenblock
LOOP_END		definiert das Ende eines Schleifenblockes
Ux:1/0	UA:1	Schaltet Lichtquelle x (= A oder B) an (1) oder aus (0)
Ix:<Wert>	IA:100	setzt aktuellen Strom an der Lichtquelle x in mA
LUx:A/B	LUA:300	setzt oberes Stromlimit der Lichtquelle x
LLx:A/B	LLA:50	setzt unteres Stromlimit der Lichtquelle x

Ein Beispielmakro:

```

PORT /dev/ttyS0
LOOP_START 5
UA:1
IA:100
WAIT 300
UA:0
UB:1
IB:100
WAIT 300
UB:0
LOOP_END

```

Der Quellcode besteht aus folgenden Dateien: main.cpp, serial_win.{h,cpp}, trim.h, get_script.{h,cpp} und check_arg.{h,cpp}

main.cpp:

```

1  #include <iostream>
2  #include <fstream>
3  #include <vector>
4  #include <string>
5  #include <cstdio>
6  #include <cstdlib>
7
8  #include <windows.h>
9  #include <serial_win.h>
10 #include <get_script.h>
11 #include <check_arg.h>
12
13 int main(int argc, char** argv)
14 {
15     if( !check_arg(argc,argv) )
16         return 1 ;
17
18     MAKRO content ;
19
20     content = read_makro(argv[1]) ;
21
22     HANDLE hSerial ;
23     DCB dcbSerialParams = {0} ;
24     COMMTIMEOUTS timeouts = {0} ;
25
26     init_port(content.serial_port,hSerial, dcbSerialParams,timeouts) ;
27
28     run_process(hSerial,content.cmd) ;
29
30     CloseHandle(hSerial) ;
31
32     return 0;
33
34 }

```

trim.h:

```

1  #include<string>
2  #include<iostream>
3
4  #define SPACES " \t\r\n"
5
6  inline std::string trim_right (const std::string & s, const std::string & t = SPACES)
7  {
8      std::string d (s);
9      std::string::size_type i (d.find_last_not_of (t));
10     if (i == std::string::npos)
11         return "";
12     else
13         return d.erase (d.find_last_not_of (t) + 1) ;
14 }
15
16 inline std::string trim_left (const std::string & s, const std::string & t = SPACES)
17 {
18     std::string d (s);
19     return d.erase (0, s.find_first_not_of (t)) ;
20 }
21
22 inline std::string trim (const std::string & s, const std::string & t = SPACES)
23 {
24     std::string d (s);
25     return trim_left (trim_right (d, t), t) ;
26 }

```

serial_win.h:

```

1  #include <iostream>
2  #include <windows.h>
3  #include <cstdlib>
4  #include <cstdio>
5  #include <string>
6  #include <vector>
7  #include <ctime>
8  #include <iomanip>
9
10 #include <iostream>
11 #include <vector>
12 #include <cstdlib>
13 #include <cstdio>
14 #include <string>
15 #include <fstream>
16 #include <ctime>
17 #include <unistd.h>
18 #include <sstream>
19
20 #ifndef SERIAL_H
21 #define SERIAL_H
22 bool init_port(const std::string com,HANDLE &hSerial, DCB &dcbSerialParams, COMMTIMEOUTS
    ↳ &timeouts) ;
23
24 bool run_process(HANDLE& hSerial, std::vector<std::string>& cmd) ;
25 #endif

```

get_script.h:

```

1  #include <iostream>
2  #include <string>
3  #include <fstream>
4  #include <vector>
5  #include <ctime>
6  #include <cstdlib>
7  #include <cmath>
8  #include <cstdio>
9  #include <trim.h>
10
11 #ifndef Makro
12 #define Makro
13
14 struct MAKRO
15 {
16     std::vector<std::string> cmd ;
17     std::string serial_port ;
18 } ;
19
20 MAKRO read_makro(const char* file) ;
21
22 struct LOOP_t
23 {
24     std::vector<std::string> cmd ;
25     int cycles ;
26 } ;
27
28 void get_loop(const std::string & line, LOOP_t & loop) ;
29
30 #endif

```

check_arg.h:

```

1  #include <string>
2  #include <iostream>
3  #include <cstdio>
4  #include <cstdlib>
5
6  #ifndef CHECK_H
7  #define CHECK_H
8
9  bool check_arg(int argc, char** argv) ;
10
11 #endif

```

serial_win.cpp:

```

1  #include <serial_win.h>
2
3  bool run_process(HANDLE& hSerial, std::vector<std::string>& cmd)
4  {
5      float wait = 0 ;
6      std::string buf ;
7
8      char** err = NULL ;
9
10     DWORD iBytesWritten ;
11
12     for(auto it = cmd.begin(); it != cmd.end(); it++)
13     {
14         if(it->find("WAIT") != std::string::npos)
15         {
16             buf = it->substr(it->find_first_not_of("WAIT "),
17                             ↪ it->size()-it->find_first_not_of("WAIT ") ) ;
18             wait = strtod(buf.c_str(),err) * 10 ; // *1e2 ;
19             do
20             {
21                 #pragma omp parallel sections
22                 {
23                     #pragma omp section
24                     {
25                         printf("Waiting\t %.1f / %s seconds...",wait/10,buf.c_str())
26                         ↪ ;
27                     }
28                     #pragma omp section
29                     {
30                         Sleep( 1e2 ) ; // wait 0.1 s
31                     }
32                     std::cout << std::string(50,'\r') ;
33                 }while(--wait) ;
34                 printf("Waiting\t%.1f / %s seconds...\n",wait/10,buf.c_str()) ;
35             }
36             else
37             {
38                 WriteFile (hSerial, (*it+"\r").c_str() , it->size()+1, &iBytesWritten,
39                             ↪ NULL) ;
40                 std::clog << *it << std::endl ;
41             }
42         }
43     }
44
45     return true ;
46
47     bool init_port(const std::string com, HANDLE &hSerial, DCB &dcbSerialParams, COMMTIMEOUTS
48                 ↪ &timeouts)
49     {

```

```

48     // init serial port
49
50     hSerial = CreateFile( com.c_str() ,
51                         GENERIC_READ | GENERIC_WRITE ,
52                         0 ,
53                         0 ,
54                         OPEN_EXISTING ,
55                         FILE_ATTRIBUTE_NORMAL ,
56                         0
57                     ) ;
58
59
60     // check existing port, if not COM1 try COM2
61
62     if (hSerial == INVALID_HANDLE_VALUE)
63     {
64         if (GetLastError() == ERROR_FILE_NOT_FOUND)
65         {
66             std::cout << "error" << std::endl ;
67             hSerial = CreateFile( "COM1" ,
68                                 GENERIC_READ | GENERIC_WRITE ,
69                                 0 ,
70                                 0 ,
71                                 OPEN_EXISTING ,
72                                 FILE_ATTRIBUTE_NORMAL ,
73                                 0
74                             ) ;
75             // com = "COM1" ;
76         }
77     }
78
79     if (hSerial == INVALID_HANDLE_VALUE)
80     {
81         if (GetLastError() == ERROR_FILE_NOT_FOUND)
82         {
83             std::cout << "No connection to " << com << "and COM1 " <<
84                 ↵ std::endl ;
85         }
86     }
87     else
88     {
89         std::cout << com.c_str() << ": opened successfully " << std::endl ;
90     }
91
92
93     // set serial port properties
94
95     // dcbSerialParams = {0} ;
96
97     dcbSerialParams.DCBlength = sizeof(dcbSerialParams) ;
98
99     if (!GetCommState(hSerial, &dcbSerialParams))
100    {
101        std::cout << "error @ dcbSerialParams" << std::endl ;
102    }
103
104    dcbSerialParams.BaudRate = CBR_9600 ;
105    dcbSerialParams.ByteSize = 8 ;
106    dcbSerialParams.StopBits = ONESTOPBIT ;
107    dcbSerialParams.Parity = NOPARITY ;
108
109    SetCommState (hSerial, &dcbSerialParams) ;
110    // timeout
111

```

```

112 //      timeouts = {0} ;
113
114      timeouts.ReadIntervalTimeout = 50 ;
115      timeouts.ReadTotalTimeoutConstant = 50 ;
116      timeouts.ReadTotalTimeoutMultiplier = 10 ;
117
118      timeouts.WriteTotalTimeoutConstant = 50 ;
119      timeouts.ReadTotalTimeoutMultiplier = 10 ;
120
121      if (!SetCommTimeouts(hSerial,&timeouts) )
122      {
123          std::cout << "Timeout error " << std::endl ;
124      }
125
126      return 0 ;
127
128  }

```

get_script.h:

```

1  #include <get_script.h>
2
3  MAKRO read_makro(const char* file)
4  {
5      std::fstream File(file, std::ios::in) ;
6
7      MAKRO obj ;
8      obj.serial_port = "None" ;
9
10     if (!File)
11     {
12         std::cerr << "Failed to open " << file << "!" << std::endl ;
13         exit(1) ;
14     }
15
16     std::string line ;
17
18     LOOP_t loop ;
19
20     bool READ_LOOP = false ;
21
22     while (File.good())
23     {
24         getline(File, line) ;
25         if (line.find("PORT") != std::string::npos)
26         {
27             obj.serial_port = trim(line.substr(line.find_first_not_of("PORT
28             ↵ "))) ;
29
30         else
31         {
32             if (line.find("LOOP_START ") != std::string::npos)
33             {
34                 READ_LOOP = true ;
35             }
36             if (line.find("LOOP_END") != std::string::npos)
37             {
38                 if (READ_LOOP == true)
39                 {
40                     for (int i = 0; i != loop.cycles; i++)
41                     {
42                         for (auto T : loop.cmd)
43                             obj.cmd.push_back(T) ;
44                     }

```



```

45
46         READ_LOOP = false ;
47
48         getline(File,line) ;
49     }
50
51     if(READ_LOOP == false)
52         obj.cmd.push_back(trim(line)) ;
53     if(READ_LOOP == true)
54         get_loop(line,loop) ;
55     }
56 }
57
58 File.close() ;
59
60 if(obj.serial_port == "None")
61 {
62     std::cerr << "No Serial Port defined via e.g. PORT /dev/ttyS0 or COM1 !"
63     ↪ << std::endl ;
64     exit(1) ;
65 }
66 return obj ;
67 }
68
69 void get_loop(const std::string & line, LOOP_t & loop)
70 {
71
72     char * buf = new char[30] ;
73
74     if(line.find("LOOP_START") != std::string::npos)
75     {
76         sscanf(line.c_str(), "%s %d", buf, &loop.cycles) ;
77     }
78     else
79     {
80         loop.cmd.push_back(trim(line)) ;
81     }
82
83     delete buf ;
84
85 return ;
86 }

```

check_arg.h:

```

1  #include <check_arg.h>
2
3  bool check_arg(int argc, char** argv)
4  {
5      if(argc != 2)
6      {
7          std::cerr << "Try --help" << std::endl ;
8          exit(1) ;
9      }
10     while(--argc)
11     {
12         if( std::string(argv[argc]) == "-h"
13         or
14         std::string(argv[argc]) == "--h"
15         or
16         std::string(argv[argc]) == "--help"
17         or
18         std::string(argv[argc]) == "-help" )
19     {

```

```
20         std::cout << "syntax: " << argv[0] << "\t<path/to/makrofile>" <<
21         ↪ std::endl ;
21         return false ;
22     }
23 }
24
25 return true ;
26
27 }
```

B. LED Intensitäten

LED Intensitäten aus Kapitel 4.2 (s. S. 29)

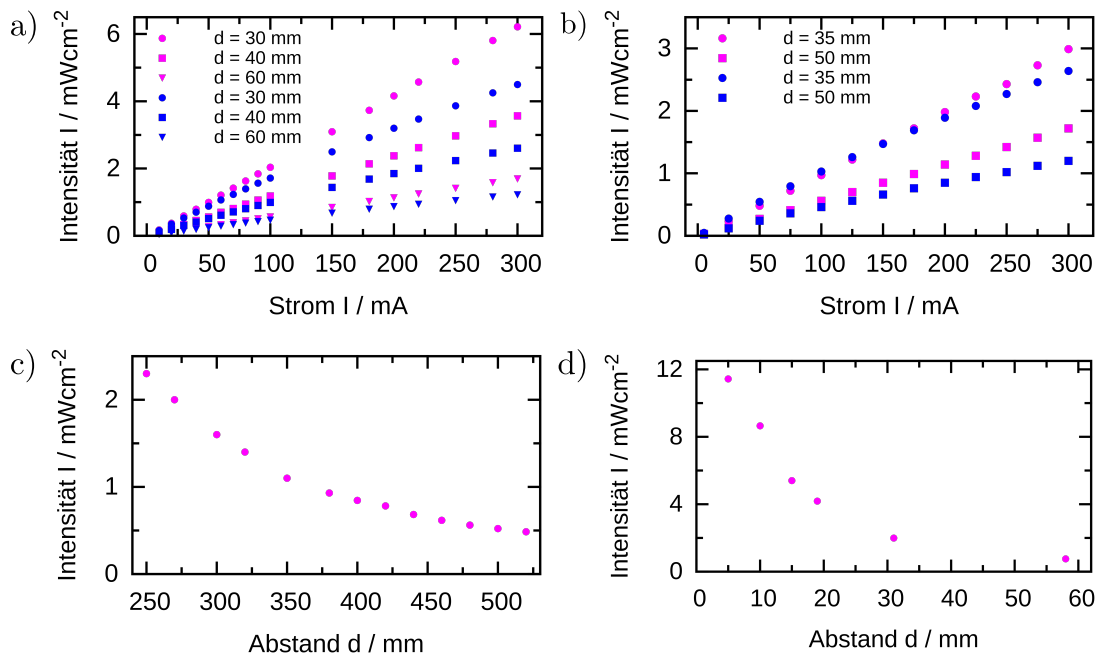


Abbildung B.1.: Die Strom- und Abstandsabhängigkeit der UV (365 nm, magenta) und Blaulicht Lichtquellen (450 nm, blau) für (a) die UV und Blaulicht LEDs senkrecht zur Oberfläche und (b) 25° vom Lot weg, sowie (c) der Power Pen und (d) die Hg-Hochdruckdampfampe in verschiedenen Abständen gemessen.

Literaturverzeichnis

- [1] Gautheron, D. C.; Godinot, C. Structure and function of ATP synthase. *Living Syst. Energy Converters, Proc. Eur. Conf.* **1977**, 89–102.
- [2] liang Chen, D.; yu Wang, G.; Xu, B.; sheng Hu, K. All-trans to 13-cis retinal isomerization in light-adapted bacteriorhodopsin at acidic pH. *J. Photochem. Photobiol. B* **2002**, 66, 188–194.
- [3] Morgan, I. G.; Boelen, M. K. A retinal dark-light switch: a review of the evidence. *Vis. Neurosci.* **1996**, 13, 399–409.
- [4] Smith, S. O. Structure and activation of the visual pigment rhodopsin. *Annual Review of Biophysics* **2010**, 39, 309–328.
- [5] Oesterhelt, D.; Stoeckenius, W. Rhodopsin-like protein from the purple membrane of *Halobacterium halobium*. *Nature New Biology* **1971**, 149–152.
- [6] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Molecular Machines Working on Surfaces and at Interfaces. *ChemPhysChem* **2008**, 9, 202–220.
- [7] Wang, J. Can Man-Made Nanomachines Compete with Nature Biomotors. *ACS Nano* **2009**, 3, 4–9.
- [8] Willner, I.; Pardo-Yissar, V.; Katz, E.; Ranjit, K. T. A photoactivated molecular train for optoelectronic applications: light-stimulated translocation of a β -cyclodextrin receptor within a stoppered azobenzene-alkyl chain supramolecular monolayer assembly on a Au-electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 497, 172–177.
- [9] Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. Artificial Molecular-Level Machines: Which Energy To Make Them Work. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 445–455.
- [10] Zheng, Y. B.; Hao, Q.; Yang, Y.-W.; Kiraly, B.; Chiang, I.-K.; Huang, T. J. Light-driven artificial molecular machines. *journal of Nanophotonics* **2010**, 4, 042501.
- [11] Tegeder, P. Optically and thermal induced molecular switching processes at metal surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2012**, 24, 394001.

- [12] Parducz, B. Ciliary movement and coordination in ciliates. *Int. Rev. Cytol.* **1967**, *21*, 91–128.
- [13] Sönnichsen, F.; Chao, H.; Davies, P.; Sykes, B. The Nonhelical Structure of Type III Antifreeze Protein. *Science* **1993**, *259*, 1154–1157.
- [14] Laursen, B. W.; Krebs, F. C. Synthesis, Structure and Properties of Azatriangolenium Salts. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7(8)*, 1773–1783.
- [15] Kubitschke, J.; Näther, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Triazatriangulenes for Application in Photo-Switchable Self-Assembled Monolayers. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5041–5055.
- [16] Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach. *JACS* **2009**, *131*, 442–443.
- [17] Kuhn, S.; Baisch, B.; Jung, U.; Johannsen, T.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Self-assembly of triazatriangulanium-based functional adlayers on Au(111) surfaces. *PCCP* **2010**, *12*, 4481–4487.
- [18] Jung, U.; Schütt, C.; Filinova, O.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Photoswitching of Azobenzene-Functionalized Molecular Platforms on Au Surfaces. *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 25943–25948.
- [19] Jung, U.; Kuhn, S.; Cornelissen, U.; Tuczek, F.; Strunskus, T.; Zaporojtchenko, V.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. Azobenzene-Containing Triazatriangulanium Adlayers on Au(111): Structural and Spectroscopic Characterization. *Langmuir* **2011**, *27*, 5899–5908.
- [20] Lemke, S.; Ulrich, S.; Claußen, F.; Bloedorn, A.; Jung, U.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Triazatriangulanium adlayers on Au(111): Superstructure as a function of alkyl side chain length. *Surf. Sci.* **2015**, 71–76.
- [21] Jung, U.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Studies of the molecular switching of azobenzene-functionalized platform adlayers on Au(111) by chronoamperometry. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 869–880.
- [22] Jacob, H.; Ulrich, S.; Jung, U.; Lemke, S.; Rusch, T.; Schütt, C.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Magnussen, O.; Herges, R.; Tuczek, F. Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS. *PCCP* **2014**, *16*, 22643–22650.
- [23] Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. Spiropyrans: Synthesis, Properties, and Application. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2005**, *3*, 281–311.

- [24] Suginome, H. E,Z-isomerization and accompanying photoreactions of oximes, oxime ethers, nitrones, hydrazones, imines, azo- and azoxy compounds, and various applications. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd ed.; Horspool, W., Lenci, F., Eds.; CRC Press LLC, Boca Raton, Fla, 2004; Chapter 94, pp 1–55.
- [25] Noble, A. III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1856**, 253–256.
- [26] Griffiths, J. II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 481–493.
- [27] García-Amorós, J.; Velasco, D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 1003–1017.
- [28] Dokic, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M. V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 6763–6773.
- [29] Liu, D.; Xie, Y.; Shao, H.; Jiang, X. Using azobenzene-embedded self-assembled monolayers to photochemically control cell adhesion reversibly. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 4406–8.
- [30] Wang, D.; Wang, X. Self-Assembled Graphene/Azo Polyelectrolyte Multilayer Film and Its Application in Electrochemical Energy Storage Device. *Langmuir* **2011**, 27, 2007–2013.
- [31] Hamann, C.; Woltmann, R.; Hong, I.-P.; Hauptmann, N.; Karan, S.; Berndt, R. Ultrahigh vacuum deposition of organic molecules by electrospray ionization. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 033903.
- [32] Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *JACS* **1935**, 6, 1007–1022.
- [33] Karamzadeh, B.; Eaton, T.; Cebula, I.; Torres, D. M.; Neuburger, M.; Mayor, M.; Buck, M. Bestowing structure upon the pores of a supramolecular network. *Chem. Commun.* **2014**, 14175–14178.
- [34] Eaton, T. R.; Torres, D. M.; Buck, M.; Mayor, M. Nanopatterning by molecular self-assembly on surfaces. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2013**, 4, 222–226.
- [35] Buck, M. Structure, electrochemistry and applications of self-assembled monolayers of thiols. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **2009**, *Chemically Modified Electrodes*, 197–255.

- [36] L. Rouhana, L.; Moussallem, M. D.; Schlenoff, J. B. Adsorption of Short-Chain Thiols and Disulfides onto Gold under Defined Mass Transport Conditions: Coverage, Kinetics and Mechanism. *JACS* **2011**, *133*, 16080–16091.
- [37] Caldwell, W. B.; Campbell, D. J.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Malik, A.; Durbin, M. K.; Dutta, P.; Huang, K. G. A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *JACS* **1995**, *117*, 6071–6082.
- [38] Chen, W.; Wee, A. T. S. In situ STM studies of molecular self-assembly on surfaces. *Scanning Probe Microscopy* **2011**, 37–55.
- [39] Feyter, S. D.; Schryver, F. C. D. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150.
- [40] Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [41] Huang, J.; Dahlgren, D. A.; Hemminger, J. C. Photopatterning of Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers on Gold: A Simple Monolayer Photoresist Utilizing Aqueous Chemistry. *Langmuir* **1994**, *10*, 626–628.
- [42] Ding, X.; Dubowski, J. J. Surface passivation of (001) GaAs with self-assembled monolayers of long-chain thiols. *Proc. SPIE.* **2005**, (*Photon Processing in Microelectronics and Photonics IV*), 545–551.
- [43] Yuan, F.-W.; Yang, H.-J.; Tuan, H.-Y. Alkanethiol-Passivated Ge Nanowires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Role of Chemical Surface Functionalization. *ACS Nano* **2012**, *11*, 9932–9942.
- [44] Kawai, T.; Suzuki, M.; Kondo, T. Fabrication of Flexible Gold Films with Periodic Sub-Micrometer Roughness and Their Wettability Control by Modification of SAM. *Langmuir* **2006**, *24*, 9957–9961.
- [45] Schwartz, D. K. Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- [46] Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Han, M.; Hara, M. Photoisomerization of Sterically Hindered Azobenzenes in Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 06GH12/1–06GH12/3.
- [47] Rau, H.; Yu-Quan, S. Photoisomerization of sterically hindered Azobenzene. *J. Photochem. Photobiol., A* **1988**, *42*, 321–327.

- [48] Klajn, R. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *12*, 2247–2279.
- [49] Valley, D. T.; Onstott, M.; Malyk, S.; Benderskii, A. V. Steric Hindrance of Photoswitching in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene and Alkane Thiols. *Langmuir* **2013**, *29*, 11623–11631.
- [50] Yamamoto, S.; Nishimura, N.; Hasegawa, S. Steric Effects in Azo Compounds. The Electric Dipole Moments and the Absorption Spectra of Azobenzene Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2018–2025.
- [51] Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. The Excitation Model in Molecular Spectroscopy ENERGY TRANSFER MECHANISMS AND THE MOLECULAR EXCITON MODEL FOR MOLECULAR AGGREGATES. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [52] Gahl, C.; Schmidt, R.; Brete, D.; McNellis, E.; Freyer, W.; Carley, R.; Reuter, K.; Weinelt, M. Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols. *JACS* **2010**, *132*, 1831–1838.
- [53] Maurer, R. J.; Reuter, K. Bistability Loss as a Key Feature in Azobenzene (Non-)Switching on Metal Surfaces. *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 12009–12011.
- [54] McNellis, E. R.; Mercurio, G.; Hagen, S.; Leyssner, F.; Meyer, J.; Soubatch, S.; Wolf, M.; Reuter, K.; Tegeder, P.; Tautz, F. S. Bulky spacer groups – A valid strategy to control the coupling of functional molecules to surfaces? *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *499*, 247 – 249.
- [55] Schmidt, R.; Hagen, S.; Brete, D.; Carley, R.; Gahl, C.; Dokic, J.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Tegeder, P.; Weinelt, M. On the electronic and geometrical structure of the trans- and cis-isomer of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111). *PCC* **2010**, *12*, 4488–4497.
- [56] Galoppini, E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283–1297.
- [57] Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegeder, P. Reversible photoisomerization of an Azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational Spectroscopy. *PCCP* **2009**, *11*, 6242–6248.
- [58] Otte, F. L.; Lemke, S.; Schütt, C.; Krekieln, N. R.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Herges, R. Ordered Monolayers of Free-Standing Porphyrins on Gold. *JACS* **2014**, *32*, 11248–11251.

- [59] Ulrich, S.; Jung, U.; Strunskus, T.; Schütt, C.; Bloedorn, A.; Lemke, S.; Ludwig, E.; Kipp, L.; Faupel, F.; Magnussen, O. M.; Herges, R. X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized triazatriangulenium adlayers on Au(111) surfaces. *submitted for publication*
- [60] Zhang, J.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. Photoreactivity of Self-Assembled Monolayers of Azobenzene or Stilbene Derivatives Capped on Colloidal Gold Clusters. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2323–2331.
- [61] Jung, U. Untersuchungen von photo- und elektrochemisch schaltbaren azobenzolhaltigenselbstorganisierten Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen. Ph.D. thesis, Kiel University, 2009.
- [62] Humlíček, J. In *Handbook of Ellipsometry*; Tompkins, H. G., Irene, E. A., Eds.; William Andrew Publishing, 2005.
- [63] Reflektivität- und Transmissionsberechnung von Mehrschichtsystemen: http://www.luxpop.com/HU_v161.cgi?OpCode=69.
- [64] Wood, R. M. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Philosophical magazine* **1902**, *4*, 396–402.
- [65] Wood, R. W. Diffraction gratings with controlled groove form and abnormal distribution of intensity. *Philosophical magazine* **1912**, *23*, 310–317.
- [66] Rayleigh, L. Dynamical theory of the grating. *Proc. Roy. Soc.* **1907**, *A79*, 399.
- [67] Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1866–1878.
- [68] Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* **1968**, *216*, 398–410.
- [69] Kretschmann, E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Z. Phys.* **1971**, *241*, 313–324.
- [70] Kretschmann, E.; Reather, H. Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light. *Z. Naturf.* **1968**, *23A*, 2135–2136.
- [71] Kretschmann, E. Plasma resonance emission in solid. *Zeitschrift für Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie* **1968**, *23*, 615–617.
- [72] Guo, X. Surface plasmon resonance based biosensor technique: A review. *Journal of Biophotonics* **2012**, *5*, 483–501.

- [73] Camden, J. P.; Dieringer, J. A.; Zhao, J.; Duyne, R. P. V. Controlled Plasmonic Nanostructures for Surface-Enhanced Spectroscopy and Sensing. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1653–1661.
- [74] Willets, K. A.; Duyne, R. P. V. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- [75] Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828–3857.
- [76] Bingham, J. M.; Anker, J. N.; Kreno, L. E.; Duyne, R. P. V. Gas Sensing with High-Resolution Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17358–17359.
- [77] Langhammer, C.; Larsson, E. M.; Kasemo, B.; Zoric, I. Nanoplasmonic Sensing for Nanomaterials Science, Catalysis, and Optical Gas Detection in Nanoplasmonic Sensors. In *Nanoplasmonic Sensors*; Dmitriev, A., Ed.; Integrated Analytical Systems; Springer, New York, 2012; Vol. X; Chapter 8, pp 169–197.
- [78] Langhammer, C.; Larsson, E. M.; Kasemo, B.; Zoric, I. Indirect Nanoplasmonic Sensing: Ultrasensitive Experimental Platform for Nanomaterials Science and Optical Nanocalorimetry. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3529–3538.
- [79] El-Brolossy, T.; Abdallah, T.; Mohamed, M.; Abdallah, S.; Easawi, K.; Negm, S.; Talaat, H. Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique. *Eur. Phys. J. Special Topics* **2008**, *153*, 361–364.
- [80] Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6755 – 6759.
- [81] Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, 5233–5237.
- [82] Mayergoyz, I. D.; Fredkin, D. R.; Zhang, Z. Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 155412–155426.
- [83] Mortazavi, D.; Kouzani, A. Z.; Kaynak, A.; Duan, W. Developing LSPR Design Guidelines. *PIER* **2012**, *126*, 203–235.
- [84] Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370.

- [85] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [86] Katan, A. J.; Dekker, C. High-Speed AFM Reveals the Dynamics of Single Biomolecules at the Nanometer Scale. *Cell* **2011**, *147*, 979–982.
- [87] Zlatanova, J.; Lindsay, S. M.; Leuba, S. H. Single molecule force spectroscopy in biology using the atomic force microscope. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2000**, *74*, 37–61.
- [88] Sugimura, H.; Nakagiri, N. AFM lithography in constant current mode. *Int. J. Nanotechnol.* **1997**, *8*, A15–A18.
- [89] Choi, S.; Jung, G. B.; Kim, K. S.; Lee, G.-J.; Park, H.-H. Medical applications of atomic force microscopy and Raman spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 71–97.
- [90] Sokolov, I. In *Cancer Nanotechnology*; Nalwa, H. S., Thomas J. Webster, T., Eds.; American Scientific Publishers, 2007.
- [91] Lekka, M.; Gil, D.; Pogoda, K.; Dulinska-Litewka, J.; Jach, R.; Gostek, J.; Klymenko, O.; Prauzner-Bechcicki, S.; Stachura, Z.; Wiltowska-Zuber, J.; Okon, K.; Laidler, P. Cancer cell detection in tissue sections using AFM. *Arch. Biochem. Biophys.* **2012**, *518*, 151–156.
- [92] Lang, H. P.; Ramseyer, J. P.; Grange, W.; Braun, T.; Schmid, D.; Hunziker, P.; Jung, C.; Hegner, M.; Gerber, C. An Artificial Nose Based on Microcantilever Array Sensors. *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, *61*, 663–667.
- [93] Mäckel, R.; Baumgärtner, H.; Ren, J. The scanning Kelvin microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 694–9.
- [94] Bard, A. J.; Fan, F. R. F.; Kwak, J.; Lev, O. Scanning Electrochemical Microscopy. An Introduction and Principles. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 132–138.
- [95] Stöckle, R. M.; Suh, Y. D.; Deckert, V.; Zenobi, R. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 131–136.
- [96] Inouye, Y.; Hayazawa, N.; Hayashi, K.; Sekkat, Z.; Kawata, S. Near-field scanning optical microscope using a metallized cantilever tip for nanospectroscopy. *Proc. SPIE, Near-Field Optics: Physics, Devices, and Information Processing* **1999**, 3791.
- [97] Broekmaat, J.; Brinkman, A.; Blank, D. H. A.; Rijnders, G. High temperature surface imaging using atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 043102.

- [98] Febvre, P. M.; Pittinger, B. Harmonix mode: a new technique of near-field microscopy. *Materiaux and Techniques* **2008**, *96*, 2–6.
- [99] James, P. J.; Antognozzi, M.; Tamayo, J.; McMaster, T. J.; Newton, J. M.; Miles, M. J. Interpretation of Contrast in Tapping Mode AFM and Shear Force Microscopy. A Study of Nafion. *Langmuir* **2001**, *17*, 349–360.
- [100] Leggett, G. J.; Brewer, N. J.; Chong, K. S. L. Friction force microscopy: towards quantitative analysis of molecular organisation with nanometre spatial resolution. *PCCP* **2005**, *7*, 1107–1120.
- [101] Lio, A.; Charych, D. H.; Salmeron, M. Comparative Atomic Force Microscopy Study of the Chain Length Dependence of Frictional Properties of Alkanethiols on Gold and Alkylsilanes on Mica. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3800–3805.
- [102] Kim, H. I.; Koini, T.; Lee, R. T.; Perry, S. S. Systematic Studies of the Frictional Properties of Fluorinated Monolayers with Atomic Force Microscopy: Comparison of CF₃- and CH₃-Terminated Films. *Langmuir* **1997**, *13*, 7192–7196.
- [103] Houston, J. E.; Doelling, C. M.; Vanderlick, T. K.; Hu, Y.; Scoles, G.; Wenzl, I.; Lee, T. R. Comparative Study of the Adhesion, Friction, and Mechanical Properties of CF₃- and CH₃-Terminated Alkanethiol Monolayers. *Langmuir* **2005**, *21*, 3926–3932.
- [104] Busuttill, K.; Nikogeorgos, N.; Zhang, Z.; Geoghegan, M.; Huntera, C. A.; Leggett, G. J. The mechanics of nanometre-scale molecular contacts. *Faraday Discuss.* **2012**, *156*, 325–341.
- [105] te Riet, J.; Smit, T.; Gerritsen, J. W.; Cambi, A.; Elemans, J. A. A. W.; Figdor, C. G.; Speller, S. Molecular Friction as a Tool to Identify Functionalized Alkanethiols. *Langmuir* **2010**, *26*, 6357–6366.
- [106] Brewer, N. J.; Beake, B. D.; Leggett, G. J. Friction Force Microscopy of Self-Assembled Microscopy Influence of Adsorbate Alkyl Chain Length, Terminal Group Chemistry, and Scan Velocity. *Langmuir* **2001**, *17*, 1970–1974.
- [107] Gnecco, E.; Bennewitz, R.; Gyalog, T.; Meyer, E. Friction experiments on the nanometre scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, R619–R642.
- [108] Gnecco, E.; Bennewitz, R.; Gyalog, T.; Loppacher, C.; Bammerlin, M.; Meyer, E.; Guntherodt, H.-J. Velocity dependence of atomic friction. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1172–1175.
- [109] Gourdon, D.; Burnham, N. A.; Kulik, A.; Dupas, E.; Oulevey, F.; Gremaud, G.; Stamou, D.; Liley, M.; Dienes, Z.; Vogel, H.; Duschl, C. The dependence of

- friction anisotropies on the molecular organization of LB films as observed by at. force microscopy. *Tribology Letters* **1997**, *3*, 317–324.
- [110] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Spec. Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [111] Toma, H. E.; Zamarion, V. M.; Toma, S. H.; Araki, K. The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1158–1176.
- [112] Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *1*, 181–188.
- [113] Sader, J. E. Parallel beam approximation for V-shaped atomic force, microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 4583–4587.
- [114] Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influence of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir* **2002**, *18*, 5239–5246.
- [115] Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X.; Kim, S.-A. Photoisomerization reaction of unsymmetrical azobenzene disulfide self-assembled monolayers: Modification of azobenzene dyes to improve thermal endurance for photoreaction. *Langmuir* **2003**, *19*, 2306–2312.
- [116] Akiyama, H.; Tamada, K.; Nagasawa, J.; Abe, K.; Tamaki, T. Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130–135.
- [117] Fredriksson, H.; Alaverdyan, Y.; Dmitriev, A.; Langhammer, C.; Sutherland, D. S.; Zäch, M.; Kasemo, B. Hole-Mask Colloidal Lithography. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4297–4302.
- [118] Zoric, I.; Zäch, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Impedance, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS NANO* **2011**, *5*, 2535–2546.
- [119] Müller, M.; Jung, U.; Gusak, V.; Ulrich, S.; Holz, M.; Herges, R.; Magnusen, O. M. Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au. *Langmuir* **2013**, *29*, 10693 – 10699.
- [120] Delbaere, S.; Vermeersch, G.; Micheau, J.-C. Quantitative Analysis of the Dynamic Behavior of photochromatic systems. *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 74–105.

- [121] Pimienta, V.; Micheau, J. C. Kinetic Analysis of Photoreversible Photochromic Systems under Continuous Monochromatic Irradiation from Abs. vs Time Curves. *mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344*, 157–162.
- [122] Freyer, W.; Brete, D.; Schmidt, R.; Gahl, C.; Carley, R.; Weinelt, M. Switching Behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *204*, 102–109.
- [123] Han, M.; Honda, T.; Ishikawa, D.; Ito, E.; Hara, M.; Norikane, Y. Realization of highly photoresponsive azobenzene-functionalized monolayers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4696–4702.
- [124] Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3398–3600.
- [125] Tamada, K.; Nagasawa, J.; Nakanishi, F.; Abe, K.; Ishida, T.; Hara, M.; Knoll, W. Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111). *Langmuir* **1998**, *14*, 3264 – 3271.
- [126] Jung, U.; Baisch, B.; Kaminski, D.; Krug, K.; Elsen, A.; Weineisen, T.; Raffa, D.; Stettner, J.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on Au(111): A combined STM, X-ray reflectivity and voltammetry study. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619–629*, 152–158.
- [127] Jung, U.; Filinova, O.; Kuhn, S.; Zargarani, D.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Photoswitching Behavior of Azobenzene-Containing Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 13913–13923.
- [128] Tellkamp, T. Synthese neuer Photoschalter zur Funktionalisierung von Triazatriangulenen auf Goldoberflächen. Ph.D. thesis, Kiel University, 2014.
- [129] Burnham, N.; Colton, R.; Pollock, H. Interpretation of force curves in force microscopy. *Int. J. Nanotechnol.* **1993**, *4*, 64–80.
- [130] Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1–152.
- [131] Maugis, D. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 243–269.
- [132] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press, 1992.

- [133] Wang, J.; Yoon, R.-H. AFM Forces Measured between Gold Surfaces Coated with Self-Assembled Monolayers of 1-Hexadecanethiol. *Langmuir* **2008**, *24*, 7889–7896.
- [134] Leite, F. L.; Bueno, C. C.; Róz, A. L. D.; Ziemath, E. C.; Jr., O. N. O. Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 12773–12856.
- [135] Bergström, L. Hamaker constants of inorganic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 125–169.
- [136] Krekiah, N. R.; Müller, M.; Jung, U.; Ulrich, S.; Herges, R.; Magnussen, O. M. UV/VIS spectroscopy studies of the photoisomerization kinetics in self-assembled azobenzene-containing adlayers. *submitted for publication* **2015**,
- [137] de Forcrand, P.; Koukiou, F.; Petritis, D. Self-avoiding random walks on the hexagonal lattice. *Journal of Statistical Physics* **1986**, *45*, 459–470.
- [138] Guttmann, A. J. On two-dimensional self-avoiding random walks. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1984**, *17*, 455–468.
- [139] Tellkamp, T.; Shen, J.; Okamoto, Y.; Herges, R. Diazocines on Molecular Platforms. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *25*, 5456–5461.

Danksagung

Das interdisziplinäre Projekt des SFB 677 ermöglicht die Zusammenarbeit mit einer Vielzahl an Kollegen (gerade in der Chemie), die ich hoffentlich alle berücksichtigen werde. Sollte sich jemand übergangen fühlen, so bitte ich um Entschuldigung.

Ich danke **Professor Dr. Olaf M. Magnussen** sowohl für die durchgehend hervorragende Betreuung als auch grundsätzlich für die Möglichkeit meine Promotion in dem Umfang durchzuführen, dass ich mit Hilfe einer Vielzahl an Technologien die Natur der molekularen Schalter studieren konnte. Das breite Spektrum an Erfahrung hat die zeitlich anspruchsvolle Promotion nicht langweilig werden lassen.

Ich danke **Prof. Dr. Rainer Herges** für die Initialisierung dieses wunderbaren Sonderforschungsbereiches. Dieses Projekt hat es geschafft, dass man während der monotonen Arbeitsphasen nicht den Glauben an den Sinn von Grundlagenforschung verliert. Ich werde die fantastischen Gruppentreffen bezüglich neuer Molekülfunktionen ewig in Erinnerung behalten.

Prof. Dr. Christoph Langhammer an der Chalmers Universität in Göteborg danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit. Die Erfahrung des kollegialen Umgangs in Schweden und dass erfolgreiche und spannende Forschung auch ohne jeden Frust gelebt werden kann, möchte ich weitergeben.

Einen großen Dank möchte ich **Dr. Ulrich Jung** aussprechen. Ich habe unschätzbar viel aus unserer Zusammenarbeit gelernt. Dein unübertroffen kritisches Auge verhalf dieser Arbeit zu einem sehr guten Fundament.

Dr. Bridget Murphy möchte ich für die Motivation auf langer Strecke danken. Du hast oft zur rechten Zeit den richtigen Anstoß gegeben und mir zu neuem Antrieb verholfen.

Wenn aus Kollegen Freunde werden, bekommt der graue Alltag etwas Farbe. Ich möchte **Matthias Greve** für die durchgängige Hilfe und technische Unterstützung danken. Du bist ein Virtuose was Konzeption und Regelungstechnik betrifft. Ich habe sehr viel von dir lernen dürfen, das mir mein Studium vorenthalten hat. Ich werde unseren *Walk*, sprich die regenerativen Pausen, im Grünen missen.

Dr. Sonja Lemke danke ich für Ihre große Einsatzbereitschaft und Arbeit zu Realisierung von AzoTATA SAMs. Ohne deine Arbeit hätte der Rest des Projektes nicht stattfinden können.

Sandra Ulrich, Melanie Hammerich und Dr. Tobias Tellkamp danke ich für den unerbittlichen Einsatz bei der Synthese der Photoschalter. Diese Einsatzbereitschaft hat uns den Weg zum Erfolg geebnet.

Nicolai R. Krekiahn danke ich für die freundschaftliche und fruchtbare Zusammenarbeit. Wir haben uns gegenseitig gut inspirieren können. Diese Dynamik hat mir im Labor viel Freude bereitet.

Dr. Michelle Holz danke ich für die Hilfe in letzter Sekunde. Ihre Erfahrung in der Synthese von Azothiolen hat meinen Aufenthalt in Göteborg ermöglicht.

Dr. Christian T. Koops danke ich für die wunderbare Bürogemeinschaft, wertvolle Ratschläge, die Gründung des Whisky-Dinners und die unvergesslichen Flugstunden. Unsere Kaffeepausen und die Philosophie zur Lage der Welt werden mir hoffentlich ewig in Erinnerung bleiben.

Ich möchte ausdrücklich der guten Seele unserer Arbeitsgruppe danken. **Monika Seeger** ist das Vorbild für Einsatzbereitschaft und hatte für jedes Problem, jede Frage, jedes noch so kleine Anliegen ein offenes Ohr und Rat. Es gibt nichts das sie nicht regeln kann.

Arndt Seeger möchte ich für seine allzeit bereite technische Unterstützung danken. Seine ausgeklügelten Geräte haben uns die Laborarbeit bereichert.

Ich möchte auch meinen weiteren Kollegen **Sven Festersen, Martin Ruge, Benjamin Runge, Finn Reikovski, Björn Rahn, Stjepan Hrkac und Dr. Jochim Stettner** für die gemeinsame Zeit danken.

Nils Weber möchte ich für seine Hilfe als Diplomand danken. Seine Arbeit hat die Machbarkeitsstudie des lichtinduzierten Transportes von Nanoteilchen komplettiert.

Weiterhin möchte ich meinen studentischen Hilfskräften **Finn Christiansen, Hakan Topgül und Lutz Hermann** für die tatkräftige Unterstützung bei der PVD-Anlage und der Modulentwicklung für Gwyddion danken.

Abschließend möchte ich einen großen Dank an meine Familie richten. Danke, dass ihr für mich da seid.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer Prof. Dr. Olaf Magnussen und Prof. Dr. Rainer Herges, nach Inhalt und Form meine eigene ist und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis entstanden. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht worden. Dies ist im Folgenden detaillierter aufgelistet.

Kapitel 5 (s. S. 39), LSPR-Untersuchung der Photoisomerisationskinetik von Azothiols-SAMs auf Gold-Nanoscheiben: Veröffentlicht in ACS Langmuir (Langmuir, 29(34), 10693 - 10699, 2013).

Kapitel 6 (s. S. 53), Untersuchung der Photoschaltkinetik in SAMs von Azobenzolderivaten auf Thiol- und TATA-Basis mittels UV/VIS Spektroskopie: Eingereicht in ACS Langmuir (Langmuir, 2015), Teile der Spektroskopiemessungen an Azothiols SAMs wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Nicolai R. Krekieln erarbeitet.

Kapitel 8 (s. S. 113), AFM Untersuchungen zum lichtinduzierten Nanoteilchentransport: Teile der AFM-Messungen zum Transport von Gold- und SiO₂-Kolloiden auf **1b**, **1c**, **1d** und **1e** SAMs wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Nils Weber erarbeitet.

Ich versichere, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Kiel, den

(Mathias Müller)