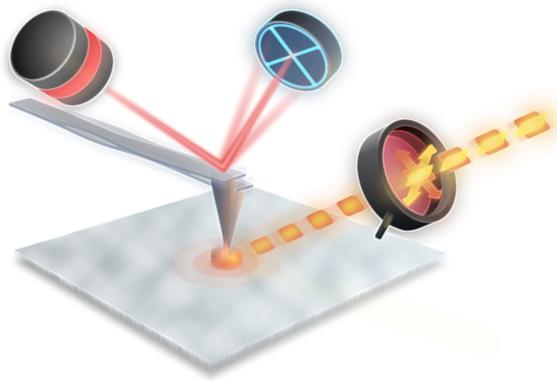


---

# Infrarot-Nanopolarimetrie: Anisotropie von strukturierten Biooberflächen, dünnen Polymerfilmen und Oxidschichten

---



vorgelegt von  
M. Sc.  
TIMUR SHAYKHUTDINOV

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr

Gutachter: Prof. Dr. Norbert Esser

Gutachterin: Prof. Dr. Janina Kneipp

Gutachter: PD Dr. Karsten Hinrichs

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.11.2021

Berlin 2021



# Kurzfassung

UM die Anisotropie nanostrukturierter Materie im infraroten (IR) Bereich auf einer lateralen Längenskala im Bereich von 10–100 nm aufzuklären, werden neue Methoden benötigt, die die Beugungsgrenze durchbrechen und hochempfindlich sowohl bezüglich der out-of-plane als auch der in-plane optischen Eigenschaften der Probe sind. Diese Dissertation beschäftigt sich mit Infrarot-Nanopolarimetrie, einer aufkommenden nanospektroskopischen Methode. Diese kombiniert die rasterkraftmikroskopie-basierte Infrarot-Spektroskopie (AFM-IR) mit polarisationsabhängiger Bestrahlung mit durchstimmbaren, gepulsten IR-Quantenkaskadenlaserquellen (IR-QCL). Die labelfreie Methode nutzt die AFM-Spitze zur direkten Untersuchung der lokalen photothermischen Expansion der Probe hervorgerufen durch anisotrope Absorption von p- und s-polarisierten Laserpulsen. Dies ermöglicht den Zugang zu polarisationsabhängigen Schwingungssignaturen von Materialien unter Umgebungsbedingungen und auf beliebigen Substraten bei einer typischen lateralen Auflösung im Bereich des AFM-Spitzenradius um 30 nm.

Da die Messgröße in guter Näherung proportional zur IR-Absorption ist, liefert IR-Nanopolarimetrie materialspezifische Peakpositionen und Bandenformen. Dies lässt eine detaillierte Charakterisierung von Spektrum–Struktur-Korrelationen der Probe zu. Der Fortschritt bei der IR-QCL-Technologie erlaubte eine Abstimmung der Pulsfrequenz des Lasers auf eine Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers und somit eine starke Erhöhung der Messempfindlichkeit. Die so entstandene resonanzverstärkte IR-Nanopolarimetrie nutzt IR-QCL-Pulse geringerer Leistung, was nichtdestruktive Probenanalysen mit in einigen Sekunden aufgenommenen Einzelpunktspektren möglich macht. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode sind sowohl Bulk-Materialien als auch dünne Proben bis hin zu Monolagen messbar.

In dieser Dissertation wird gezeigt, dass IR-Nanopolarimetrie einen tiefen Einblick in die Struktur von anisotropen dünnen Filmen, Oberflächen und Aggregaten gewähren kann. Hierzu zählen chemische Zusammensetzung, inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, molekulare Orientierung, Filmeffekte induziert durch hohe Oszillatorstärke sowie eindeutige Identifizierung von Dünnsfilm-Polaritonen. Um eine breite Anwendbarkeit von IR-Nanopolarimetrie in den Polymerwissenschaften, supramolekularer Chemie, Erforschung von Bio(makro)molekülen an Grenzflächen und IR-Nanophotonik zu etablieren, werden folgende Phänomene auf der Nanoskala aufgelöst:

- Anisotropie von organisierten dünnen Polyimidfilmen;
- orientierte Anlagerung als biomimetischer Wachstumsmechanismus von supramolekularen Porphyrinaggregaten;
- Homo- und Heterogenität von geordneten Filmen von Peptidnukleinsäure auf modifiziertem Graphen;
- Ausrichtung von  $\beta$ -Faltblatt-reichen Proteinen bei der Adsorption bzw.
- Polaritonen in Siliziumdioxidschichten.

Die Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Daten wird gestützt durch Ergebnisse erhalten mittels komplementärer Fernfeldmethoden, zu denen polarisationsabhängige IR-Mikroskopie und spektroskopische IR-Ellipsometrie gehören, sowie Rechnungen von Molekülschwingungen wie auch elektrodynamischen Nah- und Fernfeldern. Letztere basieren auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) bzw. der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD) und der rigorosen Analyse gekoppelter Wellen (RCWA).

Abschließend wird in dieser Arbeit das hohe Potential von IR-Nanopolarimetrie in den Biowissenschaften, u. a. in der Alzheimer-Forschung, demonstriert sowie die große Bedeutung von IR-nanopolarimetrischen Untersuchungen für die Entwicklung von neuartigen plasmonischen Nanomaterialien und anisotropen optischen Sensoren.

# Abstract

**R**ESOLVING anisotropy of nanostructured matter in the infrared (IR) region at a lateral length scale in the 10–100 *nm* range requires new methods that overcome the diffraction limit and exhibit high sensitivity to both the out-of-plane and the in-plane optical properties of the sample. This thesis deals with infrared nanopolarimetry, an emerging nanospectroscopic method. It combines atomic force microscopy-based infrared spectroscopy (AFM-IR) with polarization-dependent illumination by tunable pulsed IR quantum cascade laser (IR-QCL) sources. This label-free method uses the AFM tip to directly probe local photothermal expansion of the sample resulting from anisotropic absorption of p- and s-polarized laser pulses. This allows for accessing polarization-dependent vibrational signatures of materials in ambient conditions on arbitrary substrates with a typical lateral resolution in the range of the AFM tip radius around 30 *nm*.

Since the measured quantity is proportional to IR absorption to a good approximation, the peak positions and band shapes obtained by IR nanopolarimetry are material-specific. This enables detailed characterization of spectra–structure correlations of the sample. Recent progress in IR-QCL technology has allowed for synchronizing the laser pulse frequency with a contact eigenmode of the AFM cantilever, drastically increasing the measurement sensitivity. The resulting resonance-enhanced IR nanopolarimetry uses low-power IR-QCL pulses, making possible non-destructive sample analyses with single-point spectra collected in seconds. The method applied in this work enables measurements of bulk materials as well as of thin samples with thicknesses down to the monolayer scale.

This thesis shows that IR nanopolarimetry can provide deep insights into the structure of anisotropic thin films, surfaces, and aggregates including chemical composition, inter- and intramolecular interactions, molecular orientation, high-oscillator-strength induced film effects as well as an unambiguous identification of thin-film polaritons. The present work aims to establish a broad applicability of IR nanopolarimetry to polymer sciences, supramolecular chemistry, studies of bio(macro)molecules at interfaces, and IR nanophotonics by resolving the following phenomena at the nanoscale: • anisotropy of organized thin polyimide films; • oriented attachment as biomimetic growth mechanism of supramolecular porphyrin aggregates; • homo- and heterogeneity of ordered peptide nucleic acid films on modified graphene; • alignment of  $\beta$ -sheet-rich proteins upon adsorption and • polaritons in thin silicon dioxide films, respectively.

The interpretation of IR nanopolarimetric data is supported by results obtained using complementary far-field techniques including polarization-dependent IR microscopy and IR spectroscopic ellipsometry as well as molecular vibrational modes and both the near- and far-field electrodynamic calculations. The latter are based on density functional theory (DFT), the finite-difference time-domain method (FDTD), and rigorous coupled-wave analysis (RCWA), respectively.

Finally, this thesis demonstrates the high potential of IR nanopolarimetry in life sciences including Alzheimer’s research as well as the great significance of IR nanopolarimetric studies for developing novel plasmonic nanomaterials and anisotropic optical sensors.

## Publikationsliste (nach Datum)

- (Artikel im Tagungsband) K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, J. Rappich, C. Kratz, A. Furchner, „IR laser polarimetry: breaking limits of FTIR polarimetry for thin film studies,“ *Proceedings of SPIE* **2021**, 11635, 116350U, DOI [f3fj](#).
- (Artikel, ausgezeichnet als *Front Cover of the May 2020 Issue*) K. Hinrichs, J. Rappich, T. Shaykhutdinov, „Field Manipulation of Infrared Absorption Properties in Thin Films,“ *Physica Status Solidi (b)* **2020**, 257, 1900490, DOI [dff9](#).
- (Artikel) A. Tomasovic, T. Brand, C. Schanbacher, S. Kramer, M. W. Hümmert, P. Godoy, W. Schmidt-Heck, P. Nordbeck, J. Ludwig, S. Homann, A. Wiegering, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, R. Knüchel, H.-K. Müller-Hermelink, A. Rosenwald, N. Frey, J. Eichler, D. Dobrev, A. El-Armouche, J. G. Hengstler, O. J. Müller, K. Hinrichs, F. Cuello, A. Zerneck, K. Lorenz, „Interference with ERK-dimerization at the nucleocytoplasmic interface targets pathological ERK1/2 signaling without cardiotoxic side-effects,“ *Nature Communications* **2020**, 11, 1733, DOI [drfv](#).
- (Review, ausgezeichnet als *Editor's Pick*) K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, A. Furchner, „Brilliant mid-infrared ellipsometry and polarimetry of thin films: Toward laboratory applications with laser based techniques,“ *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2019**, 37, 060801, DOI [dfnj](#).
- (Artikel) D. Gkogkou, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, T. W. H. Oates, P. Hildebrandt, I. M. Weidinger, K. H. Ly, N. Esser, K. Hinrichs, „Gradient metal nanoislands as a unified surface enhanced Raman scattering and surface enhanced infrared absorption platform for analytics,“ *Analyst* **2019**, 144, 5271–5276, DOI [dfnk](#).
- (Review) K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, „Polarization-Dependent Atomic Force Microscopy–Infrared Spectroscopy (AFM-IR): Infrared Nanopolarimetric Analysis of Structure and Anisotropy of Thin Films and Surfaces,“ *Applied Spectroscopy* **2018**, 72, 817–832, DOI [dfnm](#).
- (Buchbeitrag) K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, F. Rösicke, C. Schöniger, C. Arenz, N. H. Nickel, J. Rappich, „Electrochemical Modification of Large Area Graphene and Characterization by Vibrational Spectroscopy,“ in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, (Ed.: K. Wandelt), Elsevier, Oxford, **2018**, pp. 80–94, DOI [dfnn](#).
- (Artikel, ausgezeichnet als *Spotlight on Optics – Highlighted Articles from OSA Journals*) T. Shaykhutdinov, A. Furchner, J. Rappich, K. Hinrichs, „Mid-infrared nanospectroscopy of Berreman mode and epsilon-near-zero local field confinement in thin films,“ *Optical Materials Express* **2017**, 7, 3706–3714, DOI [dfnp](#).
- (Artikel) F. Rösicke, M. A. Gluba, T. Shaykhutdinov, G. Sun, C. Kratz, J. Rappich, K. Hinrichs, N. H. Nickel, „Functionalization of any substrate using covalently modified large area CVD graphene,“ *Chemical Communications* **2017**, 53, 9308–9311, DOI [dfnq](#).
- (Artikel) T. Shaykhutdinov, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „Supramolecular Orientation in Anisotropic Assemblies by Infrared Nanopolarimetry,“ *ACS Macro Letters* **2017**, 6, 598–602, DOI [gbkp9d](#).

- (Artikel im Tagungsband) D. Gkogkou, T. Shaykhutdinov, T. W. H. Oates, U. Gernert, B. Schreiber, S. Facsko, P. Hildebrandt, I. M. Weidinger, N. Esser, K. Hinrichs, „Characterization of anisotropically shaped silver nanoparticle arrays via spectroscopic ellipsometry supported by numerical optical modeling,“ *Applied Surface Science* **2017**, *421*, 460–464, DOI [gbwzsk](#).
- (Artikel) D. Gkogkou, B. Schreiber, T. Shaykhutdinov, H. K. Ly, U. Kuhlmann, U. Gernert, S. Facsko, P. Hildebrandt, N. Esser, K. Hinrichs, I. M. Weidinger, T. W. H. Oates, „Polarization- and Wavelength-Dependent Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Optically Anisotropic Rippled Substrates for Sensing,“ *ACS Sensors* **2016**, *1*, 318–323, DOI [dfnr](#).
- (Artikel, Teil der Sonderausgabe *Chirality in Optics*) T. W. H. Oates, T. Shaykhutdinov, T. Wagner, A. Furchner, K. Hinrichs, „Mid-infrared gyrotropy in split-ring resonators measured by Mueller matrix ellipsometry,“ *Optical Materials Express* **2014**, *4*, 2646–2655, DOI [dfns](#).
- (Artikel) T. W. H. Oates, T. Shaykhutdinov, T. Wagner, A. Furchner, K. Hinrichs, „Gyrotropy in Achiral Materials: the Coupled Oscillator Model,“ *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7197–7201, DOI [f2t63q](#).

## Eigene Konferenzbeiträge (Auswahl, nach Datum)

- (Poster) T. Shaykhutdinov, K. Hinrichs, „Vibrational Anisotropy at the Nanoscale,“ *69th Lindau Nobel Laureate Meeting (#LINO19)*, 30 Juni–5 Juli **2019**, Lindau, Germany.
- (Eingeladener Vortrag) T. Shaykhutdinov, K. Hinrichs, „Anisotropy of thin films and aggregates by IR nanopolarimetry,“ *10th Workshop Ellipsometry (WSE 10)*, 19–21 März **2018**, Chemnitz, Germany.
- (Poster) T. Shaykhutdinov, A. Furchner, K. Hinrichs, „IR Nanopolarimetry: Anisotropy in Biomolecular Assemblies and Thin Biofilms,“ *11th Workshop FT-IR Spectroscopy in Microbiological and Medical Diagnostics*, 19–20 Oktober **2017**, Berlin, Germany.
- (Eingeladener Vortrag) T. Shaykhutdinov, „Polarization-dependent AFM-IR: the IR nanopolarimetric approach to anisotropy in aggregates and thin films,“ *2nd European Forum on Nanoscale IR Spectroscopy (EFNS)*, 13–14 September **2017**, Brüssel, Belgium.
- (Vortrag) T. Shaykhutdinov, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „IR nanopolarimetry for studying intermolecular interactions and nanoscale ordering,“ *European Optical Society Annual Meeting (EOSAM)*, 26–30 September **2016**, Berlin, Germany.
- (Vortrag) T. Shaykhutdinov, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „IR nanopolarimetry on biaxially anisotropic supramolecular structures,“ *20th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS 20)*, 11–14 September **2016**, Dresden, Germany.
- (Poster) T. Shaykhutdinov, S. P. Kate, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „Linking nanostructured morphology to intermolecular interactions in aggregated thin porphyrin films with AFM-IR,“ *7th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-7)*, 6–10 Juni **2016**, Berlin, Germany.
- (Vortrag) T. Shaykhutdinov, S. P. Kate, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „Seeing intermolecular interactions in morphology: AFM-IR of aggregated thin porphyrin films,“ *80. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung*, 06–11 März **2016**, Regensburg, Germany.
- (Poster) T. Shaykhutdinov, S. P. Kate, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, „AFM-IR nanospectroscopy of aggregated thin porphyrin films: Correlating morphology with intermolecular stacking,“ *10th Workshop FT-IR Spectroscopy in Microbiological and Medical Diagnostics*, 15–16 Oktober **2015**, Berlin, Germany.
- (Poster) T. Shaykhutdinov, T. W. H. Oates, A. Furchner, K. Hinrichs, „IR Microscopy: Spectra-Structure Correlations in Plasmonic Metamaterials and Hybrid Surfaces,“ *79. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung*, 15–20 März **2015**, Berlin, Germany.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	IR-Polarimetrie auf der Nanoskala . . . . .	2
1.1.1	Polarisationsabhängige Nanospektroskopie mittels AFM-IR . . .	2
1.1.2	Struktur und Probensysteme dieser Arbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Methodenteil</b>	<b>9</b>
2.1	IR-Nanopolarimetrie . . . . .	9
2.1.1	Proportionalität zur anisotropen IR-Absorption auf der <i>nm</i> -Skala	9
2.1.2	Photothermische Messung mittels eines AFM-Cantilevers . . . .	11
2.1.3	Durchstimmbarer IR-QCL mit Polarisationsrotator . . . . .	13
2.1.4	Ausrichtung und Optimierung des IR-Laserstrahls . . . . .	15
2.1.5	Resonanzverstärkte IR-Nanopolarimetrie . . . . .	17
2.2	Ergänzende IR-Methoden und Spektreninterpretation . . . . .	20
2.2.1	Polarisationsabhängige FT-IR-Mikroskopie . . . . .	20
2.2.2	Rechnungen von Molekülschwingungen mit Hilfe von DFT . . .	22
2.2.3	Starke und schwache Oszillatoren . . . . .	24
2.2.4	Optische FDTD- und RCWA-Simulationen . . . . .	25
2.2.5	Das Ellipsoidmodell und IR-Absorption von isotropen Filmen . .	27
2.2.6	Spitzenverstärkung von ultradünnen Filmen . . . . .	30
2.2.7	IR-Absorption von anisotropen Filmen . . . . .	31
2.2.8	Dünne Filme auf metallischen Substraten . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Anisotropie von orientierten Polyimidfilmen und Porphyrinaggregaten</b>	<b>35</b>
3.1	Uniaxiale PI-2611-Filme . . . . .	35
3.1.1	Dünner PGMA-Film als isotrope Referenz . . . . .	36
3.1.2	Anisotropie von Schwingungsbanden des 1.81 $\mu\text{m}$ PI-2611-Films	37
3.1.3	Homogenität der molekularen Orientierung und Oszillatorstärke	38
3.1.4	Einfluss der Schichtdicke mittels des 84 <i>nm</i> PI-2611-Films . . . .	41
3.1.5	Die Oszillatorstärke als dominierender Effekt . . . . .	42
3.2	Hierarchische Selbstorganisation von ZnTPP . . . . .	44
3.2.1	Supramolekulare H- und J-Typ-Anordnungen . . . . .	45
3.2.2	Anisotrope elektrostatische Wechselwirkungen . . . . .	47
3.2.3	Klassifizierung der Morphologie von ZnTPP-Aggregaten . . . . .	49
3.2.4	Orthogonale Moden von H- und J-Typ-Supramolekülen . . . . .	51
3.2.5	Orientierte Anlagerungen als Wachstumsmechanismen . . . . .	52
3.2.6	Biomimetische Selbstorganisation vom <i>nm</i> - bis hin zum <i>mm</i> -Bereich	56
<b>4</b>	<b>Anisotropie von geordneten Peptidnukleinsäure- und Proteinfilmern</b>	<b>61</b>
4.1	Peptidnukleinsäure auf modifiziertem Graphen . . . . .	62
4.1.1	Doppellagige Struktur der ultradünnen Funktionalisierung . . .	63

4.1.2	Polarisationsabhängige IR-Absorptionsverstärkung auf Gold . . .	65
4.1.3	Homo- und heterogene PNA-Bereiche auf MP/Graphen-Filmen . . .	66
4.1.4	Zu Konformationsänderungen von aggregierter PNA . . . . .	70
4.1.5	Optisches Ersatzmodell der vergrabenen MP-Schicht . . . . .	72
4.2	Proteinadsorption auf Goldoberflächen . . . . .	73
4.2.1	Strukturmodelle von Hämoglobin und Concanavalin A . . . . .	74
4.2.2	Sekundärstruktur und Orientierung mittels der Amid-I-Bande . . .	75
4.2.3	Anisotropie von geordneten ConA-Mono- und Multilagen . . . . .	77
4.2.4	Erhaltung der Sekundärstruktur in aggregierten Hgb-Bereichen . .	80
4.3	Potentielle Anwendbarkeit in den Lebenswissenschaften . . . . .	81
4.3.1	Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen als Schwerpunkt der Alzheimer-Forschung . . . . .	82
4.3.2	PHB als Biopolyester im Zellinneren von Bakterien . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Polaritoneninduzierte Anisotropie von Siliziumdioxidschichten</b>	<b>87</b>
5.1	Polaritonen in dünnen Filmen mit $\text{Re}(\epsilon) = 0$ . . . . .	87
5.1.1	Der Berreman-Effekt . . . . .	88
5.1.2	Der Epsilon-Near-Zero-Effekt in ultradünnen Filmen . . . . .	91
5.2	BE- und ENZ-Moden auf der Nanoskala . . . . .	93
5.2.1	Die BE-Mode der 100 nm thermischen SiO <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	93
5.2.2	Die ENZ-Mode der 2 nm nativen SiO <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	95
5.3	Plasmonische Nanomaterialien für Fernfeldanwendungen . . . . .	96
5.3.1	Isotrope Nanodots . . . . .	97
5.3.2	Anisotropes Gitter . . . . .	99
5.3.3	Die Plasmon-ENZ-Kopplung . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Plasmoneninduzierte Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren</b>	<b>103</b>
6.1	Plasmonische in-plane Anisotropie . . . . .	103
6.1.1	Multipolare SRR-Moden . . . . .	104
6.1.2	Polarisationsabhängigkeit der SRR-ENZ-Kopplung . . . . .	105
6.2	Modifikation der Gyrotropie mit Hilfe von ENZ-Moden . . . . .	108
6.2.1	Physikalischer Ursprung der Gyrotropie von SRR . . . . .	108
6.2.2	Resonante Unterdrückung der SRR-Streuung . . . . .	110
6.3	Biofunktionalisierung von Split-Ring-Resonatoren . . . . .	111
6.3.1	Orientierung von PNA und Vergleich mit IR-Nanopolarimetrie . .	112
6.3.2	Konzept eines anisotropen MIR-Sensors . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>145</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

**E**IGENSCHAFTEN von Materie auf der Nanoskala sind im Allgemeinen richtungsabhängig, d. h. anisotrop, und hängen von ihrer chemischen Zusammensetzung sowie von der strukturellen Organisation ab. So gehört die orientierte Anlagerung zu den wichtigsten Wachstumsmechanismen in der Natur und kann z. B. den hierarchischen Aufbau von Kristallen [1, 2] und biologischem Gewebe bestimmen [3–5]. Die Aufklärung solcher Prozesse spielt eine große Rolle in der Biomimetik [6–8] und Gewebezüchtung [9, 10] sowie der Erforschung von kardiovaskulären Erkrankungen [11]. Anisotropie von intermolekularen Wechselwirkungen ist ein wichtiger Parameter bei der Bildung von supra- [12] sowie (bio)makromolekularen Aggregaten [13–15]. Ein tieferes Verständnis und Kontrolle des Aggregationsprozesses ist von fundamentaler Bedeutung für die aktuellen Forschungsgebiete der supramolekularen Polymerisation [16, 17] und neurodegenerativen Krankheiten [18]. Der Abbau von amyloiden Plaques im menschlichen Gehirn ist eine der zentralen Fragestellungen von Morbus Alzheimer [19, 20]. Charakterisierung der Struktur und Orientierung von Biomolekülen an Oberflächen ist entscheidend für Untersuchungen von biologischen Vorgängen [21–23], Biokompatibilität von Materialien [24, 25] sowie für die Entwicklung von Biosensoren [26, 27]. Anisotropie von dünnen organischen Filmen kann deren Funktion signifikant beeinflussen und ist daher von hohem technologischen Interesse in angewandter Polymerforschung [28–30], Optoelektronik [31–34] sowie auf dem Gebiet der funktionalen Oberflächen [35–37]. Die hohe Nachfrage nach Materialien mit maßgeschneiderten optischen und thermischen Eigenschaften macht dünne anorganische Schichten als nanophotonische Komponenten besonders interessant, da sie komplexe anisotrope Wellenphänomene, wie z. B. Polaritonen, erzeugen können [38, 39].

Aufnahmen der anisotropen Licht–Materie–Wechselwirkung auf der lateralen Skala 10–100 nm würden einen großen Vorteil für optische Analysen solcher Probensysteme bringen. Die Polarisationsabhängigkeit von konventionellen Methoden im infraroten (IR) Bereich wie Polarimetrie und spektroskopische Ellipsometrie (IR-SE) ermöglicht den Zugang zu anisotropen Schwingungssignaturen der Probe und erlaubt somit detaillierte Studien von Spektrum–Struktur–Korrelationen [35, 40, 41]. Wegen der Beugungsgrenze [42] wird die Information hier jedoch über einige  $\mu\text{m}$  gemittelt [43, 44]. Polarisationsabhängige Methoden unterhalb der Beugungsgrenze werden daher oft mit Messungen von Fluoreszenzanisotropie, wo eine Auflösung von einigen 10 nm erreicht werden kann, identifiziert [45, 46]. Diese Nanoskopie misst jedoch fluoreszierende Labels [47] und kann die Analyten lediglich indirekt charakterisieren [48, 49]. Labelfreie Methoden wie Mirage- [50] und CARS-Mikroskopie [51], die auf dem thermooptischen Effekt bzw. kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung basieren, können zwar die anisotropen optischen Materialeigenschaften prinzipiell untersuchen, erreichen jedoch eine Auflösung von einigen 100 nm. Spektroskopische Methoden, welche die labelfreie, nichtdestruktive Analytik und Benutzerfreundlichkeit klassischer IR-Polarimetrie auf die laterale Skala

10–100 *nm* transferieren, werden sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie aktuell benötigt und würden die Forschung auf vielen Gebieten beschleunigen.

## 1.1 IR-Polarimetrie auf der Nanoskala

Lässt man die Polarisationsabhängigkeit zunächst beiseite, so haben sich mehrere spektroskopische Methoden zur hochauflösenden IR-Analyse unter Umgebungsbedingungen etabliert [52]. Diese durchbrechen die Beugungsgrenze mit Hilfe einer nanostrukturierten Spitze ähnlich wie bei konventioneller Rasterkraftmikroskopie (AFM). Hierzu zählen optische Streuungs-Rasternahfeldmikroskopie (s-SNOM) [53], photothermische rasterkraftmikroskopie-basierte Infrarot-Spektroskopie (AFM-IR) [54] sowie photoinduzierte Kraftmikroskopie (PiFM) [55]. Die Auflösung der Methoden liegt im Bereich von 10–100 *nm* und ist typischerweise besser als 50 *nm* [56]. Insbesondere ist diese abhängig von den Dimensionen der AFM-Spitze und unabhängig von der Wellenlänge der Quelle  $\lambda(\text{IR})$  [57]. s-SNOM und PiFM sind jedoch Nahfeldmethoden mit hoher Oberflächen sensitivität und erfordern eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Spitze, die hier als Erzeuger des kurzreichweitigen, spitzenverstärkten Signals der Probe verwendet wird. Dies bringt eine komplexe Interpretation der Spektren mit sich [57–60]. Da die AFM-Spitze hauptsächlich senkrecht zur Probenoberfläche (out-of-plane) orientiert ist, ist die Empfindlichkeit der beiden Methoden gegenüber Schwingungssignaturen parallel zur Probenoberfläche (in-plane) sehr limitiert [61–63]. Für Messungen von in-plane optischen Eigenschaften der Probe wäre im Falle von s-SNOM und PiFM eine starke Neigung der Spitze notwendig [64]. Ähnliche Überlegungen in Bezug auf die Polarisationsabhängigkeit gelten z. B. für spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS) [65, 66] sowie für spitzenverstärkte Photolumineszenz-Spektroskopie (TEPL) [67].

AFM-IR umgeht diese Nachteile. Diese nanospektroskopische Methode nutzt die Spitze grundsätzlich lediglich als Detektor der photothermischen Expansion der Probe, die von Absorption der IR-Strahlung stammt. In zahlreichen Publikationen wurde gezeigt, dass die Messung der photothermischen Expansion eines isotropen Materials mittels AFM-IR in guter Näherung proportional zu dessen IR-Absorption ist [54, 68–71] und sich daher im Rahmen der klassischen Elektrodynamik beschreiben lässt [56, 72, 73]. Man erhält dadurch eine zur IR-Spektroskopie in Reflexion bzw. Transmission komplementäre Information auf der Nanoskala. AFM-IR ist zurzeit die einzige rasterkraftmikroskopie-basierte Methode, die im Allgemeinen nicht auf Spitzenverstärkung und andere Nahfeldeffekte angewiesen ist, was die Spektreninterpretation deutlich vereinfacht. Mit der Erweiterung durch Polarisationskontrolle eignet sich AFM-IR daher hervorragend für IR-Polarimetrie auf der *nm*-Skala, womit sich diese Arbeit beschäftigt.

In **Unterabschn. 1.1.1** erfolgt zunächst eine kurze Einführung der polarisationsabhängigen Nanospektroskopie mit Hilfe von AFM-IR einschließlich der historischen Entwicklung. Um die Bedeutung dieser besonderen Methode hervorzuheben, wird sie im Weiteren bevorzugt als IR-Nanopolarimetrie bezeichnet. Für die Erläuterung des Inhalts dieser Dissertation und die Vorstellung der mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie charakterisierten Probensysteme ist **Unterabschn. 1.1.2** vorgesehen.

### 1.1.1 Polarisationsabhängige Nanospektroskopie mittels AFM-IR

Im Jahr 2005 wurde AFM-IR von A. Dazzi et al. unter Verwendung eines Freie-Elektronen-Lasers (FEL) zum ersten Mal experimentell demonstriert [74]. Die Probe befand

sich dabei in Kontakt mit der AFM-Spitze und wurde direkt auf einem IR-transparenten ZnSe-Prisma präpariert. Die IR-Bestrahlung erfolgte von unten durch das Prisma unter dem Winkel der internen Totalreflexion von  $45^\circ$  ähnlich wie bei ATR-Spektroskopie [35]. Im Jahr 2010 wurde diese „bottom-up“ Messgeometrie mit einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) als IR-Laser von Anasys Instruments kommerzialisiert und als NanoIR vermarktet. Das volle Potential der Polarisationsabhängigkeit von AFM-IR konnte sich bei diesem Aufbau aufgrund der geringen Eindringtiefe [75] sowie der Notwendigkeit von Probenpräparation auf dem ZnSe-Prisma [68] jedoch nicht entfalten. Die ersten Analysen der Anisotropie waren außerdem mit hohen Laserpulsleistungen verbunden. Sie beschränkten sich daher auf plasmonische Nanostrukturen aus Metallen [76–78] und Halbleitern [79], die als Substrate für oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption (SEIRA) gedacht waren [80, 81], sowie auf organische Nanostrukturen wie Fasern [68] und Fibrillen [82] mit Dicken von über  $100\text{ nm}$ . Letztere wurden dabei ohne detaillierte Untersuchungen von Spektrum–Struktur-Korrelationen charakterisiert. Die plasmonische Anisotropie wurde ebenfalls mit Hilfe eines anderen „bottom-up“ Setups, wo die polarisierte IR-Strahlung bei senkrechtem Einfall durch ein IR-transparentes  $\text{CaF}_2$ -Substrat auf die Probe traf, untersucht [83].

Die rasante Entwicklung der Technologie von IR-Quantenkaskadenlasern (IR-QCL) der letzten Jahrzehnte [84, 85] transformierte die IR-Spektroskopie [86–89], wo vorher hauptsächlich Globare, Heizelemente aus SiC, als thermische Quellen in Kombination mit Fourier-Transformations-IR-Spektrometern (FT-IR) verwendet wurden. In Bezug auf AFM-IR wurden die Vorteile von gepulsten IR-QCL wie die hohe Durchstimmbarkeit und Brillanz erstmals im Jahr 2011 von M. A. Belkin et al. erkannt [90]. Durch die Synchronisation der Pulsfrequenz des Lasers mit einer Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers konnte die Detektion der (periodischen) photothermischen Expansion der Probe mechanisch verstärkt werden. Die Messempfindlichkeit wurde durch die Resonanzverstärkung um zwei Größenordnungen erhöht, sodass IR-QCL-Pulse geringerer Leistung verwendet werden konnten. Darauf basierend wurde im Jahr 2014 die nicht-destruktive IR-Charakterisierung von organischen Monolagen der Dicke  $d = 2\text{ nm}$  im Kontakt-Modus des AFM demonstriert [73]. Hierzu wurde ein experimenteller Aufbau mit fokussierter IR-QCL-Bestrahlung der Probe unter der Spitze von oben entwickelt, was die Verwendung von beliebigen, u. a. metallischen, Substraten sowie die Option der Spitzenverstärkung ermöglichte. So konnte eine out-of-plane Ausdehnung der Monolage von etwa  $1\text{ pm}$  bei einer lateralen Auflösung um  $30\text{ nm}$  gemessen werden, wobei der Temperaturanstieg weniger als  $6\text{ K}$  betrug. Noch im selben Jahr wurde diese Reflexions- oder „top-down“ Messgeometrie von Anasys Instruments mit kommerziell erhältlichen Quantenkaskadenlasern der Serie MIRcat von Daylight Solutions [91] kombiniert und das AFM-IR-Gerät mit Resonanzverstärkung als NanoIR2 vermarktet [92, 93].

Letzteres bildet die Basis des am ISAS Berlin aufgebauten IR-nanopolarimetrischen Setups dieser Arbeit und ist in Abb. 1.1a schematisch dargestellt. Durch die Polarisationskontrolle des IR-QCLs werden die Analysemöglichkeiten dieses hochempfindlichen Instruments deutlich erweitert, da man hierdurch den Zugang zu anisotropen, frequenzabhängigen Schwingungssignaturen auf der Nanoskala erhält. Im Rahmen der linearen Optik werden diese durch den dielektrischen Tensor  $\epsilon$  beschrieben, der im Falle eines homogenen, biaxialen Materials (ohne Gyrotropie) unter der AFM-Spitze die Form

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

hat [57]. Um die Funktionsweise von IR-Nanopolarimetrie zunächst visuell darzustellen, sollen hier der Einfachheit halber die Hauptachsen mit dem Probenkoordinatensystem nach Abb. 1.1a übereinstimmen, wie es z. B. in dünnen organischen Filmen [35, 40] sowie kristallinen Strukturen [94] der Fall sein kann. Man spricht dann von in-plane ( $\epsilon_x, \epsilon_y$ ) und out-of-plane ( $\epsilon_z$ ) dielektrischen Funktionen. Gilt speziell  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$ , so handelt es sich um ein uniaxiales Material. Sei nun die AFM-Spitze in Kontakt mit einem Aggregat, das zur besseren zweidimensionalen Ansicht aus parallel zur xz-Ebene orientierten planaren Molekülen bestehen und von einem nichtabsorbierenden Film bzw. Substrat umgeben sein soll (Abb. 1.1b–d).

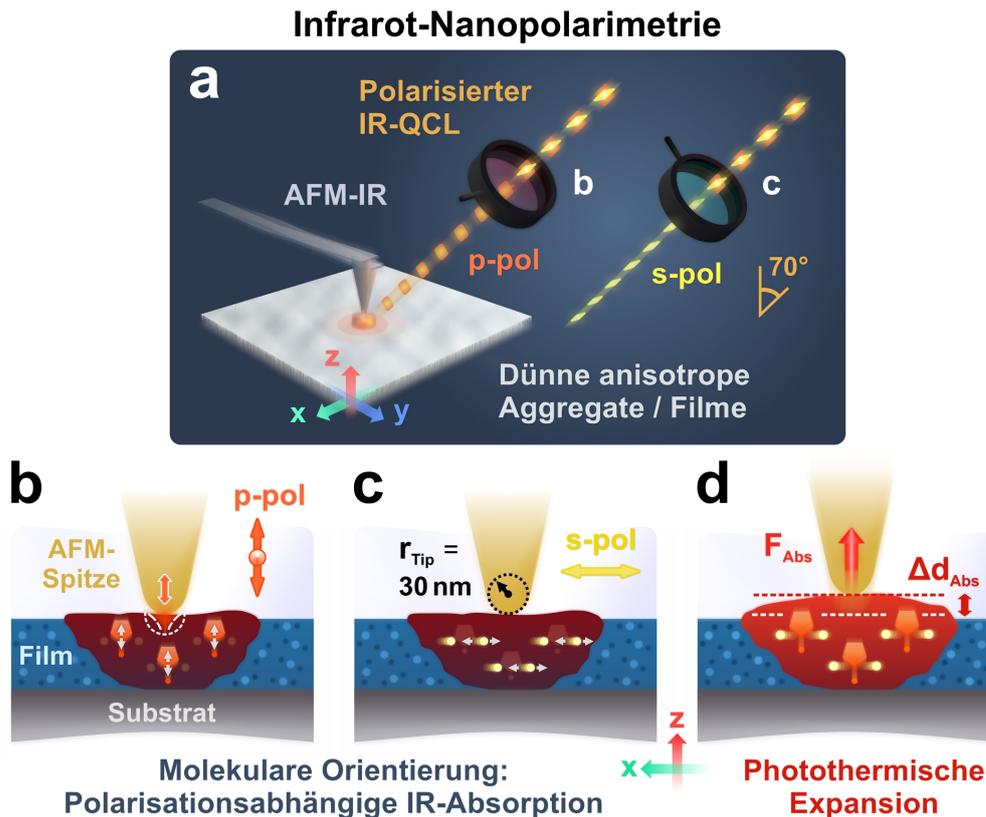


ABBILDUNG 1.1: Grundidee von IR-Nanopolarimetrie an orientierten Proben. (a) Schematische Darstellung der Methode als Erweiterung von AFM-IR durch Polarisationskontrolle von durchstimmbaren, gepulsten IR-QCL-Quellen in Reflexionsgeometrie. (b,c) Anregung von out-of- (b) und in-plane (c) Molekülschwingungen in orientierten Proben durch p- bzw. s-polarisierte IR-Strahlung. (d) Nachweis der durch die anisotrope IR-Absorption hervorgerufenen photothermischen Expansion mit der AFM-Spitze im Kontakt-Modus ermöglicht IR-Polarimetrie auf der Nanoskala. a: Adaptiert aus Ref. [88] mit freundlicher Genehmigung des American Institute of Physics (AIP).

Die Pulse des IR-QCLs, die beim NanoIR2 unter dem festen Einfallswinkel um  $70^\circ$  auf die Probe treffen, lassen sich parallel (p) und senkrecht (s) zur yz-Einfallsebene polarisieren. Dadurch können Molekülschwingungen sowohl mit out-of-plane (Abb. 1.1b) als auch in-plane (Abb. 1.1c) Komponenten von elektrischen Übergangsdipolmomenten angeregt werden. Die anisotrope Absorption des p- bzw. s-polarisierten IR-QCL-Pulses führt zu unterschiedlichen Temperaturanstiegen mit anschließender thermischer Relaxation. Die photothermische Expansion des Aggregats  $\Delta d_{\text{Abs}}$  folgt dem polarisationsabhängigen Temperaturanstieg und wird in Form der (out-of-plane) Kraft  $F_{\text{Abs}}$  auf die Spitze übertragen (Abb. 1.1d). Insbesondere enthält  $F_{\text{Abs}}$  Informationen über die Orientierung

von molekularen Lagen fern von der Probenoberfläche (vergrabene Schichten). Durch geeignete Wahl der Pulsfrequenz wird eine Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers getroffen und dieser in resonante mechanische Oszillation umgewandelt (Abb. 1.1a). Die Amplitude der Cantilever-Oszillation als Funktion der Polarisation und  $\lambda(\text{IR-QCL})$  liefert dann die IR-nanopolarimetrischen Spektren. Wie in dieser Dissertation demonstriert wird, kann man hier näherungsweise von Proportionalität zur Anisotropie der IR-Absorption unter der Spitze ausgehen. Die visuelle Darstellung in Abb. 1.1b–d ist der vom NanoIR2 in Ref. [92] entlehnt.

Der verwendete Laser ist über einen breiten Bereich im mittleren Infrarot (MIR) abstimmbar. In Wellenzahlen  $1/\lambda(\text{IR-QCL})$  beträgt dieser  $900 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  [95]. Ein Einzelpunktspektrum kann mit bis zu  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  und somit in Sekunden aufgenommen werden [96]. Zur Minimierung der Eigenabsorption der Spitze [97] werden in dieser Arbeit handelsübliche AFM-Cantilever aus goldbeschichtetem Silizium verwendet [98]. Somit wäre ein Beitrag der Spitzenverstärkung bei p-Polarisation nach Abb. 1.1b grundsätzlich zu erwarten. Die charakteristische out-of-plane Reichweite des Nahfelds unter der AFM-Spitze lässt sich über die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung auf metallischen Substraten nach Ref. [99, 100] (s-SNOM) definieren und liegt im Bereich des Radius der Spitze. Die verwendeten Spitzen haben einen nominalen Radius von  $r_{\text{Tip}} = 30 \text{ nm}$  (Abb. 1.1c), was ebenfalls mit der typischen lateralen AFM-Auflösung der Topologie in Verbindung gebracht werden kann [101, 102]. Die IR-Auflösung der photothermischen Expansion wird jedoch im Allgemeinen von thermischen und mechanischen Eigenschaften der Probe unter der Spitze mitbestimmt. Hier kann auch ein im Vergleich zur Topologie höheres laterales Auflösungsvermögen erreicht werden (insbesondere  $< 30 \text{ nm}$ ). Da AFM- und IR-Aufnahmen bei einer festen Wellenzahl und Polarisation gleichzeitig durchgeführt werden können, wird die Auflösung von IR-Nanopolarimetrie in folgenden Kapiteln an mehreren Beispielen nach AFM-IR-Ref. [103–106] gezeigt.

Mittels klassischer Elektrodynamik lässt sich die absorbierte Leistung im Volumen  $V$  des anisotropen Materials unter der AFM-Spitze aus Gl. 1.1 nach

$$P_{\text{Abs}} = 0.5\epsilon_0\omega \int_V \left( \text{Im}(\epsilon_x) |\mathbf{E}_x|^2 + \text{Im}(\epsilon_y) |\mathbf{E}_y|^2 + \text{Im}(\epsilon_z) |\mathbf{E}_z|^2 \right) dV \quad (1.2)$$

bestimmen [54]. Hier ist  $\epsilon_0$  die Vakuumpermittivität und  $|\mathbf{E}_x|$ ,  $|\mathbf{E}_y|$ ,  $|\mathbf{E}_z|$  die zeitlich gemittelten Beträge von orthogonalen Komponenten des elektrischen Feldes im Material, die vom Ort  $\mathbf{r}$  und, wie auch  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_z$ , von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängen. IR-nanopolarimetrische Spektren sind somit nicht nur bezüglich der in- und out-of-plane Anisotropie von Banden in den Imaginärteilen von dielektrischen Funktionen [35, 43] sensitiv. Da das  $\mathbf{E}$ -Feld ebenfalls materialspezifisch ist, kann IR-Nanopolarimetrie die Manipulation der Licht-Materie-Wechselwirkung durch hohe Oszillatorstärken [41] ebenfalls aufnehmen. Insbesondere lässt sich die IR-Absorption nach Gl. 1.2 mit Hilfe des SEIRA-Effekts, der sowohl durch Nahfelder der Spitze [107] als auch z. B. durch raue Goldsubstrate [108] bei p-Polarisation induziert werden kann, polarisationsabhängig verstärken. Letzteres kann einen großen Vorteil bei Analysen von ultradünnen ( $d \leq 10 \text{ nm}$ ) organischen Filmen geringer Anisotropie mit sich bringen.

Die direkte Untersuchung der photothermischen Expansion der Probe hervorgerufen durch anisotrope Absorption von p- und s-polarisierten Laserpulsen mittels der AFM-Spitze macht IR-Nanopolarimetrie somit zu einer einzigartigen nanospektroskopischen Methode. Diese besitzt das Potential, noch offene Fragestellungen auf der Nanoskala unter Umgebungsbedingungen beantworten zu können, ohne auf Labeling und Probenmodifikation zurückzugreifen.

### 1.1.2 Struktur und Probensysteme dieser Arbeit

Die vorliegende Dissertation ist wie folgt strukturiert. Vorher ist noch zu bemerken, dass alle adaptierten Abbildungen aus den in der Publikationsliste aufgeführten Vorveröffentlichungen [88, 89, 109–116] stammen und, wenn nichts anderes erwähnt ist, eigene Ergebnisse darstellen. Die Veröffentlichungen [117–120], die dort ebenfalls aufgeführt sind, beschäftigen sich dabei mit anderen Themengebieten, die hier nicht behandelt werden.

- Im Anschluss an diese Einleitung wird in **Kapitel 2** „*Methodenteil*“ das Messprinzip von AFM-IR und resonanzverstärkter IR-Nanopolarimetrie detaillierter vorgestellt. Hier wird der in Literatur vorhandene theoretische Rahmen der photothermischen Messung um den Fall der anisotropen IR-Absorption erweitert. Zur Spektreninterpretation werden neben Rechnungen von Molekülschwingungen mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) und IR-SE-bestimmten dielektrischen Funktionen, die sich zur Charakterisierung von molekularer Orientierung bzw. Oszillatorstärke bewährt haben, auch Spitzenverstärkung sowie die mögliche plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung in Betracht gezogen. Letztere werden dabei unter Verwendung eines plasmonischen Ellipsoidmodells der goldbeschichteter AFM-Spitze auf Basis der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD) diskutiert. Ferner wird in **Kap. 2** polarisationsabhängige FT-IR-Mikroskopie (mikr. FT-IR) als eine komplementäre Methode, mit der die auf der Nanoskala gewonnenen Erkenntnisse ins Fernfeld transferiert und dabei mittels rigoröser Analyse gekoppelter Wellen (RCWA) modelliert werden können, eingeführt.

Die darauffolgenden drei Kapitel bilden den Kern der Arbeit. Hier wird die Vielfalt der Einsatzgebiete von IR-Nanopolarimetrie anhand von neuen Analysemöglichkeiten verschiedenster Probensysteme präsentiert. Das Ziel ist dabei, mit Hilfe der vorgestellten Anisotropie- und Strukturaufklärungen von Biooberflächen, dünnen Polymerfilmen und Oxidschichten eine breite Anwendbarkeit der Methode zu etablieren.

- Den Anwendungen in der, u. a. supramolekularen, Polymerforschung ist **Kapitel 3** „*Anisotropie von orientierten Polyimidfilmen und Porphyrinaggregaten*“ gewidmet. Hier wird die hervorragende Eignung der Methode zur Untersuchung von Spektrum-Struktur-Korrelationen von Proben mit starker Anisotropie präsentiert. Dabei wird auf die Grenzen der modellfreien Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Spektren, d. h. ohne Spitzenmodellierung, eingegangen. Diese werden anhand von zwei uniaxialen Polyimidfilmen (PI-2611) mit Dicken im  $\mu\text{m}$ - und  $\text{nm}$ -Bereich, deren dielektrische Funktionen bekannt sind, experimentell gezeigt. Insbesondere werden dabei die vorzugsweise in-plane Orientierung der Polymerketten und der zunehmende Einfluss der Oszillatorstärke bei abnehmender Schichtdicke zum ersten Mal auf der  $\text{nm}$ -Skala nachgewiesen.

Weiterhin wird in **Kap. 3** die hierarchische Selbstorganisation eines aggregierten Porphyrinfilms, der eine biomimetische Oberfläche mit komplexer Morphologie darstellt, aufgeklärt. Im Speziellen werden hier die anisotropen elektrostatischen Wechselwirkungen als Ursache von supramolekularen H- und J-Typ-Anordnungen von Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) identifiziert. Ferner wird mittels der nanopolarimetrischen IR-Aufnahmen die Anlagerung der hauptsächlich in-plane orientierten Supramoleküle erstmals aufgelöst. Auf diese Weise lassen sich die biaxialen Wachstumsmechanismen von ZnTPP-Aggregaten, die nach der Präparation des frischen Films einige Jahre dauern können, auf Längenskalen vom  $\text{nm}$ - bis hin zum  $\text{mm}$ -Bereich verstehen. Ein Teilergebnis zur supramolekularen Polymerisation der Porphyrine bei kontinuierlicher Monomerzufuhr ist in **Abb. 1.2** veranschaulicht.

- Das anschließende **Kapitel 4** „*Anisotropie von geordneten Peptidnukleinsäure- und*

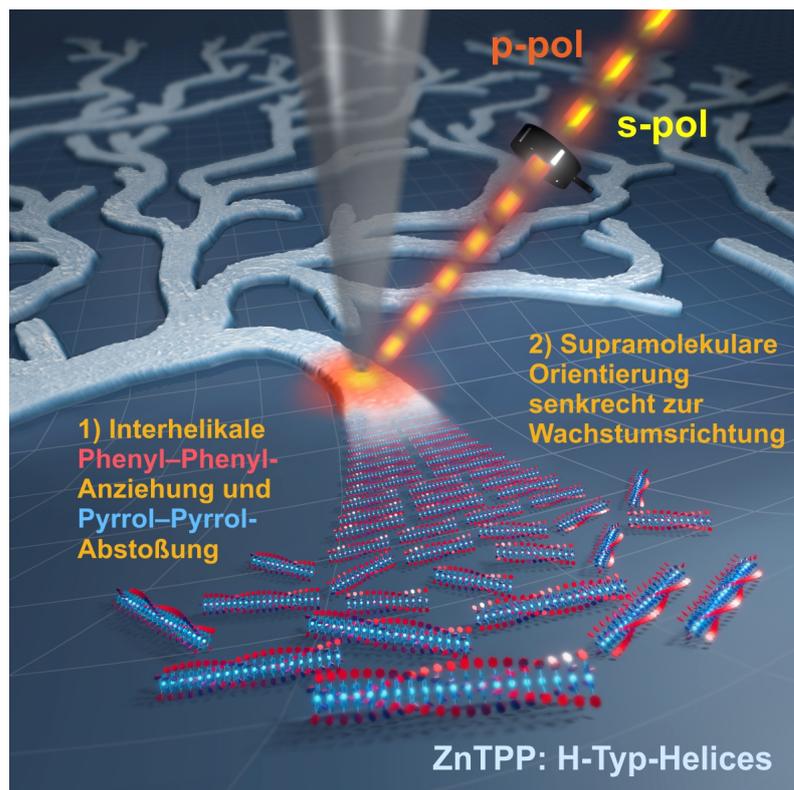


ABBILDUNG 1.2: Künstlerische Darstellung der orientierten Anlagerung von helikalen H-Typ-Supramolekülen von ZnTPP durch anisotrope intermolekulare Wechselwirkungen (1,2) aufgelöst mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie. Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

„Proteinfilmern“ beschäftigt sich mit Strukturaufklärung von dünnen biomolekularen Filmen und Monolagen auf der Nanoskala, einem fortgeschrittenen Anwendungsbereich von IR-Nanopolarimetrie. Eine höhere Verstärkung der in solchen Biooberflächen oft schwach ausgeprägten Anisotropie lässt sich auf metallischen Substraten mit Hilfe der plasmonischen Spitze-Substrat-Kopplung erreichen. Hier wird zunächst eine Analyse der Biofunktionalisierung des mit Maleimidgruppen (MP) modifizierten Graphens auf Gold präsentiert. Dazu wird eine Monolage aus überwiegend out-of-plane orientierten Molekülen von Cystein-terminierter Peptidnukleinsäure (PNA) verwendet. Insbesondere wird dabei die Bedeutung der Rauheit des Goldsubstrats in Bezug auf den SEIRA-Effekt genauer betrachtet und die Anisotropie von IR-nanopolarimetrischen Spektren erstmals mit geordneter, doppelagiger Struktur der ultradünnen PNA/MP-Biooberfläche in Verbindung gebracht. Durch die Polarisationsabhängigkeit wird eine hochaufgelöste Qualitätskontrolle sowohl der oberen als auch der vergrabenen Schicht ermöglicht. Weiterhin werden Heterogenitäten in Form von PNA-Aggregaten auf dem Film nachgewiesen und diese mit Konformationsänderungen korreliert.

Ferner geht es in Kap. 4 um Proteinadsorption auf Goldoberflächen, wobei hier zwei Proteine, Concanavalin A (ConA) und Hämoglobin (Hgb), charakterisiert werden. Diese bestehen aus unterschiedlichen Sekundärstrukturelementen, den überwiegend antiparallel zueinander angeordneten  $\beta$ -Faltblättern bzw. den ungeordneten  $\alpha$ -Helices. Die Ausrichtung von ConA bei der Adsorption lässt sich anhand der makromolekularen Struktur feststellen, wobei Hgb als isotrope Referenz dienen kann. Mit Hilfe der ersten Messungen von plasmonisch verstärkter Anisotropie von ConA auf der nm-Skala wird hier die vorzugsweise in-plane Orientierung der  $\beta$ -Faltblätter des Proteins in

Multi- und Monolagen nachgewiesen. Zusätzlich wird auf die Anbindung des Proteins ans Substrat im Zusammenhang mit den in den monolagigen Bereichen festgestellten Konformationsänderungen eingegangen. Im Gegensatz dazu wird die Erhaltung der Sekundärstruktur von Hgb gezeigt, was mit Hilfe einer multispektralen Analyse ermöglicht wird.

Darauf basierend wird am Ende von **Kap. 4** anhand zweier Systeme die potentielle Anwendbarkeit von IR-Nanopolarimetrie in den Lebenswissenschaften demonstriert. Im Speziellen wird dabei die Sekundärstruktur der Monolage von Protofibrillen aus Amyloid- $\beta$ -Peptiden, die ein hochaktuelles Thema in der Alzheimer-Forschung darstellen, aufgelöst. Die Sensitivität der Methode reicht dabei bis hin zur einzelnen Protofibrille. Ferner werden Bakterien in getrockneter Form untersucht. Hier wird im Zellinneren Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat) (PHB), ein biologisch abbaubarer Polyester, identifiziert.

- Im nächsten **Kapitel 5** „Polaritoneninduzierte Anisotropie von Siliziumdioxidschichten“ steht der erste IR-nanospektroskopische Nachweis von zwei Polaritonen in dünnen Filmen mit hoher Oszillatorstärke, die den Realteil der dielektrischen Funktion verschwinden lässt, im Fokus. Diese sind die propagierende Berreman-Mode (BE) und die lokale Epsilon-Near-Zero-Mode (ENZ), die durch das out-of-plane elektrische Fern- bzw. Nahfeld induziert werden können. Beide Phänomene haben eine resonante Verstärkung der Licht-Materie-Wechselwirkung im Film zur Folge, was hohes Anwendungspotential in der IR-Nanophotonik besitzt. Dabei wird die Propagation von BE bei höheren SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken ( $> 2r_{\text{Tip}}$ ) vom Nahfeld der Methode nur geringfügig beeinflusst. Der Effekt wird daher direkt nachgewiesen. Dagegen ist ENZ nur in ultradünnen Filmen realisierbar, sodass hier die Spitzenverstärkung zur lokalen Anregung der Mode in einer nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht von Silizium verwendet wird. Insbesondere wird dadurch eine eindeutige Identifizierung und Trennung der zwei Dünnschicht-Polaritonen auf der Nanoskala ermöglicht, was bisher fehlte.

Hierauf aufbauend wird zum Abschluss des **Kap. 5** die Möglichkeit von ENZ-Fernfeldanwendungen, basierend auf periodischen Nanostrukturen, vorgestellt. Dazu werden die ENZ-Moden mit Hilfe polarisationsabhängiger FT-IR-Mikroskopie in plasmonischen Nanodots sowie Gitterstreifen charakterisiert und insbesondere mit IR-nanopolarimetrischen Ergebnissen verglichen.

- Daran schließt sich **Kapitel 6** „Plasmoneninduzierte Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren“ an. Es beschäftigt sich mit Split-Ring-Resonatoren (SRR), Metamaterialien mit besonderer Topologie, die sowohl lineare als auch zirkulare plasmonische Anisotropie, d. h. Gyrotropie, erzeugen kann. Letztere wird hier durch die Epsilon-Near-Zero-Mode modifiziert, was eine weitere IR-nanophotonische ENZ-Fernfeldanwendung darstellt. Diese wird mittels mikr. FT-IR bei gekreuzten Polarisatoren präsentiert. Weiterhin wird biofunktionalisiertes Graphen mit im Gegensatz zu **Kap. 4** überwiegend in-plane orientierter PNA-Monolage auf das Metamaterial gebracht. Die lineare Anisotropie der Probe wird dabei zum ersten Mal sowohl per IR-Nanopolarimetrie als auch im Fernfeld untersucht und in Vergleich zueinander gesetzt. Außerdem wird in **Kap. 6** anhand von Hgb- und ConA-funktionalisierten SRR eine neue, referenzfreie IR-Sensorplattform vorgeschlagen, die sehr gute Peakübereinstimmungen mit IR-nanopolarimetrischen Daten liefert.

- Abschließend werden in **Kapitel 7** „Zusammenfassung und Ausblick“ die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst, Verbesserungs- und Erweiterungsmöglichkeiten in Bezug auf IR-Nanopolarimetrie diskutiert sowie weitere, u. a. biomolekulare, Probensysteme erwähnt, die bereits in naher Zukunft analysiert werden könnten.

# Kapitel 2

## Methodenteil

DEM detaillierteren photothermischen Messprinzip der IR-Nanopolarimetrie und den technischen Spezifikationen des experimentellen Setups ist [Abschn. 2.1](#) gewidmet. Hier wird zunächst mittels analytischer Näherungen die Proportionalität des IR-nanopolarimetrischen Signals zur anisotropen IR-Absorption unter der AFM-Spitze gezeigt sowie einige Überlegungen zur Demonstration der Auflösung präsentiert. Weiterhin wird die grundsätzliche Funktionsweise von AFM- und IR-Komponenten des Aufbaus erläutert. Anschließend erfolgt der Beweis von mechanischer Resonanzverstärkung der Sensitivität der Methode mit Hilfe von Kontakt-Eigenmoden des AFM-Cantilevers. Die zweite Hälfte dieses Kapitels in [Abschn. 2.2](#) befasst sich mit ergänzenden Methoden zur Interpretation und Anwendung von Ergebnissen der IR-Nanopolarimetrie. Hier wird die Oszillatorstärke anhand von IR-ellipsometrisch bestimmten  $\epsilon$ -Literaturdaten vorgestellt. Es werden Erläuterungen zu supplementären quantenchemischen Molekülrechnungen auf DFT-Basis sowie elektrodynamischen FDTD-Simulationen der AFM-Spitze im Rahmen eines Ellipsoidmodells gegeben. Letzteres wird anschließend an einigen, teilweise hypothetischen Beispielen diskutiert, um zunächst eine numerische Vorhersage von zu erwartenden, anisotropen Nahfeldbeiträgen der Spitze bei Probenmessungen in [Kap. 3–6](#) zu machen. Außerdem finden sich in [Abschn. 2.2](#) die Einführungen in polarisationsabhängige FT-IR-Mikroskopie und RCWA, die Methoden der experimentellen Charakterisierung bzw. Simulation von Fernfeldanwendungen.

### 2.1 IR-Nanopolarimetrie

Wärmeausdehnung ist die Folge der Anharmonizität vom interatomaren Wechselwirkungspotential, was sich sowohl klassisch als auch quantenmechanisch zeigen lässt [121]. Die intermolekulare Umverteilung der absorbierten Schwingungsenergie [122, 123] und die resultierende Zunahme des interatomaren Gleichgewichtsabstands findet auf einer  $ps$ -Zeitskala statt, s. hierzu z. B. den Fall von Proteinen und Peptiden in Ref. [124, 125]. Der Temperaturanstieg bzw. die photothermische Expansion können somit auf der  $ns$ -Zeitskala eines einzelnen Pulses des IR-QCLs, dessen Parameter in [Unterabschn. 2.1.3](#) und [2.1.4](#) im Detail behandelt werden, als verzögerungsfreie Prozesse betrachtet werden. Diesen Fall beschreibt das analytische Modell von AFM-IR aus Ref. [72], welches in der Literatur oft die theoretische Basis bildet [54, 56, 68]. Mit Hilfe von [Gl. 1.2](#) lässt es sich auf die Anisotropie der absorbierten Leistung  $P_{\text{Abs}}$  verallgemeinern und wird nun in [Unterabschn. 2.1.1](#) und [2.1.2](#) zusammengefasst.

#### 2.1.1 Proportionalität zur anisotropen IR-Absorption auf der $nm$ -Skala

Das Modell behandelt eine isolierte Nanokugel vom Durchmesser  $d \ll \lambda(\text{IR})$  zentriert unter der Spitze und nimmt daher stets homogene Temperaturverteilungen innerhalb

der Kugel an. Es werden geringe Werte der Temperaturänderung und photothermischer Expansion,  $\Delta T \ll T$  bzw.  $\Delta d_{\text{Abs}} \ll d$ , vorausgesetzt, sodass das Volumen  $V$ , die Dichte  $\rho$ , die spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck)  $C_p$  sowie  $P_{\text{Abs}}$  der Nanokugel näherungsweise als temperaturunabhängig betrachtet werden. Ferner werden die thermischen Verluste der Kugel an die Umgebung während der Absorption eines IR-QCL-Pulses mit der Dauer  $t_p$ , d. h. für Zeiten  $0 \leq t \leq t_p$ , vernachlässigt. Letzteres bedeutet insbesondere, dass für die thermische Relaxationszeitkonstante  $\tau$ , welche die effektive Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{Eff}}$  der (IR-transparenten) Umgebung enthält,

$$\tau \gg t_p \quad \text{mit} \quad \tau = \rho C_p d^2 / \kappa_{\text{Eff}} \quad (d \approx \text{const}) \quad (2.1)$$

gelten muss [68]. Nach Ref. [126, 127] wird diese Ungleichung von  $t_p$  im *ns*-Bereich und somit von dem in dieser Arbeit verwendeten IR-QCL (s. [Unterabschn. 2.1.3](#)) erfüllt. Mit den eingeführten Näherungen setzt sich  $\Delta T$  aus einem linearen Anstieg bis  $\Delta T_{\text{Max}}$  gefolgt von exponentieller thermischer Relaxation nach

$$\Delta T = \begin{cases} \Delta T_{\text{Max}} t / t_p & \text{mit} \quad \Delta T_{\text{Max}} = P_{\text{Abs}} t_p / (\rho C_p V) \quad 0 \leq t \leq t_p \\ \Delta T_{\text{Max}} \exp(-(t - t_p) / \tau) & t > t_p \end{cases} \quad (2.2)$$

zusammen [72]. Die Kraft  $F_{\text{Abs}}$  ([Abb. 1.1d](#)), die während des IR-QCL-Pulses auf die AFM-Spitze wirkt, ist proportional zur (out-of-plane) photothermischen Expansion  $\Delta d_{\text{Abs}}$  nach dem hookeschen Gesetz. Mit der Konstante der mechanischen Spitze–Probe-Wechselwirkung  $k_z^*$ , dem (linearen) Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_T > 0$  sowie [Gl. 1.2](#) und [2.2](#) lässt sich schließlich die Proportionalität zur anisotropen IR-Absorption

$$|F_{\text{Abs}}| = k_z^* \Delta d_{\text{Abs}} \propto k_z^* \alpha_T d \Delta T \propto P_{\text{Abs}} \quad (2.3)$$

im Rahmen des Modells formulieren. Bemerkenswert ist, dass im Falle von ultradünnen organischen Filmen bzw. Monolagen mit Schichtdicken  $d \in [2 \text{ nm}, 10 \text{ nm}]$  für die typischen, nichtdestruktiven Kräfte  $|F_{\text{Abs}}| \in [10 \text{ pN}, 100 \text{ pN}]$  gilt [73, 128]. Die Nachweisgrenze von AFM-IR wird dabei durch das thermische Rauschen begrenzt und liegt im Falle von Resonanzverstärkung ([Unterabschn. 2.1.5](#)) bei  $\text{Min}(|F_{\text{Abs}}|) \approx 0.3 \text{ pN}$ .

Die Werte von  $\alpha_T$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  und  $C_p$  von verschiedenen Materialien lassen sich Ref. [129, 130] entnehmen. Dabei erkennt man, dass weiche, organische Materialien, wie z. B. (Bio)polymere [131], hohe  $\alpha_T$ -Werte aufweisen und daher für IR-nanopolarimetrische Untersuchungen nach [Bez. 2.3](#) besonders geeignet sind. Ihre korrespondierenden  $\kappa$ -Werte fallen typischerweise gering aus. Da sie als Folge der Annahme der thermischen Entkopplung von der Umgebung in [Gl. 2.2](#) (oben) nicht berücksichtigt werden, impliziert dies eine „unendlich gute“ photothermische Auflösung [90, 104]. Im Falle von Bulk-Materialien unter der Spitze stellen deren Wärmeleitfähigkeiten jedoch im Allgemeinen eine Einschränkung der IR-QCL-Pulsdauer  $t_p$  in Bezug auf die Verknüpfung der lateralen Auflösung von IR-Nanopolarimetrie mit  $r_{\text{Tip}} = 30 \text{ nm}$  dar. Geht man hierzu von gleichen thermischen und mechanischen Parametern  $\kappa = \kappa_{\text{Eff}}$ ,  $C_p$ ,  $\rho$  der Nanokugel und der Umgebung aus, so wird das photothermische Auflösungsvermögen durch die thermische Diffusionslänge

$$L_D = \sqrt{\frac{\kappa t_p}{\rho C_p}} \quad (2.4)$$

approximiert [90]. Setzt man die Werte des repräsentativen Bulk-Polymers aus Ref. [90] in diese Gleichung ein, so erhält man z. B.  $L_D = 30 \text{ nm}$  bei  $t_p = 3.6 \text{ ns}$ . Handelt es sich

stattdessen um Polymerfilmproben auf (in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten) Silizium- bzw. Goldsubstraten, so ist  $L_D$  lediglich als obere Schranke der IR-Auflösung der Methode anzusehen. Solche Substrate fungieren als Kühlkörper und modifizieren somit  $\kappa_{\text{Eff}}$  [73, 104, 132]. • In Kap. 3 (Unterabschn. 3.1.1) wird an einem geschlossenen 101 nm dicken PGMA-Film auf Si der Fall einer lateralen IR-Auflösung von  $< 30$  nm bei chemischer Homogenität ( $t_p = 170.2$  ns) im Einklang mit Ref. [103] gezeigt.

Im Falle von isolierten organischen Aggregaten auf Si bzw. Au, die vom Modell der Nanokugel gut beschrieben werden [126], wird die laterale Auflösung von IR-Nanopolarimetrie an den Rändern solcher Strukturen nicht durch Gl. 2.4, sondern durch die Dimensionen der Spitze beschränkt [104]. Sie entspricht dort mindestens der von AFM, welche insbesondere bei geringerer Materialdicke zunimmt [101]. Es ist üblich, die Auflösung einer spitzenbasierten nanospektroskopischen Methode an Materialkanten bzw. an einzelnen Nanostrukturen zu messen, s. z. B. AFM-IR [106, 133], s-SNOM [61, 97] und TERS [52, 57]. • Analog dazu wird in Kap. 4 (Unterabschn. 4.3.1) die 8 nm Breite einer in-plane orientierten Amyloid- $\beta$ -Protofibrille auf Si mit 30 nm aufgelöst und das Auflösungsvermögen von IR-Nanopolarimetrie auf diese Weise direkt mit  $r_{\text{Tip}}$  nach Ref. [102, 106] verknüpft. Bei einem höheren Kontrast von mechanischen Eigenschaften der Probe und des Substrats ist auch die AFM-Auflösung grundsätzlich lediglich als obere Schranke der von IR-Nanopolarimetrie an einer Materialkante zu betrachten. Nach Ref. [105] kann Letztere bei einer Unstetigkeit der Steifigkeit wegen  $|\mathbf{F}_{\text{Abs}}| \propto k_z^*$  (Bez. 2.3) auch schärfer als von AFM aufgelöst werden. • In Kap. 4 (Unterabschn. 4.2.4) wird hierzu am Rand eines 59 nm hohen Hgb-Aggregats auf Au eine IR-nanopolarimetrische Auflösung von  $< 30$  nm demonstriert.

Das IR-Auflösungsvermögen der Methode ist dabei unabhängig von der Polarisationsrichtung. • Dies wird in Kap. 3 (Unterabschn. 3.2.5) verdeutlicht, wo die biaxiale Anisotropie eines 200 nm hohen ZnTPP-Aggregats auf Si lateral mit 30 nm aufgelöst wird.

## 2.1.2 Photothermische Messung mittels eines AFM-Cantilevers

Das Prinzip der Messung von  $\mathbf{F}_{\text{Abs}}$  auf der Nanoskala lässt sich mit Hilfe einer Kraft-Abstands-Kurve der Rasterkraftmikroskopie veranschaulichen [90]. Die Kurve stellt einen Zyklus der Cantilever-Auslenkung beim (out-of-plane) Annähern an die Probenoberfläche und anschließendem Zurückziehen mittels eines Piezo-z-Reglers am festen (in-plane) Ort. Die konventionelle AFM-Auslenkungsdetektion des hier verwendeten NanoIR2 besteht aus einem VIS-Laser ( $\lambda = 670$  nm) und einem positionssensitiven Photodetektor [103]. In Abb. 2.1a ist exemplarisch eine theoretische Kraft-Abstands-Kurve für harte Proben nach Ref. [134] gezeigt. Letzteres bedeutet, dass für die Federkonstante des Cantilevers  $k_C \ll k_z^*$  gilt, woraus ein lineares Verhalten der Kurve resultiert [135]. Eine detaillierte theoretische Behandlung anderer Probensysteme findet man in Ref. [136–139]. Bei Annäherung an die Probenoberfläche vom Ausgangspunkt, wo die Spitze noch weit entfernt ist (1), kommt es bei einer bestimmten Piezo-z-Position aufgrund der überwiegenden attraktiven Kräfte sprunghaft zum Kontakt (2). Weitere Bewegung des Piezoreglers in Richtung der Probe führt zur positiven Auslenkung des AFM-Cantilevers aufgrund der repulsiven Kräfte. Diese Region wird als Kontakt-Modus bezeichnet. Die Bewegung erfolgt bis zum sogenannten Setpoint (3), der über die maximale positive Spannungsdifferenz am positionssensitiven AFM-Detektor (Unterabschn. 2.1.5) vorgegeben wird. Der Setpoint setzt die Gleichgewichtskraft auf die Probenoberfläche  $\mathbf{F}_{\text{Eq}}$  fest. Beim Zurückziehen der AFM-Spitze wird sie zunächst von attraktiven Adhäsionskräften festgehalten (negative Cantilever-Auslenkung, 4), bis sie sich von der Probenoberfläche lösen kann. Schließlich wird der Ausgangspunkt (5) erreicht.

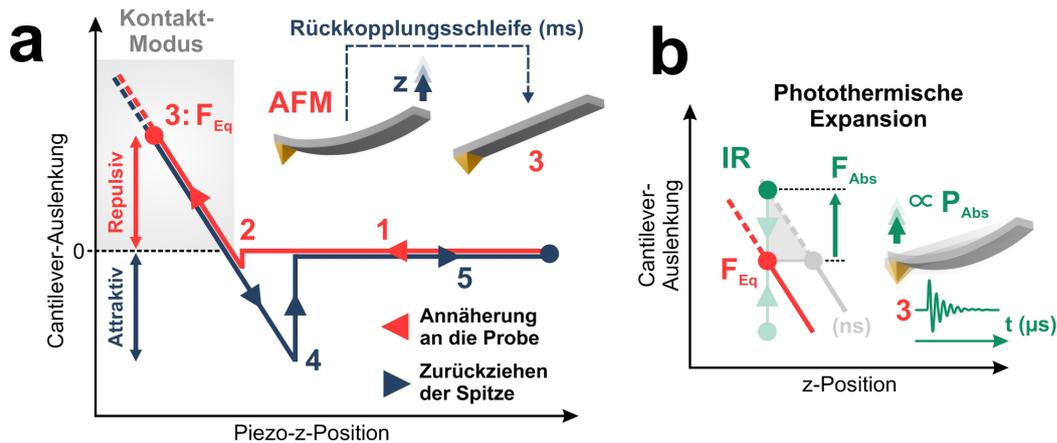


ABBILDUNG 2.1: Prinzip von simultanen AFM- und IR-Aufnahmen. (a) Schematische Darstellung einer idealisierten Kraft-Abstands-Kurve des AFM bei Annäherung an die Probe (rot, 1–3) sowie beim Zurückziehen der Spitze (dunkelblau, 3–5). Die AFM-Aufnahme erfolgt mit Hilfe der vorgegebenen Kraft auf die Probenoberfläche im Kontakt-Modus  $F_{Eq}$  (3) und einer Rückkopplungsschleife mit Reaktionszeiten im  $ms$ -Bereich. (b) Messung der Kraft  $F_{Abs}$  hervorgerufen durch die photothermische Expansion der Probe nach Absorption eines (einzelnen) IR-Laserpulses über die Amplitude der gedämpften Cantilever-Schwingung auf einer viel kürzeren Zeitskala ( $\mu s$ ).

Bei einer AFM-Aufnahme mittels des IR-nanopolarimetrischen Setups, die mit Hilfe von lateralen Trace- und Retrace-Bewegungen (in eine Richtung bzw. zurück in die entgegengesetzte Richtung) des motorisierten Probentisches geschieht, wird die Auslenkung des Cantilevers über eine Rückkopplungsschleife beim Setpoint (3) konstant gehalten (Abb. 2.1a). Die Topologie wird daher als die in-plane Abhängigkeit der Piezo-z-Position aufgenommen, wobei die Höhengauflösung hier  $10\text{ pm}$  beträgt. Für eine optimale Abbildung der Topologie von z. B. einer Fibrille mittels AFM im Kontakt-Modus gilt für die korrespondierenden Kräfte  $|F_{Eq}| \in [0.5\text{ nN}, 1\text{ nN}] \gg |F_{Abs}|$  [135]. Die Reaktionszeit des Piezo-z-Reglers auf Abweichungen vom Setpoint wird über die sogenannten Gains gesteuert und liegt im  $ms$ -Bereich. Geeignete Setpoint- und Gain-Werte werden nacheinander und im Allgemeinen iterativ nach Ref. [140, 141] bestimmt.

Die photothermische Expansion der Probe nach Absorption eines einzelnen  $ns$ -Pulses des IR-QCLs (von fester Wellenzahl bzw. Polarisation) versetzt den AFM-Cantilever in eine gedämpfte Schwingung („Ringdown“) [68], die in Abb. 2.1b schematisch dargestellt ist. Die Proportionalität der maximalen Schwingungsamplitude zur IR-Absorption nach Ref. [54, 72] wird hier durch das graue Hilfsdreieck verdeutlicht. Die Periode liegt im  $\mu s$ -Bereich [90], sodass diese zeitliche Dynamik des Cantilevers von der  $ms$ -Rückkopplungsschleife der AFM-Messung nicht erfasst werden kann (Abb. 2.1b). Somit kann eine simultane Messung von AFM- und IR-Signalen erfolgen, wobei Letzteres dementsprechend von der Auslenkungsdetektion aufgenommen wird.

Um  $P_{Abs}$  bei ultradünnen Proben gering zu halten, lassen sich dort die resultierenden, kleineren Kräfte  $F_{Abs}$  (Unterabschn. 2.1.1) durch die Resonanzverstärkung kompensieren. Diese liefert eine Oszillation des AFM-Cantilevers mit zeitlich konstanter Amplitude und wird nach der folgenden Einführung des IR-QCLs in Unterabschn. 2.1.5 diskutiert. Vorher ist noch zu erwähnen, dass der gesamte IR-nanopolarimetrische Aufbau über die Software Anasys Studio (Version 3.12, [142]) ansteuerbar ist. Die manuellen Schritte beschränken sich auf die Installation des Cantilevers mit anschließender Ausrichtung der AFM-Auslenkungsdetektion sowie auf den Einbau der Probe mit Hilfe der VIS-Kamera des NanoIR2 [140]. Zur Minimierung des lateralen Drifts wird die

Probe auf einem Metallplättchen fixiert, wobei die Vibrationsdämpfung mittels eines schwingungsentkoppelten optischen Tisches, auf dem sich der gesamte Aufbau befindet, realisiert wird. Der mögliche restliche Drift der Probe wird von der Software anhand des Vorher-Nachher-Vergleichs von zwei AFM-Aufnahmen automatisch korrigiert [142].

### 2.1.3 Durchstimbarer IR-QCL mit Polarisationsrotator

Ein IR-Quantenkaskadenlaser wurde erstmals im Jahre 1994 von J. Faist et al. experimentell realisiert [143]. Die neueren, kommerziell erhältlichen IR-QCL, wie der in dieser Arbeit verwendete MIRcat von Daylight Solutions (Modell 1200-U4) [95], dessen Aufbau in Abb. 2.2a schematisch dargestellt ist, verbinden hohe Brillianz und Durchstimbarkeit mit stabilem Betrieb bei einer kompakten Bauweise [88, 89]. Wegen der hieraus resultierenden Benutzerfreundlichkeit haben IR-QCL andere kohärente IR-Quellen wie CO<sub>2</sub>-, Bleisalzdioden- und OPO-Laser aus vielen Anwendungsgebieten mittlerweile weitgehend verdrängt [87]. Im Gegensatz zu konventionellen Interband-Diodenlasern, die auf Rekombination von Elektronen im Leitungsband mit Löchern im Valenzband basieren, stellt ein Quantenkaskadenlaser einen Intraband-Halbleiterlaser dar. Seine Funktionsweise beruht auf strahlenden Übergängen von Elektronen zwischen diskreten Zuständen im Leitungsband von Quantenfilmen, deren Dicke im Bereich einiger Nanometer liegt [143]. Durch eine periodische Schichtanordnung (Abb. 2.2a) von mehreren Emissionsbereichen, den aktiven Regionen, mit den dazwischen liegenden Elektronenreservoirs, den Injektor-Regionen, kann ein einzelnes Elektron in einem senkrecht zu den Quantenfilmen angelegten elektrischen Feld die so entstandene Kaskade durchlaufen und dabei mehrere Photonen erzeugen [85]. Letzteres hat eine starke Erhöhung der Effizienz dieser Strahlungsquellen zur Folge. Das spektrale Emissionsprofil, das sich vor allem durch die Variation der einzelnen Halbleiterschichtdicken gestalten lässt, ist typischerweise einige 100 cm<sup>-1</sup> breit [84].

Der gesamte Spektralbereich 900 – 1800 cm<sup>-1</sup> des MIRcat ist mit Hilfe von vier IR-QCL-Modulen zugänglich. Die Durchstimmung der Wellenzahl von jedem einzelnen Modul basiert dabei auf optischer Rückkopplung und wird mittels der externen Kavität in der sogenannten Quasi-Littrow-Konfiguration ermöglicht [144, 145]. Hier wird die Wellenzahl des kollimierten Strahls des QCL-Chips mittels der 1. Beugungsordnung eines motorisierten optischen Gitters nach Abb. 2.2a selektiert. Durch Drehung des Gitters lässt sich folglich der gesamte Wellenzahlbereich eines IR-QCL-Moduls erfassen, was beim verwendeten Gerät bei einer spektralen Auflösung von 1 cm<sup>-1</sup> mit 20 cm<sup>-1</sup>/s möglich ist [96]. Diese Werte gelten für alle Einzelpunktspektren dieser Dissertation außer für die von Porphyrinaggregaten in Kap. 3 (Abschn. 3.2). Dort wird aufgrund von scharfen, benachbarten Schwingungsbanden die beste spektrale Auflösung des IR-nanopolarimetrischen Setups, die 0.4 cm<sup>-1</sup> beträgt, demonstriert. Diese ist jedoch lediglich mit 2 cm<sup>-1</sup>/s zugänglich.

Der Ausgangsstrahl eines Quantenkaskadenlasers ist aufgrund der Auswahlregeln linear und senkrecht zu den Halbleiterschichten (Abb. 2.2a) vorpolarisiert [146, 147]. Im Falle des MIRcat beträgt das Extinktionsverhältnis 100 : 1 [95]. Die 90°-Drehung der intrinsischen s-Polarisation dieses IR-QCLs (s → p) wurde daher nicht mit Hilfe eines Polarisators, der hier in schematischen Darstellungen, wie z. B. in Abb. 1.1 und 1.2, lediglich zur besseren Übersicht abgebildet wird, sondern mit Hilfe eines motorisierten Polarisationsrotators von Anasys Instruments [148] durchgeführt. Dieser stellt ein System aus vier planaren Au-Spiegeln (1–4) mit zwei möglichen Einstellungen nach Abb. 2.2b–d dar. Die 90°-Einstellung in Abb. 2.2b dreht die s-Eingangspolarisation durch 90°-Drehung der Einfallsebene mit Hilfe des Klappspiegels (4) nach Abb. 2.2c, woraus

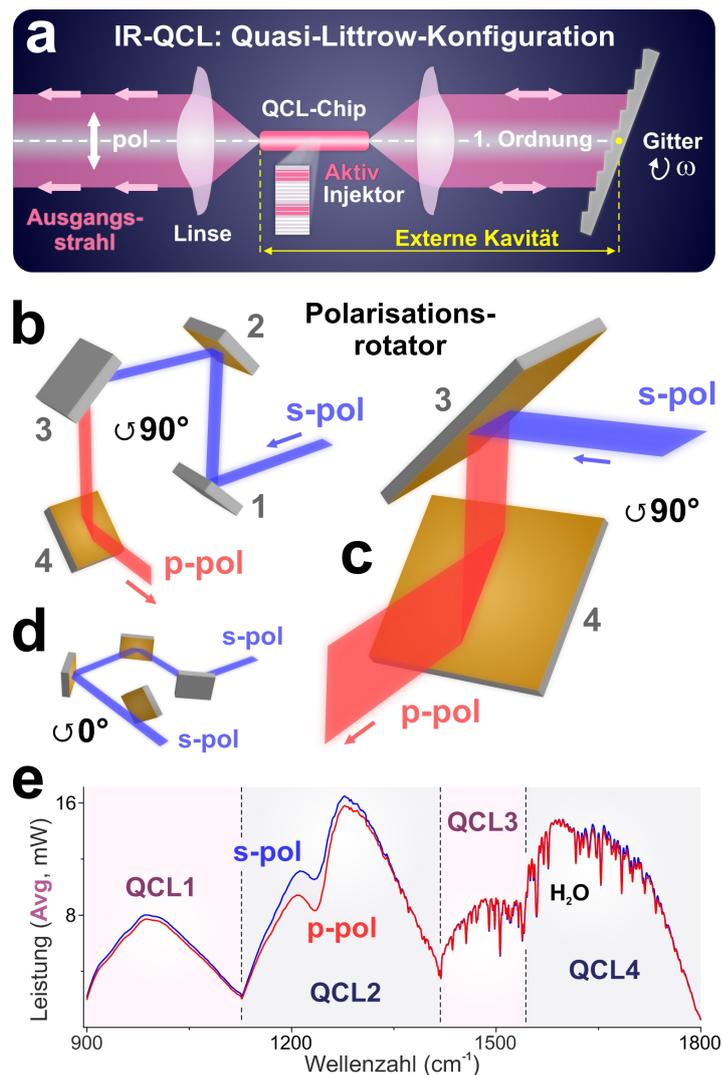


ABBILDUNG 2.2: Polarisationsänderung von IR-QCL-Modulen. (a) Schematische Darstellung eines durchstimmbaren IR-QCL-Moduls mit externer Kavität in Quasi-Littrow-Konfiguration. (b,c) Die  $90^\circ$ -Drehung der intrinsisch linearen s-Polarisation vom Ausgangsstrahl aus a mittels eines Polarisationsrotators bestehend aus vier (1–4) Spiegeln. Das Prinzip der Polarisationsdrehung nach b ( $s \rightarrow p$ ) ist in c vergrößert gezeigt. (d) Durchlass der s-Polarisation durch Verkipfung des Polarisationsrotators und Umklappen des Spiegels (4). (e) Polarisationsabhängige Mittelwerte von Hintergrundmessungen bei maximaler verwendeter (mittlerer) Leistung der vier Module QCL1–QCL4 im gesamten Spektralbereich von  $900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  mit markierten spektralen Übergängen.

sich p-Ausgangspolarisation ergibt. Die  $0^\circ$ -Einstellung in Abb. 2.2d, d. h. die Verkipfung des gesamten Polarisationsrotators um  $90^\circ$  ohne den Klappspiegel im optischen Weg, lässt die s-Eingangspolarisation durch. Der Polarisationsrotator wurde vor dem Infrarot-Detektor des NanoIR2, welcher die IR-QCL-Hintergrundspektren aufnimmt, installiert [140]. Die visuelle Darstellung in Abb. 2.2b–d ist Ref. [149, 150] entlehnt.

Neben den spektralen Parametern lässt sich auch die Pulsfrequenz durchstimmen ( $1\text{--}500\text{ kHz}$ ) und mit einer Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers synchronisieren, was in Unterabschn. 2.1.5 gezeigt wird, sowie die mittlere (Avg) Leistung und der Tastgrad (DC, maximal 5%, [95]) des MIRcat einstellen. Letzterer ist ein Proportionalitätsfaktor und verbindet die Pulsperiode  $t_{\text{IR-QCL}}$  mit der Pulsdauer  $t_p$  bzw. die

Laserpulsleistung mit der mittleren Laserleistung. Die kürzeste zugängliche Pulsdauer  $t_p = 12.4 \text{ ns}$  (DC = 0.26%) wurde für Messungen der Probe mit der größten Schichtdicke, des  $1.81 \mu\text{m}$  Polyimidfilms auf Si, zur Minimierung von  $L_D$  nach Gl. 2.4 verwendet (s. Kap. 3, Unterabschn. 3.1.3, mittlere IR-QCL-Leistung am Detektor  $\leq 0.4 \text{ mW}$  bzw. Pulsleistung  $\leq 153.8 \text{ mW}$ ). Die längste Pulsdauer  $t_p = 238.1 \text{ ns}$  (DC = 5%) war zur Minimierung von  $P_{\text{Abs}}$  nach Bez. 2.3 für nichtdestruktive Messungen der kleinsten Probenmenge dieser Arbeit, einer einzelnen Amyloid- $\beta$ -Protofibrille auf Si, notwendig (s. Kap. 4, Unterabschn. 4.3.1, mittlere IR-QCL-Leistung  $\leq 14.8 \text{ mW}$  bzw. Pulsleistung  $\leq 296.0 \text{ mW}$ ). Die eingestellte mittlere Laserleistung des IR-QCLs war dabei maximal und die korrespondierenden Hintergrundmessungen sind in Abb. 2.2e als Beispiel gezeigt. Zwischen den einzelnen Modulen QCL1–QCL4 wurde hier um  $1127 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1419 \text{ cm}^{-1}$  und  $1544 \text{ cm}^{-1}$  geschaltet. Die stärkste Polarisationsabhängigkeit erkennt man im Hintergrundspektrum des QCL2. Sie stammt hauptsächlich von der Schutzbeschichtung der optischen Bauelemente des NanoIR2 [92]. Die Hintergrundmessungen der Module QCL3 und QCL4 enthalten die IR-Absorption des Wasserdampfs in der Luft [151]. Um diese stabil zu halten, wurde der gesamte IR-nanopolarimetrische Aufbau mit Trockenluft durchgespült. Des Weiteren wurden alle Messungen dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Lasergehäuse wurde hierzu wassergekühlt, was grundsätzlich für einen stabilen, monomodigen TEM<sub>00</sub>-Betrieb empfehlenswert ist [95].

Die polarisationsabhängigen Hintergrundspektren werden zur Referenzierung von IR-nanopolarimetrischen Messungen in Analogie zu Ref. [73] verwendet. Um Rauschen zu minimieren, stellte jede Hintergrundmessung einen Mittelwert (Avg) aus mindestens zehn hintereinander aufgenommenen Spektren bei maximaler (mittlerer) IR-QCL-Leistung nach Abb. 2.2e dar. Anschließend wurde sie entsprechend der eingestellten Laserleistung der korrespondierenden IR-nanopolarimetrischen Messung linear skaliert. Letztere ist generell polarisationsabhängig einzustellen, sodass sich ein ähnliches Signal-Rausch-Verhältnis der Schwingungsbanden bei beiden Polarisierungen ergibt [140]. Im nächsten Unterabschnitt wird die Ausrichtung sowie die Fokussierung des IR-Quantenkaskadenlasers auf die Probe unter der AFM-Spitze erläutert.

#### 2.1.4 Ausrichtung und Optimierung des IR-Laserstrahls

Der Strahl des IR-QCLs ist beim NanoIR2 mit Hilfe eines Parabolspiegels so ausgerichtet, dass die Einfallsebene der x-Scanrichtung des AFM entspricht. Die Fokussierung auf die Probe unter dem Einfallswinkel  $\theta = 70^\circ$  (halber Öffnungswinkel von  $3.3^\circ$ ) [140] erfolgt mittels der (out-of-plane) z-Translation der Spiegeloptik. Die anschließende (in-plane) xy-Translation des Parabolspiegels positioniert den fokussierten IR-Laserstrahl unter der AFM-Spitze. Dieser Optimierungsvorgang, schematisch dargestellt in Abb. 2.3a, wird mit Hilfe der Aufnahme der photothermischen Expansion durchgeführt. Das Ergebnis wird nun am Beispiel des p-polarisierten Absorptionsmaximums des  $1.81 \mu\text{m}$  dicken, uniaxialen Polyimidfilms (PI-2611) auf Si um  $1711 \text{ cm}^{-1}$  (s. dazu Unterabschn. 3.1.3) gezeigt. Die Resonanzverstärkung bzw. die Durchstimmung der Pulsfrequenz des IR-QCLs in Unterabschn. 2.1.5 werden ebenfalls an dieser Probe demonstriert.

Mittels der großflächigen Aufnahme in Abb. 2.3b, welche die normierte Abhängigkeit der (maximalen) Amplitude der Cantilever-Schwingung nach Abb. 2.1b von der xy-Parabolspiegelverschiebung darstellt, kann man den IR-QCL-Spot über die photothermische Expansion der Probe unter der Spitze erkennen. Hier ist die Spotgröße bereits minimal, d. h. die Probe ist im Fokus des IR-Lasers. Dabei ist der Eigenbeitrag des entlang der y-Richtung ausgerichteten,  $450 \mu\text{m}$  langen Si-Cantilevers wegen der reflektierenden, mindestens  $60 \text{ nm}$  dicken Au-Beschichtung (Herstellerangaben nach

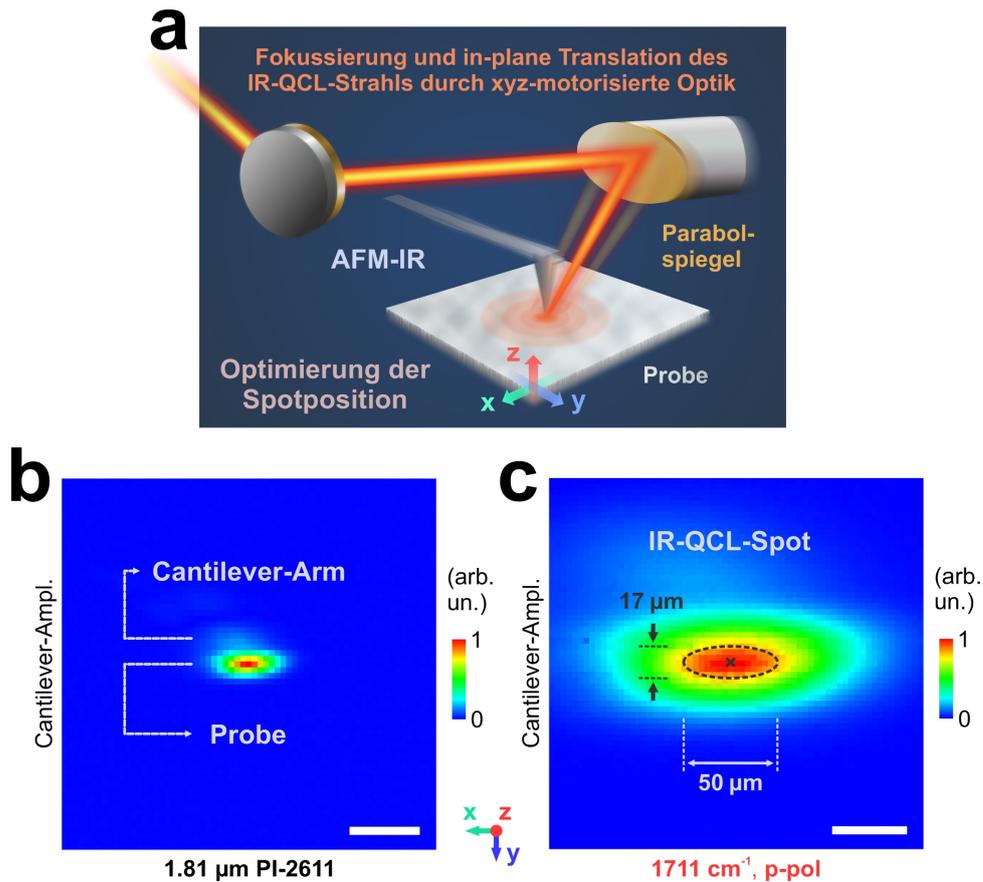


ABBILDUNG 2.3: Automatisierte Optimierung des fokussierten IR-QCL-Strahls. (a) Schematische Darstellung der in-plane Verschiebung des IR-QCL-Spots mit Hilfe von motorisierten optischen Bauelementen. (b,c) Aufnahmen der Cantilever-Amplitude als Funktion der in-plane Spiegelverschiebung mit zwei Vergrößerungsstufen und dem Maximum hervorgerufen durch die photothermische Expansion des  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films. Die vergrößerte Aufnahme von **b** in **c** visualisiert die Spotgröße beim schiefen Einfall ( $\theta = 70^\circ$ ) mit der  $xz$ -Einfallebene. Die optimale Einstellung liegt im Mittelpunkt der markierten  $50 \times 17 \mu\text{m}^2$  Ellipse. Die Aufnahmen in **b,c** wurden unabhängig voneinander normiert. Maßstabsbalken (**b,c**: weiß):  $150 \mu\text{m}$  (**b**);  $40 \mu\text{m}$  (**c**).

Ref. [98]) gering. Letzteres gilt insbesondere auch bei Messungen von organischen Monolagen [73]. Die verwendeten AFM-Spitzen sind pyramidenförmig und nominal  $d_{\text{Tip}} = 16 \mu\text{m}$  hoch. Die maximale IR-QCL-Leistung wird beim NanoIR2 daher auf einen Durchmesser von  $d_{\text{Tip}}/\sin \theta = 17 \mu\text{m}$  fokussiert und von der Probe innerhalb der Ellipse

$$\frac{d_{\text{Tip}}}{\sin \theta \cos \theta} \times \frac{d_{\text{Tip}}}{\sin \theta} = 50 \times 17 \mu\text{m}^2 \quad (2.5)$$

absorbiert. Die vergrößerte Aufnahme in Abb. 2.3c zeigt dieses Verhalten und bestätigt die Ausrichtung des IR-QCLs. Die Einfallsebene ist daher tatsächlich die  $xz$ -Ebene nach Abb. 2.3a. Die optimale Position des Parabolspiegels entspricht demnach dem Mittelpunkt der Ellipse und wird von der Software automatisch erkannt. Der Vorgang (Abb. 2.3b,c) wird für jedes QCL-Modul (Abb. 2.2e) bei p- und s-Polarisation durchgeführt. Die maximale Auflösung der xyz-motorisierten Spiegeloptik liegt bei  $0.1 \mu\text{m}$ . Zur Vereinfachung ist in Abb. 2.3a nur der in 2.3c markierte Teil des IR-QCL-Strahls dargestellt. Die schematische Darstellung ist Ref. [152] entlehnt. Das eingezeichnete

Laborkoordinatensystem gilt analog für alle AFM- bzw. IR-Aufnahmen der nächsten drei Kapitel, wird dort jedoch zur besseren Übersicht meistens weggelassen.

### 2.1.5 Resonanzverstärkte IR-Nanopolarimetrie

Die Durchstimmung der Pulsfrequenz des IR-QCLs ermöglicht eine Anregung von Kontakt-Eigenmoden des AFM-Cantilevers über die periodische photothermische Expansion der Probe. Die ersten vier Resonanzen sind in [Abb. 2.4a](#) schematisch nach Ref. [73, 153] dargestellt. Die mechanische Verstärkung der durch die anisotrope IR-Absorption hervorgerufenen, photothermischen Kraft  $F_{\text{Abs}}$  ([Bez. 2.3](#) bzw. [Abb. 2.1b](#)) wird nun am Beispiel des  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films in (lateral ortsfestem) Kontakt mit der AFM-Spitze in Analogie zu [Unterabschn. 2.1.4](#) demonstriert. Der Einfachheit halber wird dabei auf die polarisationsabhängigen Absorptionseigenschaften der Probe nicht im Detail eingegangen. In [Abb. 2.4b](#) ist eine normierte Abhängigkeit der Cantilever-Schwingungsamplitude von der IR-QCL-Pulsfrequenz mit  $t_p$ , DC und Leistung nach [Unterabschn. 2.1.3](#) gezeigt. Die 1.–4. Kontakt-Eigenmoden sind markiert. Die höchste Resonanzverstärkung erkennt man im Falle der 4. Eigenmode, die um  $627.5 \text{ kHz}$  liegt. Die Resonanzfrequenzen sowie die Amplitudenverhältnisse der Kontakt-Eigenmoden hängen dabei nicht nur von der Federkonstante des verwendeten AFM-Cantilevers, wo  $k_C \in [0.07 \text{ N/m}, 0.40 \text{ N/m}]$  gilt [98], bzw. vom experimentellen Setup ab. Sie werden insbesondere von der in  $k_z^*$  ([Bez. 2.3](#)) enthaltenen Steifigkeit der Probe mitbestimmt [73, 126]. Die materialspezifischen Frequenzen variieren typischerweise um einige  $10 \text{ kHz}$ , wobei weichere Materialien unter der AFM-Spitze diese zu geringeren Werten verschieben [68, 105].

Die Wahl der 4. Kontakt-Eigenmode ermöglicht zwar eine höhere Resonanzverstärkung, bringt jedoch eine kürzere Periode der Oszillation des Cantilevers ( $t_C = 1.59 \mu\text{s}$ ) mit sich. Um eine ausreichende Abkühlung der Probe zwischen den Laserpulsen nach [Gl. 2.2](#) zu gewährleisten [126, 127], wird in dieser Dissertation vorgeschlagen, die IR-QCL-Pulsperiode mit der dreifachen Periode der resonanten Cantilever-Oszillation nach [Abb. 2.4a,b](#) zu synchronisieren ( $t_{\text{IR-QCL}} = 4.78 \mu\text{s}$ ). Die 4. Eigenmode wurde dazu jeweils 24 Minuten lang bei kontinuierlicher IR-QCL-Bestrahlung mit der korrespondierenden Pulsfrequenz  $209.2 \text{ kHz}$  beobachtet. Der Vorher-Nachher-Vergleich der Peakpositionen mit [Abb. 2.4b](#) ist [Abb. 2.4c](#) zu entnehmen. Die vernachlässigbare Änderung der Resonanzfrequenz und somit von mechanischen Eigenschaften des Polyimidfilms unter der Spitze deutet hier auf eine ausreichende Abkühlung zwischen den Pulsen hin und schließt insbesondere eine Modifikation der Probe durch die IR-QCL-Pulsleistung (maximal  $153.8 \text{ mW}$ ) aus. Dies gilt unabhängig von der Polarisation bzw. Wellenzahl der dazugehörigen IR-Absorptionseigenschaft, also von  $P_{\text{Abs}}$  ([Gl. 1.2](#)). Man beachte den zur besseren Ansicht angewandten Offset und die unabhängigen Normierungen.

Die Synchronisation der Frequenz der 4. Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers mit der  $3 \times$  IR-QCL-Pulsfrequenz demonstriert am Beispiel der Probe mit der größten hier untersuchten Schichtdicke, des  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films, kann in Bezug auf die Probenabkühlung bereits wegen  $\tau \propto d^2$  ([Ungl. 2.1](#)) und [Unterabschn. 2.1.3](#) für alle anderen Probensysteme dieser Arbeit übernommen werden. Im Allgemeinen ist dies vor jedem IR-nanopolarimetrischen Experiment dennoch zu überprüfen. Zusätzlich ist es empfehlenswert, nach dem Experiment die Topologie mittels AFM nochmals aufzunehmen [154], um die Nichtdestruktivität der Methode ([Unterabschn. 2.1.1](#) und [2.1.2](#)) sicherzustellen.

Die zu [Abb. 2.4c](#) (oben) korrespondierende zeitliche Dynamik des AFM-Cantilevers der resonanzverstärkten IR-Nanopolarimetrie, die mit den Erkenntnissen aus diesem

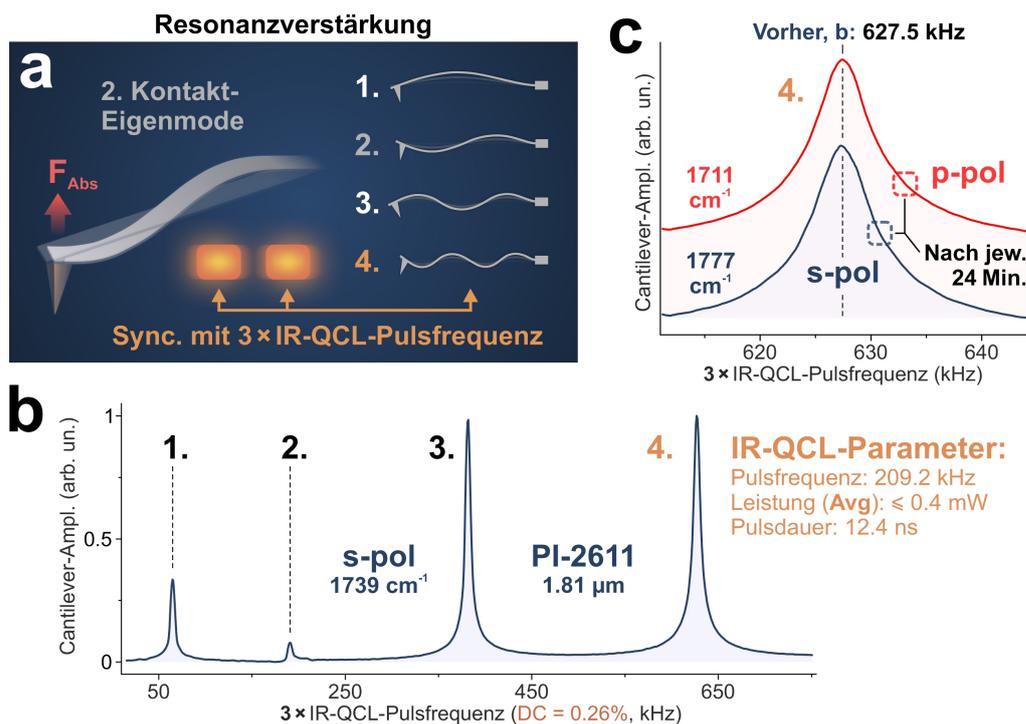


ABBILDUNG 2.4: Mechanische IR-Signalverstärkung mittels Resonanzen des AFM-Cantilevers im Kontakt-Modus. (a) Schematische Darstellung von Kontakt-Eigenmoden (1. – 4.) und der auf die 4. Eigenmode abgestimmten dreifachen Pulsfrequenz des IR-QCLs. (b) Normierte Cantilever-Amplitude als Funktion der  $3 \times$  IR-QCL-Pulsfrequenz mit markierten Eigenmoden in Kontakt mit dem uniaxialen  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Film auf Si. (c) Die normierten und mit einem vertikalen Offset dargestellten 4. Kontakt-Eigenmoden unbeeinflusst durch die polarisations- und wellenzahlabhängige IR-Absorption nach jeweils 24 Minuten demonstrieren eine ausreichende Abkühlung der Probe.

Abschnitt und **Unterabschn. 1.1.1** in **Abb. 2.5a** schematisch zusammengefasst wurde, ist in **Abb. 2.5b** zu erkennen. Der normierte Ausschnitt der (vom AFM-Detektor aufgenommenen) resonanten Cantilever-Oszillation, in **Abb. 2.5c** vergrößert dargestellt, zeigt bereits ein harmonisches Verhalten der 4. Kontakt-Eigenmode und insbesondere keinen Ringdown nach **Abb. 2.1b**. Der Ursprung der Zeitachse wurde in beiden repräsentativen Darstellungen willkürlich gewählt. Zusätzlich kann hier das Rauschen, d. h. die Schwankungen der Amplitude sowie die möglichen Beiträge anderer Eigenmoden (**Abb. 2.4b**), minimiert werden. Dazu kommt schnelle Fourier-Transformation (FFT) mit einem Bandpassfilter, welche in die IR-Signalverarbeitung des NanoIR2 integriert ist, zum Einsatz [140]. Das (normierte) Ergebnis ist in **Abb. 2.5d** gezeigt. Die Höhe des bei fester Polarisation aufgenommenen Maximums, im Weiteren als IR-Amplitude bezeichnet, entspricht nun einem Punkt des IR-nanopolarimetrischen Einzelpunktspektrums. Das volle Spektrum erhält man bei Durchstimmung der Wellenzahl des IR-QCLs. Bis auf einige Beispiele, welche zur Demonstration der hohen Sensitivität der Methode mittels  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  Rohdaten dienen, werden hier die IR-nanopolarimetrischen Spektren mit Hilfe von geeigneten Savitzky-Golay-Filtern (SG) in Anasys Studio geglättet [155]. Die Verwendung von ungefilterten Rohdaten in Abbildungen wird an den entsprechenden Stellen angegeben, s. z. B. **Kap. 3, Unterabschn. 3.1.3** und **Kap. 5, Unterabschn. 5.2.2**.

IR-Aufnahmen repräsentieren dagegen in-plane Ortsabhängigkeiten der IR-Amplitude bei einer festen Wellenzahl (und Polarisation) des IR-QCLs [140]. Die Obergrenze für die Fläche von IR- bzw. AFM-Aufnahmen liegt im Falle des NanoIR2 bei  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ .

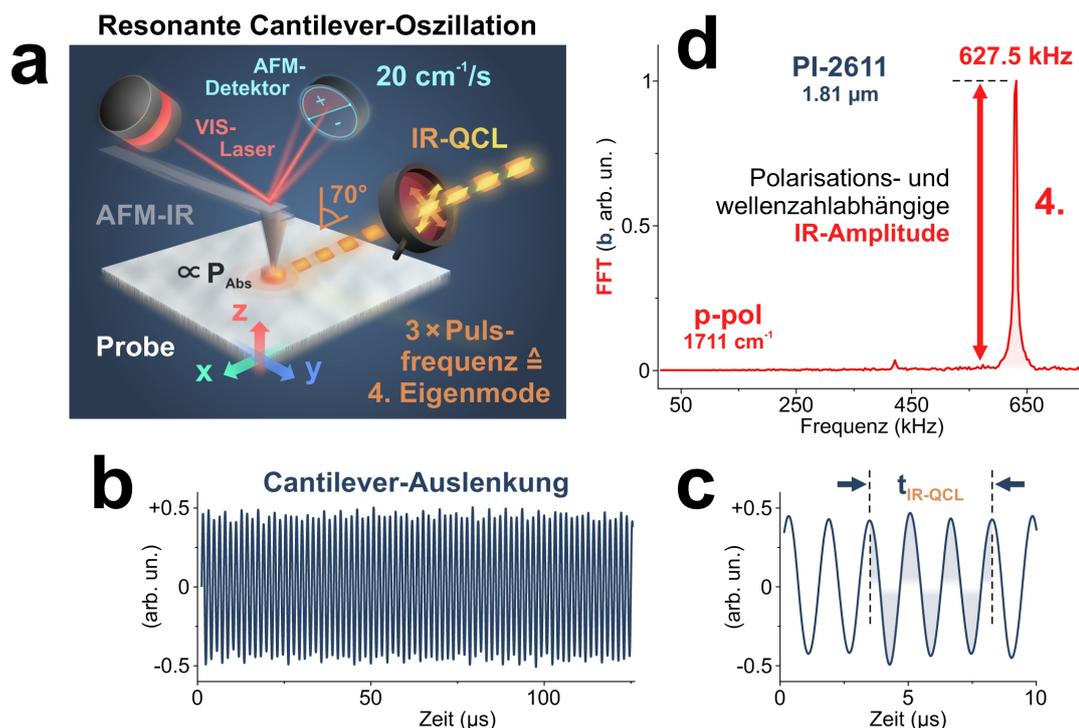


ABBILDUNG 2.5: Prinzip der resonanzverstärkten IR-Nanopolarimetrie. (a) Schematisch dargestellte Aufnahme von polarisationsabhängigen Spektren der photothermischen Expansion mittels konventioneller AFM-Auslenkungsdetektion. (b) Repräsentativer Ausschnitt des Zeitverlaufs der resonanten Oszillation der 4. Kontakt-Eigenmode des Cantilevers am Beispiel des 1.81  $\mu\text{m}$  PI-2611-Films (normiert). (c) Verdeutlichung von Perioden der 4. Eigenmode und des IR-QCLs (3 $\times$ ). (d) Die IR-Amplitude im (normierten) FFT-Spektrum von **b** mit Bandpassfilter als Funktion der Polarisation und Wellenzahl der Quelle liefert Information bezüglich der IR-Absorption der Probe. a: Adaptiert aus Ref. [112] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Bei IR-Aufnahmen sind Offsetkorrekturen von Vorteil. Auf diese Weise lassen sich die lokalen Unterschiede in photothermischer Expansion leichter identifizieren, wobei die Null dann ihrem kleinsten Wert entspricht. Zur besseren Darstellung der korrespondierenden topologischen Information lässt sich zusätzlich die mögliche Verkippung der gesamten Probe in AFM-Aufnahmen bereinigen. Die Korrekturen sind mit Hilfe der Software des NanoIR2 anwendbar [142] und wurden stets durchgeführt. Die Verkippungen von Substraten bzw. geschlossenen, homogenen Filmen wurden in dieser Arbeit mittels großflächiger AFM-Aufnahmen auf  $\leq 0.5^\circ$  abgeschätzt. Zur Demonstration der lateralen Auflösung von IR-Nanopolarimetrie nach den Überlegungen aus [Unterabschn. 2.1.1](#) lässt sich eine kleinere Pixelauflösung der IR- bzw. AFM-Aufnahme einstellen. Diese ist parallel zur Scanrichtung frei wählbar und wird senkrecht dazu durch die Anzahl der gescannten Linien definiert [140]. Letztere bestimmt zusammen mit dem reziproken Wert der Scanrate als Proportionalitätsfaktor auch die Dauer der Messung. Ein langsamerer Scan liefert eine bessere Qualität von AFM- (Übereinstimmung zwischen Trace- und Retrace-Signalen, [141]) bzw. IR-Aufnahmen (längere Mittelung der Cantilever-Oszillation, [75]). Durch Bildung eines Mittelwerts aus Trace- und Retrace-Scanrichtungen lässt sich grundsätzlich ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis erreichen, was hier bei Überlagerungen [142] von anisotropen IR-Aufnahmen zur feineren Charakterisierung der Probe auf der Nanoskala angewandt wird ([Kap. 3, Unterabschn. 3.2.5](#)).

## 2.2 Ergänzende IR-Methoden und Spektreninterpretation

Um zunächst die experimentellen Methoden dieser Dissertation abzuschließen, werden in [Unterabschn. 2.2.1](#) die grundsätzliche Funktionsweise der polarisationsabhängigen FT-IR-Mikroskopie und deren komplementärer Einsatz erläutert. Zur Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Daten lässt sich die numerische Behandlung der Methode im Rahmen des in [Abschn. 2.1](#) vorgestellten analytischen Modells auf die Berechnung der Anisotropie der IR-Absorption unter der AFM-Spitze, des Quellterms der photothermischen Expansion der Probe, reduzieren. Sind die hierzu erforderlichen dielektrischen Funktionen der Probe ([Gl. 1.2](#)) unbekannt, so kann dennoch auf quantenmechanische Rechnungen von Molekülschwingungen mittels DFT zurückgegriffen werden, womit sich [Unterabschn. 2.2.2](#) befasst. Im Falle von homogenen Bulk-Materialien bzw. Schichten sind die  $\epsilon$ -Tensoren ([Gl. 1.1](#)) jedoch mit Hilfe spektroskopischer IR-Ellipsometrie zugänglich. Insbesondere wird dadurch auch der Zugang zur Oszillatorstärke, der [Unterabschn. 2.2.3](#) gewidmet ist, ermöglicht. Stärkere Oszillatoren können die IR-Absorptionsbanden der Probe über die elektrischen Felder im Material manipulieren und auch zusätzliche, in  $\text{Im}(\epsilon)$  nicht vorhandene Resonanzen in IR-nanopolarimetrischen Spektren erzeugen. Dies wird in der vorliegenden Arbeit mittels elektrodynamischer FDTD- bzw. RCWA-Rechnungen, die in [Unterabschn. 2.2.4](#) eingeführt werden, verdeutlicht. Eine polarisationsabhängige Verstärkung der Licht-Materie-Wechselwirkung durch Nahfelder der AFM-Spitze findet dabei grundsätzlich bei jeder Oszillatorstärke statt und wird in [Unterabschn. 2.2.5–2.2.8](#) mit Hilfe eines plasmonischen FDTD-Ellipsoidmodells der goldbeschichteter Spitze simuliert. Die dort diskutierten Filme mit größeren  $\gg 100 \text{ nm}$  sowie kleineren  $\leq 10 \text{ nm}$  Schichtdicken ([Unterabschn. 2.2.5](#) bzw. [2.2.6](#)) und hypothetischen Spezialfälle von  $50 \text{ nm}$  dicken uniaxialen Proben ([Unterabschn. 2.2.7](#)) erlauben eine Abschätzung der Spitzenverstärkung von IR-Nanopolarimetrie und ferner der plasmonischen Spitze-Substrat-Kopplung im Falle von metallischen Substraten ([Unterabschn. 2.2.8](#)).

### 2.2.1 Polarisationsabhängige FT-IR-Mikroskopie

Das kommerziell erhältliche Setup der polarisationsabhängigen FT-IR-Mikroskopie in Reflexionsgeometrie (ISAS Berlin) ist in [Abb. 2.6a](#) schematisch dargestellt. Es besteht aus einem Bruker HYPERION 3000 Mikroskop, welches an das Bruker VERTEX 70 FT-IR-Spektrometer angeschlossen wurde, und lässt sich mit Hilfe der mitgelieferten Software OPUS ansteuern [[156](#)]. Als IR-Quelle dient ein Globar, wobei die Strahlung vom hochsensitiven, mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor (HgCdTe) detektiert wird [[151](#)]. Ein Einzelpunktspektrum lässt sich über die Fourier-Transformation eines Interferogramms, das mittels eines beweglichen Spiegels des Spektrometers erfasst wird, aufnehmen [[41](#)]. Die spektrale Auflösung reicht bis hin zu  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , wobei sich der hier untersuchte Spektralbereich auf  $800\text{--}3250 \text{ cm}^{-1}$  beschränkt. Dieser enthält insbesondere den des IR-QCLs ([Abb. 2.2e](#)). Die IR-Strahlung des Globars, visualisiert in [Abb. 2.6b](#) mittels der Wärmebildkamera PI 160 von Optris [[157](#)], wird mit Hilfe eines Cassegrain-Objektivs nach [Abb. 2.6a](#) auf die Probe fokussiert. Das Objektiv besteht aus zwei Parabolspiegeln, welche die Einfallswinkelverteilung  $\theta = 17.2^\circ \pm 6.4^\circ$  definieren. Wegen des im Vergleich zu dem von IR-Nanopolarimetrie ([Abb. 2.3c](#)) kleineren mittleren Einfallswinkels ist die Spotgröße nach [Gl. 2.5](#) hier annähernd kreisförmig. Die laterale Auflösung des Mikroskops beträgt  $160 \times 160 \mu\text{m}^2$  [[43](#)].

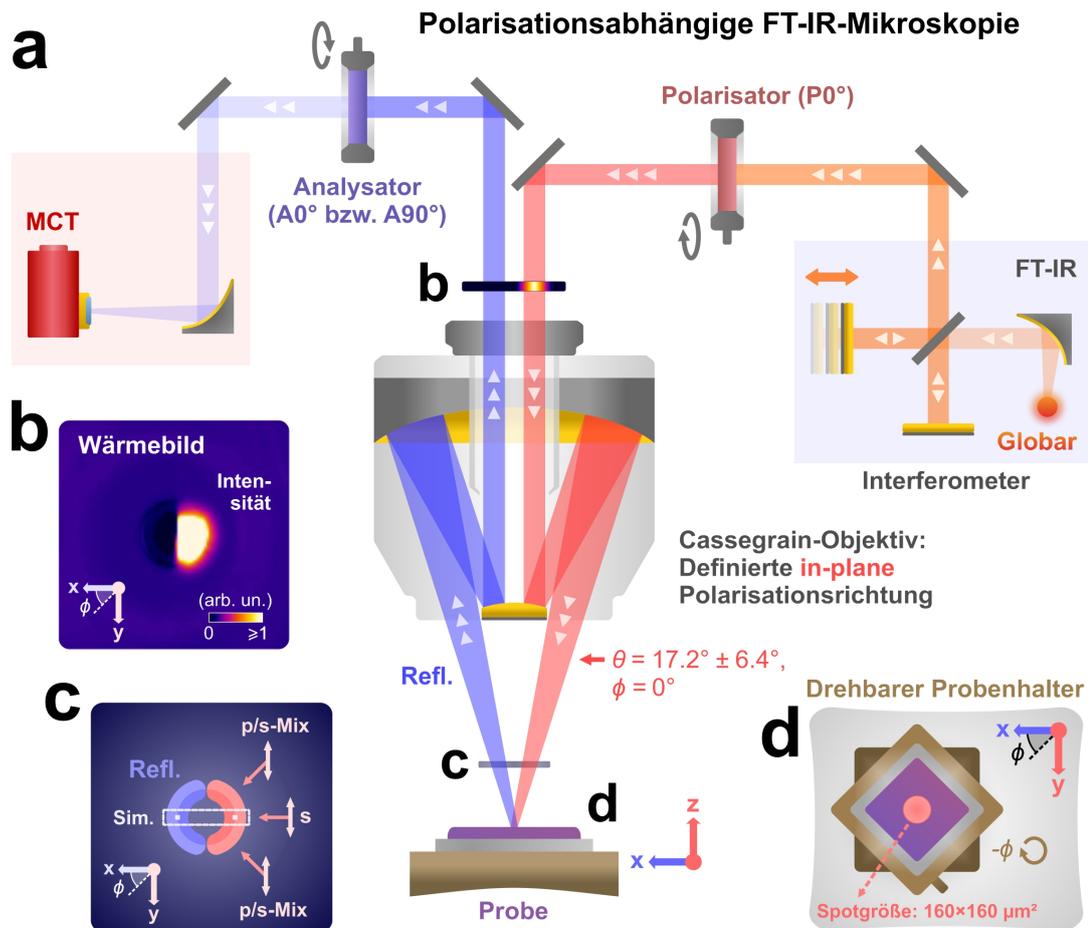


ABBILDUNG 2.6: FT-IR-Mikroskopie mit definierter in-plane Polarisationsrichtung. (a) Schematische Darstellung des IR-Strahlengangs des FT-IR-Mikroskops mit dem Cassegrain-Objektiv in Reflexionsgeometrie und der resultierenden Einfallswinkelverteilung. (b) Wärmebild der IR-Quelle (Globar) ohne Objektiv. (c) Schematisch dargestellte in-plane Verteilung der einfallenden, polarisierten IR-Strahlung hinter dem Objektiv demonstriert die Möglichkeit der Aufnahme von in-plane Anisotropie im Fernfeld ohne Definition der Einfallsebene. (d) Schematische Darstellung des drehbaren Probenhalters für Messungen von azimutabhängigen Reflektivitäten mit Angabe der Spotgröße des experimentellen Setups.

Der Polarisator (P) und der baugleiche Analysator (A) werden im Strahlengang vor bzw. nach dem Cassegrain-Objektiv platziert (Abb. 2.6a). Obwohl die einfallende in-plane Polarisationsrichtung durch Drehung des Polarisators vorgegeben werden kann, ist die Einfallsebene aufgrund der Azimutwinkelverteilung ( $\phi$ ) hier nicht definiert. Die Situation lässt sich Abb. 2.6c, der schematischen Darstellung einer in-plane Ebene hinter dem Cassegrain-Objektiv, entnehmen. Handelt es sich z. B. bei  $\phi = 0^\circ$  um s-Polarisation, so erhält man bei  $\phi = 90^\circ$  p-Polarisation und dazwischen eine Mischung aus beiden. In dieser Arbeit beschränkt sich der Einsatz der polarisationsabhängigen FT-IR-Mikroskopie nach Abb. 2.6a daher auf in-plane anisotrope, planare Nanomaterialien wie plasmonische Gitter- (Kap. 5, Abschn. 5.3) und Metamaterialien (Kap. 6, Abschn. 6.2 und 6.3). Für ergänzende Aussagen bezüglich der Anisotropie von diesen periodischen Nanostrukturen im Fernfeld sind RCWA-Simulationen (s. hierzu Unterabschn. 2.2.4) bereits bei den mittleren Winkeln  $\theta = 17.2^\circ$  und  $\phi = 0^\circ$  (Abb. 2.6c) ausreichend [157].

Hier ist es notwendig, eine Nomenklatur der Reflektivitäten ( $R$ ) einzuführen:

$$\begin{pmatrix} R_{P0^\circ A0^\circ} & R_{P90^\circ A0^\circ} \\ R_{P0^\circ A90^\circ} & R_{P90^\circ A90^\circ} \end{pmatrix} / R_{Au, P0^\circ A0^\circ} \xrightarrow[\theta = 17.2^\circ]{\text{Sim.}} \begin{pmatrix} R_{p(p)} & R_{ps} \\ R_{sp} & R_{s(s)} \end{pmatrix} / R_{Au, p(p)}. \quad (2.6)$$

Die Polarisatorstellungen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  beziehen sich auf die in-plane Polarisationsrichtungen, d. h. auf den Azimutwinkel  $\phi$ . Bei isotropen Proben sind die Nichtdiagonalelemente gleich Null und man schreibt dann  $R_p$  bzw.  $R_s$  [35]. Zur Referenzierung von Probenpektren, d. h. zur Korrektur des Global-Hintergrunds [151], werden Mikroskop-Slides (nominal 200 nm Gold auf Glas, [158]) eingesetzt. Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen bei parallelen und gekreuzten Polarisatoren, geglättet mit Hilfe von geeigneten SG-Filtern [157], dauerten 5 bzw. 10 Minuten per Einzelpunktspektrum.

Wie im Falle von IR-Nanopolarimetrie besitzt der FT-IR-mikroskopische Aufbau eine VIS-Kamera zur Probenpositionierung (in Abb. 2.6a nicht gezeigt) und wird zur Minimierung der  $H_2O$ - (Unterabschn. 2.1.3) und  $CO_2$ -Absorption [151] in der Luft mit Trockenluft durchgespült. Die Probe befindet sich dabei auf einem manuell drehbaren Probenhalter, der auf einem motorisierten xyz-Tisch ( $0.1 \mu m$  Auflösung in alle drei Richtungen) angebracht wird. Insbesondere werden dadurch Aufnahmen von azimutabhängigen Reflektivitäten nach Abb. 2.6d ermöglicht (bei einer  $\phi$ -Auflösung von  $1^\circ$ , [157]). Die im Vergleich zu Standardaufbauten von IR-SE höhere laterale Auflösung der Methode [44] bietet einen großen Vorteil bei Untersuchungen von heterogenen Proben, auch ohne Polarisatoren im Strahlengang, d. h. unpolarisiert (s. hierzu Kap. 3, Unterabschn. 3.2.6). Bemerkenswert ist, dass eine Schlitzblende die Einfallsebene definieren und somit ellipsometrische FT-IR-Mikroskopie prinzipiell ermöglichen kann [43].

## 2.2.2 Rechnungen von Molekülschwingungen mit Hilfe von DFT

Der Einsatz von Dichtefunktionaltheorie kann einen entscheidenden Beitrag zur Interpretation der Anisotropie von IR-nanopolarimetrischen Messungen leisten, vor allem wenn die dielektrischen Funktionen der untersuchten Proben z. B. aufgrund von verschiedenen Aggregationsmechanismen (Kap. 3, Abschn. 3.2) oder starken Heterogenitäten auf der Nanoskala (Kap. 4, Abschn. 4.1 und 4.2) mit Fernfeldmethoden nicht extrahierbar sind. Das hohe Potential von komplementären quantenchemischen Berechnungen von Molekülschwingungen auf DFT-Basis, die sich in beugungsbegrenzter IR-Spektroskopie längst etabliert haben [159, 160], wurde mittlerweile auch im Falle von IR-Nanospektroskopie erkannt [161]. In der vorliegenden Arbeit wird mittels DFT eine IR-nanopolarimetrische Identifizierung von strukturellen Probeneigenschaften wie inter- und intramolekularen Wechselwirkungen sowie molekularer Orientierung präsentiert. Wegen der grundsätzlich hohen Anforderungen an Rechenkapazitäten wurden alle DFT-Rechnungen dieser Arbeit mit Hilfe von Computerclustern (Intel Xeon E5-basiert, maximal 50 Kerne und 3 GB RAM pro Kern) am Institut für Mathematik an der TU Berlin durchgeführt [162].

In DFT wird ein wechselwirkendes Vielelektronensystems im Grundzustand durch die korrespondierende Elektronendichte charakterisiert. Eine gute Einführung hierzu findet man in Ref. [163, 164]. Das Theorielevel einer DFT-Rechnung stellt die Kombination von einem Dichtefunktional und einem (endlichen) Basissatz dar. In dieser Dissertation wird größtenteils die oft in IR-Spektroskopie von organischen Verbindungen eingesetzte Kombination des Hybrid-Dichtefunktionals B3LYP und einer geeigneten Erweiterung des Basissatzes 6-31G verwendet [159]. B3LYP beinhaltet neben einem DFT-Anteil von Austausch- und Korrelationswechselwirkung im Rahmen der lokalen

Dichtenäherung (LDA) und der generalisierten Gradientennäherung (GGA) auch einen Hartree-Fock-Anteil der Austauschwechselwirkung [165, 166]. Die Elektronendichte lässt sich dabei aus Molekülorbitalen aufbauen, wobei Letztere als Linearkombinationen aus jedem Atom zugewiesenen Sätzen von Gauß-Typ-Basisfunktionen im iterativen Verfahren berechnet werden [164]. Bei kleineren Molekülen wird der Basissatz 6-31++G\*\* verwendet (s. z. B. Kap. 3, Unterabschn. 3.1.4). Dabei handelt es sich um eine Erweiterung von 6-31G [167] mit einem Satz von Polarisationsfunktionen (\*) [168] und diffusen Funktionen (+) [169] für alle chemischen Elemente. Bei größeren Molekülen, d. h. bei komplexeren DFT-Rechnungen, wird jedoch auf den kleineren Basissatz 6-31+G\* zurückgegriffen (s. z. B. Kap. 4, Unterabschn. 4.1.1). Der Unterschied liegt darin, dass hier alle Elemente außer Wasserstoff Polarisations- und diffuse Funktionen enthalten. Beide Basissätze eignen sich für quantenchemische Beschreibung von Molekülen, die aus Elementen H, C, N, O, S bestehen. Die hier IR-nanopolarimetrisch ebenfalls untersuchten Porphyrine enthalten jedoch Zink (Abschn. 3.2). Bei DFT-Charakterisierungen von solchen Molekülen hat sich dagegen das Theorielevel B3LYP/LANL2DZ bewährt [170, 171]. Der Basissatz LANL2DZ beschreibt die inneren, chemisch inerten Elektronen von schweren Atomen durch sogenannte effektive Rumpfpotentiale (ECP) und berücksichtigt relativistische Effekte [172].

Die DFT-Analysen erfolgen in dieser Arbeit wie folgt. Zunächst werden alle Verbindungen im molekularen Editor Avogadro (Version 1.2, Freeware) [173] definiert und mit Hilfe einer in die Software integrierten, klassischen Kraftfeldmethode [163] voroptimiert. Für die hier untersuchten, organischen Moleküle ist MMFF94 von Merck empfehlenswert [174]. Die quantenchemischen Einsichten werden mit Hilfe des kommerziell erhältlichen Programms Gaussian 09 (Revision D.01) gewonnen [175, 176]. Hier erfolgt die Strukturoptimierung des Grundzustands mittels DFT mit anschließender Berechnung von Molekülschwingungen in harmonischer Näherung (Vakuum,  $T = 0$  K). Man erhält die kartesischen Auslenkungen von allen Schwingungsmoden mit den korrespondierenden elektrischen Übergangsdipolmomenten  $\mu$  und den dazugehörigen Wellenzahlen. Als Maß für die IR-Absorption der Struktur bei der Polarisationsrichtung  $i = x, y, z$  dient dabei das Spektrum der jeweiligen Komponente des Betragsquadrats  $|\mu_i|^2$  [176]. Zur Visualisierung von Moleküleigenschaften werden die Gaussian-Rechnungen im Allgemeinen wieder in Avogadro importiert. Eine Ausnahme bilden die DFT-Ergebnisse in Kap. 3 (Unterabschn. 3.2.2), wo zur Darstellung von intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen GaussView (Version 5) [177] eingesetzt wird. Die Auslenkungen von Schwingungsmoden werden zur besseren Ansicht stark vergrößert dargestellt.

Zum direkten Vergleich mit gemessenen IR-Spektren werden die berechneten Wellenzahlen typischerweise mit geeigneten Skalierungsfaktoren korrigiert [159, 160]. Im Falle von B3LYP/6-31++G\*\* und B3LYP/6-31+G\* wird hier  $0.966 \times$  bzw.  $0.960 \times$  verwendet. Ferner ist es üblich, die berechneten Spektrallinien zu verbreitern [160]. Im Falle von B3LYP/LANL2DZ, d. h. bei ZnTPP, wird der Einfachheit halber kein Skalierungsfaktor eingeführt, da dort zur eindeutigen Identifizierung von supramolekularen Anordnungen zusätzlich zu IR- auch UV/VIS-Spektren berechnet werden (Kap. 3, Unterabschn. 3.2.1). Letztere werden mit Gaussian im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) auf dem gleichen Theorielevel durchgeführt [178, 179]. TD-DFT ermöglicht den quantenchemischen Zugang zu angeregten elektronischen Zuständen mit dazugehörigen Dipolmomenten der Elektronenübergänge bis zu einer vorgegebenen Anregungsenergie [175]. Es ist noch zu erwähnen, dass bei allen (TD-)DFT-Analysen nur Singulett-Zustände ausgerechnet wurden. Mit Ausnahme der einfach positiv geladenen Graphenverbindung in Kap. 4 (Unterabschn. 4.1.1) waren die berechneten Moleküle elektrisch neutral.

### 2.2.3 Starke und schwache Oszillatoren

Als Quellen der Absorption von IR-Strahlung lassen sich die in den Imaginärteilen  $\text{Im}(\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$  enthaltenen Banden insbesondere mit Hilfe einer DFT-basierten Zuordnung der Komponenten von  $|\mu|^2$  nach **Unterabschn. 2.2.2** spektral identifizieren. Die korrespondierenden Feldkomponenten  $E_x, E_y, E_z$  im Material werden jedoch von den Realteilen  $\text{Re}(\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$  mitbestimmt [180]. Als Maß für die Stärke der Manipulation von IR-Absorptionsbanden durch die materialspezifischen elektrischen Felder nach **Gl. 1.2** kann hier, wie auch im Falle der Reflexion, die Oszillatorstärke dienen [41]. Obwohl man diese aus DFT-Rechnungen von einzelnen Molekülen im Allgemeinen nicht abschätzen kann, vor allem aufgrund der fehlenden Information bezüglich der Anzahl der Moleküle im Volumen, ist die Oszillatorstärke aus den komplexen ( $\in \mathbb{C}$ ), mittels IR-SE extrahierten dielektrischen Funktionen direkt ersichtlich [35]. Die Begriffe „starke“ und „schwache“ Oszillatoren werden in dieser Dissertation im Rahmen einer Klassifizierung in Analogie zu Ref. [41] von A. Rösler verwendet. Als Merkmale eines starken Oszillators sollen spektrale Bereiche mit  $\text{Im}(\epsilon) > 1$  und  $\text{Re}(\epsilon) \leq 1$  gelten, wobei für einen schwachen Oszillator dementsprechend das Gegenteil gilt. Als Beispiel eines starken Oszillators ist in **Abb. 2.7a** die Streckschwingung  $\nu(\text{SiO}_2)$  einer dünnen, isotropen Oxidschicht von Si aus Ref. [181] gezeigt. Die starke Bande in  $\text{Im}(\epsilon(\text{SiO}_2))$  hat einen Bereich mit  $\text{Re}(\epsilon) \leq 0$ , der für anorganische Oxide typisch ist [41], zur Folge. • Insbesondere ist hier eine polarisationsabhängige Anregung von Polaritonen, Dünnschicht-Effekten nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  bei höheren Wellenzahlen, zu erwarten (**Kap. 5, Abschn. 5.1**).

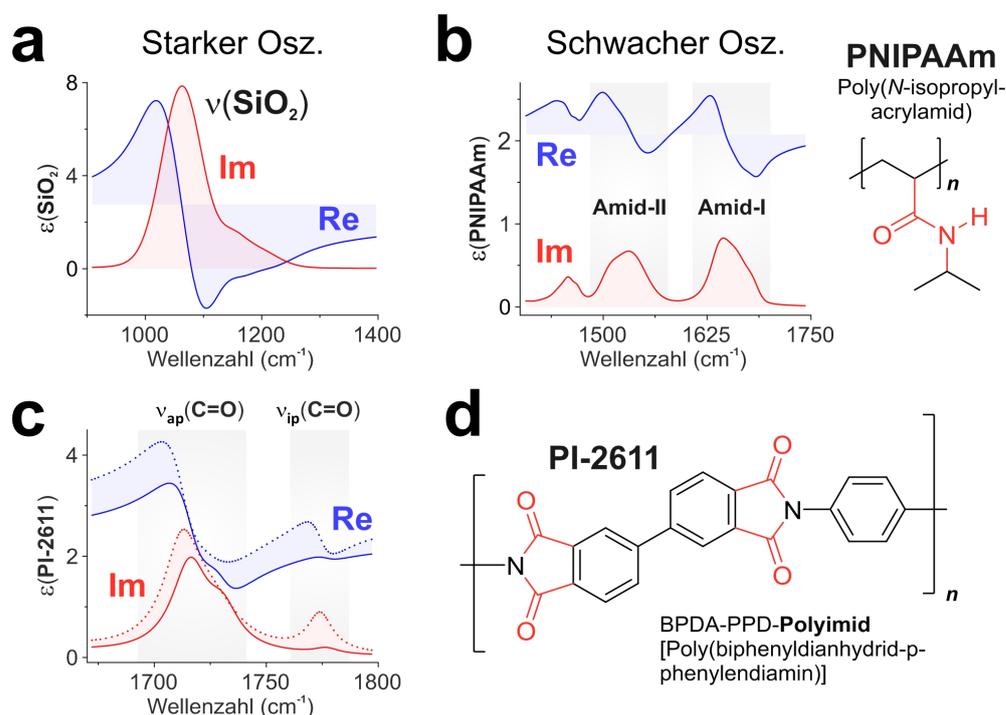


ABBILDUNG 2.7: Dielektrische Funktionen von dünnen Filmen mit verschiedener Oszillatorstärke. (a–c)  $\text{Re}(\epsilon)$  und  $\text{Im}(\epsilon)$  bestimmt mit Hilfe von IR-SE. (a) Der starke  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Oszillator einer isotropen Siliziumdioxidschicht repräsentativ für die von nativen Oxidschichten von Si. (b) Die schwachen Amid-I- und Amid-II-Oszillatoren eines isotropen PNIPAAm-Films, eines Modellsystems für Peptid- und Proteinfilme, mit Strukturformel (rechts). (c,d) Der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Oszillator eines uniaxialen PI-2611-Films (d) mit in- (c, gepunktet) und out-of-plane (c, durchgezogen) Komponenten als Beispiel für stärkere Oszillatoren in organischen Filmen.

Dagegen zeichnen sich z. B. dünne organische Filme, die Peptidbindungen enthalten, durch schwache Oszillatoren der hierzu korrespondierenden IR-Banden aus [35]. In Abb. 2.7b ist die dielektrische Funktion eines isotropen PNIPAAm-Films aus Ref. [151], welches nach der eingezeichneten Strukturformel als Polymer-Modellsystem für Zufallsknäuel betrachtet werden kann, exemplarisch dargestellt. Wie im Falle von Peptiden und Proteinen [182] lassen sich in  $\epsilon(\text{PNIPAAm})$  die Amid-I- und Amid-II-Banden, zu denen hauptsächlich  $\nu(\text{C=O})$  bzw. die Deformationsschwingung  $\delta(\text{N-H})$  und  $\nu(\text{C-N})$  beitragen, identifizieren. Man erkennt, dass sie das eingeführte Kriterium für schwache Oszillatoren  $\text{Im}(\epsilon) \leq 1$  und  $\text{Re}(\epsilon) > 1$  erfüllen. Die mit Hilfe von DFT berechneten Auslenkungen dieser charakteristischen Schwingungen der Peptidbindung findet man in Kap. 4 (Unterabschn. 4.1.4 und 4.2.2). • Die im Vergleich zu Abb. 2.7a deutlich geringere  $\text{Re}(\epsilon)$ -Variation von schwachen Oszillatoren kann die IR-Absorption lediglich geringfügig beeinflussen, sodass bei solchen Proben eine gute Peakübereinstimmung von IR-nanopolarimetrischen Spektren und  $\text{Im}(\epsilon)$  vorhersehbar ist.

Dünne Polymerfilme können jedoch auch höhere Oszillatorstärken im IR-Bereich zeigen. Als Beispiel hierzu sind in Abb. 2.7c die in- ( $\epsilon_x = \epsilon_y$ , gepunktet) und out-of-plane ( $\epsilon_z$ , durchgezogen) dielektrischen Funktionen eines uniaxialen PI-2611-Films aus Ref. [111] gezeigt. Die Strukturformel des Polyimids lässt sich Abb. 2.7d entnehmen, wobei die Zuordnung der Banden in  $\epsilon_{x=y}(\text{PI-2611})$  und  $\epsilon_z(\text{PI-2611})$  auf DFT-Ergebnissen aus Kap. 3 (Unterabschn. 3.1.2) basiert. Man sieht zunächst, dass die symmetrische Streck-schwingung  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$  ein schwacher Oszillator ist. Für die asymmetrische Schwingung  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$  gilt dagegen  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}, \epsilon_z) > 1$  und  $\text{Re}(\epsilon_{x=y}, \epsilon_z) > 1$ , was sie von den IR-Banden in Abb. 2.7a,b unterscheidet. • Obwohl Letztere kein „starker“ Oszillator nach der obigen Klassifizierung ist, ist hier wegen der im Vergleich zu schwachen Oszillatoren stärkeren Variation von Realteilen eine signifikante spektrale Manipulation der  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$ -Bande in Absorptions- und somit in IR-nanopolarimetrischen Spektren zu erwarten.

## 2.2.4 Optische FDTD- und RCWA-Simulationen

Das nach Gl. 1.2 für die Berechnung von IR-Absorption unter der AFM-Spitze notwendige E-Feld ist eine Lösung der Maxwell-Gleichungen [180]. Diese ist mit Hilfe von elektrodynamischen Simulatoren numerisch zugänglich. In Bezug auf  $\epsilon$ -Tensoren werden hier IR-ellipsometrisch gemessene Daten von homogenen Materialien wie in Unterabschn. 2.2.3 verwendet, sodass sich der Einsatz von optischen Simulationen in dieser Arbeit auf Schichten bzw. in-plane periodische (s. unten) Proben beschränkt. Vorher ist noch zu bemerken, dass obwohl die Wärmeausdehnung und Wärmeleitfähigkeit von anisotropen Materialien grundsätzlich ebenfalls durch  $\alpha_{\text{T}}$ - bzw.  $\kappa$ -Tensoren beschrieben werden [183, 184], handelt es sich hierbei um keine polarisationsabhängigen Größen. Insbesondere wird in dieser Dissertation eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter  $P_{\text{Abs}}$  und IR-nanopolarimetrischen Spektren am Beispiel eines in-plane orientierten Polyimidfilms, eines Probensystems mit bekannter  $\alpha_{\text{T}}$ - bzw.  $\kappa$ -Anisotropie [185–187], gezeigt (s. hierzu Kap. 3, Unterabschn. 3.1.3). Zur Spektreninterpretation ist daher eine Berücksichtigung von thermischen Materialparametern, deren experimentelle Bestimmung im Allgemeinen komplexe Aufbauten [188, 189], vor allem bei dünnen Proben [190, 191], erfordert, grundsätzlich nicht notwendig.

Alle elektrodynamischen Simulationen wurden in der vorliegenden Dissertation mittels der kommerziell erhältlichen Software RSoft Photonics CAD Suite von Synopsis (Versionen 2014–2019) auf einem handelsüblichen Rechner am ISAS Berlin (Intel Xeon E3-basiert, 32 GB RAM) durchgeführt [192]. Die Software enthält neben der dreidimensionalen CAD-Oberfläche [193] die zwei Simulatoren RSoft FullWAVE [194] und

RSoft DiffractMOD [195] zur Lösung von Maxwell-Gleichungen. Zunächst wird hier ein CAD-Modell der zu untersuchenden Struktur erstellt und die (dreidimensionale) Rechendomäne definiert. Den einzelnen Objekten werden  $\epsilon$ -Literaturdaten zugeordnet, wobei die Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien von RSoft erkannt werden. Weiterhin lässt sich die IR-Quelle als Funktion der Polarisierung und Wellenzahl modellieren. Hier werden dafür stets ebene Wellen verwendet. Letztere werden in Abbildungen durch den Wellenvektor  $k(\theta, \phi)$  symbolisiert. Das einfallende Feld wird normiert. Die spektrale Auflösung entspricht der von korrespondierender Messung.

FullWAVE basiert auf FDTD, der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich [196]. Die Methode löst die Maxwell-Gleichungen mit Hilfe der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung, wo die Differentialquotienten durch zentrale Differenzenquotienten (finite Differenzen) approximiert werden. Die Rechendomäne wird dabei in sogenannte Yee-Zellen, benannt nach dem Erfinder, mit variablen Kantenlängen unterteilt [197]. Man spricht vom FDTD-Netz, welches die räumliche Auflösung der Methode bestimmt. Die Berechnung der elektromagnetischen Feldkomponenten schreitet dann in diskreten Zeitschritten rekursiv voran bis zur Erreichung von stationären Werten. Trotz der rechenintensiven Algorithmen hat sich FDTD bei numerischen Studien der Licht-Materie-Wechselwirkung auf dem Gebiet der Nanotechnologie und Nanophotonik weitgehend etabliert [198]. Der große Vorteil dieser Simulationsmethode in Bezug auf IR-Nanopolarimetrie liegt darin, dass sie eine Modellierung des Einflusses des Nahfelds der AFM-Spitze auf die Absorptionseigenschaften der Probe ermöglicht [64, 99], was u. a. in [Unterabschn. 2.2.5–2.2.8](#) verdeutlicht wird. Für die zu diesem Zweck gewählten Zellengrößen gilt dabei, dass die in-plane Auflösung stets  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  beträgt und die out-of-plane Auflösung in Abhängigkeit von der Dicke  $d$  der zu simulierenden Probe manuell angepasst wird. Sie beträgt hier für  $d \geq 10 \text{ nm}$  ebenfalls  $2 \text{ nm}$  (würfelförmige Yee-Zellen) und wird für  $d < 10 \text{ nm}$  feiner gewählt, sodass die Dicke dann jeweils durch fünf (kastenförmige) Yee-Zellen repräsentiert wird. Zudem ist in FullWAVE eine automatische konforme Behandlung von Zellen an gekrümmten Objektflächen, wie z. B. der Krümmung der simulierten AFM-Spitze, implementiert. Die interne Auflösung des FDTD-Algorithmus des Simulators ist an solchen Stellen tatsächlich größer. Die optimale zeitliche Auflösung wird von der Software selbst bestimmt [194]. Eine FDTD-Simulation mit offenen Randbedingungen wird dabei mit Hilfe von künstlichen Medien realisiert, welche die Rechendomäne umgeben und eine reflexionslose, vollständige Absorption an ihren Rändern erzeugen. Man spricht von sogenannten Perfectly-Matched-Layer-Randbedingungen (PML) [199]. Für die PML-Dicke werden hier ebenfalls die von FullWAVE empfohlenen optimalen Werte verwendet. Es können jedoch auch beliebige Strukturen in-plane periodisch fortgesetzt werden [119].

In der Rechendomäne lassen sich beliebige zwei- und dreidimensionale FDTD-Monitore von berechneten, d. h. stationären, Feldkomponenten  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$  sowie der materialspezifischen Absorption definieren. Diese polarisationsabhängigen Größen können sowohl ortsabhängig in einer Ebene bei einer festen Wellenzahl (s. z. B. [Unterabschn. 2.2.5](#)) als auch spektral als Volumenintegrale (s. z. B. [Kap. 5](#), [Unterabschn. 5.2.1](#)) dargestellt werden. Hier ist zu bemerken, dass die absorbierte Leistung nach [Gl. 1.2](#) ohne Volumenintegration der (über eine Wellenperiode) zeitlich gemittelten, ortsabhängigen Divergenz des Poynting-Vektors entspricht [194]. Bei FDTD-Simulationen von anisotropen Wellenphänomenen, wie z. B. der Propagation von Dünnschicht-Polaritonen, ist es jedoch von großem Vorteil, zunächst auf das zeitliche Mittel zu verzichten und sowohl das E-Feld als auch die Divergenz des Poynting-Vektors bei einem festen Zeitpunkt

bzw. Phase zu visualisieren (s. hierzu [Kap. 5](#), [Unterabschn. 5.1.1](#) und [5.1.2](#)).

DiffractionMOD liegt RCWA, die rigorose Analyse gekoppelter Wellen, zugrunde. Die ursprünglich zur Beugungsanalyse von optischen Gittern entwickelte RCWA [200] ist inzwischen eine weit verbreitete Methode zur Simulation der Fernfeldantwort von diffraktiven optischen Elementen [201] und Metamaterialien [202]. Diese Methode wird hier vor allem zur Simulation von IR-nanopolarimetrischen Fernfeldanwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu FDTD löst RCWA die Maxwell-Gleichungen im Fourier-Raum und setzt daher in-plane periodische Randbedingungen voraus. Die elektromagnetischen Feldkomponenten werden als Summen von gekoppelten Wellen dargestellt und in die out-of-plane Richtung analytisch propagiert. Dazu wird die zu simulierende Struktur in Schichten mit rechteckigen Höhenprofilen unterteilt [203, 204]. Letzter Schritt wird jedoch von den in dieser Arbeit untersuchten periodischen Nanomaterialien aus Gold automatisch erfüllt ([Abschn. 5.3](#)). Die Genauigkeit von RCWA wird dann lediglich durch die Anzahl von Harmonischen der (in-plane) Fourier-Entwicklung bestimmt [195]. Die Nanomaterialien werden hier mit acht Harmonischen simuliert [157]. Im Falle von homogenen Filmen, d. h. bei Null Harmonischen, entspricht RCWA den optischen Schichtrechnungen, die oft bei IR-SE-Analysen durchgeführt werden [40, 43].

DiffractionMOD erlaubt eine spektrale Berechnung von polarisationsabhängigen Reflektivitäten nach [Bez. 2.6](#). Die absorbierte Leistung nach [Gl. 1.2](#) ist dabei über den korrespondierenden Absorptionsgrad der simulierten Probe zugänglich [195]. Bei homogenen Filmen kann dieser zur analytischen, modellfreien Charakterisierung von IR-nanopolarimetrischen Spektren, d. h. ohne rechenaufwändige FDTD-Modellierung der Spitze, eingesetzt werden. Wann hier gute Übereinstimmungen zu erwarten sind, wird nun aus den letzten Unterabschnitten dieses Kapitels ersichtlich. Oft werden FDTD und RCWA auch zusammen eingesetzt [205], insbesondere wenn eine Berechnung von sowohl Nah- als auch Fernfeldern der Probe notwendig ist [118]. Letzteres wird in dieser Dissertation ebenfalls gezeigt (s. [Kap. 6](#), [Abschn. 6.1](#)).

### 2.2.5 Das Ellipsoidmodell und IR-Absorption von isotropen Filmen

Das Ersetzen der pyramidenförmigen, Au-beschichteten AFM-Spitze aus Si ([Unterabschn. 2.1.4](#)) durch ein volles Rotationsellipsoids aus Gold mit out-of-plane Orientierung (z-Richtung) hat sich bei der theoretischen Beschreibung von s-SNOM, einer spitzenbasierten Nahfeldmethode, durchgesetzt [206]. Die dort verwendeten  $x=y$ - und  $z$ -Dimensionen des Ellipsoids von  $120\text{ nm}$  (Breite) bzw.  $300\text{ nm}$  (Höhe) liefern zum einen eine gute Approximation des Radius der Spitze  $r_{\text{Tip}} = 30\text{ nm}$ . Zum anderen wird dadurch das Maximum der lokalen Plasmonenresonanz (LPR) des Au-Ellipsoids weit außerhalb des hier untersuchten spektralen Bereichs blauverschoben ( $\ll \lambda(\text{IR-QCL})$ , [99]). Dieser nichtresonante Nahfeldfall des plasmonischen Ellipsoidmodells nach Ref. [206] lässt sich zu Simulationszwecken von IR-Nanopolarimetrie mittels FDTD übernehmen und ist in [Abb. 2.8a,b](#) schematisch dargestellt. Zur folgenden orts- und polarisationsabhängigen numerischen Analyse von E-Feldern und der IR-Absorption der Probe in Kontakt mit dem Au-Ellipsoid sind die zwei in [Abb. 2.8a](#) eingezeichneten zweidimensionalen FDTD-Monitore bereits ausreichend [64, 67]. Letztere sind parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene und enthalten die Hauptachse des Ellipsoids nach [Abb. 2.8b](#). Für den (festen) Einfallswinkel gilt  $\theta = 70^\circ$ .

Im Rahmen einer systematischen Vorgehensweise zur Behandlung von für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse relevanten Fällen wird hier zunächst auf den einfacheren Spezialfall von isotropen, schwachen Oszillatoren auf nichtmetallischen

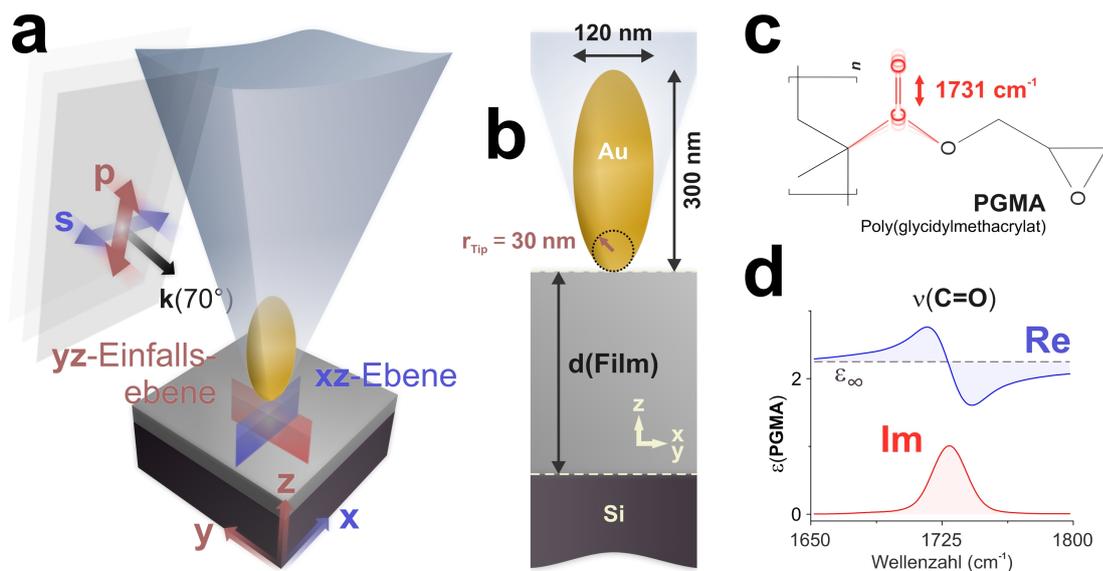


ABBILDUNG 2.8: Das plasmonische Ellipsoidmodell der goldbeschichteten AFM-Spitze. (a) Schematische Darstellung der FDTD-Modellierung von IR-Nanopolarimetrie bei  $\theta = 70^\circ$ , wo die angedeutete pyramidenförmige AFM-Spitze durch ein volles, out-of-plane orientiertes Au-Rotationsellipsoid ersetzt wird. (b) Geometrische Parameter des Ellipsoids in Kontakt mit einem IR-absorbierenden Film der Dicke  $d$  auf Si. (c,d) PGMA als Modellpolymer für schwache Oszillatoren mit Strukturformel und eingezeichneter  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung in c sowie der korrespondierenden dielektrischen Funktion in d.

Substraten eingegangen. Als Modellsysteme eignen sich dazu PGMA-Filme auf Si. Die in der Strukturformel des Polymers in Abb. 2.8c eingezeichnete  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  stellt nach  $\epsilon(\text{PGMA})$  in Abb. 2.8d und Unterabschn. 2.2.3 einen schwachen Oszillator dar. Die Simulationen von Probensystemen mit starken Oszillatoren findet man in Kap. 5 (Abschn. 5.1 und 5.2). Die dielektrische Funktion von PGMA wurde aus einem dünnen isotropen Film extrahiert [151], wobei der markierte reelle Offset  $\epsilon_\infty$  die dielektrischen Eigenschaften des Polymers bei höheren Wellenzahlen fern vom IR-QCL-Bereich beschreibt [35]. Für das Siliziumsubstrat, das hier zur Vereinfachung noch keine native Oxidschicht enthalten soll, werden  $\epsilon$ -Daten von IR-transparentem Si aus Ref. [207] eingesetzt. Letzteres gilt für alle optischen Simulationen von (reinem) Si dieser Arbeit. Für die Umgebungsluft und die in Abb. 2.8a,b angedeutete, das Au-Ellipsoid umgebende Form der AFM-Spitze wird  $\epsilon(\text{Luft}) = 1$  angenommen. Die  $\epsilon(\text{Au})$ -Daten stammen aus Ref. [208] und werden ebenfalls durchgehend verwendet. Mittels Schichtdickenvariation von isotropen Filmen lassen sich die nahfeldinduzierten, anisotropen Beiträge der AFM-Spitze zur IR-Absorption der Probe im Rahmen des Ellipsoidmodells charakterisieren. Am Beispiel von FDTD-Rechnungen eines isotropen  $300\text{ nm}$  PGMA-Films bei  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bzw.  $1731\text{ cm}^{-1}$  wird nun auf größere Materialdicken auf Si eingegangen. Analog dazu folgt im nächsten Unterabschnitt die Diskussion der FDTD-Ergebnisse eines  $10\text{ nm}$  isotropen PGMA-Films, der ultradünne Proben auf Si repräsentiert.

Die (unter PML-Randbedingungen nach Unterabschn. 2.2.4) berechnete Absorption für den Fall von  $300\text{ nm}$  PGMA ist Abb. 2.9a–c (p-Polarisation) bzw. 2.9d–f (s-Polarisation) zu entnehmen. Zum Vergleich sind in Abb. 2.9a,d die FDTD-Simulationen ohne das Ellipsoid gezeigt. Bei den oben markierten Polarisationsrichtungen handelt es sich um Projektionen auf die jeweiligen FDTD-Monitore nach Abb. 2.8a. Die polarisationsabhängigen Nahfeldbeiträge des Au-Ellipsoids parallel und senkrecht zur

Einfallsebene in [Abb. 2.9b,f](#) bzw. [2.9c,e](#) stehen im Einklang mit Ref. [64, 209]. Die Spitzenverstärkung der IR-Absorption des Films ist dabei lediglich bei p-polarisiertem Einfall zu erkennen. Diese setzt sich jedoch nicht nur aus dem  $E_z$ -Nahfeld zusammen. Die Asymmetrie der Nahfeldverteilung bezüglich der Hauptachse des Ellipsoids in [Abb. 2.9b](#) deutet auf eine Verstärkung des  $E_y$ -Feldes hin, sodass hier sowohl die out-of-plane als auch die in-plane LPR angeregt werden. Im Einklang mit Ref. [99, 100] kann als charakteristische Reichweite des symmetrischen  $E_z$ -Nahfelds in [Abb. 2.9c](#) tatsächlich  $r_{\text{Tip}} = 30 \text{ nm}$  dienen. Bei s-Polarisation in [Abb. 2.9e,f](#) sind dagegen hauptsächlich Fernfeldbeiträge, d. h. die IR-Absorption des einfallenden  $E_x$ -Feldes, zu sehen. Im Folgenden werden diese polarisationsabhängigen Effekte an weiteren Beispielen mit Hilfe von korrespondierenden (zeitlich gemittelten, [Gl. 1.2](#))  $|\mathbf{E}|$ -Komponenten überprüft.

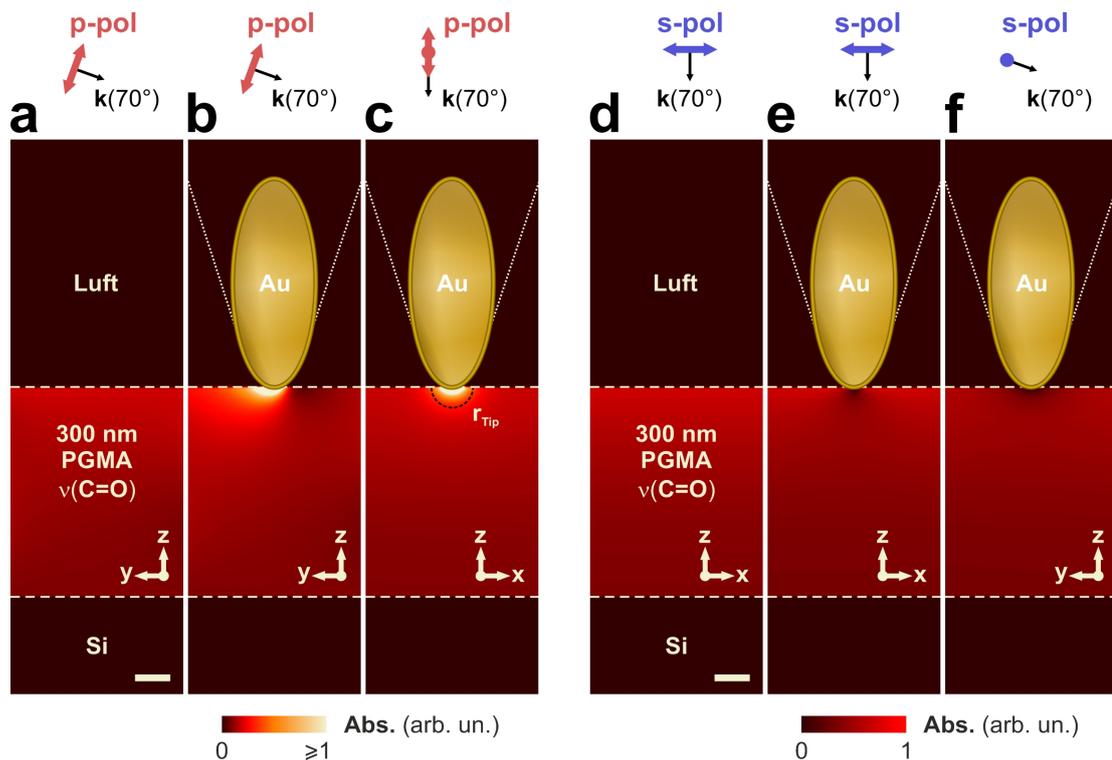


ABBILDUNG 2.9: Modellierung der IR-Absorption eines isotropen  $300 \text{ nm}$  PGMA-Films auf Si. (a–f) FDTD-Simulationen von  $\nu(\text{C=O})$  des Films bei p- (a–c) und s-Polarisation (d–f) ohne (a,d) bzw. mit dem Au-Ellipsoid (b,c,e,f) durchgeführt bei  $1731 \text{ cm}^{-1}$  und  $\theta = 70^\circ$ . Die Ergebnisse in a,b,f zeigen die yz-Einfallssebene und die in c,d,e die xz-Ebene. Die Projektionen von Polarisationsrichtungen sind eingezeichnet. Die kurzreichweitige plasmonische Nahfeldverstärkung der IR-Absorption ist nur bei p-Polarisation in b,c zu erkennen. Man beachte die von a–c unabhängige Normierung und andere Farbpalette von Simulationen in d–f. Maßstabsbalken (a,d: weiß):  $50 \text{ nm}$ .

- Die mit Hilfe von [Abb. 2.9](#) gewonnenen Einsichten lassen sich bereits auf uniaxiale Anisotropie mit  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}) \geq \text{Im}(\epsilon_z)$  verallgemeinern, wo bei größeren Polymerschichtdicken auf Silizium ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) wegen des geringeren Beitrags der Spitzenverstärkung eine bessere Übereinstimmung von IR-nanopolarimetrischen Spektren mit einfacheren optischen Schichtrechnungen des polarisationsabhängigen Absorptionsgrades mit Hilfe von RCWA ([Unterabschn. 2.2.4](#)) zu erwarten ist.

Zur besseren Veranschaulichung der Spitzenverstärkung wurden in [Abb. 2.9a–c](#) und [2.9d–f](#) unterschiedliche Farbpaletten verwendet. Die zwei Skalen wurden dabei

ebenfalls polarisationsabhängig gewählt, da die IR-Absorption von solchen dünnen Filmen bei einem Einfallswinkel um  $70^\circ$  auch ohne die AFM-Spitze bei p-Polarisation typischerweise stärker als bei s-Polarisation ist (s. hierzu [Kap. 3, Unterabschn. 3.1.3](#) und [Kap. 5, Unterabschn. 5.1.1](#)). Dies hängt mit der Abstrahlcharakteristik der Dipole zusammen [180]. In Bezug auf IR-Nanopolarimetrie kann daher eine unabhängige Normierung von p- und s-polarisierten Messdaten und ferner deren Differenzbildung, die hier als IR-nanopolarimetrischer Kontrast bezeichnet wird, große Vorteile mit sich bringen. Dadurch werden insbesondere feine Peakverschiebungen und geringe Unterschiede in IR-Bandenformen im Allgemeinen besser dargestellt. Letzteres erlaubt eine detailliertere Analyse von Anisotropie und Spektrum–Struktur-Korrelationen.

## 2.2.6 Spitzenverstärkung von ultradünnen Filmen

Verringert man nun die Schichtdicke des isotropen PGMA auf  $10\text{ nm}$  ( $< r_{\text{Tip}}$ ), so wird die p-polarisierte Absorption von  $\nu(\text{C=O})$  bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  nach [Abb. 2.9b,c](#) von der Spitzenverstärkung, also vom SEIRA-Effekt der AFM-Spitze, bestimmt. Nach [Unterabschn. 2.2.5](#) ist hierzu die Darstellung der Einfallsebene für p- und der Ebene senkrecht dazu für s-polarisierte FDTD-Rechnungen, die in [Abb. 2.10a–c](#) bzw. [2.10d–f](#) zu finden sind, ausreichend. Zur besseren Ansicht sind die oberen Teile des Ellipsoids nicht gezeigt. Zusätzlich zur Absorption des Films ([Abb. 2.10c,f](#)) sind in [Abb. 2.10b,c](#) bzw. [2.10d,e](#) die dazugehörigen  $|\mathbf{E}|$ -Verteilungen dargestellt (ebenfalls mit polarisationsabhängigen Skalen). Man sieht, dass die p-polarisierte IR-Absorption des Films in [Abb. 2.10c](#) überwiegend vom out-of-plane  $E_z$ -Nahfeld des Au-Ellipsoids stammt ([Abb. 2.10b](#)), wobei ein deutlich geringerer (asymmetrischer) in-plane  $E_y$ -Beitrag hier zusätzlich vorhanden ist ([Abb. 2.10a](#)). Die s-polarisierte IR-Absorption des PGMA-Films in [Abb. 2.10f](#) kommt dagegen wiederum hauptsächlich vom einfallenden  $E_x$ -Feld ([Abb. 2.10d](#)), im Einklang mit [Abb. 2.9e,f](#). Der  $E_z$ -Nahfeldbeitrag in [Abb. 2.10e](#) ist dabei als ein untergeordneter Effekt zu betrachten, was im nächsten Unterabschnitt verdeutlicht wird.

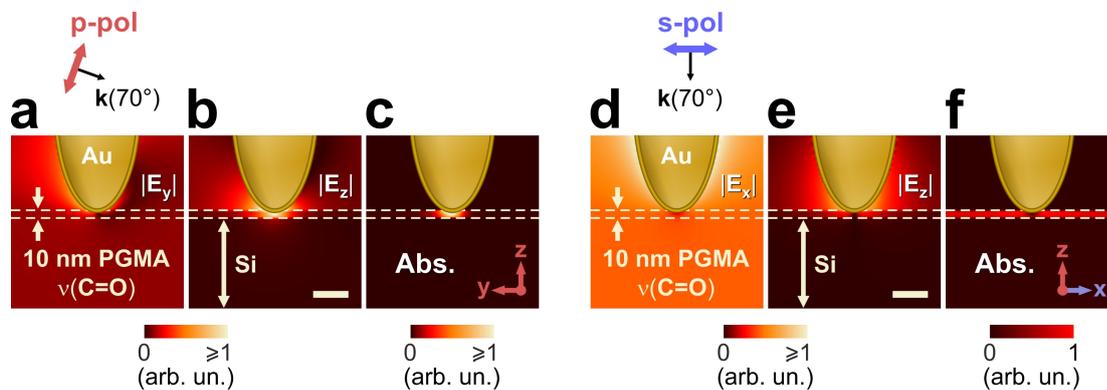


ABBILDUNG 2.10: Modellierung eines isotropen  $10\text{ nm}$  PGMA-Films auf Si. (a–f) FDTD-Simulationen von  $\nu(\text{C=O})$  bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  und  $\theta = 70^\circ$  im Falle von p- (a–c) und s-Polarisation (d–f). Die Projektionen von Polarisationsrichtungen auf die yz-Einfallsbzw. xz-Ebene sind markiert. Die Rechnungen zeigen zeitlich gemittelte Felder (a:  $|\mathbf{E}_y|$ ; b,e:  $|\mathbf{E}_z|$ ; d:  $|\mathbf{E}_x|$ ) sowie die korrespondierende IR-Absorption (c,f). Der IR-nanopolarimetrische Kontrast in ultradünnen Filmen ist stark durch das plasmonische  $E_z$ -Nahfeld der Spitze bei p-Polarisation (b) geprägt. Man beachte die vier verschiedenen Skalierungen und andere Farbpalette in f. Maßstabsbalken (b,e):  $50\text{ nm}$ .

- Der in [Abb. 2.10](#) simulierte SEIRA-Effekt der AFM-Spitze erhöht die Sensitivität von IR-Nanopolarimetrie bei p-Polarisation und erlaubt insbesondere eine Verstärkung der

out-of-plane Absorption von dünnen uniaxialen Proben, sodass hier auch für  $\text{Im}(\epsilon_z) < \text{Im}(\epsilon_{x=y})$  ein aussagekräftiger IR-nanopolarimetrischer Kontrast zu erwarten ist. Bevor zu Spezialfällen der molekularen Orientierung auf Si übergegangen wird, lässt sich bemerken, dass komplexere Nahfeldeffekte in ultradünnen Filmen ( $d \leq 10 \text{ nm}$ ), zu denen plasmonische Spitze-Substrat-Kopplungen im Falle von vergrabenen Schichten auf rauen metallischen Substraten (Kap. 4, Unterabschn. 4.1.5) sowie spitzeninduzierte Dünnschicht-Polaritonen im Falle von starken Oszillatoren (Kap. 5, Unterabschn. 5.1.2) gehören, grundsätzlich eine spektrale FDTD-Modellierung der Methode zur Interpretation der Messergebnisse erfordern. Man erkennt außerdem, dass zur Simulation des SEIRA-Effekts die Spitze ebenfalls durch eine Nanostruktur geringerer Höhe repräsentiert werden kann. Die dadurch gewonnene Rechenzeit ermöglicht eine feinere Auflösung der Filme nach Unterabschn. 2.2.4.

### 2.2.7 IR-Absorption von anisotropen Filmen

Um die anisotrope IR-Absorption bei verschiedenen in- und out-of-plane molekularen Orientierungen mittels des isotropen  $\epsilon(\text{PGMA})$ -Tensors (Abb. 2.8d) zu simulieren, können z. B. eine oder zwei beliebige orthogonale Komponenten der  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung durch den IR-transparenten  $\epsilon_\infty$ -Offset ersetzt werden. Die daraus resultierende, hypothetische uniaxiale Anisotropie aufgrund von orientierten (schwachen) „ $\nu(\text{C=O})$ “-Oszillatoren von „PGMA“ bei  $1731 \text{ cm}^{-1}$  sei hier mit Hilfe der folgenden Nomenklatur

$$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\infty & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\infty \end{pmatrix} \xrightarrow[\nu(\text{C=O})]{\text{PGMA}} \nu_X(\text{C=O}), \quad \begin{pmatrix} \epsilon_\infty & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \xrightarrow[\nu(\text{C=O})]{\text{PGMA}} \nu_{YZ}(\text{C=O}) \quad (2.7)$$

etc. abgekürzt. Das „Abschalten“ von Oszillatoren findet z. B. bei der Analyse von IR-SE-Spektren praktische Anwendungen [40, 111]. Eine Verallgemeinerung auf biaxiale Anisotropie lässt sich hieraus z. B. durch spektrale Verschiebungen von einzelnen orientierten Oszillatoren mit anschließender Summation der resultierenden  $\epsilon$ -Tensoren konstruieren, sodass deren Analyse analog erfolgt.

Handelt es sich lediglich um einen in-plane Oszillator ausgerichtet entweder parallel ( $\nu_Y(\text{C=O})$ ) oder senkrecht zur Einfallsebene ( $\nu_X(\text{C=O})$ ), so verschwindet die out-of-plane IR-Absorption (Gl. 1.2). Die polarisationsabhängigen FDTD-Simulationen der in-plane Absorption von solchen hypothetischen  $50 \text{ nm}$  dicken Filmen auf Silizium sind Abb. 2.11a–d bzw. 2.11e–h, wo die Orientierungen der Oszillatoren zusätzlich in die Koordinatensysteme eingezeichnet sind, zu entnehmen. Die FDTD-Monitore parallel und senkrecht zur Einfallsebene in Abb. 2.11a bzw. 2.11b zeigen, dass sich die anisotrope IR-Absorption hervorgerufen durch den  $\nu_Y(\text{C=O})$ -Oszillator mit p-Polarisation aufnehmen lässt. Mit s-Polarisation ist diese dagegen nicht zugänglich, was von den korrespondierenden Rechnungen in Abb. 2.11c und 2.11d bestätigt wird. Dreht man nun den Oszillator senkrecht zur Einfallsebene  $\nu_Y(\text{C=O}) \rightarrow \nu_X(\text{C=O})$  und führt die Rechnungen analog durch, so erhält man annähernd die umgekehrte Situation. Die in-plane Absorptionseigenschaften des anisotropen Films mit  $\nu_X(\text{C=O})$  werden nun nicht mehr bei p- (Abb. 2.11e,f), sondern überwiegend bei s-Polarisation (Abb. 2.11g,h) aufgenommen.

Sind die Moleküle so parallel zur Einfallsebene orientiert, dass es zusätzlich eine äquivalente out-of-plane Komponente der Oszillatoren beschrieben durch  $\nu_{YZ}(\text{C=O})$  gibt (Bez. 2.7), so erkennt man in der zu Abb. 2.11a korrespondierenden FDTD-Simulation in Abb. 2.11i den komplexeren Fall aus Abb. 2.9b wieder. Die IR-nanopolarimetrische Charakterisierung lässt sich hier jedoch durch eine  $90^\circ$ -Drehung der Probe  $\nu_{YZ}(\text{C=O}) \rightarrow$

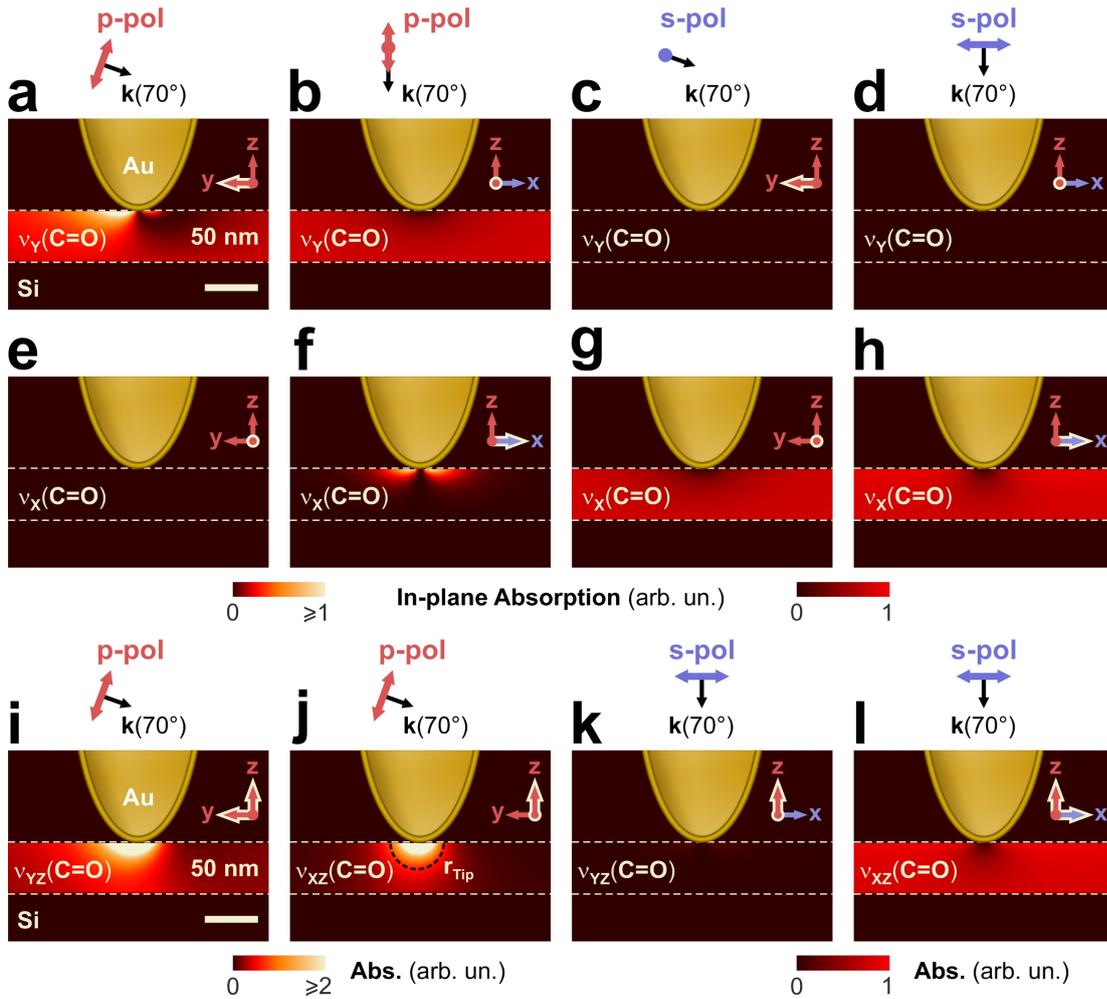


ABBILDUNG 2.11: Modellierung der IR-Absorption von anisotropen 50 nm Filmen auf Si. (a–l) FDTD-Simulationen der Absorption der Filme aufgrund von hypothetischen, orientierten „ $\nu(\text{C}=\text{O})$ “-Oszillatoren von „PGMA“ durchgeführt bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  und  $\theta = 70^\circ$ . (a–h) Die in-plane Oszillatoren  $\nu_y(\text{C}=\text{O})$  (a–d) sowie  $\nu_x(\text{C}=\text{O})$  (e–h) bei p- (a,b,e,f) bzw. s-Polarisation (c,d,g,h). (i–l) Die zu a,e,d,h korrespondierenden Rechnungen mit zusätzlicher out-of-plane Komponente (i,k:  $\nu_{yz}(\text{C}=\text{O})$ ; j,l:  $\nu_{xz}(\text{C}=\text{O})$ ). Die Daten deuten auf eine hohe Sensitivität von IR-Nanopolarimetrie bezüglich in-plane Schwingungsbanden ausgerichtet parallel (a–d) sowie Banden ausgerichtet senkrecht zur yz-Einfallsebene (e,h,j,l). Man beachte die zwei polarisationsabhängigen Skalierungen und Farbpaletten. Maßstabsbalken (a,i: weiß): 50 nm.

$\nu_{xz}(\text{C}=\text{O})$  nach Abb. 2.11e–h vereinfachen. So ist in Abb. 2.11j die p-Polarisation nun hauptsächlich auf die out-of-plane Absorptionseigenschaften des Films über die, hier wegen Abb. 2.11e symmetrische, Spitzenverstärkung sensitiv (s. auch Abb. 2.9c und 2.10c). Die zu Abb. 2.11i,j korrespondierenden Rechnungen bei s-Polarisation sind dabei in Abb. 2.11k,l dargestellt. Die hohe Sensitivität in Bezug auf die in-plane Komponente des Oszillators nach Abb. 2.11h bleibt in Abb. 2.11l erhalten. Insbesondere verdeutlicht der Vergleich von Abb. 2.11d,h und 2.11k,l die oben auf Basis von Abb. 2.10d,e getroffene Aussage bezüglich des deutlich geringeren Beitrags der out-of-plane Komponente zur s-polarisierten IR-Absorption. Ein weiterer Vorteil der Ausrichtung der Probe nach Abb. 2.11j,l ist die Möglichkeit der IR-nanopolarimetrischen Aufnahme von Änderungen der molekularen Orientierung über  $\nu_z(\text{C}=\text{O}) \leftarrow \nu_{xz}(\text{C}=\text{O}) \rightarrow \nu_x(\text{C}=\text{O})$ . Ebenfalls wird hieraus der in Unterabschn. 2.2.6 erwähnte uniaxiale Spezialfall ersichtlich.

- Nach [Abb. 2.11](#) kann IR-Nanopolarimetrie an dünnen anisotropen Proben ( $d \geq 50 \text{ nm}$ ) geringer Oszillatorstärke auf Si zusätzlich zu spitzenverstärkten Absorptionseigenschaften von out-of-plane Oszillatoren ( $\text{Im}(\epsilon_z)$ ) auch die bevorzugte Ausrichtung von in-plane Oszillatoren parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene ( $\text{Im}(\epsilon_x)$ ,  $\text{Im}(\epsilon_y)$ ) spektral auflösen. Die Richtungen von Übergangsdipolmomenten lassen sich dabei mit der molekularen Orientierung mit Hilfe von DFT-Rechnungen von Molekülschwingungen ([Unterabschn. 2.2.2](#)) verknüpfen, wobei die schwachen Oszillatoren nach [Unterabschn. 2.2.3](#) hier zur einfacheren IR-Bandenzuordnung beitragen.

## 2.2.8 Dünne Filme auf metallischen Substraten

Die numerische Behandlung von Substraten aus Metallen erfolgt hier am Beispiel von in dieser Arbeit verwendetem Gold, wobei in diesem Unterabschnitt der Fall von flachem Au berechnet wird. Es werden FDTD-Simulationen eines isotropen  $50 \text{ nm}$  PGMA-Films präsentiert, woraus sich der anisotrope Spezialfall  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}) > \text{Im}(\epsilon_z)$  in Analogie zu [Abb. 2.10c,f](#) und [2.11j,l](#) ableiten lässt. Der Einfluss von Au-Rauheit wird mittels FDTD in [Kap. 4](#) ([Unterabschn. 4.1.5](#)) simuliert. Das Ellipsoidmodell nach [Abb. 2.8a,b](#) ist in [Abb. 2.12a](#) schematisch dargestellt. Wegen der hohen Leitfähigkeit des Goldsubstrats, die dem Drude-Verhalten [210] der in [Abb. 2.12b](#) gezeigten (und hier verwendeten) dielektrischen Funktion  $\epsilon(\text{Au})$  aus Ref. [208] zu entnehmen ist, wird die p-polarisierte Absorption der Probe nun vom durch die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung verstärkten SEIRA-Effekt der AFM-Spitze nach Ref. [107] geprägt. Die dipolare Kopplung wurde in [Abb. 2.12a](#) mit (+)  $\rightarrow$  (-) markiert. Man denke hier an die Spiegelladung in einer leitenden Platte [57, 206]. Stellt man die p- und s-polarisierten Rechnungen der  $\nu(\text{C=O})$ -Absorption von PGMA bei  $1731 \text{ cm}^{-1}$  mit gemeinsamer Skala nach [Abb. 2.12c](#) bzw. [2.12d](#) dar, so erscheint die Letztere dagegen vernachlässigbar klein.

Mit Hilfe der korrespondierenden  $|\mathbf{E}|$ -Verteilungen parallel ([Abb. 2.12e,f](#)) bzw. senkrecht ([Abb. 2.12g,h](#)) zur Einfallsebene sowie polarisationsabhängigen Skalen lassen sich die dominierenden Beiträge zur p- bzw. s-polarisierten IR-Absorption des Films auf Gold in Analogie zu [Unterabschn. 2.2.6](#) aufklären. Die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung bei p-polarisiertem Einfall ist bereits am im Vergleich zu [Abb. 2.10a](#) und [2.11a](#) höheren Grad der  $E_y$ -Symmetrie im Film in [Abb. 2.12e](#) zu erkennen. Das dadurch verstärkte out-of-plane  $E_z$ -Nahfeld des Au-Ellipsoids in [Abb. 2.12f](#) (mit wiederum  $r_{\text{Tip}} = 30 \text{ nm}$  als charakteristische Reichweite) bestimmt überwiegend die IR-Absorption nach [Abb. 2.12c](#). Bei s-polarisiertem Einfall in [Abb. 2.12g](#) sieht man eine partielle Auslöschung der in-plane Dipole an der Au-Oberfläche, im Gegensatz zu  $E_x$  im Falle des Si-Substrats ([Abb. 2.10d](#)). Dies folgt ebenfalls aus den  $\epsilon(\text{Au})$ -Daten ([Abb. 2.12b](#)). Die deutlich geringere IR-Absorption kommt hier dennoch hauptsächlich vom einfallenden in-plane  $E_x$ -Feld, trotz eines  $E_z$ -Spitzenbeitrags in [Abb. 2.12h](#) nach [Abb. 2.10e](#). Insbesondere steht Letzteres im Einklang mit [Abb. 2.10f](#).

- Nach [Abb. 2.12](#) liefern metallische Substrate eine wesentlich höhere Verstärkung der out-of-plane Absorption, sodass in diesem Zusammenhang eine IR-nanopolarimetrische Identifizierung der uniaxialen Anisotropie von dünnen Proben im Falle von  $\text{Im}(\epsilon_z) \ll \text{Im}(\epsilon_{x=y})$  ebenfalls zu erwarten ist. Insbesondere wird in dieser Dissertation die Möglichkeit der Aufnahme der in-plane Absorption von organischen Filmen auf Gold bei Schichtdicken bis hin zu Monolagen ( $1.5\text{--}4.5 \text{ nm}$ ) experimentell demonstriert (s. hierzu [Kap. 4](#), [Abschn. 4.1](#) und [4.2](#) bzw. [Kap. 6](#), [Abschn. 6.3](#)).

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass sich die in diesem Kapitel mittels eines

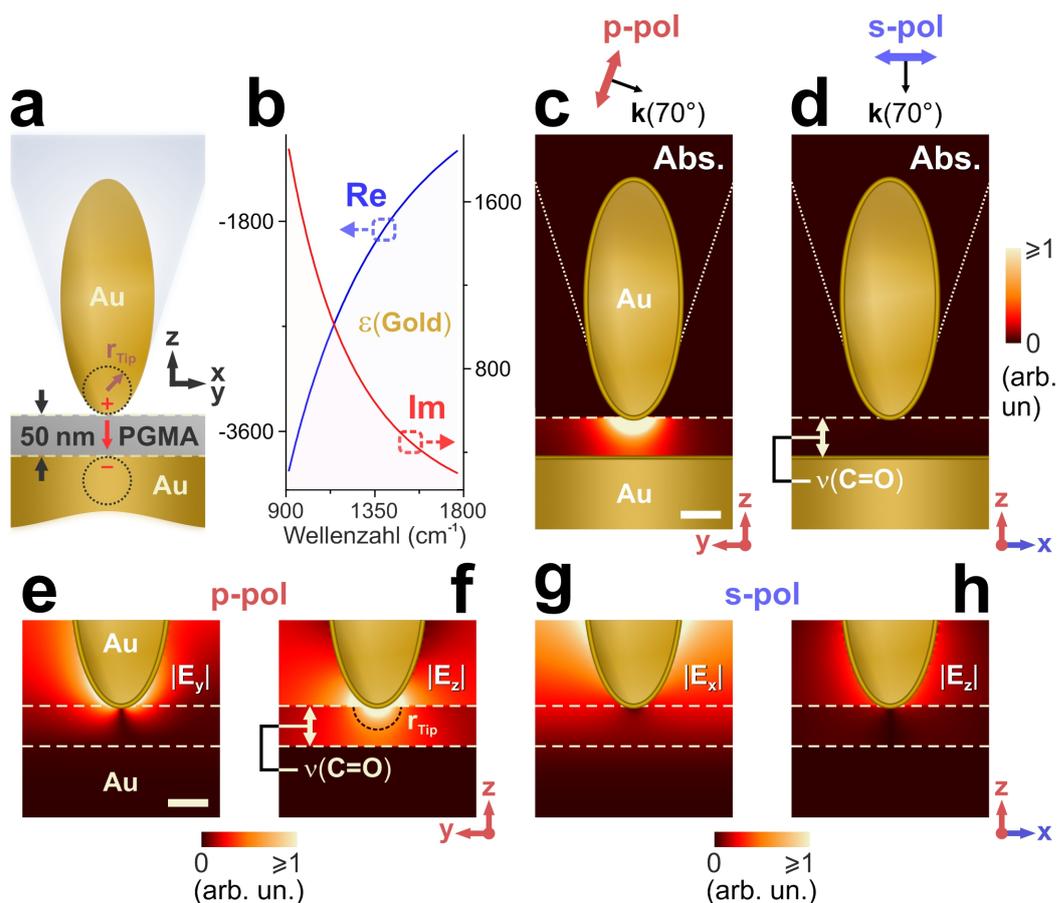


ABBILDUNG 2.12: Modellierung eines isotropen 50 nm PGMA-Films auf flachem Au. (a) Schematische Darstellung des plasmonischen Ellipsoidmodells mit Gold als Substrat. (b) Dielektrische Funktion von Au im spektralen Bereich des IR-QCLs. (c,d) FDTD-Simulationen der Absorption des Films ( $\nu(\text{C=O})$ ,  $1731 \text{ cm}^{-1}$ ) bei p- (c, yz-Einfallsebene) und s-Polarisation (d, xz-Ebene) mit gemeinsamer Skala und  $\theta = 70^\circ$ . (e-h) Die dazugehörigen (zeitlich gemittelten) Felder im Falle von p- (e:  $|E_y|$ ; f:  $|E_z|$ ) bzw. s-Polarisation (g:  $|E_x|$ ; h:  $|E_z|$ ) bei polarisationsabhängiger Skalierung. Die IR-Absorption von dünnen Filmen auf metallischen Substraten bei p- (c) und s-Polarisation (d) stammt überwiegend von verstärktem  $E_z$ -Nahfeld der Spitze (f) bzw. vom einfallenden  $E_x$ -Feld (g). Maßstabsbalken (c,e: weiß): 50 nm.

FDTD-Modells der AFM-Spitze gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Nahfeldbeiträge von IR-Nanopolarimetrie, u. a. in Bezug auf die Dicke und die Anisotropie des Materials, zur Festsetzung der Reihenfolge, bei der die Probensysteme und die experimentellen Ergebnisse systematisch diskutiert bzw. modelliert werden können, verwenden lassen. Wenn nichts anderes erwähnt wird, handelt es sich bei den Angaben von Schichtdicken der im Folgenden IR-nanopolarimetrisch charakterisierten geschlossenen Filme um Ergebnisse der am ISAS Berlin bereits durchgeführten Vorcharakterisierungen mittels UV/VIS-Ellipsometrie nach Ref. [151] bzw. IR-SE nach Ref. [112, 207]. Die Dicken sind als Mittelwerte mit einer Genauigkeit von mindestens  $\pm 0.5 \text{ nm}$  anzusehen. Letzteres gilt auch für die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von AFM-Aufnahmen an Materialkanten bestimmten mittleren Filmdicken.

## Kapitel 3

# Anisotropie von orientierten Polyimidfilmen und Porphyrinaggregaten

**P**OLYIMIDBASIERTE Materialien und Filme sind vielseitig einsetzbar und bieten zahlreiche industrielle Anwendungsmöglichkeiten, u. a. auf den Gebieten der Mikroelektronik [211, 212], Biomedizin [213], Batterie- [214] sowie Energie- und Umwelttechnik [215]. Die Stabilität von solchen Systemen hängt grundsätzlich von der molekularen Orientierung sowie der Dichte bzw. Oszillatorstärke der Polyimide ab [216]. In **Abschn. 3.1** wird IR-Nanopolarimetrie als eine neue Methode zur Charakterisierung solcher Materialeigenschaften auf der Nanoskala präsentiert. Die Experimente werden am Beispiel von zwei uniaxialen PI-2611-Filmen mit Schichtdicken von  $1.81 \mu\text{m}$  und  $84 \text{ nm}$ , unterstützt durch deren analytische Behandlung, durchgeführt. Porphyrine besitzen biologische Schlüsselfunktionen [217, 218] und können in Mikroorganismen auch in verschiedenen, hierarchisch organisierten Aggregationsformen vorkommen [219]. Die Idee, diese Naturprinzipien zur Herstellung von porphyrinbasierten biomimetischen Nanomaterialien und Oberflächen anzuwenden und die Anisotropie durch Mechanismen der supramolekularen Polymerisation, vorgegeben durch die Molekülstruktur und richtungsabhängige intermolekulare Wechselwirkungen [220, 221], zu manipulieren, ist auf große Resonanz gestoßen [222–227]. Insbesondere sind solche Porphyrinaggregate als funktionelle Komponenten von chemischen Sensoren [228], Lichtsammelmaterialien [229] und anderen (opto)elektronischen Vorrichtungen [230] anwendbar. Eine der zentralen Fragestellungen, die Verknüpfung von unterschiedlichen morphologischen Erscheinungsformen mit den zugrunde liegenden Aggregationsmechanismen, lässt sich mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie bei einer hohen Auflösung von orientierten Anlagerungen der Supramoleküle bzw. deren biaxialer Anisotropie beantworten. Letzteres wird in **Abschn. 3.2** am Beispiel der Selbstorganisation eines  $22 \text{ nm}$  ZnTPP-Films, geprägt von ergänzenden quantenchemischen Rechnungen, demonstriert.

### 3.1 Uniaxiale PI-2611-Filme

Die zwei homogenen,  $1.81 \mu\text{m}$  und  $84 \text{ nm}$  dicken Polyimidfilme auf Silizium, präpariert an der TU Dresden nach Ref. [231], wurden zusammen mit der UV/VIS-ellipsometrischen Dickenangabe des dünneren PI-2611-Films von Karin Sahre und Klaus-Jochen Eichhorn (IPF Dresden) zur Verfügung gestellt. Bevor zu deren Diskussion übergegangen wird, wird in **Unterabschn. 3.1.1** zunächst eine IR-nanopolarimetrische Charakterisierung der isotropen Referenz geringer Oszillatorstärke, des  $101 \text{ nm}$  dicken

PGMA-Films auf Si, hergestellt von Annika Kroning am ISAS Berlin mittels Rotationsbeschichtung nach Ref. [232], gegeben. Es lassen sich dabei 2 nm native Oxidschichten der Si-Substrate von PGMA [151] und PI-2611 [111] annehmen. Zusammen mit der Analyse der bekannten dielektrischen Funktionen der untersuchten PI-2611-Filme, womit in [Unterabschn. 3.1.2](#) angefangen wird, ergibt sich ferner eine Basis für ein tieferes Verständnis von IR-nanopolarimetrischen Spektrum–Struktur–Korrelation von anisotropen Polyimidfilmen. So wird in [Unterabschn. 3.1.3](#) gezeigt, dass IR-Nanopolarimetrie am 1.81  $\mu\text{m}$  PI-2611-Film eine gleichzeitige Aufnahme der Homogenität der chemischen Zusammensetzung, der uniaxialen Orientierung der Polyimidketten und der Manipulation des elektrischen Feldes der IR-QCL-Strahlung im Film durch höhere Oszillatorstärken ermöglicht. Zusätzlich wird eine Schichtdickenabhängigkeit des polarisationsabhängigen Effekts der Oszillatorstärke mit Hilfe des 84 nm PI-2611-Films in [Unterabschn. 3.1.4](#) auf der Nanoskala identifiziert. In [Unterabschn. 3.1.5](#) wird dieses Phänomen schließlich mit den Realteilen von  $\epsilon(\text{PI-2611})$  in Verbindung gebracht.

### 3.1.1 Dünner PGMA-Film als isotrope Referenz

Aufgrund der Homogenität des 101 nm PGMA-Films auf Si, auf die unten noch eingegangen wird, wird die Analyse der IR-nanopolarimetrischen Einzelpunktspektren hier auf repräsentative Ergebnisse reduziert. Diese sind in [Abb. 3.1a](#) präsentiert und zeigen  $\nu(\text{C=O})$  von PGMA bei 1731  $\text{cm}^{-1}$  nach [Abb. 2.8c,d](#) und [2.9b,e](#), wobei das Experiment in [Abb. 3.1b](#) schematisch angedeutet ist. Die höhere IR-Amplitude bei p-Polarisation war bereits nach der Diskussion in [Unterabschn. 2.2.5](#) zu erwarten. Dabei stimmen die p- und s-polarisierten Peakpositionen überein. Normiert man beide Spektren und bildet deren Differenz, so erhält man einen verschwindenden IR-nanopolarimetrischen Kontrast. Dies ist nicht nur als Folge der Isotropie von PGMA zu betrachten. Die Daten deuten ebenfalls auf einen schwachen  $\nu(\text{C=O})$ -Oszillator ([Unterabschn. 2.2.3](#)) hin.

Um Letzteres zu bestätigen und eine vernachlässigbare Manipulation der gemessenen IR-Bande durch  $\text{Re}(\epsilon(\text{PGMA}))$  bzw. E-Felder im Film ([Gl. 1.2](#)) zu demonstrieren, wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, die Ergebnisse mit dem Extinktionskoeffizienten  $k$  [35] wegen

$$k = \sqrt{\left(-\text{Re}(\epsilon) + \sqrt{\text{Re}(\epsilon)^2 + \text{Im}(\epsilon)^2}\right) / 2} \xrightarrow[\text{Osz.}]{\text{schwacher}} \approx \text{const} \times \text{Im}(\epsilon) \quad (3.1)$$

zu vergleichen. Zum einen werden dadurch die FDTD-Rechnungen der IR-Absorption unter der AFM-Spitze ([Unterabschn. 2.2.5](#)) in Bezug auf die Identifizierung der geringen Oszillatorstärke überflüssig gemacht. Zum anderen wird IR-Nanopolarimetrie auf diese Weise mit klassischer IR-Polarimetrie in Reflexion nach Ref. [111] verknüpft, was z. B. im Falle von s-SNOM ohne Modellierung im Allgemeinen nicht möglich wäre [58, 233]. Tatsächlich stellt die gute Übereinstimmung mit dem mittels  $\epsilon$ -Daten aus [Abb. 2.8d](#) berechneten Extinktionskoeffizienten  $k(\text{PGMA})$ , gezeigt in [Abb. 3.1a](#) am Beispiel des p-polarisierten Spektrums mit Hilfe einer fetteren Linie, den PGMA-Film als isotrope Referenz für  $d \approx 100$  nm Filme mit schwachen Oszillatoren dar.

Die Homogenität der Probenoberfläche ist aus der AFM-Aufnahme in [Abb. 3.1c](#), aufgenommen in 25 Minuten, ersichtlich. Es bietet sich an, die laterale IR-Auflösung der Methode für den Fall von geschlossenen Filmen an dieser Probe nach [Unterabschn. 2.1.1](#) zu zeigen. In [Abb. 3.1d](#) ist die gleichzeitig bei 1731  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführte, normierte IR-Aufnahme von  $\nu(\text{C=O})$  dargestellt. Nach [Unterabschn. 2.1.5](#) und [2.2.5](#) repräsentiert sie resonanzverstärkte Unterschiede in der photothermischen Expansion der Probe, die

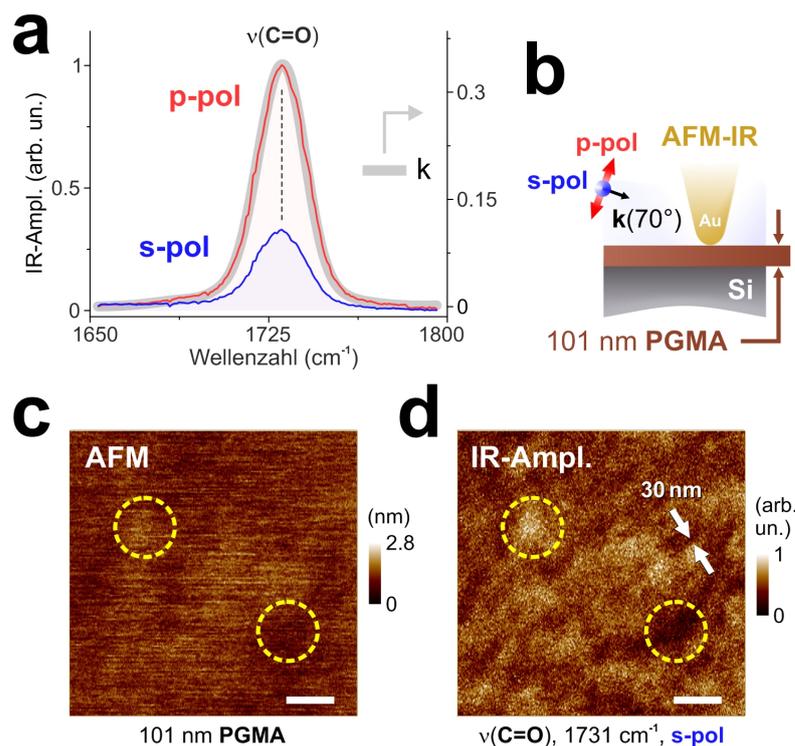


ABBILDUNG 3.1: IR-Nanopolarimetrie am isotropen 101 nm PGMA-Film auf Si. (a) Repräsentatives p- (rot) und s-polarisiertes (blau) IR-nanopolarimetrisches Spektrum von  $\nu(\text{C=O})$  des PGMA-Films mit Proportionalität zum Extinktionskoeffizienten  $k$  (grau). (b) Schematisch dargestelltes experimentelles Setup. (c) AFM-Aufnahme zur Veranschaulichung der überwiegend flachen Topologie des Films. (d) Die korrespondierende und normierte IR-Aufnahme von  $\nu(\text{C=O})$  bei s-Polarisation demonstriert die  $< 30 \text{ nm}$  Auflösung der Methode und korreliert die feinen topologischen Minima und Maxima in c mit lokalen positiven bzw. negativen Änderungen der Polymermenge (gelbe Markierungen). Maßstabsbalken (c,d: weiß): 100 nm. a: Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

im Weiteren in Analogie zu Abb. 3.1a ebenfalls als IR-Amplitude bezeichnet werden. Zu Demonstrationszwecken der hohen Messempfindlichkeit wurde dabei s-Polarisation, welche die Spitzenverstärkung minimiert, verwendet. Aufgrund der lateral übereinstimmenden Positionen von topologischen und photothermischen Maxima bzw. Minima, verdeutlicht mit Hilfe von gelben Markierungen in Abb. 3.1c,d, sieht man in der IR-Aufnahme feine Änderungen der Schichtdicke des dünnen PGMA-Films bzw. der Polymermenge unter der Spitze nach Gl. 1.2 und Bez. 2.3. Insbesondere lässt der in Abb. 3.1d mit Pfeilen gekennzeichnete Abstand von 30 nm einen deutlich schärferen Übergang von einem lokalen Minimum zu einem lokalen Maximum, d. h. eine höhere tatsächliche Auflösung der IR-Nanopolarimetrie, wahrnehmen.

### 3.1.2 Anisotropie von Schwingungsbanden des 1.81 $\mu\text{m}$ PI-2611-Films

Der uniaxiale  $\epsilon$ -Tensor des 1.81  $\mu\text{m}$  PI-2611-Films auf Si setzt sich aus den in Abb. 3.2a gezeigten in- ( $\epsilon_{x=y}$ ) und out-of-plane ( $\epsilon_z$ ) dielektrischen Funktionen (parallel bzw. senkrecht zum Substrat) zusammen. Diese sind Ergebnisse der IR-SE-Vorcharakterisierung des Films in Ref. [207] und repräsentieren lateral gemittelte optische Eigenschaften, deren Homogenität auf der nm-Skala im nächsten Unterabschnitt analysiert wird. Hier erkennt man die höhere Oszillatorstärke der isotropen  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Bande bei  $1712 \text{ cm}^{-1}$

nach Abb. 2.7c,d wieder, wobei die uniaxiale Anisotropie des nach Unterabschn. 2.2.3 schwachen  $\nu_{ip}(C=O)$ -Oszillators bei  $1772\text{ cm}^{-1}$  auf vorzugsweise in-plane orientierte Polymermoleküle im Film zurückschließen lässt. Letzteres wird in dieser Arbeit mittels des auf dem Theorielevel B3LYP/6-31+G\* berechneten (Unterabschn. 2.2.2) PI-2611-Dimers, visualisiert mit korrespondierenden Auslenkungen in Abb. 3.2b, wie folgt begründet.

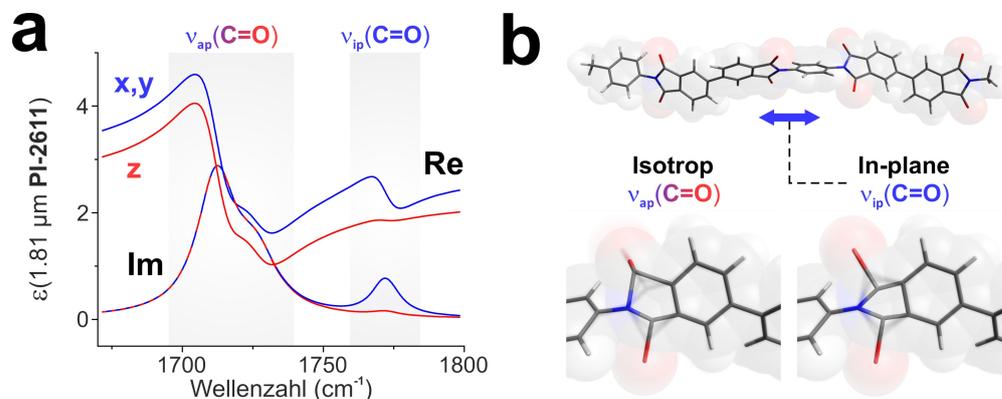


ABBILDUNG 3.2: Der uniaxiale  $1.81\ \mu\text{m}$  PI-2611-Film auf Si im Fernfeld. (a) In- ( $\epsilon_{x=y}$ , blau) und out-of-plane ( $\epsilon_z$ , rot) dielektrische Funktionen mit stärkerem isotropen  $\nu_{ap}(C=O)$ - und schwächerem anisotropen  $\nu_{ip}(C=O)$ -Beitrag in  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}, \epsilon_z)$ . (b) DFT-Rechnungen von PI-2611 liefern gerade Polymerketten mit gegeneinander verdrehten Imidringen. Das in-plane Übergangsdipolmoment von  $\nu_{ip}(C=O)$  in  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  zeigt die vorzugsweise parallele Orientierung der Polyimidmoleküle zum Si-Substrat. Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

Man erkennt aus der asymmetrischen Schwingung, dass das korrespondierende Übergangsdipolmoment  $\mu(\nu_{ap}(C=O))$  die Orientierung der Ebene des Imidrings festlegt. Da diese im Molekül jedoch Twists aufweisen, d. h. gegeneinander verdreht sind, werden die isotropen Beiträge zu  $\text{Im}(\epsilon)$  in Abb. 3.2a verständlich. Die wegen der Symmetrie der Schwingung deutlich geringeren  $\mu(\nu_{ip}(C=O))$ -Beiträge sind dagegen parallel zu den C–N-Bindungen zwischen Imidringen und Phenylengruppen, also annähernd entlang der in Abb. 3.2b eingezeichneten PI-2611-Struktur, ausgerichtet. Sie bestätigen daher die in-plane Orientierung der Polyimidketten nach  $\epsilon_{x=y}(1.81\ \mu\text{m PI-2611})$  in Abb. 3.2a.

Die bevorzugte Ausrichtung der Moleküle parallel zum Substrat wurde auch in anderen Polyimidfilmen beobachtet [216, 234] und wird als Folge des Herstellungsprozesses betrachtet. Insbesondere entsteht hierdurch, wie bereits in Unterabschn. 2.2.4 erwähnt, grundsätzlich eine Anisotropie der Wärmeausdehnungskoeffizienten bzw. Wärmeleitfähigkeiten des Films.

### 3.1.3 Homogenität der molekularen Orientierung und Oszillatorstärke

Im Einklang mit dem PGMA-Film in Unterabschn. 3.1.1 soll die IR-nanopolarimetrische Analyse des  $1.81\ \mu\text{m}$  PI-2611-Films, an dem die Funktionsweise der Methode in Unterabschn. 2.1.4 und 2.1.5 erläutert wurde, an repräsentativen Einzelpunktspektren, die in Abb. 3.3a mit der korrespondierenden schematischen Darstellung des Experiments in Abb. 3.3b gezeigt sind, beginnen. Die Rohspektren mit dem normierten Signalmaximum bei  $p$ -Polarisation wurden bei  $20\text{ cm}^{-1}/\text{s}$  ohne SG-Filter aufgenommen und demonstrieren die Messempfindlichkeit bei kurzen IR-QCL-Pulsen (Unterabschn. 2.1.3). Nach den theoretischen Überlegungen für solche Probensysteme aus Unterabschn. 2.2.5 lässt sich die IR-nanopolarimetrisch gemessene uniaxiale Anisotropie des  $1.81\ \mu\text{m}$  PI-2611-Films

auf Si mit Hilfe des polarisationsabhängigen, analytischen Absorptionsgrades der Probe bei  $\theta = 70^\circ$  untersuchen.

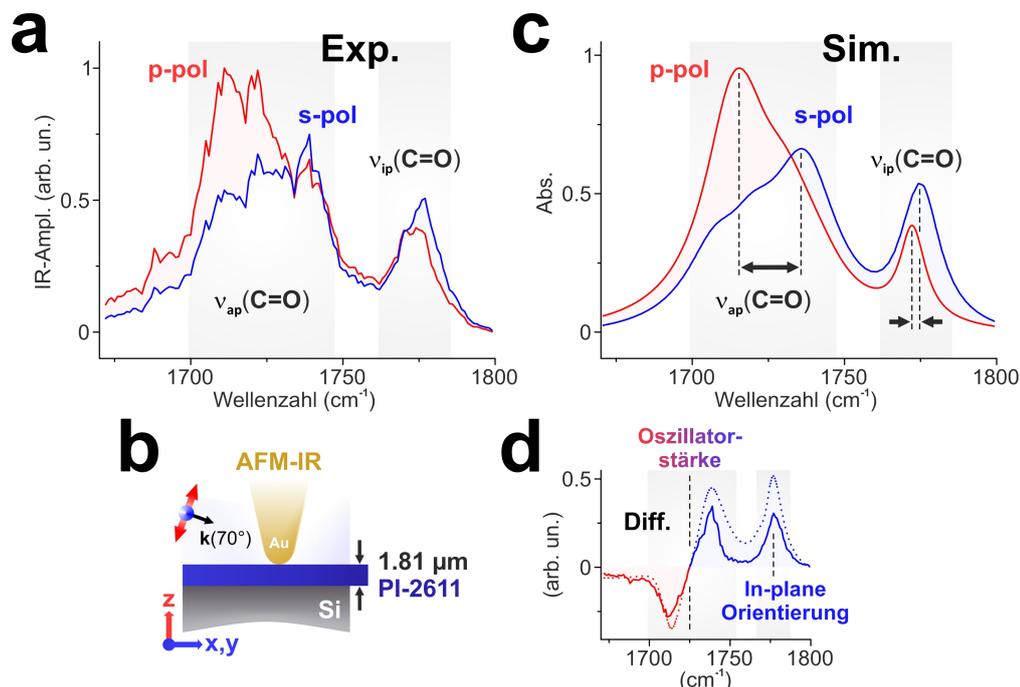


ABBILDUNG 3.3: Modellfreie Analyse von PI-2611 per IR-Nanopolarimetrie. (a) Repräsentatives p- (rot) und s-polarisiertes (blau)  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  Rohspektrum des  $1.81 \mu\text{m}$  Polyimidfilms auf Si (normiert). (b) Schematische Darstellung des Experiments. (c) Die zu a korrespondierenden optischen Schichtrechnungen der IR-Absorption (ohne die Spitze) mit guter Übereinstimmung der Bandenformen und charakteristischen  $\nu_{\text{ap,ip}}(\text{C}=\text{O})$ -Blauverschiebungen bei s-Polarisation. (d) FDTD-modellfreie Einsicht (durchgezogen) in die in-plane Orientierung der PI-2611-Ketten über  $\nu_{\text{ip}}(\text{C}=\text{O})$  sowie die höhere Oszillatorstärke von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  mit Hilfe der analytischen Rechnungen (gepunktet). Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

Letzterer wurde nach [Unterabschn. 2.2.4](#) mittels  $\epsilon$ -Daten aus [Abb. 3.2a](#) berechnet und ist in [Abb. 3.3c](#) dargestellt. Die gute Übereinstimmung von Amplituden sowie spektralen Erscheinungsformen der gemessenen und berechneten Banden in [Abb. 3.3a,c](#) deutet auf eine Proportionalität des IR-nanopolarimetrischen Signals zur Anisotropie der IR-Absorption unter der AFM-Spitze nach [Abschn. 2.1](#) hin. Insbesondere erkennt man hieraus die hohe Sensitivität der Methode auf die gesamte Schichtdicke, im Gegensatz zu oberflächensensitiven Nahfeldmethoden ([Abschn. 1.1](#)), woraus sich z. B. neue Analysemöglichkeiten des Zellinneren von Mikroorganismen ergeben (s. hierzu [Kap. 4](#), [Unterabschn. 4.3.2](#)). Da die Beiträge der Spitzenverstärkung bei p-Polarisation nach [Abb. 2.9b,c](#) in der Rechnung in [Abb. 3.3c](#) nicht berücksichtigt wurden, sind sie in der Messung in [Abb. 3.3a](#) als schwach einzustufen, was eine FDTD-modellfreie Charakterisierung des PI-2611-Films mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie erlaubt. Obwohl in [Abb. 3.3c](#) eine  $2 \text{ nm}$  native  $\text{SiO}_2$ -Schicht des Si-Substrats mit  $\epsilon$ -Daten aus [Abb. 2.7a](#) berechnet wurde, ist deren Beitrag zur IR-Absorption hier vernachlässigbar [207].

Man stellt die markierte  $21 \text{ cm}^{-1}$  Blauverschiebung des  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsmaximums bei s-Polarisation relativ zu dem bei p-Polarisation fest. Der Vergleich mit [Abb. 3.2a](#) stellt diese Anisotropie der IR-Absorption der in  $\text{Im}(\epsilon(1.81 \mu\text{m PI-2611}))$  isotropen  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande als Effekt der höheren Oszillatorstärke, welcher die einfallenden

in-plane E-Felder im Polyimidfilm (Gl. 1.2) in Abhängigkeit von der Stärke der anomalen Dispersion von  $\text{Re}(\epsilon_{x-y})$  manipuliert [235], dar. Dies wird durch die angedeutete geringere  $3 \text{ cm}^{-1}$  Blauverschiebung des schwächeren  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$ -Oszillators bestätigt. Letztere lässt jedoch eine Schichtdickenabhängigkeit des Effekts vermuten, da im Falle von  $\nu(\text{C=O})$  der 101 nm PGMA-Referenz eine polarisationsunabhängige Proportionalität zu Bez. 3.1 in Abb. 3.1a festgestellt wurde. Detailliertere Untersuchungen der spektralen Manipulation der Licht-Materie-Wechselwirkung durch materialspezifische E-Felder erfordern daher eine weitere PI-2611-Probe mit geringerer Schichtdicke, womit sich die nächsten Unterabschn. 3.1.4 und 3.1.5 beschäftigen.

Da die  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$ -Bande bei beiden Polarisierungen zum Vorschein kommt, erkennt man die hauptsächlich in-plane angeordneten PI-2611-Moleküle nach Abb. 3.2 erst mit Hilfe des IR-nanopolarimetrischen Kontrasts, der (s - p)-Differenz nach vorheriger Normierung jedes Spektrums, präsentiert in Abb. 3.3d. Diese Repräsentation der in Abb. 3.3a gemessenen (durchgezogen) bzw. in Abb. 3.3c berechneten (gepunktet) Daten ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der beiden Phänomene, der molekularen Orientierung und der höheren Oszillatorstärke, über das Maximum von  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$  bzw. die dispersionsartige Erscheinungsform von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$  mit betragsmäßig vergleichbaren Amplituden. Ein weiterer Vorteil dieser Datendarstellung liegt darin, dass sie von den meisten in Abb. 3.3a aufgenommenen Spikes befreit und sie daher als Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit [88], welche durch die IR-QCL-Hintergrundmessungen (Unterabschn. 2.1.3) nicht herauskorrigiert werden konnten, auffassen lässt. Mit Hilfe des IR-nanopolarimetrischen Kontrasts in Abb. 3.3d werden somit insbesondere genauere spektrale Analysen der Homogenität des Polyimidfilms auf der Nanoskala möglich.

Hierzu ist in Abb. 3.4a eine repräsentative AFM-Aufnahme gezeigt, woraus ersichtlich wird, dass die Änderungen der Topologie des Polyimids in Bezug auf dessen  $1.81 \mu\text{m}$  Schichtdicke vernachlässigbar sind. An jedem der 100 Punkte, definiert durch die eingezeichnete  $10 \times 10$ -Matrix, wurde hier jeweils ein p- und ein s-polarisiertes Spektrum aufgenommen. Die Matrixzeilen wurden dabei von oben nach unten und stets von links nach rechts gescannt. Die Differenzbildung der Messergebnisse an jeder Position nach vorheriger Streckung der s-polarisierten Spektren analog zu Abb. 3.3d lieferte den in

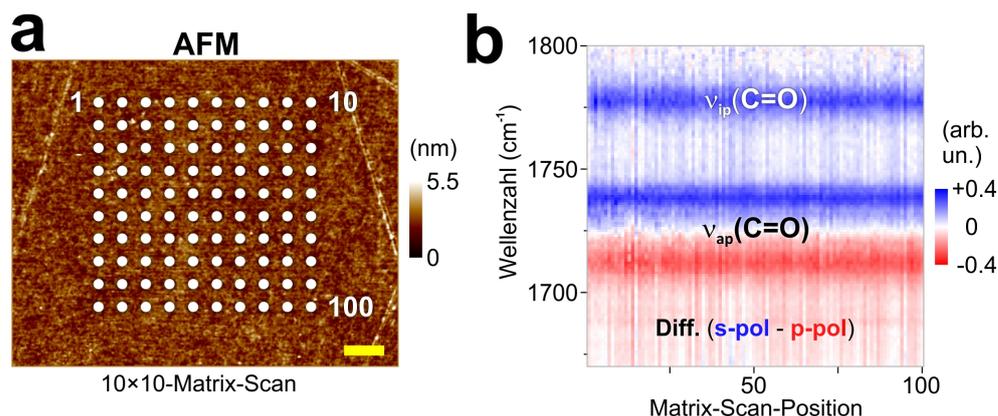


ABBILDUNG 3.4: Homogenität des orientierten  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films. (a) Die überwiegend flache Topologie des uniaxialen Films demonstriert mittels der repräsentativen AFM-Aufnahme. Die Positionen und Richtungen des IR-nanopolarimetrischen 100-Punkte-Scans werden durch die markierte  $10 \times 10$ -Matrix der Fläche  $2.65 \times 2.57 \mu\text{m}^2$  vorgegeben. (b) Der korrespondierende Messdatensatz zur gleichzeitigen Visualisierung der chemischen Homogenität, der molekularen Anisotropie sowie des Einflusses von Oszillatorstärke auf der nm-Skala. Maßstabsbalken (a: gelb):  $500 \text{ nm}$ . Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

Abb. 3.4b präsentierte Datensatz. Dieser demonstriert die Möglichkeit einer simultanen Aufnahme der Homogenität und Anisotropie von uniaxialen Polymerfilmen größerer Schichtdicken mittels IR-Nanopolarimetrie mit aussagekräftigen, FDTD-modellfreien Einsichten in die chemische Zusammensetzung des Materials, dessen Oszillatorstärke und molekulare Orientierung.

### 3.1.4 Einfluss der Schichtdicke mittels des 84 nm PI-2611-Films

In Abb. 3.5a sind die in Ref. [111] IR-ellipsometrisch bestimmten  $\epsilon_{x=y}$  (in-plane, gepunktet) und  $\epsilon_z$  (out-of-plane, durchgezogen) der zweiten PI-2611-Probe, des uniaxialen 84 nm Films auf Silizium, dargestellt (entspricht Abb. 2.7c). Vergleicht man die dielektrischen Funktionen mit denen vom 1.81  $\mu\text{m}$  Film aus Abb. 3.2a, so stellt man ähnliche Oszillatorstärken und wiederum die vorzugsweise in-plane orientierten Polymerketten nach Abb. 3.2b über das Maximum von  $\nu_{\text{ip}}(\text{C}=\text{O})$  bei  $1774\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}(84\text{ nm PI-2611}))$  fest. Die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande ist nun jedoch ebenfalls anisotrop. Die in-plane Komponente in  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  hat bei  $1713\text{ cm}^{-1}$  ihr Maximum, wobei das out-of-plane  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Maximum in  $\text{Im}(\epsilon_z)$  um  $3\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben ist. Dies kann man nicht mehr mittels DFT-Rechnungen eines einzelnen PI-2611-Moleküls nach Unterabschn. 3.1.2 beschreiben, was eine Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkungen bei geringerer Schichtdicke als Ursache der gekennzeichneten Bandenverschiebung vermuten lässt.

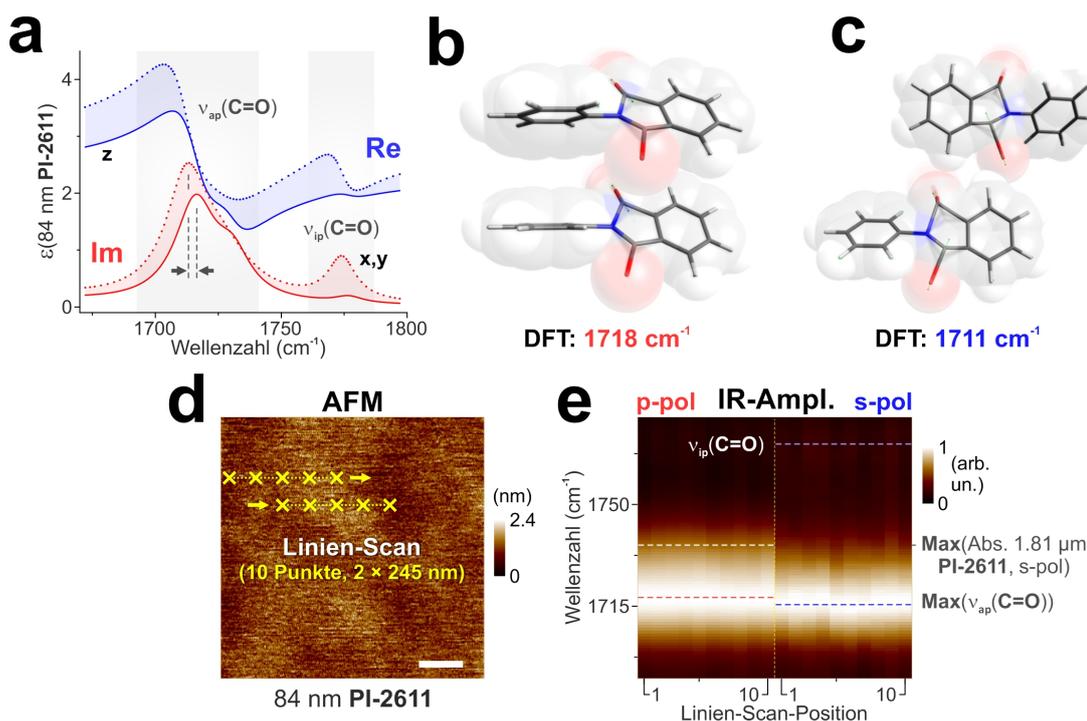


ABBILDUNG 3.5: Anisotropie des 84 nm PI-2611-Films auf Si. (a) Die im Gegensatz zum 1.81  $\mu\text{m}$  Film richtungsabhängige  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande in  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  (gepunktet) und  $\text{Im}(\epsilon_z)$  (durchgezogen) von 84 nm PI-2611. (b,c) DFT-Rechnungen zweier Anordnungen von Monomerteilen weisen auf Inter-Ketten-Wechselwirkungen als mögliche Ursache dieser Anisotropie hin. (d) AFM-Aufnahme des 84 nm Polyimidfilms mit markiertem 10-Punkte-Linien-Scan. (e) Die IR-nanopolarimetrischen Messungen bei unabhängiger Normierung aller Spektren lassen Schichtdickenabhängigkeit des Effekts der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Oszillatorstärke über den im Vergleich zum 1.81  $\mu\text{m}$  PI-2611 umgekehrten Kontrast (gestrichelte weiße Linie) feststellen. Maßstabsbalken (d: weiß): 100 nm. d,e: Adaptiert aus Ref. [111] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.

In Analogie zu Ref. [236] wurden hierzu zwei Monomerteile auf dem Theorielevel B3LYP/6-31++G\*\* (Unterabschn. 2.2.2) berechnet. Die Ergebnisse liefern zwei mögliche Anordnungen der Strukturen, die parallel versetzte und die antiparallele, visualisiert in Abb. 3.5b bzw. 3.5c. Da eine out-of-plane Ausrichtung der Letzteren, wo die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Schwingung um  $7 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist, im Falle von PI-2611 nach Ref. [213] weniger wahrscheinlich ist, könnten solche Inter-Ketten-Wechselwirkungen die Anisotropie von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$  des  $84 \text{ nm}$  Polyimidfilms in Abb. 3.5a erklären.

Um die uniaxiale Anisotropie des  $84 \text{ nm}$  PI-2611-Films, dessen homogene Topologie der repräsentativen AFM-Aufnahme in Abb. 3.5d zu entnehmen ist, mit Hilfe von IR-nanopolarimetrischen Einzelpunktspektren aufzunehmen, wurden exemplarisch zwei Linien bestehend aus 10 gekennzeichneten Punkten analog zu Abb. 3.4a gescannt. Die korrespondierenden p- und s-polarisierten Ergebnisse in Abb. 3.5e, zur besseren Ansicht des Kontrasts unabhängig voneinander normiert dargestellt, identifizieren jedoch im Gegensatz zu Abb. 3.3a stets einen dominierenden Beitrag bei p-Polarisation, der sich um das  $1736 \text{ cm}^{-1}$  Maximum der s-polarisierten  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Absorption des  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films aus Abb. 3.3c befindet. Dieser in Bezug auf die Polarisationsabhängigkeit zu Abb. 3.4b umgekehrte IR-nanopolarimetrische Kontrast bestätigt die in Unterabschn. 3.1.3 vermutete Schichtdickenabhängigkeit der Anisotropie des Effekts der höheren Oszillatorstärke von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$  auf der Nanoskala. Das Phänomen bei geringerer Schichtdicke des Polyimids wird nun zusammen mit der deutlich schwächer ausgeprägten  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$ -Anisotropie und der zu Abb. 3.5a ähnlichen Verschiebung von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Maxima, angedeutet in Abb. 3.5e, spektral im Detail untersucht.

### 3.1.5 Die Oszillatorstärke als dominierender Effekt

Zwei der zueinander korrespondierenden, normierten Einzelpunktspektren des  $84 \text{ nm}$  PI-2611-Films sind in Abb. 3.6a (durchgezogen) zusammen mit den angedeuteten Rohdaten (gepunktet), d. h. vor der Glättung der polarisationsabhängigen  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  Spektren mit dem SG-Filter, repräsentativ dargestellt. Die hauptsächlich in-plane ausgerichteten PI-2611-Moleküle im Film nach  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  und  $\text{Im}(\epsilon_z)$  aus Unterabschn. 3.1.4 erkennt man an der höheren  $\nu_{\text{ip}}(\text{C=O})$ -Amplitude bei  $1774 \text{ cm}^{-1}$  im s-polarisierten Spektrum, die im Weiteren mittels Rechnungen bestätigt wird. Den dominierenden IR-nanopolarimetrischen Kontrast findet man jedoch im Bereich der anisotropen  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Bande, deren markierte s- und p-polarisierte Maxima sich hier bei  $1715 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1718 \text{ cm}^{-1}$  befinden. Die normierte Differenz (s – p) der durchgezogenen Kurven, präsentiert in Abb. 3.6b, identifiziert ein von der p-polarisierten Messung stammendes Minimum im Einklang mit Abb. 3.5e. Dieses zeigt eine gute spektrale Übereinstimmung mit dem Minimum von  $\text{Re}(\epsilon_z)$  nach Abb. 3.5a. Die gemessene Rotverschiebung beträgt dabei lediglich  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Somit handelt es sich hier um einen Effekt der höheren Oszillatorstärke, welcher die  $\text{Im}(\epsilon)$ -Anisotropie von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$  durch die out-of-plane elektrischen  $E_z$ -Felder nach Gl. 1.2 manipuliert.

Folglich lässt sich auch der Effekt der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Oszillatorstärke bei s-Polarisation im Falle des  $1.81 \mu\text{m}$  Polyimidfilms aus Unterabschn. 3.1.3 mit  $\text{Min}(\text{Re}(\epsilon_{x=y}))$  verknüpfen. Bemerkenswert ist, dass nach Ref. [41, 237] bei solchen dickeren Probensystemen der maximale Effekt für  $\text{Re}(\epsilon_{x=y}) = \epsilon(\text{Luft}) = 1$  eintreten würde, was nach Abb. 3.2a von PI-2611 jedoch nicht erreicht wird. Anschaulich bedeutet das, dass die stärkste Manipulation der Absorptionseigenschaften von PI-2611-Filmen durch elektrische Felder in den spektralen Bereichen stattfindet, wo die Polyimide optisch dünner werden.

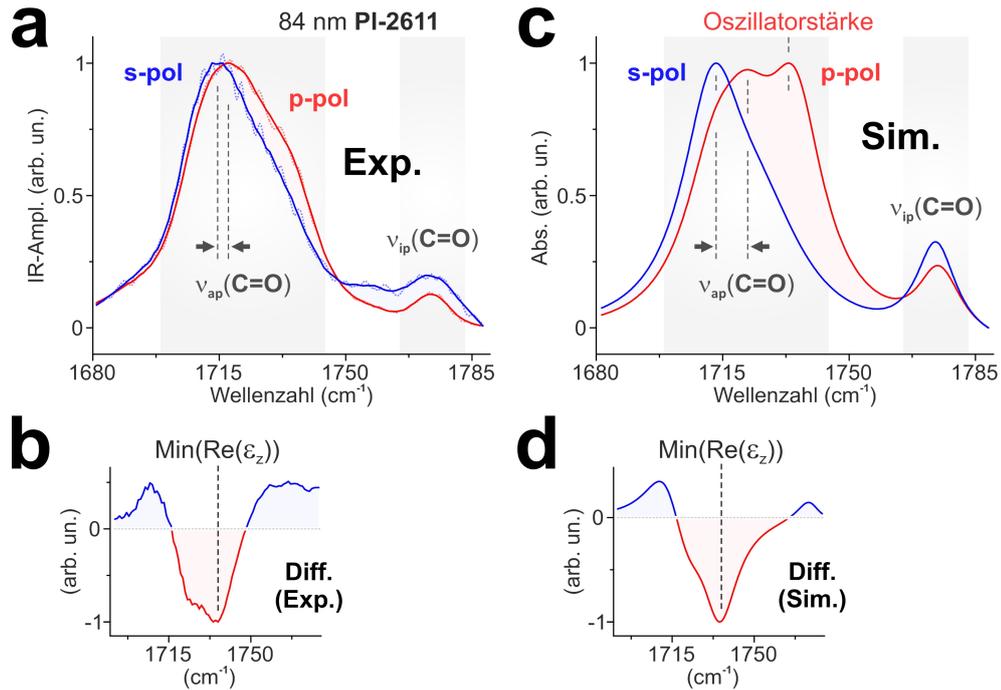


ABBILDUNG 3.6: Manipulation der Anisotropie durch die Oszillatorstärke. (a) Repräsentative Messungen des 84 nm PI-2611-Films (p- und s-polarisiert in Rot bzw. Blau) aufgenommen bei  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  ohne (gepunktet) und mit (durchgezogen) dem SG-Filter. (b) Der IR-nanopolarimetrische Kontrast als Differenz (s – p) deutet auf einen die Anisotropie von  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  und  $\text{Im}(\epsilon_z)$  manipulierenden Effekt der Oszillatorstärke um  $\text{Min}(\text{Re}(\epsilon_z))$  hin. (c,d) Die zu a bzw. b korrespondierenden Simulationen der IR-Absorption mittels optischer Schichtrechnungen ( $\theta = 70^\circ$ ) lassen die Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Spektren des 84 nm PI-2611-Films ohne Modellierung der AFM-Spitze zu und bestätigen den dominierenden  $\text{Min}(\text{Re}(\epsilon_z))$ -Effekt. Alle Spektren wurden unabhängig voneinander normiert. a,b: Adaptiert aus Ref. [111] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.

Obwohl bei uniaxialer Anisotropie und 84 nm Schichtdicke eine Berücksichtigung der Spitzenverstärkung bei p-Polarisation grundsätzlich notwendig ist (Unterabschn. 2.2.7), stellt sich hier die Frage, ob man den dominierenden Effekt der Oszillatorstärke von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  im IR-nanopolarimetrischen Kontrast in Abb. 3.6b bereits analytisch, d. h. ohne rechenintensive spektrale FDTD-Modellierung der AFM-Spitze und mit Hilfe von optischen Schichtrechnungen des Absorptionsgrades der Probe, untersuchen kann. Dies würde stark zur Benutzerfreundlichkeit von IR-Nanopolarimetrie beitragen. Die in Analogie zu Unterabschn. 3.1.3 FDTD-modellfrei bei  $\theta = 70^\circ$  berechneten und unabhängig voneinander normierten Spektren sind in Abb. 3.6c gezeigt. Bei s-Polarisation stimmen die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu_{\text{ip}}(\text{C}=\text{O})$ -Peakpositionen hier mit denen von  $\text{Im}(\epsilon_{x=y}(84 \text{ nm PI-2611}))$  in Abb. 3.5a überein. Die vernachlässigbare Manipulation der simulierten IR-Banden des dünneren Polyimidfilms durch die einfallenden in-plane  $E_x$ - bzw.  $E_y$ -Felder resultiert aus deren Kontinuität an Grenzflächen und, im Gegensatz zum  $1.81 \mu\text{m}$  Film, geringer Dicke  $d \ll \lambda(\text{IR})$ , was insbesondere von den Reflexionsmessungen der Probe in Ref. [111] bestätigt wird. Nach Ref. [180] können die Effekte der Oszillatorstärke bei solchen Schichtdicken nur bei p-Polarisation auftauchen. Tatsächlich liefert das p-polarisierte Maximum des 84 nm PI-2611-Films in Abb. 3.6c, korrespondierend zu dem s-polarisierten Maximum im Falle des  $1.81 \mu\text{m}$  Films aus Abb. 3.3c, den größten Beitrag zum Kontrast in der nach Abb. 3.6b berechneten Differenz in Abb. 3.6d.

Die gemessenen und berechneten Minima stimmen hier bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  überein. Dies bestätigt den Effekt der höheren  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Oszillatorstärke nahe  $\text{Min}(\text{Re}(\epsilon_z))$ .

Die berechnete Manipulation der Licht–Materie–Wechselwirkung impliziert jedoch keine Verstärkung der einfallenden out-of-plane  $E_z$ -Felder im  $84\text{ nm}$  Polyimidfilm, was man nach [Abb. 3.6c](#) irrtümlich vermuten könnte, da nach [Abb. 3.5a](#) kein Bereich mit  $\text{Re}(\epsilon_z) < 1$  existiert [180]. Hierzu ist eine höhere Oszillatorstärke notwendig, wobei der resonante Fall der Verstärkung des  $E_z$ -Feldes in einem dünnen Film spektral in der Nähe von  $\text{Re}(\epsilon_z) = 0$  eintritt und eine Anregung von Polaritonen zur Folge hat (s. [Kap. 5](#)).

Die nach [Abb. 3.6a](#) eingezeichnete  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Bandenverschiebung der berechneten s- und p-polarisierten Absorption des  $84\text{ nm}$  PI-2611-Films in [Abb. 3.6c](#) beträgt  $9\text{ cm}^{-1}$  und ist größer als die von  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$ - und  $\text{Im}(\epsilon_z)$ -Maxima in [Abb. 3.5a](#). Sie wird somit zusätzlich durch die höhere Oszillatorstärke manipuliert. Dies deutet darauf hin, dass sich die  $3\text{ cm}^{-1}$  Verschiebung der gemessenen  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Bande ebenfalls nicht nur aus der  $\text{Im}(\epsilon)$ -Anisotropie zusammensetzt. Eine Blauverschiebung von Peakpositionen bei p-Polarisation wäre somit im Allgemeinen auch bei IR-nanopolarimetrischen Messungen von dünneren isotropen Filmen mit im Vergleich zur PGMA-Referenz ([Abb. 3.1a](#)) stärkeren Oszillatoren zu erwarten. Letzteres wird in [Kap. 4 \(Unterabschn. 4.1.2\)](#) am isotropen  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Oszillator von Maleimidophenyl experimentell verdeutlicht.

IR-Nanopolarimetrie stellt die anisotropen IR-Absorptionseigenschaften von  $1.81\text{ }\mu\text{m}$  und  $84\text{ nm}$  PI-2611-Filmen auf Si hervorgerufen durch höhere Oszillatorstärken somit als Filmeffekte der polarisationsabhängigen elektrischen Felder im Material nahe  $\text{Re}(\epsilon_{x=y})$ - bzw.  $\text{Re}(\epsilon_z)$ -Minima dar. Auch im Falle des dünneren Films konnte das Phänomen zusammen mit der in-plane Orientierung der Polyimidmoleküle nach  $\text{Im}(\epsilon_{x=y})$  ohne FDTD-Modellierung der Spitze aufgelöst werden. Da bei  $84\text{ nm}$  PI-2611-Schichtdicke die höhere Oszillatorstärke jedoch erst nach Differenzbildung vergleichbare spektrale Erscheinungsformen von gemessenen und berechneten Daten lieferte, lässt sich die Probe als Grenzfall der modellfreien Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Spektren betrachten. Der  $\text{Min}(\text{Re}(\epsilon_z))$ -Effekt des  $84\text{ nm}$  Polyimidfilms, den man in der Fernfeldantwort ebenfalls sieht, ist u. a. für eine korrekte Deutung von unpolarisierten Ergebnissen solcher Probensysteme in Reflexion entscheidend [111]. Letzteres hebt die Relevanz der hier durchgeführten IR-nanopolarimetrischen Studie nochmals hervor.

## 3.2 Hierarchische Selbstorganisation von ZnTPP

Die Porphyrine wurden thermisch unter Hochvakuum auf ein Si-Substrat mit  $2\text{ nm}$  nativem  $\text{SiO}_2$ , gehalten bei Raumtemperatur, evaporiert. Die Probenpräparation, die Homogenität und Isotropie der frischen ZnTPP-Filme sicherstellt [238], wurde von Simona Pop am ISAS Berlin nach Ref. [239] durchgeführt. Die  $22\text{ nm}$  Schichtdicke des im Folgenden untersuchten ZnTPP-Films wurde dabei in-situ mittels einer ellipsometrisch kalibrierten Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt. Nach der Herstellung wurde die Probe vier Jahre lang, bis zur hier präsentierten Charakterisierung, in einem lichtdichten Probenbehälter unter Umgebungsbedingungen gelagert. Diese sorgten für einen natürlichen Filmalterungsprozess [238], charakterisiert durch supramolekulare Aggregationsmechanismen mit H- und J-Typ-Anordnungen der Porphyrin-Monomere. Letztere werden im Folgenden mit Hilfe von theoretischen Spektrum–Struktur-Korrelationen auf DFT-Basis sowohl im UV/VIS- als auch im IR-Bereich eingeführt, angefangen mit [Unterabschn. 3.2.1](#). In [Unterabschn. 3.2.2](#) wird auch die elektrostatische Natur der zugrunde liegenden nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen erläutert. Die IR-nanopolarimetrische

Identifizierung der supramolekularen H- und J-Typ-Polymerisation, welche eine eindeutige Klassifizierung von morphologischen Erscheinungsformen der ZnTPP-Aggregate ermöglicht, findet man in [Unterabschn. 3.2.3](#). In [Abb. 3.7](#) ist der Ablauf dieses Experiments (1–4) bereits veranschaulicht. Mit Hilfe der Orthogonalität von anordnungsspezifischen Schwingungsbanden, deren Rechnungen in [Unterabschn. 3.2.4](#) visualisiert werden, erfolgen in [Unterabschn. 3.2.5](#) polarisationsabhängige IR-Aufnahmen der Orientierung der Supramoleküle in hierarchisch organisierten Porphyrinaggregaten bei einer lateralen Auflösung der biaxialen Anisotropie von 30 nm. Die dadurch an aus-

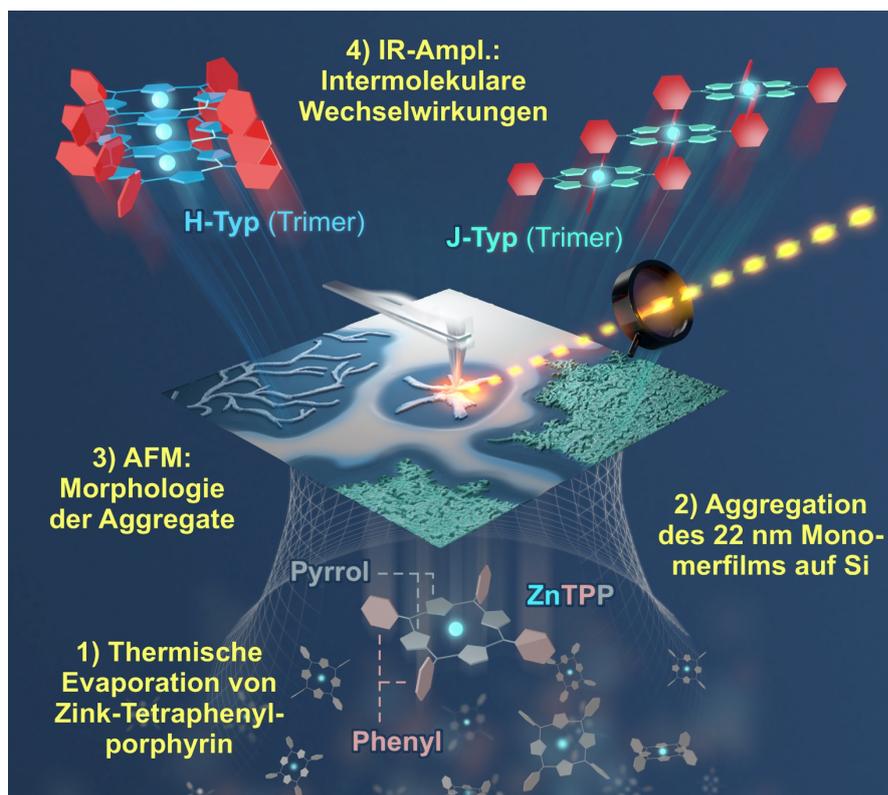


ABBILDUNG 3.7: Künstlerische Darstellung der Formation von supramolekularen H- und J-Typ-Anordnungen durch nichtkovalente Wechselwirkungen als Ursache der Vielfalt von morphologischen Erscheinungsformen des aggregierten Monomerfilms von ZnTPP feststellbar mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie (1–4). Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

gewachsenen Aggregaten aufgeklärten Mechanismen der orientierten Anlagerungen können auch eine über Jahre andauernde Alterung des ZnTPP-Monomerfilms zur Folge haben, wie schon in [Abb. 1.2](#) der Einleitung angedeutet wurde. Diese lässt sich insbesondere visuell erfassen, wie in [Unterabschn. 3.2.6](#) präsentiert wird. Ebenfalls wird dort verdeutlicht, dass die auf der Nanoskala gemessene Anisotropie aufgrund der fehlenden Fernordnung mit beugungsbegrenzten IR-Methoden nicht nachweisbar ist.

### 3.2.1 Supramolekulare H- und J-Typ-Anordnungen

Das in [Abb. 3.7](#) schematisch gezeigte ZnTPP-Monomer (Zink-Tetraphenylporphyrin) stellt einen planaren [171] Porphyrinkern, der aus einem Makrozyklus aus Pyrrolen mit Zink als Zentralatom besteht, mit vier senkrecht dazu ausgerichteten [179, 240] Phenylseitengruppen dar. Die hier ebenfalls skizzierten nichtkovalent gebundenen

H- und J-Typ-Trimere demonstrieren die beiden, für Porphyrine typischen [229, 241], supramolekularen Anordnungen, die auch speziell im Falle von ZnTPP bereits beobachtet wurden [223]. Beim H-Typ sind die Monomere mit ihren Porphyrinkernen übereinander gestapelt und aufgrund der Seitengruppen von ZnTPP um die helikale Achse gegeneinander verdreht [220]. Beim J-Typ ist dagegen jeweils ein Phenylring über dem Porphyrinkern eines benachbarten Moleküls so positioniert, dass sich daraus eine Symmetrieebene der Anordnung ergibt [224].

Die Bezeichnungen H- und J-Typ gehen auf Beobachtungen von hypsochromen bzw. bathochromen Energieverschiebungen der zur stärksten Absorptionsbande von Porphyrinen im UV/VIS-Bereich, der sogenannten Soret-Bande, korrespondierenden elektronischen Übergänge zurück [229, 241]. Diese lassen sich mit Hilfe von TD-DFT auf dem Theorielevel B3LYP/LANL2DZ (s. **Unterabschn. 2.2.2**) theoretisch zeigen, wobei eine Rechnung von ZnTPP-Trimeren bereits ausreichend ist, wenn man sich bei der J-Typ-Anordnung auf die parallel zur Symmetrieebene ausgerichteten Übergangsdipolmomente  $\mu(\parallel)$  beschränkt. Die so berechneten UV/VIS-Spektren sind in **Abb. 3.8a** mit gaußartigen Verbreiterungen von 15 nm präsentiert und stehen insbesondere im Einklang mit Messungen in Ref. [221], was die Eignung des Trimermodells bestätigt. Man beachte jedoch, dass die Soret-Banden hier Einfachheit halber auf die Anzahl der modellierten Moleküle normiert wurden, sodass die Elektronenübergänge des Monomers im Vergleich zu deren isotroper Verteilung in Experimenten dadurch im Allgemeinen überrepräsentiert werden. Letztere zeigen annähernd parallel zum Porphyrinkern orientierte

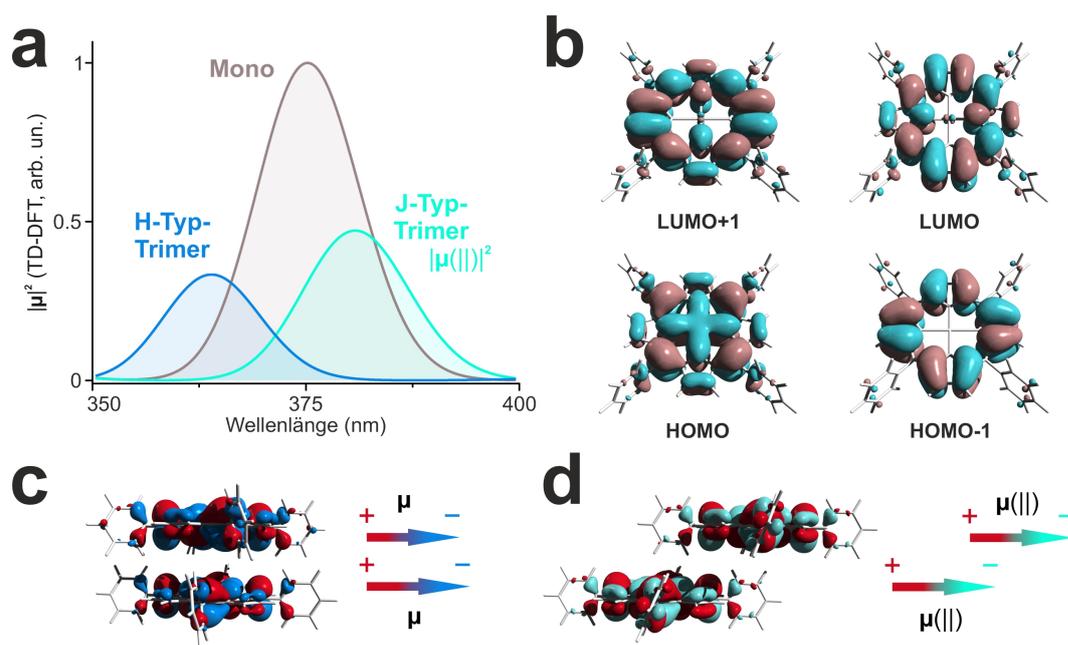


ABBILDUNG 3.8: Modellierung der ZnTPP-Supramoleküle im UV/VIS-Bereich. (a) TD-DFT-Rechnungen der Betragsquadrate von elektronischen Übergangsdipolmomenten im Bereich der Soret-Bande mit spektralen  $|\mu|^2$ -Blau- und  $|\mu(\parallel)|^2$ -Rotverschiebungen im Falle von H- bzw. J-Typ-Trimeren. Zur besseren Ansicht ist das Spektrum des Monomers um den Faktor  $3\times$  vergrößert dargestellt. (b) Die korrespondierenden vier Molekülorbitale beteiligt an den UV/VIS-Übergängen nach a. (c,d) Die näherungsweise parallelen (c: H-Typ,  $\mu$ ) und parallel versetzten (d: J-Typ,  $\mu(\parallel)$ ) Dipolmomente am Beispiel von Dimeren als Ursache der spektralen Verschiebungen in a. Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

Übergangsdipolmomente, da die Elektronen der Phenylringe an diesen schwach beteiligt sind, wie den dazugehörigen Molekülorbitalen in [Abb. 3.8b](#) zu entnehmen ist [179, 241]. Dabei bezeichnen HOMO und LUMO das höchste besetzte bzw. das niedrigste unbesetzte Molekülorbital.

Die resultierende näherungsweise parallele  $\mu-\mu$ - und parallel versetzte  $\mu(\\parallel)-\mu(\\parallel)$ -Kopplung führt zu einer 11 nm Blau- bzw. 6 nm Rotverschiebung der Soret-Bande von H- bzw. J-Typ-Anordnungen von ZnTPP relativ zu der des Monomers (375 nm) in [Abb. 3.8a](#) nach Ref. [242]. Die Situation ist in [Abb. 3.8c](#) bzw. [3.8d](#) zur Vereinfachung an Dimeren, wo jeweils HOMO angedeutet sind, visualisiert. Man erkennt hier außerdem, dass in H-Typ-Supramolekülen von ZnTPP die Phenylseitengruppen nicht mehr orthogonal zur Ebene des Porphyrinkerns sind und eine, dem Drehsinn entsprechende, propellerartige Anordnung haben, wie bereits in [Abb. 3.7](#) schematisch dargestellt wurde. Ebenso drehen sich in J-Typ-Supramolekülen die beiden Phenylringe, die nicht in der Symmetrieebene liegen, zur Ebene senkrecht dazu, welche die Zn-Zentralatome verbindet, hin.

Obwohl der UV/VIS-Bereich eine eindeutige Identifizierung der beiden Typen der supramolekularen Polymerisation nach [Abb. 3.8a](#) erlaubt, geben hier die  $\mu$ -Richtungen lediglich die Ausrichtung der Ebene des Porphyrinkerns wieder. Diese starke Einschränkung der Bestimmung der supramolekularen Orientierung [230] wird im IR-Bereich aufgehoben, wie im Weiteren ebenfalls mittels DFT im Rahmen des nun getesteten Modells der Trimere diskutiert wird. Zum besseren Verständnis der Anisotropie von Porphyrinaggregaten soll vorher jedoch auf die physikalische Ursache der H- und J-Typ-Anordnungen von ZnTPP eingegangen werden.

### 3.2.2 Anisotrope elektrostatische Wechselwirkungen

Die Bildung und Stabilität von H- und J-Typ-Supramolekülen von ZnTPP lassen sich unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit von anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen der Monomere wie folgt erklären, wobei hier die Theorie aus Ref. [243] auf die Porphyrinmoleküle angewandt wird. Es wird wiederum der Theorielevel B3LYP/LANL2DZ im Einklang mit [Unterabschn. 3.2.1](#) verwendet, was auch für alle folgenden DFT-Rechnungen dieses Kapitels gilt. In [Abb. 3.9a–c](#) wurde das molekulare elektrostatische Potential (ESP) auf eine Isofläche der Elektronendichte des ZnTPP-Monomers projiziert. Elektronenreiche und -arme Regionen sind dabei der roten bzw. blauen Farbe zu entnehmen. Mit Hilfe der in [Abb. 3.9a](#) eingezeichneten Äquipotentiallinien parallel zu einer der beiden Symmetrieebenen des Monomers, die jew. zwei Phenylringe schneiden, wird ersichtlich, dass die J-Typ-Supramoleküle durch die anziehende, quadrupolare Phenyl–Pyrrol-Wechselwirkung zusammengehalten werden. Dies ist mittels der korrespondierenden Rechnung des J-Typ-Trimers in [Abb. 3.9d](#) gezeigt.

Im Gegensatz dazu deuten die in [Abb. 3.9b](#) und [3.9c](#) dargestellten Äquipotentiallinien parallel zu den anderen relevanten Symmetrieebenen des einzelnen ZnTPP-Moleküls auf eine elektrostatische Pyrrol–Pyrrol-Abstoßung hin, sodass die H-Typ-Supramoleküle durch die quadrupolare Phenyl–Phenyl-Anordnung stabilisiert werden. Letztere ist am H-Typ-Trimer in [Abb. 3.9e](#) visualisiert und ähnelt einer J-Typ-Anordnung der Phenylringe, die am Beispiel des Benzol-Dimers in [Abb. 3.9f](#) verdeutlicht wird.

Die H- und J-Typ-Anordnungen bestimmende Anisotropie von elektrostatischen intermolekularen Wechselwirkungen der ZnTPP-Monomere hat Auswirkungen nicht nur auf die UV/VIS-Spektren nach [Abb. 3.8a](#), sondern auch auf die Absorptionseigenschaften im IR-Bereich. Letztere lassen sich ebenfalls bereits an H- und J-Typ-Trimeren theoretisch demonstrieren, wenn man lediglich die symmetrischen und kollektiven Schwingungsmoden, d. h. wo alle drei ZnTPP-Moleküle in Phase schwingen, mittels

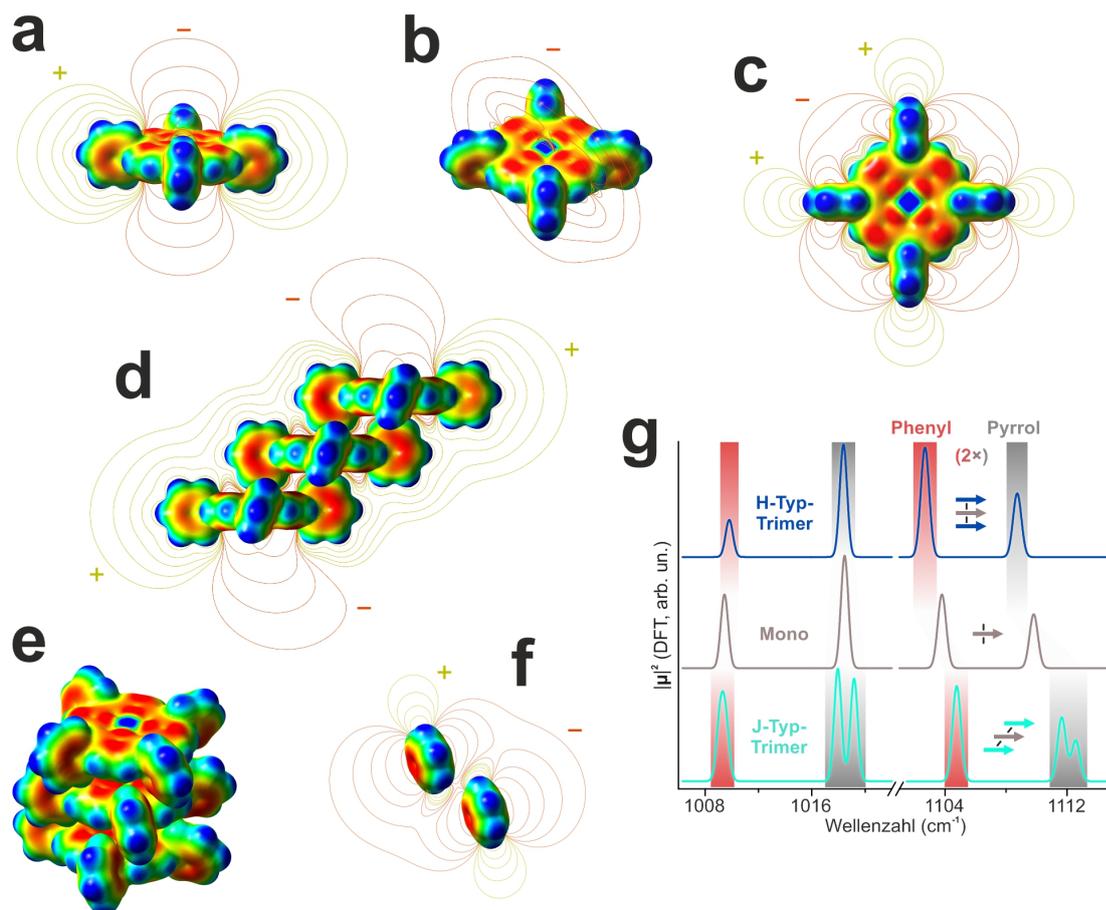


ABBILDUNG 3.9: Multipolare elektrostatische Wechselwirkungen und theoretische IR-Spektren von ZnTPP-Anordnungen. (a–f) Projektionen des ESP auf die Elektrodichten des Monomers (a–c), des J-Typ- (d) und des H-Typ-Trimers (e) von ZnTPP berechnet mittels DFT. Die J-Typ-Anordnung des Benzol-Dimers (f) ist zu Vergleichszwecken mit e gezeigt. Negative, neutrale und positive ESP-Werte sind in Rot, Grün bzw. Blau dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet sind Äquipotentiallinien parallel zu molekularen Symmetrieebenen (a–d,f: (+) bzw. (–)). (g) Die zu a–e korrespondierenden DFT-Spektren ( $|\mu|^2$ ) von Schwingungen des ZnTPP-Monomers bzw. der kollektiven und symmetrischen Schwingungsmoden von H- und J-Typ-Trimeren (Pfeile). Die Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Moden sind rot bzw. grau markiert. Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

DFT berechnet. Diese Schwingungsmoden sind in Abb. 3.9g durch Pfeile symbolisiert, wobei deren polarisationsabhängige Anregung in Bezug auf die supramolekulare Orientierung in Unterabschn. 3.2.4 im Detail diskutiert wird. Die hier zusammen mit dem des ZnTPP-Monomers präsentierten korrespondierenden Spektren enthalten zwei IR-Bereiche mit berechneten Betragsquadraten  $|\mu|^2$  von Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Moden, in Rot bzw. Grau angedeutet. Die Bezeichnungen beziehen sich dabei auf die jeweiligen dominierenden Beiträge zu den Übergangsdipolmomenten der grundsätzlich gekoppelten Schwingungen nach Ref. [170]. Durch die Aufspaltungen der Pyrrol-Charakter-Moden als Hinweis auf die Symmetrieebene der J-Typ-Anordnung sowie die stärkeren spektralen Verschiebungen der Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Moden bei höheren Wellenzahlen, die sich im Falle des H-Typ-Trimers bei  $1103 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1109 \text{ cm}^{-1}$  befinden und beim J-Typ-Trimer um  $2 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ cm}^{-1}$  und  $4 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben sind, wird eine eindeutige spektrale Zuordnung der intermolekularen

Wechselwirkungen ermöglicht. Zur besseren Ansicht wurden die vertikal versetzten DFT-Spektren mit gaußartigen Verbreiterungen ( $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ) unabhängig voneinander normiert. Die  $|\mu|^2$ -Beiträge bei höheren Wellenzahlen nach der Achsenunterbrechung sind um den Faktor  $2\times$  vergrößert dargestellt.

Die theoretischen Spektrum–Struktur-Korrelationen im IR-Bereich festgestellt im Rahmen des Modells der H- und J-Typ-Trimere in Abb. 3.9g lassen sich zunächst zum Nachweis und Trennung der beiden supramolekularen Polymerisationen von ZnTPP-Aggregaten auf der Nanoskala verwenden, sodass bereits zu den IR-nanopolarimetrischen Messergebnissen übergegangen werden kann.

### 3.2.3 Klassifizierung der Morphologie von ZnTPP-Aggregaten

Die komplexe Morphologie des aggregierten  $22 \text{ nm}$  ZnTPP-Films auf Silizium lässt sich durch die AFM-Aufnahmen in Abb. 3.10a–d repräsentieren. Die topologischen Maxima der Aggregate betragen  $584 \text{ nm}$ ,  $72 \text{ nm}$ ,  $301 \text{ nm}$  bzw.  $597 \text{ nm}$ . Dickere Bereiche sind der höheren Farbintensität zu entnehmen. Letztere wird in Analogie dazu auch zur Darstellung der Signalstärke der im Folgenden präsentierten IR-Aufnahmen verwendet. Zur

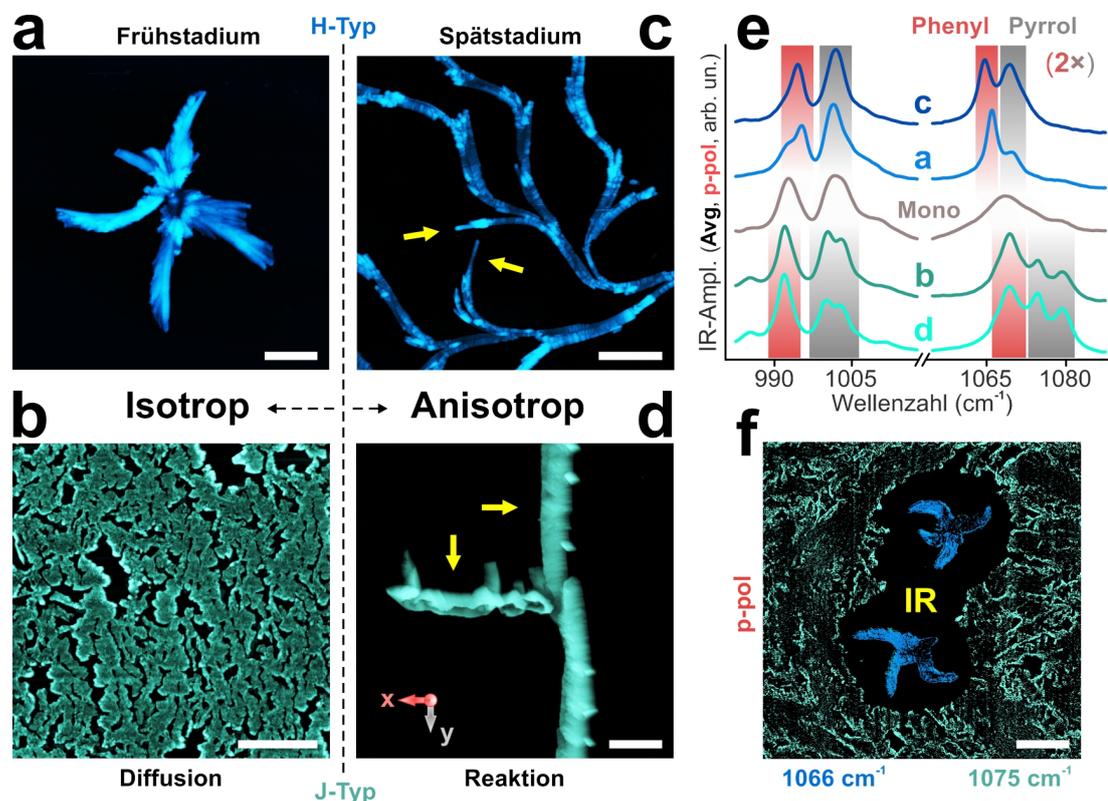


ABBILDUNG 3.10: Spektrale Zusammenhänge zwischen ZnTPP-Morphologie und intermolekularen Wechselwirkungen. (a–d) Repräsentative AFM-Aufnahmen von vier morphologischen Erscheinungsformen von ZnTPP bestehend aus isotropen sternartigen H- (a) und seegrasartigen J-Typ-Aggregaten (b) sowie anisotropen netzwerkartigen H- (c) und dendritartigen J-Typ-Aggregaten (d). (e) Gemittelte IR-nanopolarimetrische Spektren von a–d und des nichtaggregierten Monomerfilms als Referenz aufgenommen bei p-Polarisation. (f) Repräsentative p-polarisierte IR-Überlagerung der beiden isotropen Aggregationsformen bei  $1066 \text{ cm}^{-1}$  (H-Typ, blau) und  $1075 \text{ cm}^{-1}$  (J-Typ, grün). Maßstabsbalken (a–d, f; weiß):  $5 \mu\text{m}$ . Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

besseren Ansicht sind in den AFM-Aufnahmen der nichtaggregierte Monomerfilm bzw. die die (ausgewachsenen) Aggregate umgebenden Monomerverarmungszonen (die topologischen Minima, s. hierzu [Unterabschn. 3.2.6](#)) in Schwarz dargestellt. Die Analyse der Morphologie wird nun mit Hilfe der Erkenntnisse aus Ref. [244–247] durchgeführt. Danach sind die stern- und seegrasartigen ZnTPP-Aggregate in [Abb. 3.10a](#) bzw. [3.10b](#) im Frühstadium des natürlichen Filmalterungsprozesses durch diffusionsbegrenztes Wachstum entstanden. Dieses impliziert schnelle und zufällige Anlagerung von Teilchen an den Keim unter dem Einfluss ihrer thermischen Bewegung. Die resultierende Morphologie lässt sich insbesondere mittels Simulationen reproduzieren [248, 249], wobei die hierzu notwendigen Keime durch Verunreinigungen auf dem Substrat [250] bzw. Ränder der Probe [251] modelliert werden können.

Die netzwerk- und dendritartigen ZnTPP-Aggregate in [Abb. 3.10c](#) bzw. [3.10d](#) zeigen ein vergleichsweise höheres Maß an Kristallinität verdeutlicht durch die gelben Pfeile, welche auf die isolierten Nanostäbchen der Netzwerkäste bzw. die annähernd senkrecht zueinander ausgerichteten Domänen des Dendrits hinweisen. Solche morphologischen Erscheinungsformen sind dagegen charakteristisch für reaktionsbegrenztes Wachstum, was oft orientierungsabhängige und somit langsamere Eingliederung eines Teilchens an die geordnete Grenzfläche bedeutet. Diese Porphyrinaggregate prägen das Spätstadium des natürlichen Filmalterungsprozesses, was in [Unterabschn. 3.2.6](#) bestätigt wird. Da es zwei Aggregationsformen pro Alterungsstadium des Porphyrinfilms gibt, ergeben sich aus der Analyse der Morphologie auch zwei Arten von aggregierenden Teilchen. Diese sind die H- und J-Typ-Supramoleküle von ZnTPP, wie nun IR-nanopolarimetrisch nach [Abb. 3.7](#) gezeigt wird.

Die Methode lässt die in [Abb. 3.10a–d](#) aufgenommene Morphologie mit Wechselwirkungen der Porphyrinmoleküle mit Hilfe der repräsentativen Spektren in [Abb. 3.10e](#) korrelieren. Dabei handelt es sich um p-polarisierte Mittelwerte aus jeweils 20 unabhängig voneinander normierten Einzelpunktspektren, deren Messpositionen auf den Aggregaten zwecks Überprüfung der Homogenität des Typs der jeweiligen intermolekularen Wechselwirkungen willkürlich gewählt wurden. Letzteres gilt ebenfalls für das Messergebnis des nichtaggregierten 22 nm ZnTPP-Monomerfilms, das zu Referenzzwecken dient (Mono). Zum besseren Vergleich mit theoretischen IR-Spektren sind die Messungen in [Abb. 3.10e](#) in Analogie zu [Abb. 3.9g](#) dargestellt (ohne Skalierungsfaktor, [170]). Hier erkennt man zu den DFT-berechneten Ergebnissen ähnliche spektrale Merkmale wie stärkere Peakverschiebungen der (ebenfalls um den Faktor  $2\times$  vergrößert dargestellten) Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Banden bei höheren Wellenzahlen nach der Achsenunterbrechung sowie Aufspaltungen der Pyrrol-Charakter-Banden (unten). Somit weisen stern- sowie netzwerkartige ZnTPP-Aggregate ([Abb. 3.10a,c](#)) die supramolekulare H-Typ- und seegras- sowie dendritartige ZnTPP-Aggregate ([Abb. 3.10b,d](#)) die J-Typ-Polymerisation auf. Insbesondere bestätigt das IR-nanopolarimetrische Experiment, dass sich das Trimermodell auf DFT-Basis ([Unterabschn. 2.2.2](#) und [3.2.2](#)) auch im IR-Bereich zur eindeutigen Identifizierung der beiden Phänomene eignet.

Wie nach der Klassifizierung der morphologischen Erscheinungsformen bereits zu erwarten war, konnte ein IR-nanopolarimetrischer Kontrast lediglich bei netzwerkartigen H- und dendritartigen J-Typ-Aggregaten von ZnTPP aufgenommen werden, sodass die sternartigen H- und seegrasartigen J-Typ-Aggregate, wie auch der Monomerfilm selbst, im Sinne der PGMA-Referenz aus [Unterabschn. 3.1.1](#) isotrop erscheinen. Auf der lateralen Skala der Methode kann man somit tatsächlich von einer zufälligen Anlagerung der H- und J-Typ-Supramoleküle von ZnTPP bei Aggregationsformen in [Abb. 3.10a](#) bzw. [3.10b](#) ausgehen. Dabei wurde eine starke Anisotropie von netzwerkartigen H- und dendritartigen J-Typ-Aggregaten bei höheren Wellenzahlen im Bereich der

Phenyl- ( $1065\text{ cm}^{-1}$ ) und Pyrrol-Charakter-Bande ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. der aufgespaltenen Pyrrol-Charakter-Bande ( $1075\text{ cm}^{-1}$  und  $1079\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Um diese in Bezug auf die Verteilung der supramolekularen Ordnung auf der *nm*-Skala interpretieren und ferner den hierarchischen Aufbau der Aggregationsformen von ZnTPP in [Abb. 3.10c](#) bzw. [3.10d](#) verstehen zu können, müssen die Richtungen der korrespondierenden Übergangsdipolmomente untersucht werden. Letzteres wird im nächsten Unterabschnitt mittels DFT durchgeführt, wo insbesondere deren Orthogonalität gezeigt wird.

Vorher ist noch zu erwähnen, dass die vier Schwingungsbanden, paarweise aufgenommen, nach [Abb. 3.10e](#) zusätzlich zur Trennung der beiden Typen der intermolekularen Wechselwirkungen geeignet sind. Dies lässt sich exemplarisch an zwei sternartigen H-Typ-Aggregaten umgeben von seegrasartigem J-Typ-Aggregat mit Hilfe der IR-Überlagerung in [Abb. 3.10f](#) verdeutlichen. Letztere setzt sich aus zwei jeweils in 208 Minuten durchgeführten p-polarisierten IR-Aufnahmen bei  $1066\text{ cm}^{-1}$  (H-Typ, im Falle von sternartigen Aggregaten um  $1\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben) und  $1075\text{ cm}^{-1}$  (J-Typ), gefärbt in Blau bzw. Grün nach [Abb. 3.10a](#) bzw. [3.10b](#), zusammen. Trotz der hohen topologischen Unterschiede der isotropen sternartigen H- und seegrasartigen J-Typ-Aggregate in [Abb. 3.10f](#) mit mittleren Höhen um  $180\text{ nm}$  bzw.  $50\text{ nm}$ , die wegen  $|\mathbf{F}_{\text{Abs}}| \propto d$  ([Bez. 2.3](#)) zu einem Überlapp der beiden IR-Amplituden bei H-Typ-Aggregaten führen können, sind die zwei Typen der supramolekularen Polymerisation der Porphyrine im Einklang mit [Abb. 3.10e](#) in der IR-Überlagerung zu erkennen. Analog zu den AFM-Aufnahmen entsprechen die schwarzen Bereiche den geringeren Monomerfilmbeiträgen in den Zwischenräumen, die mittels eines Offsets zur besseren Ansicht bereinigt wurden. Alle Überlagerungen von IR-nanopolarimetrischen Aufnahmen der vorliegenden Dissertation wurden mit Hilfe von Anasys Studio nach Ref. [[110](#), [142](#)] durchgeführt.

### 3.2.4 Orthogonale Schwingungsmoden von H- und J-Typ-Supramolekülen

Die im Folgenden nach den berechneten DFT-Spektren aus [Abb. 3.9g](#) an H- und J-Typ-Trimeren von ZnTPP visualisierten  $\mu$ -Richtungen der anordnungsspezifischen Schwingungsmoden gelten analog für beliebig große Supramoleküle. Die dazugehörigen Animationen der beiden Trimere findet man in der (eigenen) Ref. [[110](#)]. Bei den Wellenzahlangaben handelt es sich der Einfachheit halber um die in [Abb. 3.10e](#) gemessenen Werte von netzwerk- und dendritartigen ZnTPP-Aggregaten. Die Seitenansicht des H-Typ-Trimers in [Abb. 3.11a](#) und [3.11b](#) zeigt die  $1065\text{ cm}^{-1}$  Phenyl-Charakter-Mode zu Zeitpunkten der maximalen Amplitude ( $+\pi/2$  bzw.  $-\pi/2$ ), was insbesondere dem schwarz markierten Phenylring zu entnehmen ist. Die Auslenkungen sind durch grüne Pfeile verdeutlicht. Die Phenyl-Charakter-Mode setzt sich so aus Deformationsschwingungen  $\delta(\text{C-H})$  der Seitengruppen zusammen, dass das resultierende Übergangsdipolmoment, als roter Pfeil eingezeichnet, parallel zur helikalen Achse der H-Typ-Anordnung ist. Bezogen auf die Ebene der Porphyrinkerne handelt es sich hier somit um die out-of-plane  $\mu$ -Richtung, die man in der Draufsicht von [Abb. 3.11a](#) in [Abb. 3.11c](#) ebenfalls erkennen kann.

Das Übergangsdipolmoment der  $1070\text{ cm}^{-1}$  Pyrrol-Charakter-Mode der H-Typ-Anordnung ist orthogonal dazu. Dieses gibt jedoch lediglich die Ebene der Porphyrinkerne wieder, analog zu [Unterabschn. 3.2.1](#). Die Situation ist in [Abb. 3.11d,e](#) nach [Abb. 3.11b,c](#) dargestellt. Die korrespondierenden Auslenkungen der in-plane Deformationsschwingungen  $\delta(\text{C-H})$  der Pyrrolringe sind besser aus der Rechnung der J-Typ-Anordnung ersichtlich. Dort ist die blauverschobene Pyrrol-Charakter-Mode tatsächlich aufgrund der Symmetrieebene aufgespalten. Nach [Abb. 3.12a](#) ist das Übergangsdipolmoment bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  parallel dazu, d. h. mit Bezeichnung aus [Abb. 3.8a,d](#) gilt

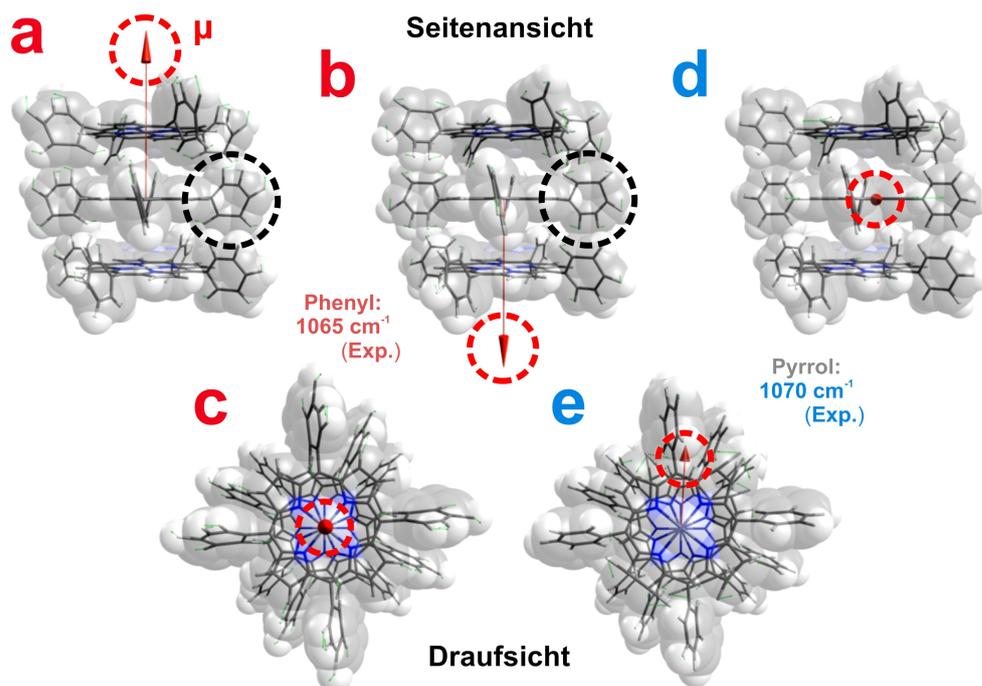


ABBILDUNG 3.11: Visualisierung von in- und out-of-plane Schwingungsmoden von H-Typ-Trimeren. (a–e) DFT-Rechnungen der out-of-plane Phenyl- (a–c) sowie der in-plane Pyrrol-Charakter-Mode (d,e) gemessen in netzwerkartigen ZnTPP-Aggregaten bei  $1065\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1070\text{ cm}^{-1}$  mit Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten). Die Schwingungen sind bei festen Phasen von  $+\pi/2$  (a,c,e) bzw.  $-\pi/2$  (b,d) gezeigt. Die orthogonalen Dipolmomente sind durch rote Pfeile dargestellt. Der Phenyl-Charakter der Mode in a,b ist durch die schwarzen Markierungen verdeutlicht. Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

$\mu = \mu(\parallel)$ . Dabei stellt man mit Hilfe der dargestellten Seitenansicht des J-Typ-Trimers fest, dass das Übergangsdipolmoment einen Winkel von  $13^\circ$  zur Ebene der Porphyrinkerne hat. Die schwächeren out-of-plane Beiträge, die sich hier, im Gegensatz zum H-Typ, nicht aufheben, stammen von der Kopplung mit den Phenylseitengruppen. Die  $1079\text{ cm}^{-1}$  Pyrrol-Charakter-Mode demonstriert jedoch aus Gründen der Symmetrie ein in-plane Übergangsdipolmoment mit  $\mu = \mu(\perp)$ , wie in Abb. 3.12c gezeigt ist. Die symmetrieinduzierte Orthogonalität der beiden Schwingungsmoden bzw. die dominierenden symmetrischen und asymmetrischen Beiträge der Pyrrolringe in J-Typ-Anordnungen erkennt man deutlicher in der Draufsicht von Abb. 3.12a,c in Abb. 3.12b,d. Man beachte hier die schwarzen Markierungen sowie die  $\pi$ -Phasendifferenz.

Es können somit zwei orthogonale Schwingungsmoden je Anordnung polarisations- und wellenzahlabhängig angeregt werden. Diese erlauben IR-nanopolarimetrische Einsichten in die Orientierung der H- und J-Typ-Supramoleküle in anisotropen ZnTPP-Aggregaten.

### 3.2.5 Orientierte Anlagerungen als Wachstumsmechanismen

Zur spektralen Aufklärung der unterschiedlichen Wachstumsmechanismen von netzwerkartigen H-Typ- (Abb. 3.10c) und dendritartigen J-Typ-Aggregaten (Abb. 3.10d) von ZnTPP sind jeweils zwei IR-nanopolarimetrische Spektren, die in Abb. 3.13a (oben bzw. unten) dargestellt sind, bereits ausreichend. Diese erhält man, wenn man ein isoliertes H-Typ-Nanostäbchen, das senkrecht zur Einfallsebene orientiert ist, auf seiner langen

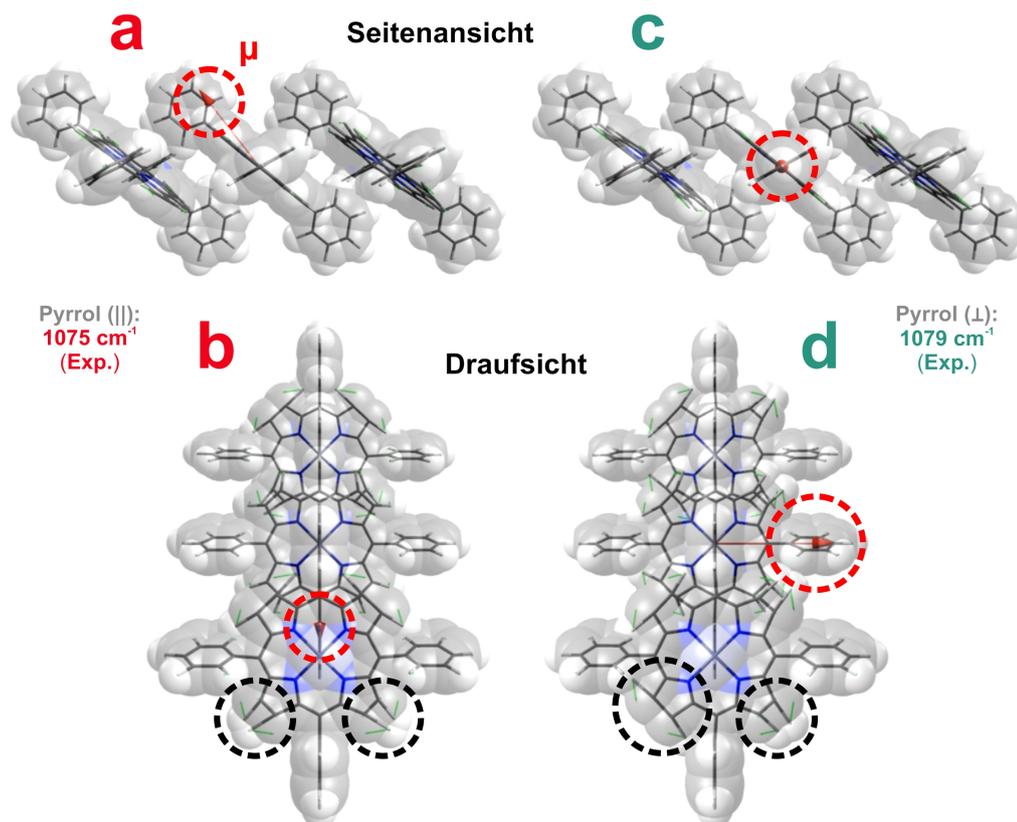


ABBILDUNG 3.12: Visualisierung von orthogonalen Schwingungsmoden von J-Typ-Trimeren. (a–d) DFT-Rechnungen der aufgespaltenen Pyrrol-Charakter-Mode gemessen in dendritartigen ZnTPP-Aggregaten bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  (a,b) und  $1079\text{ cm}^{-1}$  (c,d) mit Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten). Die Schwingungen sind bei festen Phasen von  $+\pi/2$  (a,c) bzw.  $-\pi/2$  (b,d) gezeigt. Der Pyrrol-Charakter der Moden ist durch die schwarzen Markierungen in b,d verdeutlicht. Die Dipolmomente parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieebene sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

Achse polarisationsabhängig aufnimmt bzw. zwei größere und annähernd senkrecht zueinander ausgerichtete J-Typ-Domänen misst und dabei lediglich die s-Polarisation verwendet. Die Messpositionen sind in Abb. 3.13c bzw. Abb. 3.13e, welche im Weiteren noch erläutert werden, gelb gekennzeichnet, wobei die Einfallsebene der xz-Ebene nach Abb. 3.10 (s. auch Abb. 2.3) entspricht. Die nahezu symmetrische Anisotropie bei unabhängiger Normierung der IR-nanopolarimetrischen Spektren in Abb. 3.13a ist die Folge von Orthogonalität der zugrunde liegenden Schwingungsmoden. Die Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Banden, bei J-Typ-Anordnungen blauverschoben, sind anhand der roten bzw. grauen Linien, welche hier die Maxima nach Abb. 3.10e verbinden, zu erkennen. Die korrespondierenden  $\mu$ -Richtungen sind nochmals in Abb. 3.13b nach Unterabschn. 3.2.4 eingezeichnet. Die trotz Richtungsabhängigkeit übereinstimmenden Peakpositionen der dazugehörigen anordnungsspezifischen Schwingungsbanden in Abb. 3.13a und 3.10e weisen auf schwache Oszillatoren von ZnTPP bei beiden anisotropen Aggregationsformen hin (Unterabschn. 3.1.1). Dies erlaubt eine einfachere Interpretation von IR-Nanopolarimetrie bei unbekanntem dielektrischen Tensoren, wobei bei solchen Materialien auch auf die FDTD-Ergebnisse aus Unterabschn. 2.2.7 zurückgegriffen werden kann.

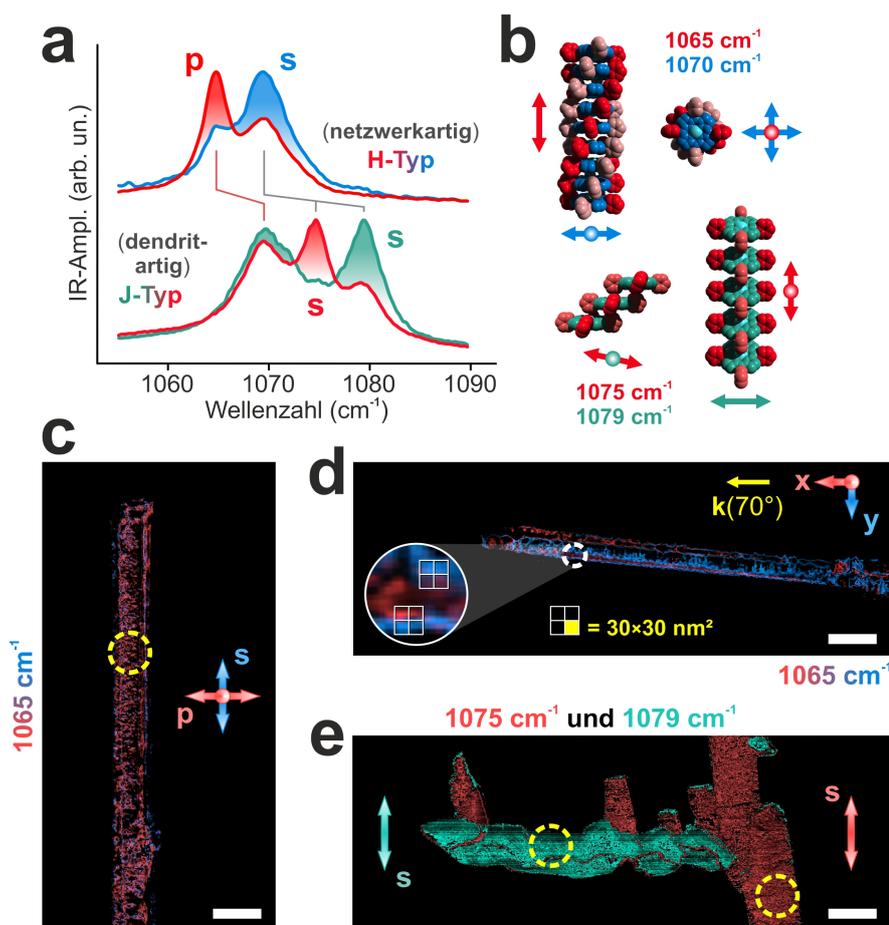


ABBILDUNG 3.13: Aufnahmen von Wachstumsmechanismen von anisotropen ZnTPP-Aggregaten per IR-Nanopolarimetrie. (a,b) Repräsentative IR-nanopolarimetrische Einzelpunktspektren eines orientierten H-Typ-Nanostäbchens (a, oben) sowie zweier senkrecht zueinander angeordneter J-Typ-Domänen (a, unten) aufgenommen nach c bzw. e (in Gelb) mit dazugehörigen orthogonalen Schwingungsmoden schematisch dargestellt in b. (c,d) Überlagerungen von p- (rot) und s-polarisierten (blau) IR-Aufnahmen von zwei H-Typ-Nanostäbchen eines netzwerkartigen Aggregats ausgerichtet senkrecht (c) sowie überwiegend parallel zur Einfallsebene (d) bei  $1065\text{ cm}^{-1}$ . (e) S-polarisierte IR-Überlagerung eines dendritartigen J-Typ-Aggregats bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  und  $1079\text{ cm}^{-1}$  (rot bzw. grün). Maßstabsbalken (c–e: weiß):  $1\text{ }\mu\text{m}$  (c,d);  $2\text{ }\mu\text{m}$  (e). Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

Die Anisotropie der Spektren in Abb. 3.13a demonstriert zunächst eine überwiegende in-plane Orientierung der helikalen Achsen von H-Typ-Supramolekülen (oben) sowie der Ebenen der Porphyrinkerne von J-Typ-Supramolekülen (unten) relativ zum Si-Substrat. Dies war nach Ref. [221, 224, 230] zu erwarten. Den s-polarisierten Messungen des dendritartigen J-Typ-Aggregats von ZnTPP lässt sich der Effekt direkt entnehmen. Man beachte dafür lediglich die Richtungen der Übergangsdipolmomente der aufgespaltenen Pyrrol-Charakter-Bande bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  und  $1079\text{ cm}^{-1}$  nach Abb. 3.12 bzw. 3.13b. Bei den Ergebnissen des netzwerkartigen H-Typ-Aggregats wird dies durch Vergleich des p-polarisierten Spektrums mit der isotropen Referenz, der Messung des sternartigen H-Typ-Aggregats aus Abb. 3.10e, verständlich. Danach gäbe es hier im Falle von out-of-plane Ausrichtung eine erheblich stärkere Phenyl-Charakter-Bande bei  $1065\text{ cm}^{-1}$ , nach Abb. 2.11a,j nicht zuletzt wegen der Spitzenverstärkung, und eine dementsprechend deutlich schwächere Pyrrol-Charakter-Bande bei  $1070\text{ cm}^{-1}$ , da deren

$\mu$ -Richtungen parallel bzw. senkrecht zu helikalen Achsen von H-Typ-Anordnungen sind (Abb. 3.11 bzw. 3.13b). Man sieht in Abb. 3.13a (oben) jedoch einen entgegengesetzten Effekt, d. h. ein geringeres Amplitudenverhältnis der beiden p-polarisierten Banden als im isotropen Fall, was u. a. auf Spitzenverstärkung der Pyrrol-Charakter-Bande hindeutet. Zusammen mit dem s-polarisierten Spektrum wird ferner die Orientierung von überwiegend in-plane angeordneten H-Typ-Supramolekülen nahezu parallel zur Einfallsebene und somit nahezu senkrecht zur langen Achse des H-Typ-Nanostäbchens bzw. zur Wachstumsrichtung des netzwerkartigen Aggregats von ZnTPP ersichtlich.

Die anhand von IR-nanopolarimetrischen Spektren des H-Typ-Nanostäbchens getroffenen Aussagen lassen sich mittels polarisationsabhängiger IR-Überlagerungen der  $1065\text{ cm}^{-1}$  Phenyl-Charakter-Bande, welche die helikalen Achsen von H-Typ-Supramolekülen repräsentiert, bestätigen, wenn man vorher den IR-nanopolarimetrischen Kontrast basierend auf korrespondierender spektraler Information isoliert, d. h. die isotropen Hintergründe nach Abb. 3.13a analog zu Unterabschn. 3.2.3 in Schwarz darstellt. Die auf diese Weise durchgeführten Überlagerungen von p- (rot) und s-polarisierten (blau) IR-Aufnahmen eines senkrecht und eines annähernd parallel zur markierten xz-Einfallsebene ausgerichteten H-Typ-Nanostäbchens des netzwerkartigen ZnTPP-Aggregats sind in Abb. 3.13c bzw. 3.13d gezeigt. Für die mittleren relativen Höhen gilt dabei näherungsweise  $290\text{ nm}$  bzw.  $200\text{ nm}$ . Die hier auf den langen Achsen dominierenden p- bzw. s-polarisierten IR-Signale demonstrieren die hauptsächlich senkrecht dazu orientierten H-Typ-Supramoleküle im Einklang mit Abb. 3.13a (oben). Dieses Ergebnis wurde insbesondere bei der Einführung der Probensysteme in Kap. 1 (Unterabschn. 1.1.2) präsentiert.

Im Gegensatz zu Abb. 3.13c erkennt man in Abb. 3.13d zusätzlich eine Umkehr des IR-nanopolarimetrischen Kontrasts nahe der Ränder des H-Typ-Nanostäbchens, wo das p-polarisierte Signal die Struktur zu umranden scheint. Dieses korreliert mit maximalen Änderungen der Höhe des Aggregats und lässt sich daher mittels Abb. 3.13c als spitzenverstärkte out-of-plane Komponente der Phenyl-Charakter-Bande interpretieren. Die korrespondierende Orientierungsänderung der H-Typ-Supramoleküle in Abb. 3.13d senkrecht zur Einfallsebene, d. h. parallel zur yz-Ebene, ist in Abb. 3.14 schematisch angedeutet (s. auch Abb. 2.11e,h und 2.11j,l). Insbesondere wurde diese biaxiale Anisotropie mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie bei einer Auflösung von  $30\text{ nm}$  aufgenommen. Hierzu ist im Inset von Abb. 3.13d ein repräsentativer Bereich der Überlagerung vergrößert dargestellt. Die acht markierten Kästchen haben jeweils

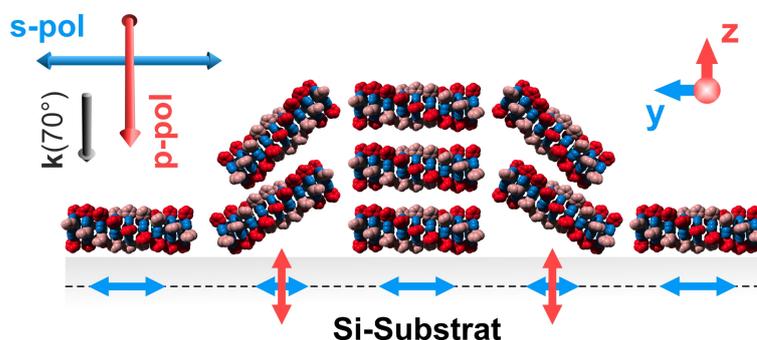


ABBILDUNG 3.14: Biaxiale H-Typ-Anisotropie auf der Nanoskala. Schematische Darstellung des Querschnitts eines parallel zur xz-Einfallsebene ausgerichteten H-Typ-Nanostäbchens mit morphologiebedingter out-of-plane Orientierung der ZnTPP-Helices nachweisbar mit p-polarisierter IR-Strahlung. Die Polarisationsrichtungen und das korrespondierende IR-nanopolarimetrische Messsignal sind eingezeichnet.

die Fläche  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  und zeigen, dass die laterale IR-Auflösung der Methode nach [Unterabschn. 2.1.1](#) tatsächlich unabhängig von der Polarisation ist.

Kehrt man zu den s-polarisierten Spektren des dendritartigen ZnTPP-Aggregats aus [Abb. 3.13a](#) (unten) zurück, so stellt man mit Hilfe von [Abb. 3.13b](#) fest, dass diese eine in-plane  $90^\circ$ -Drehung von Symmetrieebenen der J-Typ-Anordnungen in den annähernd senkrecht zueinander angeordneten und wegen [Abb. 3.10e](#) biaxial anisotropen Domänen implizieren. Dabei sind die hauptsächlich out-of-plane orientierten Symmetrieebenen jeweils nahezu parallel zu den Wachstumsrichtungen des Aggregats. Diese Aussagen lassen sich in Analogie zu [Abb. 3.13c,d](#) mittels einer Überlagerung von s-polarisierten IR-Aufnahmen der aufgespaltenen Pyrrol-Charakter-Bande bei  $1075 \text{ cm}^{-1}$  (rot) und  $1079 \text{ cm}^{-1}$  (grün), die in [Abb. 3.13e](#) präsentiert ist, bestätigen. Die mittlere (relative) Höhe beträgt hier näherungsweise  $450 \text{ nm}$ . Die Farben der Überlagerung wurden dabei nach den korrespondierenden Richtungen der Übergangsdipolmomente parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieebene der J-Typ-Supramoleküle in [Abb. 3.13b](#) gewählt. Eine Korrelation der Letzteren mit den Wachstumsrichtungen des dendritartigen Aggregats von ZnTPP ist in [Abb. 3.13e](#), im Einklang mit IR-nanopolarimetrischen Spektren in [Abb. 3.13a](#) (unten), eindeutig zu erkennen. Dank der  $30 \text{ nm}$  lateralen IR-Auflösung lässt sich hier ferner an einigen Rändern von J-Typ-Domänen eine Inversion der Anisotropie beobachten. Diese deutet wiederum auf in-plane  $90^\circ$ -Drehungen (geringerer Mengen) von J-Typ-Anordnungen und somit auf Wachstumsabbruch hin, was insbesondere im Einklang mit Messungen der Fluoreszenzanisotropie von J-Typ-Aggregaten von Porphyrinen steht [226]. Die sechs IR-Aufnahmen der Überlagerungen in [Abb. 3.13c–e](#) wurden jeweils in 167 Minuten durchgeführt.

Die IR-nanopolarimetrisch aufgelösten intermolekularen Wechselwirkungen sowie die dazugehörigen supramolekularen Orientierungen in anisotropen ZnTPP-Aggregaten lassen deren hierarchische Wachstumsmechanismen als orientierte Anlagerungen [1, 2] auffassen. Bei netzwerkartigen Aggregaten ordnen sich die H-Typ-Supramoleküle hauptsächlich parallel zum Si-Substrat und senkrecht zur Wachstumsrichtung der Nanostäbchen an. Bei dendritartigen Aggregaten sind dagegen die Ebenen der Porphyrinkerne überwiegend parallel zur Substratebene und die J-Typ-Anordnungen richten sich mit ihren Symmetrieebenen jeweils annähernd entlang der Wachstumsrichtungen der Domänen aus. In beiden Fällen korrelieren die orientierten Anlagerungen jedoch mit anziehenden inter(supra)molekularen elektrostatischen Wechselwirkungen (H-Typ: Phenyl–Phenyl; J-Typ: Phenyl–Pyrrol), sodass die Wachstumsmechanismen in der Tat mit Hilfe der Theorie aus [Unterabschn. 3.2.2](#) verstanden werden können. Letzteres wird im nächsten Unterabschnitt verdeutlicht, woraus auch die biomimetische Natur des Alterungsprozesses des  $22 \text{ nm}$  ZnTPP-Films ersichtlich wird.

### 3.2.6 Biomimetische Selbstorganisation vom *nm*- bis hin zum *mm*-Bereich

In der Tat existieren H-Typ-Nanostäbchen am Rande von netzwerkartigen ZnTPP-Aggregaten, die, im Gegensatz zu den oben IR-nanopolarimetrisch untersuchten Strukturen, auch vier Jahre nach der Präparation des  $22 \text{ nm}$  Films noch wachsen. Um dies zu demonstrieren, wurde die Probe nach den Experimenten 112 Tage in einem lichtdichten Behälter unter Umgebungsbedingungen gelagert. Die zur besseren Ansicht invertierten Vorher- und Nachher-Aufnahmen eines netzwerkartigen H-Typ-Aggregats, die mit Hilfe der VIS-Kamera des NanoIR2 ([Unterabschn. 2.1.2](#)) durchgeführt wurden, sind in [Abb. 3.15a](#) bzw. [3.15b](#) dargestellt. Deren Überlagerung, präsentiert in [Abb. 3.15c](#), wurde mittels einer Farbkorrektur des Vorher-Negativs sowie eines Schwarzweißfilters des Nachher-Positivs gebildet. Diese zeigt die ausgewachsenen (1) sowie die auf Kosten des

nichtaggregierten Films (2) wachsenden H-Typ-Nanostäbchen (3) in Gelb bzw. Schwarz. Man beachte die Veränderungen der Monomerverarmungszonen.

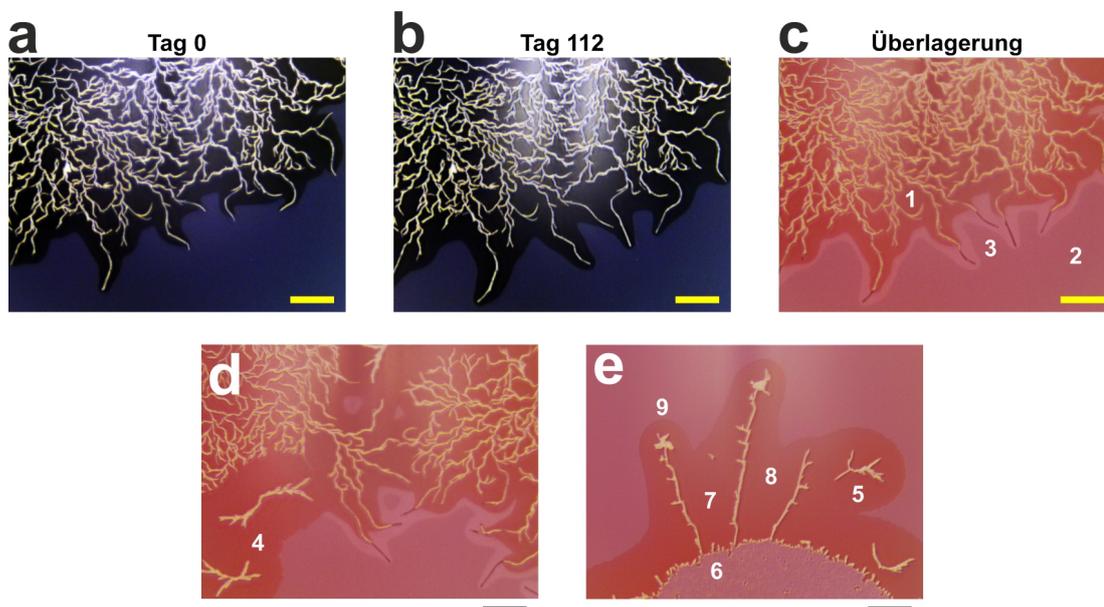


ABBILDUNG 3.15: Optische VIS-Aufnahmen im Spätstadium des natürlichen Filmalterungsprozesses von ZnTPP. (a–c) Netzwerkartiges H-Typ-Aggregat an einem willkürlich gewählten Tag 0 (a), 112 Tage danach (b) und der Vorher-Nachher-Vergleich als farbtonekorrigierte Überlagerung (c) mit ausgewachsenen (1, gelb) sowie aufgrund des nichtaggregierten  $22\text{ nm}$  Monomerfilms (2) wachsenden H-Typ-Nanostäbchen (3, schwarz). (d,e) Überlagerungen anderer Stellen der ZnTPP-Probe im gleichen Zeitraum ohne visuelle Änderungen bei den sternartigen H- (4,5) sowie den J-Typ-Aggregationsformen (6–9). Maßstabsbalken (a–c: gelb; d,e: schwarz):  $50\text{ }\mu\text{m}$ . c,e: Adaptiert aus Ref. [110] mit freundlicher Genehmigung von der American Chemical Society (ACS).

Die interhelikale Phenyl–Phenyl-Anziehung (Abb. 1.2) stellt eine höhere Ordnung der anisotropen intermolekularen Wechselwirkungen dar und impliziert daher schwächere multipolare elektrostatische Kräfte, sodass hier eine kontinuierliche Monomierzufuhr gewährleistet werden kann und die netzwerkartigen H-Typ-Aggregate über mehrere Jahre, insbesondere langsamer als die dendritartigen J-Typ-Aggregate (s. unten), wachsen können. Der in Abb. 3.13c,d bei  $30\text{ nm}$  aufgelöste Mechanismus der orientierten Anlagerung von H-Typ-Supramolekülen kann folglich Porphyrinaggregate mit Größen bis hin zum *mm*-Bereich erzeugen. Dabei ist zu bemerken, dass eine Modifikation der Phenylseitengruppen von ZnTPP die Aggregationsmechanismen bestimmenden Kräfte ändern würde, s. hierzu z. B. Ref. [221, 252], wo faserartige, sich überlappende H-Typ-Aggregate festgestellt wurden.

Die anderen drei ZnTPP-Aggregationsformen zeigten dagegen keine visuell wahrnehmbaren Änderungen der Morphologie, was den Überlagerungen in Abb. 3.15d,e zu entnehmen ist. Man erkennt hier die sternartigen H-Typ-Aggregate (4,5) sowie das seegrasartige J-Typ-Aggregat (6), welche nach Unterabschn. 3.2.3 die Selbstorganisation von ZnTPP im Frühstadium des Filmalterungsprozesses bestimmen. Da Letzteres als Keim für die dendritartigen J-Typ-Aggregate (7,8) dient, sind diese neben den netzwerkartigen H-Typ-Aggregaten ebenfalls als charakteristisch für das Spätstadium der Filmalterung zu betrachten [230]. Insbesondere kann dabei das anisotrope Wachstum nach Abb. 3.13e mit ungeordneten Verteilungen von J-Typ-Domänen (9) enden.

Die hohe Auflösung von IR-Nanopolarimetrie nach [Unterabschn. 3.2.5](#) liefert einen entscheidenden Vorteil gegenüber polarisationsabhängigen IR-(mikro)spektroskopischen Fernfeldmethoden. So waren die in [Abb. 3.16a](#) und [3.16b](#) mittels der VIS-Kamera des FT-IR-Mikroskops ([Unterabschn. 2.2.1](#)) aufgenommenen netzwerkartigen H- bzw. seegrasartigen J-Typ-Aggregate die einzigen großflächigen Aggregationsformen auf der ZnTPP-Probe. Da die Ersteren auf der Nanoskala zwar anisotrop sind, jedoch in alle möglichen Richtungen wachsen, und die Letzteren bereits mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie isotrop zum Vorschein kamen, waren mit der angedeuteten  $160 \times 160 \mu\text{m}^2$  Spotgröße von mikr. FT-IR ([Abb. 2.6a,d](#)) lediglich die unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen zugänglich. Die dazugehörigen, unabhängig voneinander normierten Fernfeldspektren sind [Abb. 3.16c](#) zu entnehmen. Zwecks Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses sind hier unpolarisierte Reflektivitäten  $R_{\text{ZnTPP}}$  gezeigt, die zur besseren Darstellung auf  $R_{\text{Si}}$  des gleichen Wafers referenziert wurden. Obwohl die markierten Phenyl- und Pyrrol-Charakter-Banden wegen der Dotierung und somit des Drude-Verhaltens vom verwendeten Silizium als Minima [\[253\]](#) erscheinen, stehen sie im Einklang mit [Abb. 3.10e](#), sodass man die H- und J-Typ-Anordnungen nach [Abb. 3.9g](#) hieraus dennoch erkennen kann.

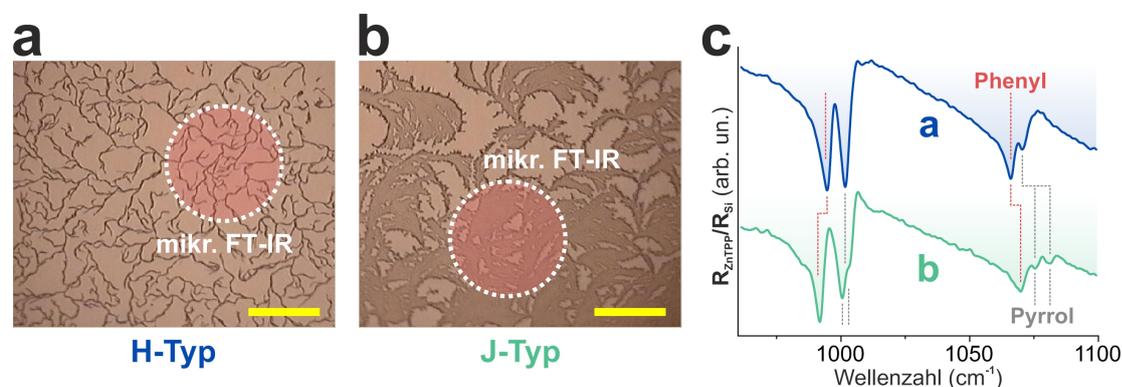


ABBILDUNG 3.16: Großflächige ZnTPP-Aggregate im Fernfeld. (a,b) Optische VIS-Aufnahmen von netzwerkartigen H-Typ- (a) und seegrasartigen J-Typ-Aggregaten (b) mit markierten Messpositionen entsprechend der Spotgröße des FT-IR-Mikroskops. (c) Die korrespondierenden normierten Spektren von  $R_{\text{ZnTPP}}/R_{\text{Si}}$ , aufgenommen ohne Polarisatoren, mit Peakverschiebungen und Aufspaltungen gekennzeichnet durch die rot (Phenyl) bzw. grau (Pyrrol) gestrichelten Linien. Zur besseren Ansicht sind die Messungen mit einem vertikalen Offset dargestellt. Maßstabsbalken (a,b):  $100 \mu\text{m}$ .

Man sieht, dass eine polarisationsabhängige IR-spektroskopische Aufklärung der biaxialen Anisotropie von netzwerkartigen H- und dendritartigen J-Typ-Aggregaten von ZnTPP grundsätzlich Auflösungen auf der  $\text{nm}$ -Skala erfordert. Im Rahmen des durchgeführten IR-nanopolarimetrischen Experiments konnten Bereiche mit orientierten H- bzw. J-Typ-Anordnungen innerhalb solcher Aggregate lateral mit  $30 \text{ nm}$  aufgelöst und auf Basis von DFT-Rechnungen von supramolekularen Trimeren zugeordnet werden. Insbesondere wurde an diesem Anwendungsbeispiel der Methode der in [Unterabschn. 2.2.7](#) anhand von theoretischen Spezialfällen vorhergesagte starke Kontrast in der polarisationsabhängigen IR-Absorption unter der AFM-Spitze im Falle von entweder vorzugsweise parallel oder vorzugsweise senkrecht zur Einfallsebene ausgerichteten, schwachen Oszillatoren bestätigt. So konnten dank der geeigneten Probenpositionierung bzw. Wahl der Messbereiche die Wachstumsmechanismen der anisotropen ZnTPP-Aggregate visualisiert und in Verbindung mit Richtungsabhängigkeiten von elektrostatischen inter(supra)molekularen Wechselwirkungen, hervorgerufen durch die besondere Struktur

des Porphyrinmoleküls, gebracht werden.

Bemerkenswert ist, dass eine Richtungsabhängigkeit von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zu [Abb. 3.15](#) und [3.16](#) ähnliche morphologische Erscheinungsformen bei verschiedensten anisotropen Probensystemen, von aggregierten dünnen Polymer- [245], Peptid- [14] und Proteinfilmern [247] bis hin zu Kolonien von stäbchenförmigen Bakterien [7], induzieren kann. Dies zeigt die große Bedeutung und eine breite Anwendbarkeit der hier präsentierten IR-nanopolarimetrischen Studie des Spätstadiums des natürlichen Alterungsprozesses des 22 nm ZnTPP-Films auf Si, der wegen der hierarchischen Selbstorganisation über mehrere Längenskalen sowie des über Jahre andauernden Wachstums der Aggregate eine Ähnlichkeit zu einem biologischen Oberflächensystem und somit biomimetische Eigenschaften aufweist.

Zusammenfassend lässt sich zum Abschluss des Kapitels festhalten, dass IR-Nanopolarimetrie zur hochauflösenden Identifizierung von fundamentalen optischen Eigenschaften organischer Materie mit  $d \gtrsim 100 \text{ nm}$ , der Anisotropie hervorgerufen durch molekulare in- bzw. out-of-plane Orientierungen sowie höhere Oszillatorstärken, eingesetzt werden kann. Obwohl die Ausrichtung der Moleküle mit  $\text{Im}(\epsilon)$  in Verbindung gebracht werden kann, lässt sich der Effekt der Oszillatorstärke als polarisationsabhängige Bandenmanipulation durch elektrische Felder, induziert durch die einfallende IR-Strahlung, erst unter Berücksichtigung der Variation von  $\text{Re}(\epsilon)$  verstehen. Die hier präsentierten ersten Analysen von Spektrum–Struktur-Korrelationen von orientierten Polyimidfilmen und Porphyrinaggregaten auf der Nanoskala wurden dabei wie im Falle von klassischer IR-Polarimetrie, d. h. lediglich mit Hilfe von optischen Schichtrechnungen bzw. DFT-berechneten, materialspezifischen Schwingungsmoden, durchgeführt. Die aktuellen Fragestellungen in den, u. a. supramolekularen, Polymerwissenschaften lassen sich mittels IR-Nanopolarimetrie somit auch ohne umfassende Simulationen des Einflusses der AFM-Spitze auf die IR-Absorptionseigenschaften der Probe angehen, was eine hohe Benutzerfreundlichkeit dieser aufkommenden Methode demonstriert.



## Kapitel 4

# Anisotropie von geordneten Peptidnukleinsäure- und Proteinfilmen

Ein Biosensor ist im Allgemeinen mehrlagig, da das biologische Erkennungselement, z. B. ein Enzym [254] oder ein Antikörper [26], meistens eine geeignete Immobilisierungsschicht voraussetzt [255]. Die Optimierung des Herstellungsverfahrens zur Steigerung der Effizienz sowie zur Miniaturisierung einer solchen generell anisotropen Biooberfläche erfordert eine Qualitätskontrolle der geordneten Schichtstruktur auf der *nm*-Skala. In dieser Arbeit wird IR-Nanopolarimetrie an einem speziell für DNA-Sensoren konzipierten und auf beliebige Substrate übertragbaren Schichtsystem bestehend aus einer Monolage von Peptidnukleinsäure auf mit Maleimidgruppen modifiziertem Graphen [256] durchgeführt. Die Sensitivität der Methode bezüglich der komplexen IR-Absorption der ultradünnen PNA/MP-Doppellage, abhängig sowohl von der Ausrichtung der PNA-Moleküle als auch von den polarisationsabhängigen, modellierbaren Nahfeldeffekten des verwendeten, strukturierten Goldsubstrats unter der AFM-Spitze, wird in [Abschn. 4.1](#) diskutiert. Ein Schlüsselereignis vieler biologischer Grenzflächenprozesse ist die Proteinadsorption [24]. Deren tieferegehende, hochauflösende Analysen werden auf vielen Gebieten der Biotechnologie und der angewandten Materialforschung benötigt [21, 257]. In [Abschn. 4.2](#) wird mit Hilfe von isotropem Hämoglobin und anisotropem Concanavalin A, adsorbiert direkt auf Au, sowie Rechnungen von spezifischen Molekülschwingungen gezeigt, dass IR-Nanopolarimetrie orientierte Sekundärstrukturelemente von  $\beta$ -Faltblatt-reichen Proteinen bei Schichtdicken bis hin zu Monolagen nachweisen und folglich neue, labelfreie Einsichten in deren anisotrope Adsorptionsmechanismen liefern kann. Dabei sind die beiden untersuchten Adsorbate nicht nur bewährte IR-spektroskopische Modellsysteme [258, 259], sondern auch aus biomedizinischer Sicht von hoher Relevanz. So ist das ConA insbesondere für krebstherapeutische Verfahren [260] und für die Entwicklung von Bioimplantaten [261] interessant. Das Hgb, welches den Sauerstoff durch den Körper über den Blutkreislauf transportiert, lässt Aussagen bezüglich bestimmter Krankheiten treffen [262].

Viele potentielle Anwendungsgebiete von IR-Nanopolarimetrie in den Lebenswissenschaften setzen auch die Durchführbarkeit von Messungen von Submonolagen [134] sowie des Inneren von Zellen [263] voraus. Hierzu wird in [Abschn. 4.3](#) zum einen die Sensitivitätsgrenze der Methode durch Auflösen von einzelnen Protofibrillen aus fehlgefalteten Amyloid- $\beta$ -Peptiden [264] charakterisiert. Bei Morbus Alzheimer, der häufigsten Form der Demenz, spielen diese als Bestandteile extraneuronaler Ablagerungen mit toxischer Wirkung für das Voranschreiten der Krankheit eine Rolle [18] und sind daher für die Erforschung biomolekularer [265] und anorganischer [20] Chaperone von großer Bedeutung. Zum anderen werden Granula von Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat) (PHB) in

getrockneten stäbchenförmigen Bakterien [266] gemessen. Dieser Biopolyester kann von einer Reihe von Mikroorganismen als Nährstoff- bzw. Energiereserve intrazellulär synthetisiert und gespeichert werden, wobei er ebenfalls vollständig biologisch abbaubar ist [267]. Diese umweltfreundlichen Vorgänge sind von hohem industriellen Interesse auf dem Gebiet der Biokunststoffe [268].

## 4.1 Peptidnukleinsäure auf modifiziertem Graphen

Die in der vorliegenden Dissertation IR-nanopolarimetrisch untersuchten graphenbasierten Proben wurden von Felix Rösicke am HZB nach Ref. [256] präpariert. Graphen stellt eine monoatomare Schicht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen angeordnet in einem Gitter mit Honigwabenstruktur dar. Die hieraus resultierenden, besonderen physikalischen Eigenschaften [269–271], darunter die außergewöhnlich hohe mechanische Stabilität und Wärmeleitfähigkeit, bieten zahlreiche Einsatzmöglichkeiten von Graphen, u. a. in der Nanophotonik [272] und Nanoelektronik [273]. Die für biosensorische Zwecke notwendige chemische Spezifität erreicht man jedoch erst durch eine geeignete Funktionalisierung des Materials.

Hierzu wurde das verwendete Graphen, hergestellt mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kupferfolien, zunächst elektrochemisch mit *p*-(*N*-Maleimido)phenyl modifiziert, was einen Ankerpunkt für Thiole lieferte. Die Proben zeigten weitestgehend homogene Schichten von oligomerem [274] MP mit mittleren Dicken zwischen 3.5 nm und 4.5 nm. Diese wurden im Rahmen der Experimente in (eigener) Ref. [113], wo auch eine Oxidation des Graphens [275] vor der Modifikation über dessen MIR-Transparenz ausgeschlossen werden konnte, mit Hilfe von Vorher-Nachher-AFM-Aufnahmen an Kanten bzw. Rissen des Graphens mit sehr guter Übereinstimmung mit IR-ellipsometrischen Ergebnissen bestimmt. Letztere demonstrierten dabei eine Isotropie der dünnen MP-Schichten, im Einklang mit Ref. [276].

Anschließend wurde eine Plattform für die Detektion von DNA-Einzelsträngen durch Addition von komplementärer, Cystein-terminierter Peptidnukleinsäure, auf deren chemische Struktur und die daraus resultierenden Vorteile gegenüber DNA als Sondenmolekül in [Unterabschn. 4.1.1](#) eingegangen wird, erschaffen [256]. Das ausschließlich auf kovalenten Bindungen basierte Verfahren zur Biofunktionalisierung, welches ebenfalls im nächsten Unterabschnitt anhand eines vereinfachten Modellsystems mit Hilfe von DFT visualisiert wird, ermöglicht einen verlustfreien Transfer von PNA/MP/Graphen-Filmen auf beliebige Substrate [112, 256]. In [Unterabschn. 4.1.2](#) wird zunächst an zwei lediglich mit (isotropem) MP modifizierten Graphenfilmen, übertragen auf einen Goldstreifen bzw. einen perkolierten Goldinselfilm auf Si, experimentell gezeigt, dass die E-Felder unter der Spitze auch bei geringer Filmdicke auf metallischen Substraten stark polarisationsabhängig sind. Darauf aufbauend erfolgt, angefangen mit [Unterabschn. 4.1.3](#), die IR-nanopolarimetrische Analyse einer PNA/MP-Doppellage, der dritten graphenbasierten Probe bestehend größtenteils aus homogenen Bereichen mit monolageriger Peptidnukleinsäure, deren (mittlere) Dicke von 4.5 nm sich wiederum im Rahmen der AFM-Vorcharakterisierung nach Ref. [113, 256] abschätzen ließ, sowie aus vereinzelt auf der Oberfläche auftretenden Heterogenitäten. Letztere stellen dickere PNA-Aggregate mit Konformationsänderungen der Biomoleküle dar und werden in [Unterabschn. 4.1.4](#) vertieft diskutiert. Die in den homogenen Bereichen aufgenommene Anisotropie wird als Kombination von zwei Effekten interpretiert. Diese sind die überwiegende out-of-plane Orientierung der PNA-Moleküle in der Monolage und der hauptsächlich auf die vergrabene 4.0 nm MP-Schicht wirkende polarisationsabhängige

SEIRA-Effekt des geschossenen, jedoch rauen Au-Substrats, auf welches die Probe transferiert wurde. Der SEIRA-Effekt wird in [Unterabschn. 4.1.5](#) mittels eines FDTD-Modells theoretisch verdeutlicht.

#### 4.1.1 Doppellagige Struktur der ultradünnen Funktionalisierung

Um die beiden oben beschriebenen Funktionalisierungsschritte, welche eine ultradünne Doppellage auf Graphen liefern, an einem DFT-Modell zu veranschaulichen, wurden aufgrund der verfügbaren Rechenkapazitäten folgende Vereinfachungen getroffen. Im ersten Schritt wurde die kovalente Modifikation des Graphens mit einem einzigen MP-Rest angenommen, sodass nur ein kleinerer Ausschnitt des Ersteren nach Ref. [113] berechnet werden musste. Im zweiten Schritt wurde die Peptidnukleinsäure mit terminalem Cystein (Cys) durch ein Dipeptid, Cys-term. Alanin (Ala), ersetzt und dieses nach Ref. [274] über das Thiol kovalent an MP gebunden.

Die DFT-Rechnungen auf dem Theorielevel B3LYP/6-31+G\* ([Unterabschn. 2.2.2](#)) sind in [Abb. 4.1a–c](#) präsentiert. Die spektralen Daten der Betragsquadrate der Übergangsdipolmomente  $|\mu|^2$  mit gaußartigen Verbreiterungen von  $30\text{ cm}^{-1}$  in [Abb. 4.1a](#) zeigen die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung von MP bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  vor der Addition des Dipeptids in Rot. Die Visualisierung der korrespondierenden Auslenkungen, welche analog zu dem Fall von PI-2611 ([Unterabschn. 3.1.2](#)) sind, findet man in [Abb. 4.1b](#). Das Spektrum nach der Biofunktionalisierung mit Cys-term. Ala ist in [Abb. 4.1a](#) in Blau gezeigt und demonstriert die Amid-I-Schwingung bei kleineren Wellenzahlen. Die visualisierten Auslenkungen bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  in [Abb. 4.1c](#), verdeutlicht durch grüne Pfeile, lassen den größten Beitrag von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der Peptidbindung zu Amid-I erkennen. Das Maximum bei höheren Wellenzahlen in [Abb. 4.1a](#) stammt dabei hauptsächlich von der  $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des C-Terminus des Biomoleküls. In den unabhängig voneinander normierten DFT-Spektren stellt man ferner eine feine  $2\text{ cm}^{-1}$  Blauverschiebung von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  von MP hervorgerufen durch die Anbindung des Cys-term. Alanins fest. Dieser Effekt, im Inset von [Abb. 4.1a](#) (rechts) vergrößert dargestellt, wäre jedoch im Falle von MP-Oligomeren noch kleiner [274] und wird daher im Weiteren vernachlässigt.

Peptidnuklein„säure“ ist ein synthetisches DNA-Analogon, bei dem die Nucleobasen Adenin (A), Cytosin (C), Guanin (G) und Thymin (T) über Methylcarbonyl-Linker an eine ungeladene Peptidkette des N-(2-aminoethyl)glycin-Monomers angebracht werden [277]. Die Strukturformel ist [Abb. 4.1d](#) zu entnehmen. PNA weist neben der höheren biologischen Stabilität auch eine thermisch stabilere Hybridisierung mit dem komplementären DNA-Einzelstrang nach Watson–Crick auf und ist daher als Erkennungselement in DNA-Biosensoren vorteilhaft [278, 279]. In dieser Arbeit wird PNA der Sequenz N'-GATATATACGATA-Cys verwendet, sodass bei der gemessenen  $4.5\text{ nm}$  Schichtdicke von einer Monolage mit überwiegend out-of-plane orientierten Rückgraten der Biomoleküle auszugehen ist [280]. Im Gegensatz zu den oligomeren  $3.5\text{--}4.5\text{ nm}$  MP-Schichten, die ungeordnete Imidringe implizieren [274, 276], ist die genauere Molekülstruktur von PNA-Einzelsträngen u. a. aufgrund der Flexibilität der Seitenketten mit Nucleobasen Gegenstand der aktuellen Forschung [281]. Insbesondere konnten keine dielektrischen Tensoren von Peptidnukleinsäure in der Literatur gefunden werden. Nimmt man jedoch im Rahmen eines einfacheren Schichtmodells gerade out-of-plane orientierte PNA-Rückgrate mit in-plane angeordneten planaren Nucleobasen an, so wird Amid-I des Ersteren nach [Abb. 4.1c](#) zusammen mit dem spektralen Untergrund der Letzteren [282] hauptsächlich von in-plane elektrischen Feldern  $E_{\parallel}$  angeregt. Da sich die beiden Effekte überlagern können, wird im Weiteren für die PNA-Beiträge im Amid-I-Bereich die allgemeinere Bezeichnung „Amid-I(+)“ verwendet.

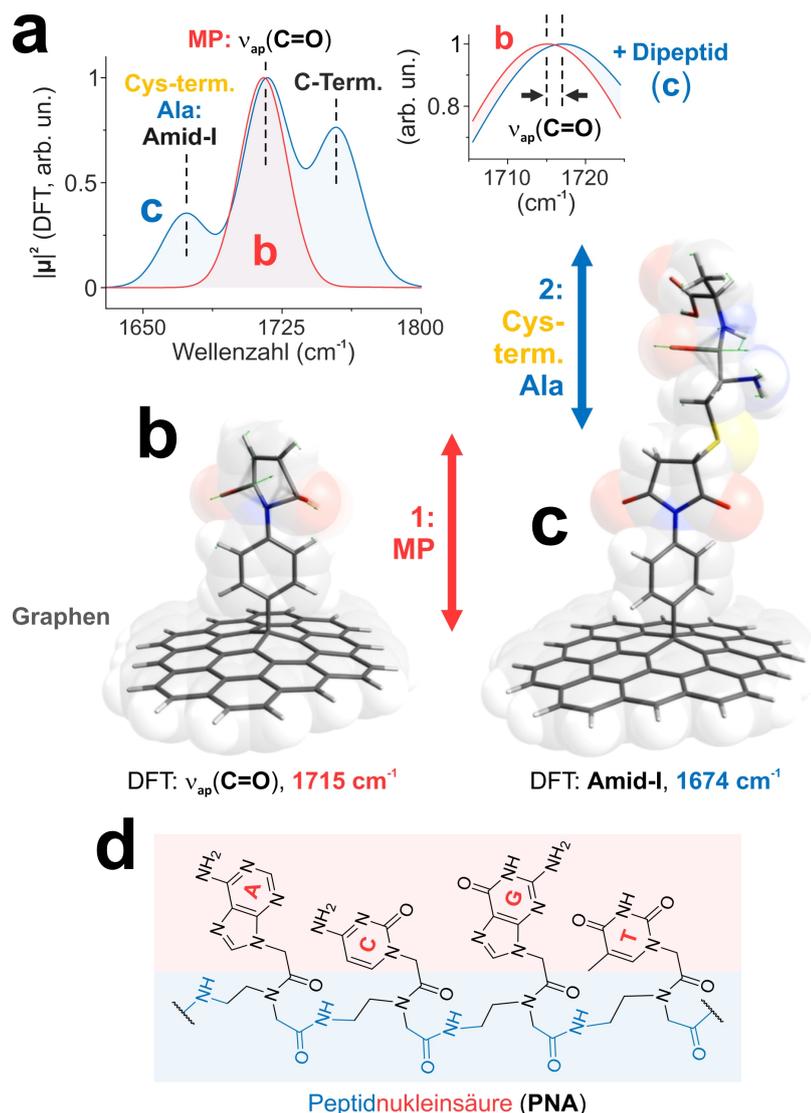


ABBILDUNG 4.1: Prinzip der Biofunktionalisierung von Graphenfilmen. (a–c) DFT-Spektren von Schwingungsmoden von MP-modifiziertem Graphen vor (a, rot) und nach der Addition von Cys-term. Alanin (a, blau) bei unabhängiger Normierung von  $|\mu|^2$  berechnet im Rahmen des Modells dargestellt in b bzw. c. Die charakteristischen  $\nu_{ap}(\text{C=O})$ - und Amid-I-Schwingungen von MP (Schicht 1) bzw. Cys-term. Ala (Schicht 2), visualisiert in b bzw. c, sind in a markiert. Die kovalente Anbindung des Thiols an die Maleimidgruppe in der doppellagigen Struktur in c führt zu einer feinen Blauverschiebung von  $\nu_{ap}(\text{C=O})$  verdeutlicht im Inset in a (rechts oben). (d) Strukturformel von PNA mit den vier Nucleobasen Adenin (A), Cytosin (C), Guanin (G) und Thymin (T) zur Biofunktionalisierung von MP-modifiziertem Graphen nach c.

Einen starken polarisationsabhängigen Kontrast von in- und out-of-plane E-Feldern unter der AFM-Spitze für eine aussagekräftige IR-nanopolarimetrische Messung der Anisotropie von ultradünnen ( $d \leq 10 \text{ nm}$ ) Filmen auf Goldsubstraten erreicht man nach den FDTD-Simulationsergebnissen aus Abb. 2.12c–h durch eine hohe Spitzenverstärkung bei p- und eine Minimierung des Einflusses der Spitze bei s-polarisiertem Einfall. Nach Gl. 1.2 ist dies an einer Referenz mit isotroper dielektrischer Funktion experimentell zu zeigen. Hierfür eignet sich somit die  $\nu_{ap}(\text{C=O})$ -Bande des MP-modifizierten Graphens, mit dem sich der nächste Unterabschnitt beschäftigt.

### 4.1.2 Polarisationsabhängige IR-Absorptionsverstärkung auf Gold

In dieser Arbeit wird vorgeschlagen, die E-Feldrichtungen in ultradünnen Filmen unter der Spitze mit Hilfe eines auf Silizium aufgebracht Goldstreifens, d. h. für einen allgemeineren Fall des Substrats mit einem definierten Übergang von einer nichtmetallischen zu einer metallischen Oberfläche, IR-nanopolarimetrisch zu charakterisieren. Das Experiment an einer  $3.5\text{ nm}$  MP-Schicht auf Graphen, durchgeführt in der Nähe des Randes eines breiteren,  $54\text{ nm}$  dicken Au-Streifens auf einem Si-Wafer mit  $2\text{ nm}$  nativem  $\text{SiO}_2$ , ist in **Abb. 4.2a** schematisch dargestellt. Das strukturierte Substrat wurde mittels Nanoprägelithografie hergestellt (s. hierzu **Kap. 5, Abschn. 5.3** und **Kap. 6, Abschn. 6.3**).

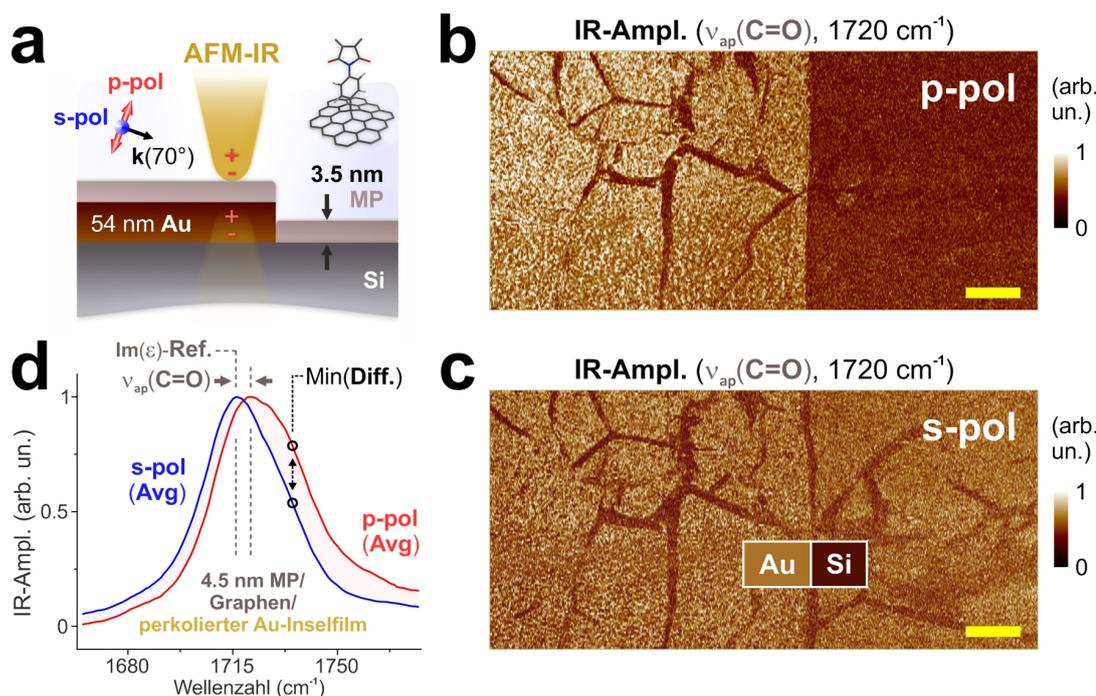


ABBILDUNG 4.2: Verstärkung der out-of-plane Absorption auf Au-Substraten. (a) Schematische Darstellung des Experiments am isotropen  $3.5\text{ nm}$  MP-Film auf Graphen transferiert auf einen  $54\text{ nm}$  Goldstreifen auf Si. (b,c) Der IR-nanopolarimetrische Kontrast zwischen p- (b) und s-polarisierten (c)  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Aufnahmen von MP visualisiert den Goldrand mittels Verstärkung des out-of-plane Nahfelds auf Au nach a (unabhängige Normierung). (d) Normierte Mittelwerte von p- (rot) und s-polarisierten (blau) Spektren eines  $4.5\text{ nm}$  MP-Films auf Graphen übertragen auf einen perkolierten Au-Inselfilm auf Si zeigen einen zu dem des  $84\text{ nm}$  PI-2611-Films ähnlichen Effekt der Oszillatorstärke und bestätigen die b,c-Daten. Maßstabsbalken (b,c; gelb):  $500\text{ nm}$ . a–c: Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd. d: Adaptiert aus Ref. [111] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.

In **Abb. 4.2b** ist eine bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  und p-Polarisation durchgeführte, normierte IR-Aufnahme von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  des Maleimids gezeigt. Die Aufnahme hat 48 Minuten gedauert. Mit Hilfe von FDTD-Rechnungen auf Si (**Unterabschn. 2.2.6**) und auf Au (**Unterabschn. 2.2.8**) lässt sich die deutlich höhere IR-Absorption von MP auf der Goldoberfläche als eine Verstärkung des bereits in ultradünnen Filmen auf nichtmetallischen Substraten dominierenden out-of-plane  $E_{\perp}$ -Nahfeldes der AFM-Spitze durch die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung, welche in **Abb. 4.2a** angedeutet ist, auffassen. Bei den dunklen Bereichen auf Gold in **Abb. 4.2b** handelt es sich um Risse im Graphen.

Dass die Spitzenverstärkung bzw. die plasmonische Spitze–Substrat-Kopplung auf solchen Substraten hauptsächlich out-of-plane Phänomene sind und daher größtenteils bei p-polarisiertem Einfall auftreten, wird von der korrespondierenden, unabhängig von *Abb. 4.2b* normierten IR-Aufnahme bei s-Polarisation in *Abb. 4.2c* verdeutlicht. Man sieht nun auf dem Au-Streifen und auf der Si-Waferoberfläche annähernd gleiche Signalstärken von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  des mit 3.5 nm MP modifizierten Graphens. Die IR-nanopolarimetrischen Messdaten lassen tatsächlich eine Minimierung der  $E_{\perp}$ -Spitzenbeiträge bei s-polarisiertem Einfall erkennen, sodass man hier von durchgehend dominierenden Anteilen der in-plane  $E_{\parallel}$ -Felder ausgehen kann.

Der im nächsten Unterabschnitt untersuchte PNA/MP/Graphen-Film wurde jedoch auf einen geschossenen Goldfilm eines Mikroskop-Slides nach *Unterabschn. 2.2.1* transferiert, sodass man auch eine Möglichkeit eines spektralen Nachweises der starken Polarisationsabhängigkeit der elektrischen Felder unter der AFM-Spitze in ultradünnen Schichten auf Au braucht. Aufgrund der dort festgestellten Manipulation der plasmonischen Spitze–Substrat-Kopplung durch die höhere Rauheit der Goldoberfläche bietet es sich an, für Weiteres den in (eigenen) Ref. [111, 113] im Detail untersuchten perkolierten Au-Insselfilm in Bezug auf die  $E_{\perp}$ -Nahfeldverstärkung der IR-Absorption bei p-Polarisation als Referenz zu nehmen. Dieser wurde von Christoph Kratz am ISAS Berlin nach Ref. [283] auf einen Si-Wafer mit 3 nm nativem  $\text{SiO}_2$  thermisch aufgedampft. Nach dem Transfer von mit 4.5 nm MP modifiziertem Graphen wurden repräsentative Spektren durch laterale Mittelung mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie aufgenommen.

Die p- (rot) und s-polarisierten (blau) Ergebnisse sind in *Abb. 4.2d* bei unabhängiger Normierung präsentiert und zeigen eine Richtungsabhängigkeit der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Absorption von MP. Das s-polarisierte Maximum bei  $1716 \text{ cm}^{-1}$  stimmt dabei mit dem der isotropen  $\text{Im}(\epsilon)$ -Referenz [276] überein und lediglich das p-polarisierte Maximum kommt relativ dazu um  $5 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben zum Vorschein, was insbesondere zu einem Minimum der (s – p)-Differenz bei  $1735 \text{ cm}^{-1}$  führt. Die in *Unterabschn. 3.1.5* durchgeführte Analyse des 84 nm dicken PI-2611-Films auf Si lässt diese anisotrope IR-Absorption als Effekt der höheren  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Oszillatorstärke der ungeordneten Imidringe identifizieren. Insbesondere kann man für diese Bande keinen schwachen Oszillator annehmen [276], im Gegensatz zu Amid-I von PNA bzw. Proteinen (*Unterabschn. 2.2.3*). Bei der Blauverschiebung in *Abb. 4.2d* handelt es sich dementsprechend um eine Manipulation der optischen Eigenschaften durch das out-of-plane  $E_{\perp}$ -Feld, sodass sich neben den Ergebnissen in *Abb. 4.2b,c* auch die höhere Oszillatorstärke der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande der Maleimidgruppen zu Demonstrationszwecken der größtenteils bei p-Polarisation auftretenden Spitzenverstärkung verwenden lässt. Dies hebt die Bedeutung der Studie des dünnen Polyimidfilms nochmals hervor. Zur Vereinfachung wurden alle IR-Aufnahmen von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  der MP-modifizierten Graphenproben dieser Dissertation jedoch einheitlich bei  $1720 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

Aus *Abb. 4.2* wird die hohe Sensitivität der Methode bezüglich der out-of- und in-plane Komponenten der IR-Absorption (*Gl. 1.2*) von ultradünnen Filmen auf Gold ersichtlich, sodass auch eine Aufnahme der bio(makro)molekularen Orientierung in Monolagen hier grundsätzlich zu erwarten ist.

### 4.1.3 Homo- und heterogene PNA-Bereiche auf MP/Graphen-Filmern

Die homogenen PNA-Bereiche auf mit 4.0 nm MP modifiziertem Graphen stellen eine 4.5 nm Monolage von überwiegend out-of-plane orientierter Cys-term. Peptidnukleinsäure (*Unterabschn. 4.1.1*) dar. Deren IR-nanopolarimetrische Analyse in der Nähe der Kante der PNA/MP/Graphen-Probe, in *Abb. 4.3a* schematisch gezeigt, soll hier analog

zu **Unterabschn. 4.1.2** mit einer p-polarisierten IR-Aufnahme der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande von MP beginnen. Die in **Abb. 4.3b** präsentierte Messung hat 36 Minuten gedauert und lässt das biofunktionalisierte Graphen von reinem Goldsubstrat chemisch unterscheiden. Letzteres demonstrierte dabei eine deutlich höhere Rauheit der Au-Oberfläche mit einer im Vergleich zu dem Goldstreifen in **Abb. 4.2b** annähernd dreimal so starken charakteristischen Variation der Topologie von  $\pm 2 \text{ nm}$ , die man dem in **Abb. 4.3b** exemplarisch gezeigten AFM-Höhenprofil entlang der gelben Linie, die hier gleichzeitig als Mittellinie fungiert, entnehmen kann. In der IR-Aufnahme erkennt man das raue Au-Substrat an den nun eindeutig größeren lokalen Unterschieden in  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Signalstärke, d. h. der Manipulation der plasmonischen Spitze-Substrat-Kopplung nach Ref. [108]. Die Präsenz der Peptidnucleinsäure soll zunächst spektral nachgewiesen werden.

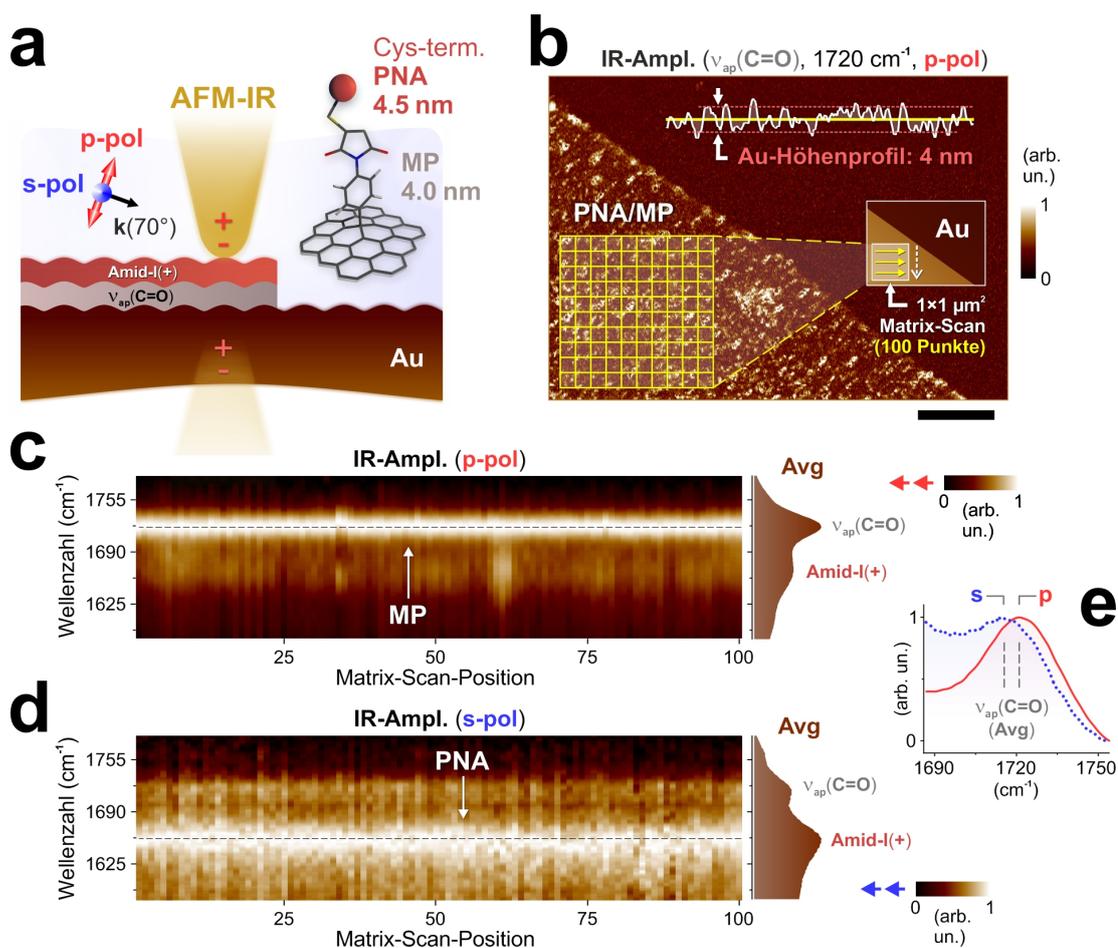


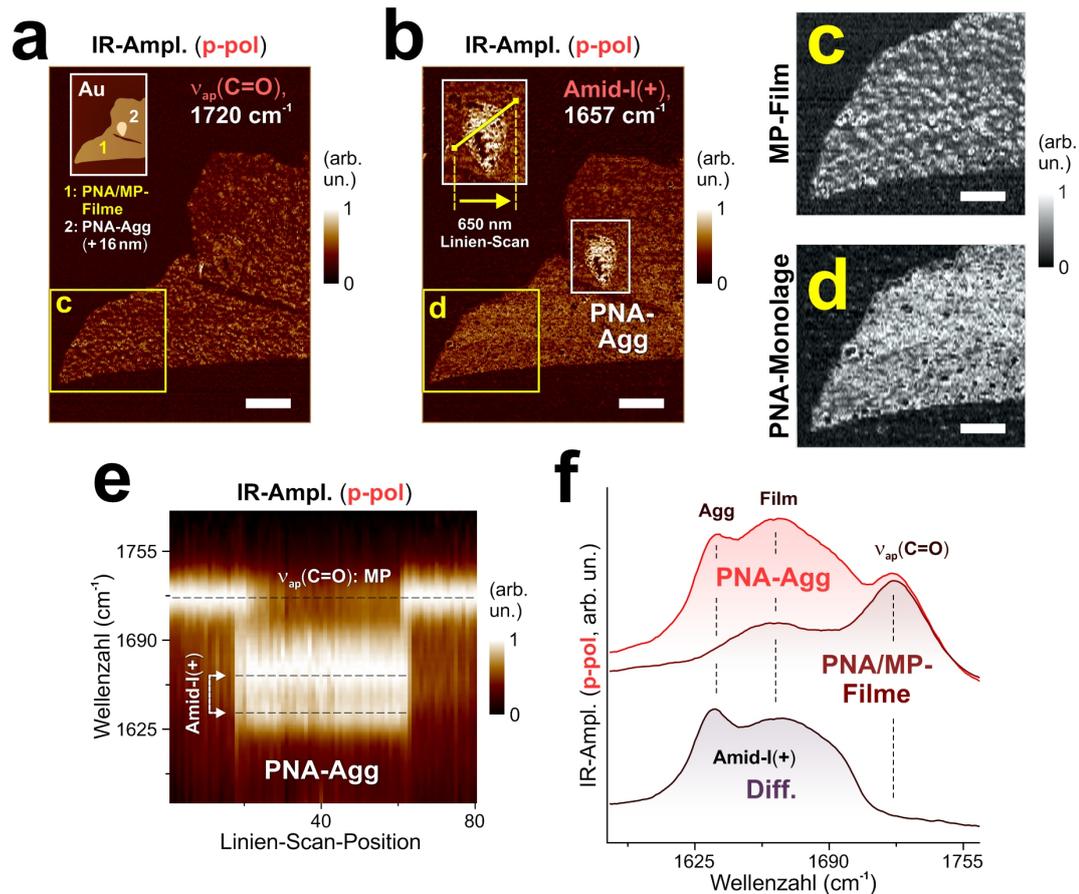
ABBILDUNG 4.3: Homogene Bereiche von PNA auf MP/Graphen-Filmen auf rauem Gold per IR-Nanopolarimetrie. (a) Schematische Darstellung des experimentellen Setups an der PNA/MP-Biooberfläche nachweisbar über  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  von MP (4.0 nm) und Amid-I(+) von PNA (4.5 nm). (b) Normierte p-polarisierte IR-Aufnahme der MP-Schicht am Rand nach a mit Angabe des AFM-Höhenprofils von reinem Au entlang der gelben (Mittel)linie. Die Positionen und Richtungen des IR-nanopolarimetrischen  $10 \times 10$ -Matrix-Scans sind ebenfalls gekennzeichnet. (c–e) Die korrespondierenden p- (c) und s-polarisierten (d) Spektren bei unabhängiger Normierung der einzelnen Messungen sowie deren anisotrope Mittelwerte (jeweils rechts) mit der wiederum blauverschobenen p-polarisierten  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande von MP (e). Maßstabsbalken (b: schwarz): 500 nm. a,d: Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd. b,c: Adaptiert aus Ref. [112] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Hierzu wurden die Zeilen der in [Abb. 4.3b](#) durch Kästchen markierten  $10 \times 10$ -Matrix von oben nach unten und dabei immer von links nach rechts gescannt. In der Mitte von jedem der 100 Kästchen wurde jeweils ein p- und ein s-polarisiertes Einzelpunktspektrum aufgenommen. Die Ergebnisse, an jedem Punkt und unabhängig von der Polarisation normiert, sind in [Abb. 4.3c](#) bzw. [4.3d](#) dargestellt. Die bei p-Polarisation gemessenen Einzelpunktspektren in [Abb. 4.3c](#) zeigen stets eine dominierende  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande der MP-Schicht. Diese führt zu einem Maximum bei  $1721 \text{ cm}^{-1}$  im rechts gezeigten Mittelwert der spektralen Daten, welche eine Probenfläche von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  repräsentieren. In den korrespondierenden s-polarisierten Einzelpunktspektren in [Abb. 4.3d](#) ist  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  des Maleimids dagegen lediglich als untergeordneter Effekt zu sehen. Hier dominieren stets die Beiträge der PNA-Schicht mit einem Maximum des mittleren Spektrums (rechts) bei  $1657 \text{ cm}^{-1}$ . Im Einklang mit den Fernfeldmessungen in Ref. [256] handelt es sich dabei um die Amid-I(+)-Bande, die bei p-Polarisation deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Da  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  von MP erneut den Effekt der höheren Oszillatorstärke mit einer mittleren Blauverschiebung bei p-Polarisation von  $5 \text{ cm}^{-1}$  demonstriert, was in [Abb. 4.3e](#) in Analogie zu [Abb. 4.2d](#) verdeutlicht ist, ist die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung auch im Falle der rauen Au-Oberfläche größtenteils ein out-of-plane Phänomen. Nach [Unterabschn. 4.1.2](#) war dies für ein kurzgeschlossenes metallisches Substrat bereits zu erwarten. Die durchgehend stärkeren Amid-I(+)-Beiträge von PNA bei s-Polarisation ([Abb. 4.3d](#)) könnten daher, nach den einfachen Überlegungen aus [Unterabschn. 4.1.1](#), die überwiegende out-of-plane Ausrichtung der Moleküle bei einem hohen Maß an Homogenität im untersuchten Probenbereich enthalten. Der Effekt der molekularen Orientierung lässt sich aus der gemessenen Polarisationsabhängigkeit jedoch nicht isolieren, da es sich bei der Probe um keine Mischung handelt und das PNA/MP-System in Form einer Doppellage auf Graphen organisiert ist. Insbesondere impliziert die bei p-Polarisation in [Abb. 4.3c](#) im lateralen Mittel aufgenommene Manipulation der Spitze-Substrat-Kopplung durch die Rauheit der Goldoberfläche ([Abb. 4.3b](#)) auch einen SEIRA-Effekt des Substrats, was vor allem auf eine verstärkte p-polarisierte  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande des vergrabenen MP im Vergleich zu einem flachen Goldsubstrat, also auf eine Erhöhung des IR-nanopolarimetrischen Kontrasts, hindeutet [108]. Die Präsenz des SEIRA-Effekts des rauen Au wird im Folgenden zunächst experimentell bestätigt und ferner mit Hilfe von FDTD-Simulationen visualisiert.

Einige  $\mu\text{m}$  vom in [Abb. 4.3](#) untersuchten Filmrand entfernt befand sich ein PNA/MP/Graphen-Streifen, der beim Übertragen auf das raue Au-Substrat durch Risse in der Probe entstand. [Abb. 4.4a](#) und [4.4b](#) zeigen die jeweils in 50 Minuten durchgeführten, p-polarisierten IR-Aufnahmen des Streifens bei  $1720 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1657 \text{ cm}^{-1}$ , korrespondierend zur  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande von MP bzw. Amid-I(+)-Bande von PNA nach der obigen Diskussion, bei unabhängiger Normierung. Die Besonderheit dieses Bereichs der Probe liegt darin, dass hier neben den bereits eingeführten homogenen Bereichen mit monolageriger PNA, schematisch dargestellt im Inset von [Abb. 4.4a](#) (oben links, 1), auch ein PNA-Aggregat, ein dickerer Bereich der Peptidnukleinsäure mit einer maximalen relativen Höhe über der umgebenden Monolage von  $16 \text{ nm}$  (2), vorhanden ist. Solche Heterogenitäten, die auf der gesamten Probe lediglich vereinzelt auftraten, sind als Artefakte der Präparation anzusehen.

Beim Betrachten der beiden IR-Aufnahmen fällt zum einen auf, dass sich die Präsenz des PNA-Aggregats lediglich in den stärkeren Amid-I(+)-Beiträgen in [Abb. 4.4b](#) manifestiert. Obwohl der MP-Film durch die aus der Aggregation resultierende Schichtdickenvariation von PNA tiefer vergaben wird, sind die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Amplitudenverteilungen in [Abb. 4.4a](#) im Bereich des PNA-Aggregats und daneben nahezu identisch, d. h. die



ABILDUNG 4.4: Heterogenitäten von PNA auf MP/Graphen-Filmern. (a–d) Die p-polarisierten IR-Aufnahmen von MP- (a) und PNA-Signalen (b) auf einem Graphenstreifen abgerissen vom Film identifizieren neben den homogenen Bereichen (1, in c bzw. d in Schwarz-Weiß vergrößert dargestellt) ein PNA-Aggregat (2, markiert in b). (e) Der im Inset von b (oben links) definierte 80-Punkte-Linien-Scan. (f) Die repräsentativen Spektren des Aggregats und des umgebenden Monolagenbereichs von PNA auf MP aus e lassen Au-rauheitsinduzierte MP-Absorptionsverstärkung (oben, ähnliches  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Verhalten) sowie Konformationsänderungen in aggregierter PNA (Differenz unten, Agg-Peak von Amid-I(+)) erfassen. Die Daten in a,b und nur die Spektren in e wurden unabhängig voneinander normiert. Maßstabsbalken (a–d: weiß):  $500 \text{ nm}$  (a,b);  $250 \text{ nm}$  (c,d). a–e: Adaptiert aus Ref. [112] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

in [Unterabschn. 2.2.8](#) und Ref. [99] auf flachem Au simulierte Abnahme des out-of-plane  $\mathbf{E}_{\perp}$ -Nahfeldes der AFM-Spitze ist hier nicht zu erkennen. Zum anderen sieht man in den vergrößerten IR-Aufnahmen des in [Abb. 4.4a](#) und [4.4b](#) durch gelbe Rechtecke markierten Probenbereichs, die in [Abb. 4.4c](#) bzw. [4.4d](#) präsentiert sind und dort zum besseren Vergleich in Schwarz-Weiß konvertiert wurden, dank der hohen Auflösung der IR-Nanopolarimetrie unterschiedliche Effekte. Das laterale Verhalten der IR-Amplitude von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$  der vergrabenen MP-Schicht in [Abb. 4.4c](#) scheint die Rauheit des Goldsubstrats wiederzugeben, während das von Amid-I(+) der PNA-Monolage in [Abb. 4.4d](#) einen deutlich flacheren Verlauf zeigt. Die p-polarisierten Ergebnisse in [Abb. 4.4a–d](#) lassen sich somit erst unter Berücksichtigung der überwiegend auf die MP-Schicht wirkenden IR-Absorptionsverstärkung durch die Rauheit der Au-Oberfläche, d. h. des SEIRA-Effekts des Substrats, erklären. Insbesondere erhält man hierdurch einen IR-nanopolarimetrischen Nachweis der Doppellagigkeit von PNA/MP.

Bevor zur FDTD-Modellierung des SEIRA-Effekts des rauen Goldsubstrats übergegangen wird, ist in Bezug auf die aggregierte PNA noch Folgendes zu klären. Da das Aggregat aufgrund seiner Dicke Moleküle der Peptidnukleinsäure, die nicht an eine Maleimidgruppe gebunden sind und daher grundsätzlich eine andere räumliche Struktur haben, enthält, stellt sich die Frage, ob sich hierzu auch ein charakteristisches spektrales Merkmal, in dem sich die Heterogenität von der umgebenden Monolage eindeutig unterscheidet, auf der Nanoskala aufnehmen lässt.

In [Abb. 4.4e](#) sind die bei p-Polarisation aufgenommenen Einzelpunktspektren eines 80-Punkte-Scans, dessen äquidistante Lateralpositionen auf der im Inset von [Abb. 4.4b](#) (oben links) eingezeichneten, 650 nm langen Linie lagen, vorgestellt. Die Scanrichtung ist dabei dem gelben Pfeil zu entnehmen. Die hier in Analogie zu [Abb. 4.3c](#) vorgenommene unabhängige Normierung jedes Spektrums dient der einfacheren visuellen Identifizierung der vor allem durch die größere PNA-Menge hervorgerufenen Umkehrung der Amplitudenverhältnisse von PNA- und MP-Banden beim Übergang von monolagiger ( $\text{Amid-I}(+)/\nu_{\text{ap}}(\text{C=O}) < 1$ ) zur aggregierten Peptidnukleinsäure ( $\text{Amid-I}(+)/\nu_{\text{ap}}(\text{C=O}) > 1$ ). Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass die spektralen Beiträge der Letzteren im Gegensatz zu [Abb. 4.3d](#) zwei Peaks zeigen, sodass die Aggregation der Biomoleküle tatsächlich eine messbare Auswirkung auf deren IR-Absorptionseigenschaften hat.

Um dieses Phänomen zusammen mit der Verstärkung der  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Bande der MP-Schicht durch den SEIRA-Effekt des rauen Au deutlicher zu sehen, wurde aus dem inner- und außerhalb des PNA-Aggregats gemessenen Datensatz in [Abb. 4.4e](#) jeweils ein repräsentatives Einzelpunktspektrum ausgewählt. Die Ergebnisse, nun mit gemeinsamer Skala, sind in [Abb. 4.4f](#) (oben) dargestellt. Die Spektren demonstrieren neben den nahezu gleichermaßen ausgeprägten Amplituden von  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ , was die obigen Erkenntnisse bezüglich der MP-Absorptionsverstärkung bestätigt, auch einen zusätzlichen Peak von PNA im Falle des Aggregats. Dieser Agg-Peak ist relativ zum Amid-I(+)-Maximum, welches auch im Falle der PNA-Monolage vorhanden ist und hier als Film-Peak bezeichnet wird, rotverschoben und befindet sich nach [Abb. 4.4e](#) im Mittel bei  $1636 \text{ cm}^{-1}$ . Insbesondere dominiert dieses Phänomen in der Differenz der beiden Spektren in [Abb. 4.4f](#), die zur besseren Ansicht mit einem vertikalen Offset (unten) gezeigt ist. Die spektrale Position des Agg-Peaks gibt einen Hinweis in Bezug auf mögliche Konformationsänderungen von PNA-Molekülen im Aggregat, worauf nun eingegangen wird.

#### 4.1.4 Zu Konformationsänderungen von aggregierter PNA

DFT-Rechnungen der verwendeten PNA nach [Unterabschn. 2.2.2](#) sind rechenintensiv und waren im Rahmen der zur Verfügung gestandenen technischen Möglichkeiten nicht durchführbar. Unter Berücksichtigung der folgenden Überlegungen wird die quantenchemische Analyse hier auf ein Molekülteil reduziert. Nach Ref. [282] würde man resonante Effekte von Nukleobasen spektral zwischen den Film- und  $\nu_{\text{ap}}(\text{C=O})$ -Peaks erwarten. Im Bereich des Agg-Peaks in [Abb. 4.4f](#) liegen dagegen Amid-I-Maxima von bestimmten Peptiden bzw. Proteinen, die von Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. spezifischen (nichtkovalenten) Wechselwirkungen zwischen den Peptidbindungen  $-\text{C=O} \cdots \text{H-N}-$ , geprägt sind [284]. Nach Ref. [285] ist PNA in der Lage, bei der Aggregation eine Konformation anzunehmen, bei der sich die  $-\text{C=O}$ -Gruppe des Methylcarbonyl-Linkers ([Abb. 4.1d](#)) so zu  $\text{H-N}-$  der benachbarten Peptidbindung des Rückgrats hindreht, dass eine H-Brücke dazwischen entsteht. Das Phänomen lässt sich insbesondere der deutlich einfacheren DFT-Rechnung eines hypothetischen „PNA“-Pentamers ohne Nukleobasen, die nun präsentiert wird, entnehmen.

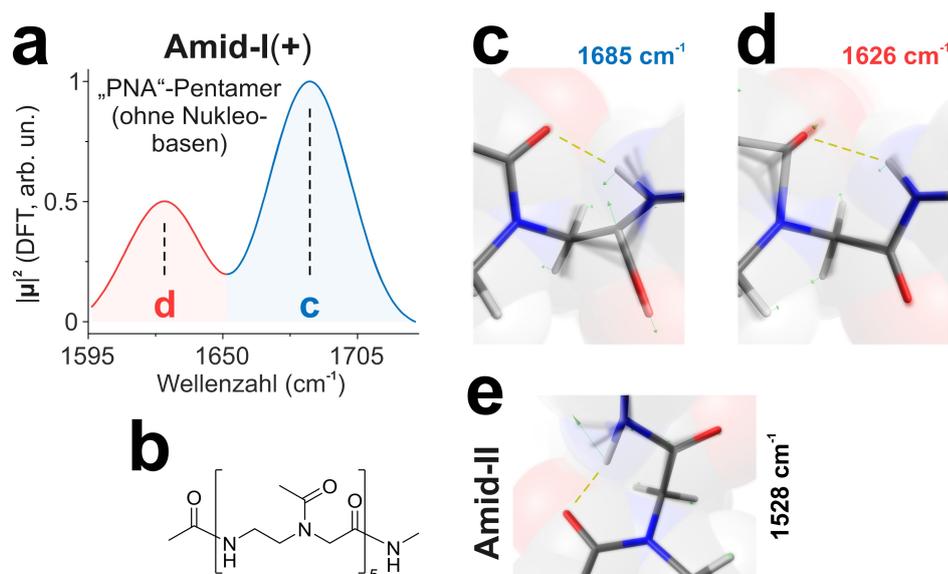


ABBILDUNG 4.5: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen des PNA-Rückgrats in Aggregaten. (a,b) Normierte DFT-Rechnung von Schwingungsmoden eines hypothetischen „PNA“-Pentamers ohne Nukleobasen im Bereich der Amid-I(+)-Bande (a,  $|\mu|^2$ ) mit dazugehöriger Strukturformel in b. (c,d) Die zum Haupt- und Nebenmaximum korrespondierenden Auslenkungen zeigen die Amid-I-Schwingung der Hauptkette (c) bzw. hauptsächlich die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung von über die H-Brücke (gestrichelte gelbe Linie) mit H-N- der Hauptkette wechselwirkender  $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe der Seitenkette in d. (e) Die um  $90^\circ$  gedreht dargestellte Amid-II-Schwingung (in a nicht gezeigt) zum Vergleich mit c,d.

In Abb. 4.5a ist ein im Amid-I(+)-Bereich auf dem Theorielevel B3LYP/6-31++G\*\* berechnetes  $|\mu|^2$ -Spektrum des Moleküls, dessen Strukturformel in Abb. 4.5b zu finden ist, gezeigt. Die Schwingungsmoden, in Abb. 4.5a mit gaußartigen Verbreiterungen von  $30 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt, formen in der Tat zwei Banden. Das Hauptmaximum bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die Amid-I-Schwingung der Hauptkette, die bei PNA das Rückgrat bildet. Die dazugehörigen Auslenkungen in Abb. 4.5c bestätigen den Zusammenhang. Das relativ dazu um  $59 \text{ cm}^{-1}$  rotverschobene Nebenmaximum in Abb. 4.5a befindet sich dabei im Bereich des in Abb. 4.4e,f gemessenen Agg-Peaks. Mit Hilfe von in Abb. 4.5d visualisierten Auslenkungen sieht man, dass es sich hier größtenteils um  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der Seitenketten handelt. Zwischen allen  $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppen der Letzteren und benachbarten H-N- der Hauptkette bilden sich auf dem Theorielevel spontan H-Brücken. In Abb. 4.5c,d ist die Situation durch gestrichelte gelbe Linien gekennzeichnet.

Die DFT-Rechnung des hypothetischen Pentamers liefert somit einen wichtigen Anhaltspunkt für das Auftauchen des Agg-Peaks der Amid-I(+)-Bande in IR-nanopolarimetrischen Spektren der aggregierten Peptidnukleinsäure. Dass der Amid-I(+)-Bereich die dominierenden  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Beiträge enthält und daher für weiterführende Untersuchungen von räumlichen Strukturänderungen des tatsächlichen Biomoleküls von großer Bedeutung ist, wird von der zum Vergleich berechneten Amid-II-Schwingung, welche in Abb. 4.5e aus Platzgründen gedreht dargestellt ist, verdeutlicht. Hier erhält man lediglich eine Bande mit dem Maximum bei  $1528 \text{ cm}^{-1}$ , weit außerhalb des spektralen Bereichs von Abb. 4.5a.

Den SEIRA-Effekt aufgrund der Rauheit des Goldsubstrats kann man ebenfalls bereits im Rahmen eines simplifizierten Modells visualisieren, wie im nächsten Unterabschnitt mittels FDTD demonstriert wird.

#### 4.1.5 Optisches Ersatzmodell der vergrabenen MP-Schicht

Für FDTD-Rechnungen wurde die PNA/MP-Doppellage durch ein Modellsystem mit bekannten dielektrischen Funktionen, eine PNIPAAm/PGMA-Doppellage, ersetzt. Die repräsentativen  $\epsilon$ -Daten der beiden Polymere wurden bereits in Abb. 2.7b und 2.8d eingeführt. Die Amid-I-Bande von PNIPAAm und die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von PGMA haben demnach bei  $1647\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1731\text{ cm}^{-1}$  ihre  $\text{Im}(\epsilon)$ -Maxima. Die Werte wurden für die Berechnung dieses isotropen Systems von schwachen Oszillatoren, das für eine numerische Demonstration der SEIRA-Effekte unter der AFM-Spitze bereits ausreichend ist, verwendet. Die nach Unterabschn. 2.2.4 (unter PML-Randbedingungen) bei  $\theta = 70^\circ$  (Einfallswinkel der IR-Nanopolarimetrie) durchgeführten FDTD-Simulationen der polarisierten IR-Absorption sind in Abb. 4.6 mit gemeinsamer Skala präsentiert.

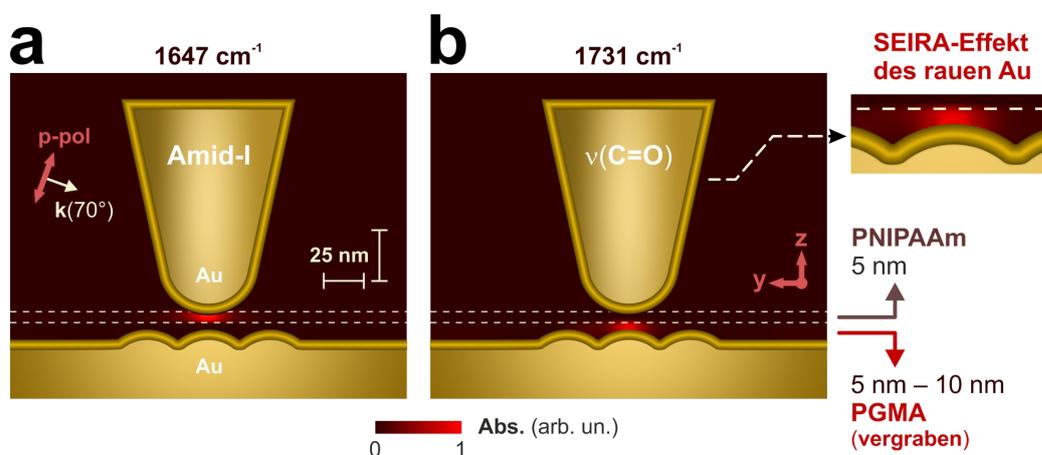


ABBILDUNG 4.6: Modellierung der IR-Absorption von ultradünnen Doppellagen auf rauem Au bei p-Polarisation. (a,b) FDTD-Simulationen der absorbierten Leistung von isotropen PNIPAAm/PGMA-Filmern ( $\theta = 70^\circ$ ) zeigen Amid-I von PNIPAAm in a und  $\nu(\text{C}=\text{O})$  von PGMA in b (normiert, gemeinsame Skala). Das vereinfachte Ersatzmodell für IR-Nanopolarimetrie an der PNA/MP-Doppellage lässt den SEIRA-Effekt aufgrund der Rauheit des Goldsubstrats an der ortsabhängigen Absorption des vergrabenen PGMA-Films mit dem Maximum an der PGMA–Au-Grenzfläche und der Abnahme zur PNIPAAm–PGMA-Grenzfläche hin, verdeutlicht im Inset oben rechts, erkennen. Zur besseren Ansicht sind die Simulationen in z-Richtung gestreckt dargestellt (s. Maßstabsbalken in a).

Hier wurde das plasmonische Ellipsoidmodell der AFM-Spitze (Abb. 2.8b und 2.12a) nach den theoretischen Überlegungen aus Unterabschn. 2.2.6 wie folgt modifiziert. Die Spitze wird nun durch eine rotationssymmetrische Au-Nanostruktur beschrieben, die sich aus einer Kugel mit dem Radius  $r_{\text{Tip}} = 30\text{ nm}$  und einem Kegelstumpf mit der Höhe  $78\text{ nm}$  und Radien von  $29\text{ nm}$  (Deckfläche) bzw.  $51\text{ nm}$  (Grundfläche) zusammensetzt. Der Kegelstumpf hat dabei einen vertikalen Offset von der Probenoberfläche von  $22\text{ nm}$ . Die Dimensionen der Struktur, die ebenfalls in Kap. 5 zur Simulation von Dünnschicht-Polaritonen verwendet wird, sind Ref. [73] entlehnt. Die Dicke der flachen oberen PNIPAAm-Schicht in Kontakt mit der Spitze beträgt  $5\text{ nm}$ . Die Schichtdicke des vergrabenen PGMA variiert dagegen zwischen  $5\text{ nm}$  und  $10\text{ nm}$  aufgrund der eingeführten Rauheit des Goldsubstrats. Letztere wurde bezüglich der AFM-Spitze (doppelt) spiegelsymmetrisch durch drei Kugeln mit Radien von ebenfalls  $30\text{ nm}$  bei einem Abstand der benachbarten Mittelpunkte von  $38\text{ nm}$  modelliert. Aufgrund der ultradünnen Filme sind die Simulationsergebnisse in Abb. 4.6 jedoch in z-Richtung, d. h.

vertikal, gestreckt dargestellt. Zur Vereinfachung wurde das MIR-transparente [113] Graphen im Modell nicht berücksichtigt.

Der SEIRA-Effekt hervorgerufen durch das raue Au-Substrat ist aus der Amid-I-Absorption von PNIPAAm in Abb. 4.6a nicht ersichtlich. Betrachtet man dagegen die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption von PGMA in Abb. 4.6b, so stellt man ein im Vergleich zur flachen Goldoberfläche (Abb. 2.12c,f) entgegengesetztes Verhalten des out-of-plane Nahfelds unter der Spitze fest. Dessen Stärke nimmt zum Substrat hin zu und ist an der PGMA–Au-Grenzfläche maximal, was in der vergrößerten Darstellung im Inset von Abb. 4.6b (oben rechts) besser zu sehen ist. Die oberflächenverstärkte IR-Absorption induziert durch die Rauheit des Substrats ist hier somit eindeutig vorhanden, was im Einklang mit Ref. [108] steht. In diesem Beispiel hat die Signalverstärkung der vergrabenen Schicht, die auf flachem Gold nicht stattfinden kann, einen kleineren Amplitudenunterschied der beiden IR-Banden zur Folge. Insbesondere würde man in einem hypothetischen Fall eines uniaxialen PNIPAAm-Films bereits bei einer geringeren in-plane Komponente der Amid-I-Bande mit  $\text{Im}(\epsilon_{x=y=||}) > \text{Im}(\epsilon_{z=\perp})$  ein p-polarisiertes Amplitudenverhältnis von  $\text{Amid-I}/\nu(\text{C}=\text{O}) < 1$  erreichen.

Mit Hilfe der experimentellen und simulierten Ergebnisse erkennt man, dass raues Au bei p-Polarisation als Verstärkungssubstrat zu betrachten ist. Die gemessene Umkehrung der IR-Amplitudenverhältnisse von Banden der überwiegend out-of-plane ausgerichteten Peptidnukleinsäure und des ungeordneten Maleimidophenyls nach

$$\text{Amid-I(+)}/\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O}) > 1 \xrightarrow[4.5 \text{ nm PNA} / 4.0 \text{ nm MP}]{s \rightarrow p} \text{Amid-I(+)}/\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O}) < 1, \quad (4.1)$$

die im IR-nanopolarimetrischen Kontrast von homogenen, monolagigen PNA-Bereichen der Dicke 4.5 nm auf mit 4.0 nm MP modifiziertem Graphen enthalten ist (Unterabschn. 4.1.3), lässt sich daher als Kombination des Effekts der molekularen Orientierung und SEIRA des Substrats auffassen. Die in der vorliegenden Dissertation am Beispiel der PNA/MP-Doppellage nachgewiesene Absorptionsverstärkung der vergrabenen Schicht aufgrund der Rauheit der Goldoberfläche bringt auch einen Vorteil mit sich. Die für biosensorische Anwendungen einer graphenbasierten Plattform ausschlaggebende Qualitätskontrolle aller IR-absorbierenden Bestandteile auf der Nanoskala [256] wird bei einer höheren Dicke der oberen bzw. mehreren bio(makro)molekularen Schichten dadurch weniger aufwendig, was hier mittels eines PNA-Aggregats demonstriert wurde. Die lokale Erhöhung der PNA-Schichtdicke um 16 nm aufgrund von aggregierten Molekülen an der Oberfläche, die insbesondere eine andere räumliche Struktur aufwiesen, hatte minimale Auswirkungen auf die MP-Signalstärke.

Der aus der gemessenen Anisotropie nach Bez. 4.1 nicht isolierbare Effekt der molekularen Orientierung der Peptidnukleinsäure lässt sich jedoch im Falle von größtenteils in-plane angeordneten PNA-Molekülen eindeutig identifizieren, was in Kap. 6 (Unterabschn. 6.3.1) mittels IR-Nanopolarimetrie gezeigt wird. Dort werden Split-Ring-Resonatoren als Substrat verwendet, wodurch der Vorteil von Nutzung von modifiziertem Graphen in Bezug auf die Gewährleistung der biomolekularen Kompatibilität von nanostrukturierten Materialien nochmals betont wird.

## 4.2 Proteinadsorption auf Goldoberflächen

Die in dieser Arbeit behandelten Proteine Hämoglobin und Concanavalin A, erworben bei Sigma-Aldrich in Form von lyophilisierten Pulvern, wurden zunächst in deionisiertem Wasser einzeln gelöst und anschließend mit Hilfe von Tauchbeschichtung auf

mehrere Mikroskop-Slides (nominal 200 nm Gold auf Glas, [Unterabschn. 2.2.1](#)) gebracht. Nach der darauffolgenden Spülung der Hgb- und ConA-Proben (ebenfalls mit deionisiertem H<sub>2</sub>O) wurden die Adsorbate unter dem Laborabzug getrocknet. Die Präparation wurde von Andreas Furchner am ISAS Berlin durchgeführt. Sie lieferte in beiden Fällen sowohl mono- als auch multilagige Filmbereiche sowie einzelne Stellen mit dickeren Aggregaten der Proteine. Die Schichtdickenbestimmung der Ersteren wurde mittels AFM-Aufnahmen von Filmrändern entstanden durch nichteingetauchte Substratbereiche ermöglicht. So wurde die Dicke der auf Au adsorbierten Monolagen auf 3.5 nm (Hgb) bzw. 4.0 nm (ConA) abgeschätzt.

Eine aussagekräftige Anisotropie der Biomakromoleküle konnte lediglich in mono- und multilagigen Filmbereichen von Concanavalin A, denen [Unterabschn. 4.2.3](#) gewidmet ist, aufgenommen werden. Vorher werden jedoch die zur Interpretation des korrespondierenden, zum überwiegenden Teil durch die polarisationsabhängigen Lagen von asymmetrischen Amid-I-Banden (größtenteils  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Beiträge der Peptidbindungen nach [Abb. 4.1c](#) und [4.5c](#)) hervorgerufenen IR-nanopolarimetrischen Kontrasts notwendigen Grundlagen erläutert. In [Unterabschn. 4.2.1](#) wird ein Strukturmodell des Proteins aus der Literatur eingeführt. In [Unterabschn. 4.2.2](#) werden theoretische Spektrum–Struktur-Korrelationen auf Basis von mittels DFT berechneten Amid-I-Schwingungsmoden von anisotropen Faltungsmustern eines repräsentativen Oligopeptids diskutiert. Das Hämoglobin, dessen verschwindender IR-nanopolarimetrischer Kontrast bereits im nächsten Unterabschnitt verständlich wird, zeigte dagegen eine annähernd symmetrische Amid-I-Bande. Letztere wird insbesondere in [Unterabschn. 4.2.4](#) durch eine multispektrale Analyse basierend auf den zeitlich hintereinander (bei geeigneten Wellenzahlen) durchgeführten IR-Aufnahmen bestätigt. Dabei wird ein laterales IR-Auflösungsvermögen der Methode von < 30 nm erreicht. Die Erfassung von solchen Datenquadern könnte eine Grundlage für IR-nanospektroskopische Untersuchungen von z. B. bestimmten Biomarkern in der kardiovaskulären Forschung bilden [120].

#### 4.2.1 Strukturmodelle von Hämoglobin und Concanavalin A

In der Protein Data Bank (PDB, [www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)) findet man die Strukturmodelle der untersuchten Proteine Hgb und ConA, extrahiert aus den kristallinen Zuständen, unter den Einträgen [1BZ1](#) bzw. [1DQ2](#). Diese bestehen aus vier bzw. zwei Untereinheiten und sind in [Abb. 4.7](#) (links bzw. rechts) schematisch dargestellt. Die Proteine zeigen starke Unterschiede in den Sekundärstrukturen, also den durch die Wasserstoffbrücken der Rückgrate  $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}-$  entstandenen, farblich gekennzeichneten Motiven [286]. Eine Trennung der Adsorbate anhand der Amid-I-Spektren ist bereits an dieser Stelle vorhersehbar [182].

Man erkennt, dass das Hämoglobin in [Abb. 4.7](#) (links) ein  $\alpha$ -Helix-reiches Biomakromolekül darstellt. Obwohl die Amid-I-Schwingungsmoden einer  $\alpha$ -Helix deren Ausrichtung wiedergeben können [287], existiert im Falle von Hgb, einem globulären Protein, keine Vorzugsrichtung der Orientierung von helikalen Achsen. Letzteres deutet auf eine vernachlässigbare Anisotropie hin und bestätigt somit die IR-nanopolarimetrisch gewonnene Erkenntnis.

Das Concanavalin A in [Abb. 4.7](#) (rechts) besteht dagegen hauptsächlich aus übereinander angeordneten, antiparallelen  $\beta$ -Faltblättern. Dadurch ist eine Richtungsabhängigkeit des ConA-Moleküls gegeben, die sich insbesondere in den Amid-I-Schwingungsmoden widerspiegeln muss [287]. Obwohl  $\epsilon$ -Tensoren von geordneten ConA-Filmern in der Literatur nicht auffindig gemacht werden konnten, hat sich gezeigt, dass

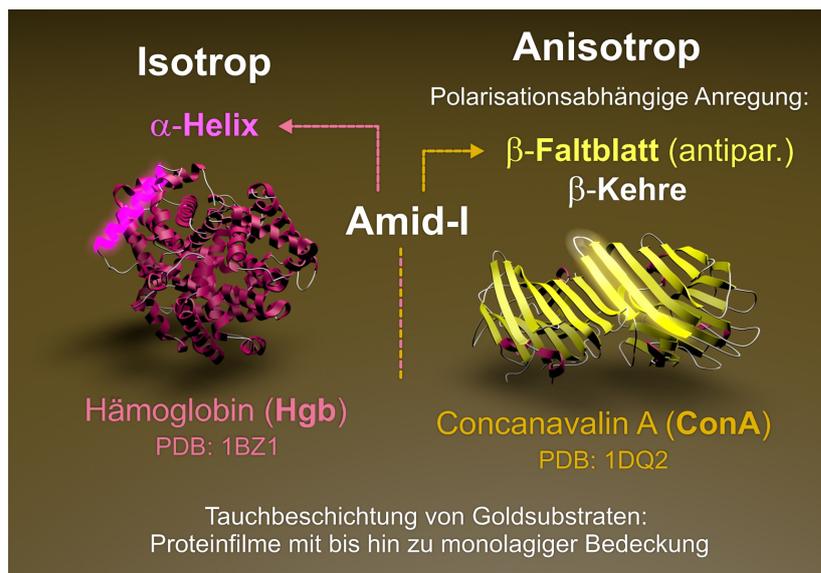


ABBILDUNG 4.7: Kristalline Zustände der für Adsorptionsexperimente auf Goldoberflächen verwendeten Proteine. Schematische Darstellung der Strukturmodelle von Hgb (links, Tetramer) und ConA (rechts, Dimer) demonstrieren ungeordnete  $\alpha$ -Helices bzw. ein hohes Maß an geordneten antiparallelen  $\beta$ -Faltblättern. Die PDB-Daten deuten auf eine Anisotropie der bezüglich der Sekundärstruktur sensitiven Amid-I-Bande lediglich im Falle von ConA hin. Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

zum Verständnis der mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie gemessenen Anisotropie DFT-Rechnungen eines lediglich aus zwei antiparallelen  $\beta$ -Strängen bestehenden  $\beta$ -Faltblatts, verbunden durch eine  $\beta$ -Kehre analog zu der in Abb. 4.7 (rechts) angedeuteten Struktur, sowie einer  $\alpha$ -Helix-Referenz bereits ausreichend sind. Dadurch lassen sich die polarisationsabhängigen Amid-I-Banden von gleichartig ausgerichteten, antiparallelen  $\beta$ -Faltblattstrukturen sowie die sekundärstrukturspezifischen spektralen Unterschiede zu ungeordneten  $\alpha$ -Helices quantenchemisch abschätzen, wie nun demonstriert wird.

#### 4.2.2 Sekundärstruktur und Orientierung mittels der Amid-I-Bande

Als Modellsystem soll hier ein Alanin-Oktamer dienen. In Abb. 4.8a,b sind zwei berechnete Amid-I-Schwingungsmoden des Oligopeptids in der antiparallelen  $\beta$ -Faltblatt-Konformation, wo die H-Brücken durch gestichelte gelbe Linien markiert wurden, präsentiert. Die DFT-Rechnungen wurden auf dem Theorielevel B3LYP/6-31++G\*\* durchgeführt (s. hierzu Unterabschn. 2.2.2). Die Mode bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.8a, verdeutlicht durch den blauen Pfeil, stellt eine Amid-I-Schwingung des  $\beta$ -Faltblatts dar. Definiert man die Ebene des Letzteren durch die Ruhelagen der gekennzeichneten Atomkerne, die Eckpunkte des grauen Dreiecks, so ist das dazugehörige Übergangsdipolmoment  $\mu$  nahezu in-plane orientiert. Die relativ dazu stark blauverschobene Amid-I-Mode bei  $1684\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.8b ist dagegen eine Schwingung der  $\beta$ -Kehre. Die korrespondierende  $\mu$ -Richtung ist entsprechend der Ausrichtung der mit der größten Amplitude oszillierenden  $\text{-C=O}$ -Gruppe, auf die der rote Pfeil zeigt, überwiegend out-of-plane.

Als Maß für die in- und out-of-plane IR-Absorption der antiparallelen  $\beta$ -Faltblatt-Konformation des Ala-Oktamers bezüglich der Dreiecksebene in diesem Spektralbereich wurden die Komponenten  $|\mu(\parallel)|^2$  bzw.  $|\mu(\perp)|^2$  von allen Schwingungsmoden der

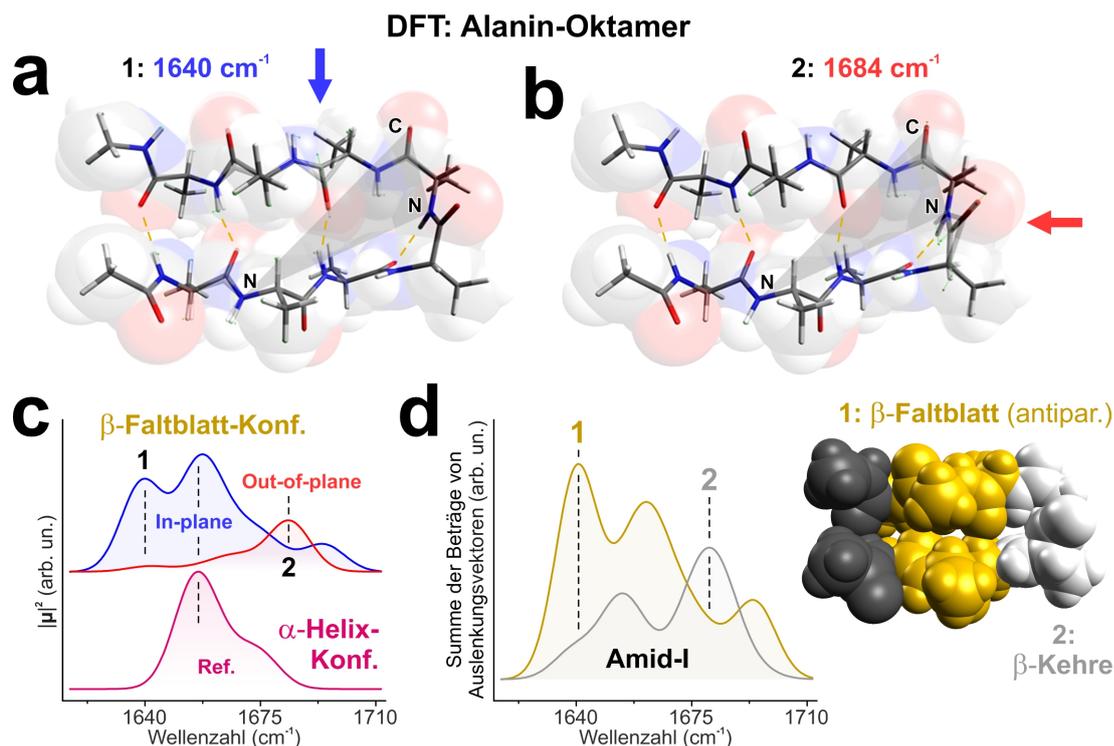


ABBILDUNG 4.8: Richtungsabhängige Amid-I-Bandenlagen von antiparallelen  $\beta$ -Faltblättern. (a,b) DFT-Rechnungen eines Ala-Oktamers in antiparalleler  $\beta$ -Faltblatt-Konformation visualisieren eine annähernd in- (a,  $1640\text{ cm}^{-1}$ , blauer Pfeil) und eine überwiegend out-of-plane (b,  $1684\text{ cm}^{-1}$ , roter Pfeil) Schwingungsmode der Amid-I-Bande bezüglich der grauen Dreiecksebene. (c) Die korrespondierenden Peaks (1,2) der anisotropen  $|\mu|^2$ -Komponenten (oben) und Vergleich mit einer  $\alpha$ -Helix-Konformation (unten, unabhängige Normierung) zur Verdeutlichung der Sensitivität von Amid-I bezüglich Sekundärstrukturänderungen. (d) Die einzelnen Summen der Beträge von Auslenkungsvektoren der  $\beta$ -Stränge ohne Termini und der  $\beta$ -Kehre (gelbe bzw. weiße Bereiche rechts) zur Bestätigung der Ursprünge der (1,2)-Peaks in c. c,d: Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

Amid-I-Bande berechnet. Die Ergebnisse mit gaußartigen Verbreiterungen von  $15\text{ cm}^{-1}$  sind in Abb. 4.8c (oben) zu finden. Die dort mit „1“ und „2“ bezeichneten Peaks enthalten die in Abb. 4.8a bzw. 4.8b gezeigten Schwingungen und sind im Einklang mit den oben getroffenen Aussagen richtungsabhängig. Dass die Positionen der beiden Peaks tatsächlich konformationsbedingt sind, erkennt man mit Hilfe des in Abb. 4.8c (unten) vorgestellten Amid-I-Spektrums des Betragsquadrats des Übergangsdipolmoments der Referenz, einer (rechtsdrehender)  $\alpha$ -Helix-Konformation des Biomoleküls. Die  $|\mu|^2$ -Daten, unabhängig zu den obigen Spektren normiert, demonstrieren ein Maximum zwischen den (1,2)-Peaks. Dies war nach Ref. [182] zu erwarten.

Um die Zuordnung „1:  $\beta$ -Faltblatt; 2:  $\beta$ -Kehre“ der anisotropen Peaks zu bestätigen, wurden die dazugehörigen Summen der Beträge von Auslenkungsvektoren (kleine grünen Pfeile in Abb. 4.8a,b) gebildet. Die Ergebnisse, analog zu Abb. 4.8c (oben) dargestellt, sind Abb. 4.8d zu entnehmen. Die stärksten Beiträge des antiparallelen  $\beta$ -Faltblatts, das hier nach den gelben Molekülbereichen im Inset (rechts), d. h. ohne die schwarz angedeuteten Termini, definiert wurde, korrespondieren zum in-plane Peak 1 von Amid-I in Abb. 4.8c (oben). Die  $\beta$ -Kehre, das weiße Sekundärstrukturelement im Inset von Abb. 4.8d (rechts), liefert dagegen ein Maximum entsprechend dem out-of-plane Peak 2.

Es lässt sich somit eine Korrelation zwischen der Amid-I-Bande der antiparallelen  $\beta$ -Faltblatt-Konformation mit ihren anisotropen, sekundärstrukturspezifischen Peaks und der Orientierung der Struktur feststellen, sodass mit der Diskussion der Messergebnisse angefangen werden kann.

### 4.2.3 Anisotropie von geordneten ConA-Mono- und Multilagen

Die in 90 Minuten durchgeführte AFM-Aufnahme in **Abb. 4.9a**, welche das ConA in Form einer Multilage umgeben von der Monolage enthält, ist repräsentativ für die Filmbereiche der tauchbeschichteten Proben des Proteins. Die gleichzeitig, bei s-Polarisation und  $1641\text{ cm}^{-1}$  (bezüglich der Parameterwahl s. unten) durchgeführte IR-Aufnahme, die in **Abb. 4.9b** präsentiert ist, zeigt die dominierenden Amid-I-Beiträge der Multilage. Zur besseren Ansicht der normierten IR-Daten entsprechen hier die dunkleren Bereiche stärkeren Signalen, im Gegensatz zu **Abb. 4.9a**.

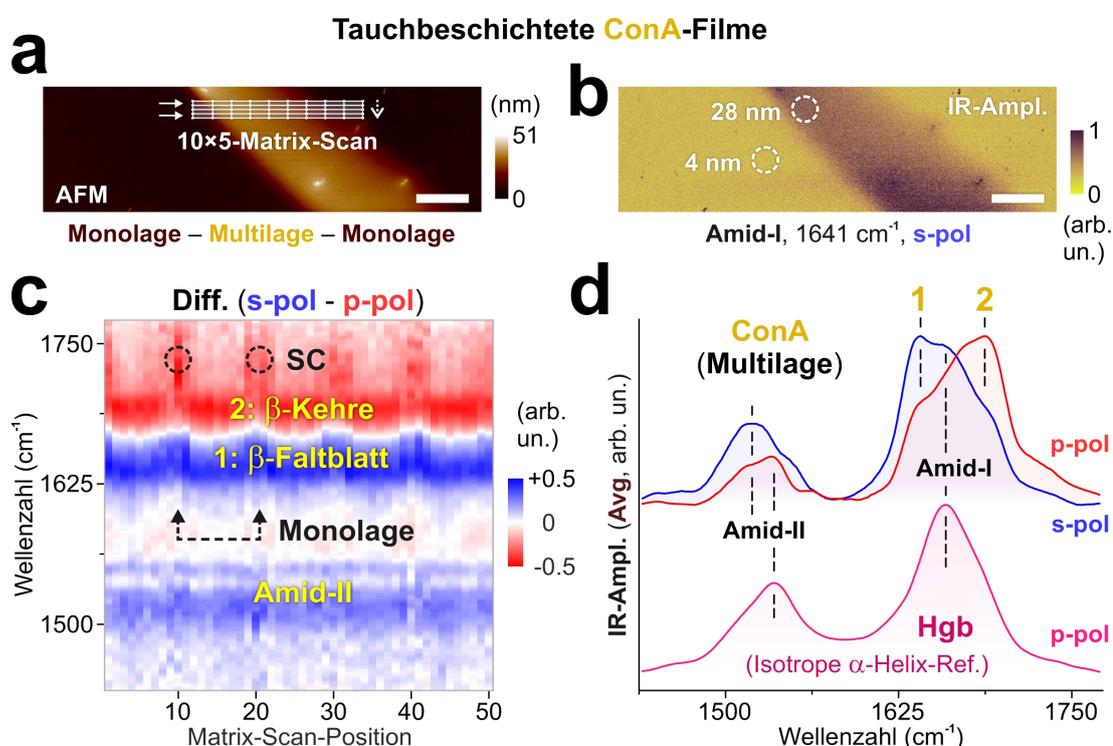


ABBILDUNG 4.9: Orientierung von ConA in Filmbereichen und Konformationsänderungen in Monolagen per IR-Nanopolarimetrie. (a,b) Repräsentative AFM-Aufnahme von multi- bzw. umgebenden monolagigen ConA-Bereichen auf Au (a) sowie s-polarisierte IR-Aufnahme von Amid-I (b). Die Positionen und Richtungen des IR-nanopolarimetrischen  $10 \times 5$ -Matrix-Scans der Fläche  $9.69 \times 0.98\ \mu\text{m}^2$  sind definiert in a. (c) Die korrespondierende (s – p)-Differenz der unabhängig voneinander normierten Ergebnisse zeigt periodische Anisotropie und hohen Amid-I-Kontrast (1,2). (d) Mittlere Spektren der ConA-Multilage (oben) und der isotropen Hgb-Ref. (unten). Alle Messungen in b,d wurden normiert. Maßstabsbalken (a,b: weiß):  $3\ \mu\text{m}$ . a: Adaptiert aus Ref. [88] mit freundlicher Genehmigung des American Institute of Physics (AIP). b–d: Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd.

In Letztere ist die für die spektrale Charakterisierung gewählte  $10 \times 5$ -Matrix, welche sowohl das multilagige (bis zu einer Dicke von  $28\ \text{nm}$ ) als auch das monolagige ( $4\ \text{nm}$ ) Concanavalin A auf Gold berücksichtigt, eingezeichnet. Die Aufnahme von jeweils

einem p- und einem s-polarisierten Einzelpunktspektrum erfolgte an jedem der markierten 50 Punkte, wobei die Matrixzeilen von links nach rechts und dabei von oben nach unten gescannt wurden. Der in [Abb. 4.9c](#) als IR-nanopolarimetrischer Kontrast dargestellte Messdatensatz resultierte aus der punktweisen Differenzbildung ( $s - p$ ) bei vorheriger Normierung jedes einzelnen Spektrums. Hieraus erkennt man ein periodisches Verhalten der Anisotropie, was eine spektrale Identifizierung der monolagigen Bereiche von ConA um die nach [Abb. 4.9a](#) gekennzeichneten Matrix-Scan-Positionen  $10n$ ,  $n \in \mathbb{N}$  ermöglicht.

Betrachtet man zunächst die Multilage dazwischen und bildet stattdessen die p- und s-polarisierten Mittelwerte aus den dazugehörigen Einzelpunktmessungen mit anschließender Normierung, so erhält man Spektren, die in [Abb. 4.9d](#) (oben) in Rot bzw. Blau vorgestellt sind. Die Ergebnisse demonstrieren den stärksten IR-nanopolarimetrischen Kontrast aufgrund der richtungsabhängigen, asymmetrischen Amid-I-Banden, was im Einklang mit [Abb. 4.9c](#) steht. Die Absorptionsmaxima befinden sich hier bei  $1641 \text{ cm}^{-1}$  (s-Polarisation, 1) bzw.  $1687 \text{ cm}^{-1}$  (p-Polarisation, 2). Die sehr gute Übereinstimmung mit den mittels DFT berechneten Werten lässt die Amid-I-Bandenlagen mit dominierenden  $\beta$ -Faltblatt- (1) bzw.  $\beta$ -Kehre-Beiträgen (2) verknüpfen, die im Rahmen des Modells aus [Abb. 4.8a–c](#) bei einer unabhängigen Normierung der DFT-Spektren nahezu orthogonale Komponenten hätten. Somit ist das ConA in der Multilage so orientiert, dass die  $\beta$ -Faltblätter der Moleküle ([Abb. 4.7](#), rechts) vorzugsweise parallel zum Substrat angeordnet sind.

Zu Referenzzwecken kann hier eine Messung von Hgb, welches im Sinne von [Unterabschn. 3.1.1](#) isotrop zum Vorschein kam, dienen. In [Abb. 4.9d](#) (unten) ist ein mittleres p-polarisiertes Spektrum des auf Au adsorbierten Hämoglobins gezeigt. Der korrespondierende Probenbereich wird im nächsten Unterabschnitt diskutiert. Das mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie erhaltene, normierte Ergebnis ähnelt den FT-IR-(Fernfeld)messungen des gelösten Proteins und demonstriert die für ein Biomakromolekül mit einem hohen Anteil an  $\alpha$ -Helices ([Abb. 4.7](#), links) charakteristische, annähernde Symmetrie der Amid-I-Bandenform [288]. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $1659 \text{ cm}^{-1}$  und insbesondere zwischen dem  $\beta$ -Faltblatt- (1) und dem  $\beta$ -Kehre-Maximum (2) in [Abb. 4.9d](#) (oben). Dadurch werden die in [Unterabschn. 4.2.2](#) theoretisch festgestellten Spektrum–Struktur-Korrelationen im Experiment wiedergegeben.

Die schwächeren Amid-II-Banden liefern im Falle von ConA in [Abb. 4.9d](#) (oben) ein höheres Amid-II/Amid-I-Amplitudenverhältnis bei s-Polarisation. Da zur Amid-II-Schwingung hauptsächlich  $\delta(\text{N-H})$  und  $\nu(\text{C-N})$  der Peptidbindungen beitragen (s. [Abb. 4.5e](#) und Ref. [289]), wären hier im Rahmen des Modellsystem aus [Abb. 4.8a,b](#) auch die  $\beta$ -Kehre-Beiträge größtenteils parallel zum  $\beta$ -Faltblatt, im Gegensatz zur Amid-I-Schwingung. Durch die überwiegende in-plane Orientierung der  $\beta$ -Faltblätter wäre somit theoretisch ein höherer Absorptionsquotient Amid-II/Amid-I bei s-Polarisation die Folge, was die IR-nanopolarimetrischen Messungen erklären könnte. Die s-polarisierte Amid-II-Absorption in [Abb. 4.9d](#) (oben) ist bei  $1519 \text{ cm}^{-1}$  maximal. Diese ist relativ zum unten gekennzeichneten Amid-II-Maximum von Hgb bei  $1535 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Ähnliche spektrale Verschiebungen zwischen Proteinen in  $\beta$ -Faltblatt- und  $\alpha$ -Helix-Konformationen findet man bei wässrigen Lösungen [284]. Das Absorptionsmaximum von Amid-II im obigen p-polarisierten Spektrum der ConA-Multilage liegt dagegen nahe dem von Hgb. Vermutlich handelt es sich dabei um die geringeren  $\alpha$ -helikalen Bestandteile des Concanavalins A ([Abb. 4.7](#), rechts).

Die hohe Sensitivität der IR-Nanopolarimetrie bezüglich der anisotropen biomakromolekularen Monolagen wird beim Betrachten der korrespondierenden ConA-Bereiche um die Messpositionen  $10n$ ,  $n \in \mathbb{N}$  in [Abb. 4.9c](#) erkennbar. Obwohl die  $\beta$ -Faltblätter der

adsorbierten Moleküle hier ebenfalls überwiegend parallel zum Substrat ausgerichtet sind, was den gelb angedeuteten Amid-I- (1,2) bzw. Amid-II-Beiträgen nach der obigen Diskussion zu entnehmen ist, lassen vor allem die in p-polarisierten Spektren stärker ausgeprägten, durch schwarze Kreise markierten Signale bei höheren Wellenzahlen, die nach Abb. 4.1a,c und Ref. [182] hauptsächlich von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der Seitenketten (SC) stammen, auf Konformationsänderungen schließen. Letztere sind Gegenstand der aktuellen Forschung [290]. Wegen der Orientierung der ConA-Moleküle sind die Seitenketten jedoch direkt an der Anbindung an die Goldoberfläche beteiligt, was im Allgemeinen eine Anisotropie der dazugehörigen spektralen Beiträge induziert [291, 292]. Nach Unterabschn. 4.1.2 wird die p-polarisierte IR-Absorption bei Monolagen zum größten Teil durch das out-of-plane  $E_{z(=\perp)}$ -Nahfeld unter der AFM-Spitze generiert. Im gemessenen IR-nanopolarimetrischen Kontrast der Seitenketten ist daher auch ein zusätzlicher Effekt der Oberflächenverstärkung der plasmonischen Spitze-Substrat-Kopplung durch die Rauheit des Substrats nach Unterabschn. 4.1.5 nicht auszuschließen. Dabei ist zu bemerken, dass das verwendete Substrat eine im Vergleich zu der in Abb. 4.3b flachere Au-Oberfläche mit einer charakteristischen Variation der Topologie in den AFM-Höhenprofilen von  $\pm 1 \text{ nm}$  aufwies.

In dickeren Aggregaten des Concanavalins A konnte dagegen keine bevorzugte Ausrichtung der  $\beta$ -Faltblätter festgestellt werden. In Abb. 4.10a sind hierzu exemplarisch zwei normierte, bei p- (oben) bzw. s-Polarisation (unten) aufgenommene Spektren eines repräsentativen ConA-Aggregats, wo die Markierungen der Amid-Banden den Maxima des s-polarisierten Falls aus Abb. 4.9d (oben) entsprechen, vorgestellt. Die dazugehörige AFM-Aufnahme mit der gekennzeichneten Messposition „IR“ ist in Abb. 4.10b zu sehen. Solche Aggregate konnten ebenfalls außerhalb der eingetauchten Substratbereiche, d. h. an Stellen ohne die adsorbierten Proteinfilme in der Umgebung, erfasst werden und sind vermutlich beim Spülen der ConA-Proben entstanden. Die vergleichbaren IR-nano-

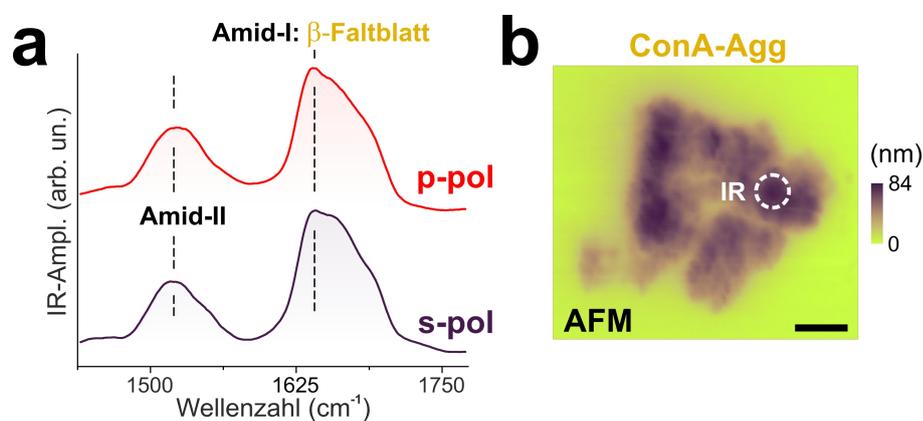


ABBILDUNG 4.10: Ungeordnete ConA-Moleküle in Aggregaten. (a) Normierte Spektren eines repräsentativen ConA-Aggregats mit charakteristischem  $\beta$ -Faltblatt-Maximum der Amid-I-Bande sowohl bei p- (oben) als auch bei s-Polarisation (unten). Die im Gegensatz zu den Filmbereichen ähnlichen Messergebnisse sind zur besseren Ansicht mit einem vertikalen Offset dargestellt. (b) Die korrespondierende AFM-Aufnahme mit Angabe der Messposition („IR“) von Daten in a. Maßstabsbalken (b: schwarz): 500 nm.

polarimetrischen Ergebnisse in Abb. 4.10a weisen Ähnlichkeiten zu FT-IR-Messungen von wässrigen ConA-Lösungen auf [258] und deuten daher auf eine weitgehend ungeordnete Verteilung der aggregierten Biomakromoleküle hin. Aufgrund der spezifischen Amid-I-Bandenlagen bzw. -formen handelt es sich hier dennoch um eine  $\beta$ -Faltblatt-Konformation. Eine analoge Aussage in Bezug auf Hgb, ein  $\alpha$ -Helix-reiches Protein,

lässt sich auch auf Basis von multispektralen IR-Aufnahmen treffen, wie im Folgenden gezeigt wird.

#### 4.2.4 Erhaltung der Sekundärstruktur in aggregierten Hgb-Bereichen

In **Abb. 4.11a** ist eine AFM-Aufnahme eines repräsentativen Hgb-Aggregats mit einer maximalen relativen Höhe von  $59\text{ nm}$  dargestellt. Die Umgebung besteht aus einer Multilage des Proteins, die verklumpt zum Vorschein kommt. Der abgebildete Bereich der isotropen Probe wurde zur Aufnahme des bereits in **Abb. 4.9d** (unten) als Referenz präsentierten mittleren Spektrums des Hämoglobins, das aus 20 Einzelpunktspektren mit willkürlich gewählten Messpositionen gebildet wurde, verwendet. Dort spiegelte sich der hohe Anteil an  $\alpha$ -Helices in der annähernden Symmetrie der Form der Amid-I-Bande mit einem Maximum bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  wider [288]. Zur Veranschaulichung der Erhaltung der Sekundärstruktur der adsorbierten Hgb-Moleküle auf der Nanoskala wurden diese charakteristischen spektralen Eigenschaften von Amid-I mittels eines aus IR-Aufnahmen bestehenden Datensatzes reproduziert. Man beachte, dass die lateral hochaufgelöste spektrale Information dabei sequentiell, d. h. im Unterschied zu einer sogenannten hyperspektralen Messung (vom verwendeten experimentellen Setup nicht unterstützt, s. hierzu **Kap. 7**) insbesondere nicht während einer einzigen AFM-Aufnahme, erfasst wurde [293], was in dieser Arbeit als „multispektrale“ Analyse bezeichnet wird. Die im Weiteren mit gemeinsamer (normierter) Skala präsentierten, zur AFM-Aufnahme in **Abb. 4.11a** korrespondierenden multispektralen IR-Aufnahmen der Hgb-Probe, hintereinander bei festen Wellenzahlen und exemplarisch bei p-Polarisation durchgeführt, dauerten jeweils 17 Minuten.

In **Abb. 4.11b** ist das spektrale Maximum der Amid-I-Bande bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Wie bereits nach **Gl. 1.2** und **Bez. 2.3** zu erwarten war, ist die Absorption und somit die photothermische Expansion aufgrund der größeren Dicke des Aggregats dort stärker. Als Referenz ist in **Abb. 4.11c** der Amid-II-Beitrag bei  $1531\text{ cm}^{-1}$ , wo die maximale Signalstärke im Einklang mit **Abb. 4.9d** (unten) etwa die Hälfte der in **Abb. 4.11b** beträgt, dargestellt. Tastet man nun die Amid-I-Bandenform mit Hilfe von IR-Aufnahmen bei den relativ zum spektralen Maximum um  $15\text{ cm}^{-1}$ ,  $30\text{ cm}^{-1}$  und  $45\text{ cm}^{-1}$  höheren bzw. den korrespondierenden niedrigeren Wellenzahlen ab, so erhält man die in **Abb. 4.11d-f** bzw. **4.11g-i** vorgestellten Messungen. Die vergleichbare Abnahme des IR-Signals in beiden Fällen, verdeutlicht durch die schwarzen Pfeile, demonstriert, dass Amid-I nahezu symmetrisch ist, in Analogie zu dem mittleren Spektrum in **Abb. 4.9d** (unten). Die multispektrale Analyse bestätigt somit, dass die Sekundärstruktur des Hämoglobins überwiegend aus  $\alpha$ -Helices besteht.

Die in **Abb. 4.11d,e** mit weißen Pfeilen gekennzeichneten Abstände von jeweils  $30\text{ nm}$  entsprechen dem Spitzenradius  $r_{\text{Tip}}$ . Die Kante des Hgb-Aggregats erscheint jedoch deutlich schärfer, insbesondere im direkten Vergleich mit der AFM-Aufnahme in **Abb. 4.11a**. Dies war nach den theoretischen Überlegungen in Bezug auf das Messprinzip von (resonanzverstärkter) IR-Nanopolarimetrie und die im Allgemeinen höhere IR-Auflösung der Methode an Materialkanten wegen der Variation von mechanischen Probeneigenschaften vorhersehbar (**Unterabschn. 2.1.1** und **2.1.5**).

Man stellt eine Vielfalt an labelfreien Analysemöglichkeiten von Proteinen an Oberflächen mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie fest. Hier waren die Messungen der Filmbereiche des Concanavalins A, entstanden durch Tauchbeschichtung von Gold, durch kontrastreiche IR-Absorption aufgrund der Ausrichtung der Adsorbate geprägt, wobei die mono- und die multilagigen Bereiche Unterschiede in der Konformation zeigten.

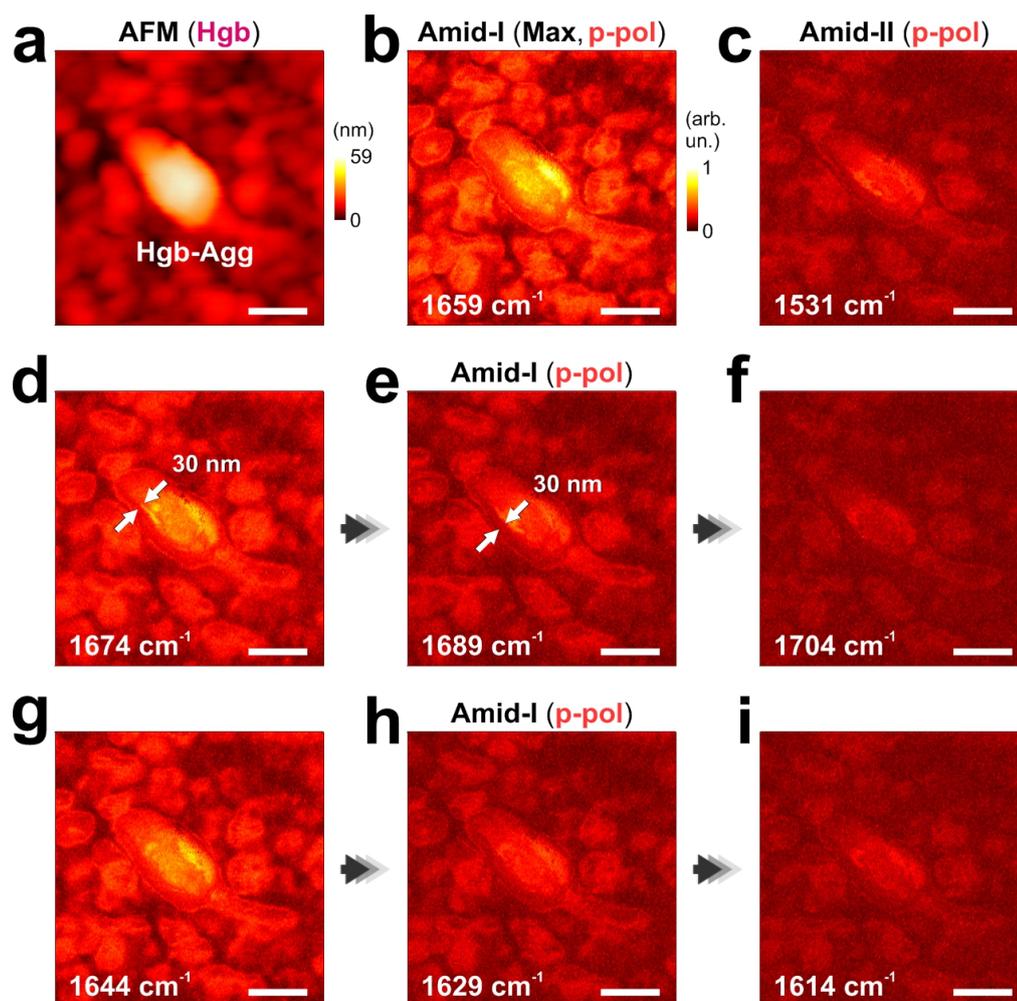


ABBILDUNG 4.11: Multispektrale Analyse von Hgb-Aggregaten. (a) AFM-Aufnahme demonstriert ein repräsentatives Hämoglobinaggregat umgeben von verklumpfter Multilage. (b–i) Die korrespondierenden p-polarisierten IR-Aufnahmen des Amid-I-Maximums und des geringeren Amid-II-Beitrags in b bzw. c sowie die in äquidistanten spektralen  $15 \text{ cm}^{-1}$ -Abständen vom Amid-I-Peak aufgenommenen IR-Daten in d–i. Die multispektralen Aufnahmen bei höheren (d–f) und niedrigeren (g–i) Wellenzahlen visualisieren die näherungsweise symmetrische Amid-I-Bande. Die Datenpunkte in b–i beziehen sich auf das normierte Maximum in b. Maßstabsbalken (a–i: weiß):  $200 \text{ nm}$ .

Die überwiegende in-plane Orientierung der  $\beta$ -Faltblätter der ConA-Moleküle konnte jedoch in beiden Fällen über die polarisationsabhängigen, bezüglich der ausgerichteten Sekundärstrukturelemente sensitiven Amid-I-Bandenlagen, die sich eindeutig von den Messungen der isotropen  $\alpha$ -Helix-Referenz, des Hämoglobins, abhoben, auf der  $nm$ -Skala nachgewiesen werden. Die IR-nanopolarimetrischen Ergebnisse sind insbesondere konform zur Theorie der anisotropen Adsorptionsmechanismen von antiparallelen  $\beta$ -Faltblättern im Falle von Au-Substraten aus der Literatur [291].

### 4.3 Potentielle Anwendbarkeit in den Lebenswissenschaften

Nach den in dieser Dissertation vorgestellten, erstmals IR-nanopolarimetrisch durchgeführten Studien von PNA- und ConA-Proben mit bis hin zu monolagiger Schichtdicke müsste die Nachweisgrenze der Methode bezüglich biomolekularer Analyten unter der

AFM-Spitze bei einer geringeren Oberflächenbedeckung, d. h. im submonolagigen Bereich, liegen. Dies wird in [Unterabschn. 4.3.1](#) am Beispiel von protofibrillären Strukturen verdeutlicht, wo auch das Auflösungsvermögen von IR-Nanopolarimetrie im Gegensatz zu den bisher gezeigten Beispielen sowohl experimentell als auch analytisch, direkt mit  $r_{\text{Tip}}$  korreliert wird. Ferner wird in [Unterabschn. 4.3.2](#) die Demonstration der Möglichkeit von Untersuchungen vergrabener Objekte um den Fall von subzellulären Strukturen erweitert. Die im Folgenden präsentierten Probensysteme dienen insbesondere dazu, das Potential von hochaufgelösten Einblicken in die biomolekularen IR-Absorptionseigenschaften, die die Methode bietet, in Hinblick auf die lebenswissenschaftlichen Anwendungen hervorzuheben.

### 4.3.1 Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen als Schwerpunkt der Alzheimer-Forschung

Die Alzheimer-Krankheit wird von der Fehlfaltung und Aggregation intrinsisch ungeordneter Spaltprodukte des Amyloid-Precursor-Proteins (APP) begleitet [134]. Eins davon, das 42 Aminosäuren lange Peptid  $A\beta(1-42)$ , auch als Amyloid- $\beta$ -Peptid (Fragmente 1–42) bezeichnet, neigt besonders stark zu diesen Vorgängen. Diese führen zu hierarchisch aufgebauten Fibrillen, den gleichmäßig gewundenen Fasern aus Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen, die vom Körper nicht mehr zersetzt werden können und sich zwischen den Nervenzellen im Gehirn in Form von Plaques anhäufen [264].

Die Fragmente 17–42 benachbarter Peptide ordnen sich dabei parallel zueinander und bilden eine zweischichtige  $\beta$ -Faltblattstruktur, die in [Abb. 4.12a](#) nach dem PDB-Eintrag 2BEG schematisch dargestellt ist und zum Nachweis der Fehlfaltung der Monomere (Zufallsknäuel) dienen kann. Die Aggregation kann sowohl entlang der gekennzeichneten Richtung als auch entgegengesetzt dazu verlaufen, wodurch zunächst eine Amyloid- $\beta$ -Protofibrille entsteht. Letztere kann bereits einen Drehsinn um die Achse aufweisen [134]. Vernachlässigt man diesen, so lässt sich der Querschnitt einer in-plane orientierten  $A\beta(1-42)$ -Protofibrille durch ein Rechteck der Höhe  $d = 2 \text{ nm}$  und Breite  $w = 8 \text{ nm}$  approximieren. Setzt man hier zur Vereinfachung die Auflösung von IR-Nanopolarimetrie mit der von AFM gleich, so würde die Breite im Experiment  $w_{\text{Exp}}$  nach Ref. [101] näherungsweise dem Radius der Spitze, d. h.  $30 \text{ nm}$ , wegen

$$w_{\text{Exp}} \stackrel{d \leq r_{\text{Tip}}}{=} w + 2r_{\text{Tip}} \cos \left[ \arcsin \left( \frac{r_{\text{Tip}} - d}{r_{\text{Tip}}} \right) \right] \approx 30 \text{ nm} = r_{\text{Tip}} \quad (4.2)$$

entsprechen. Mit diesen Überlegungen kann zur Diskussion der Messergebnisse übergegangen werden.

Die Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen wurden von Andreas Furchner aus  $A\beta(1-42)$ -Monomeren (lyophilisiertes Pulver, Sigma-Aldrich) am ISAS Berlin nach Ref. [294] präpariert. Als Substrat wurde ein Si-Wafer, bei dem eine  $2 \text{ nm}$  dicke native Oxidschicht angenommen werden kann, gewählt [295]. Die Probenpräparation lieferte ultradünne ( $< 10 \text{ nm}$ ) Bereiche, wo insbesondere isolierte Protofibrillen detektiert werden konnten, in der Umgebung der protofibrillären Plaque.

In [Abb. 4.12b](#) (oben) sind repräsentative IR-nanopolarimetrische Einzelpunktspektren der Letzteren im Amid-I-Bereich vorgestellt. Diese wurden bei einer Dicke von  $1.27 \mu\text{m}$  aufgenommen und sollen als Referenz für die in [Abb. 4.12b](#) (unten) präsentierten Messungen dienen, wobei beide Datensätze normiert wurden. Die Messposition der unteren Spektren lag in der Mitte des in der AFM-Aufnahme in [Abb. 4.12c](#) markierten Fadenkreuzes, wo die Dicke der Probe monolagig war und, in guter Übereinstimmung

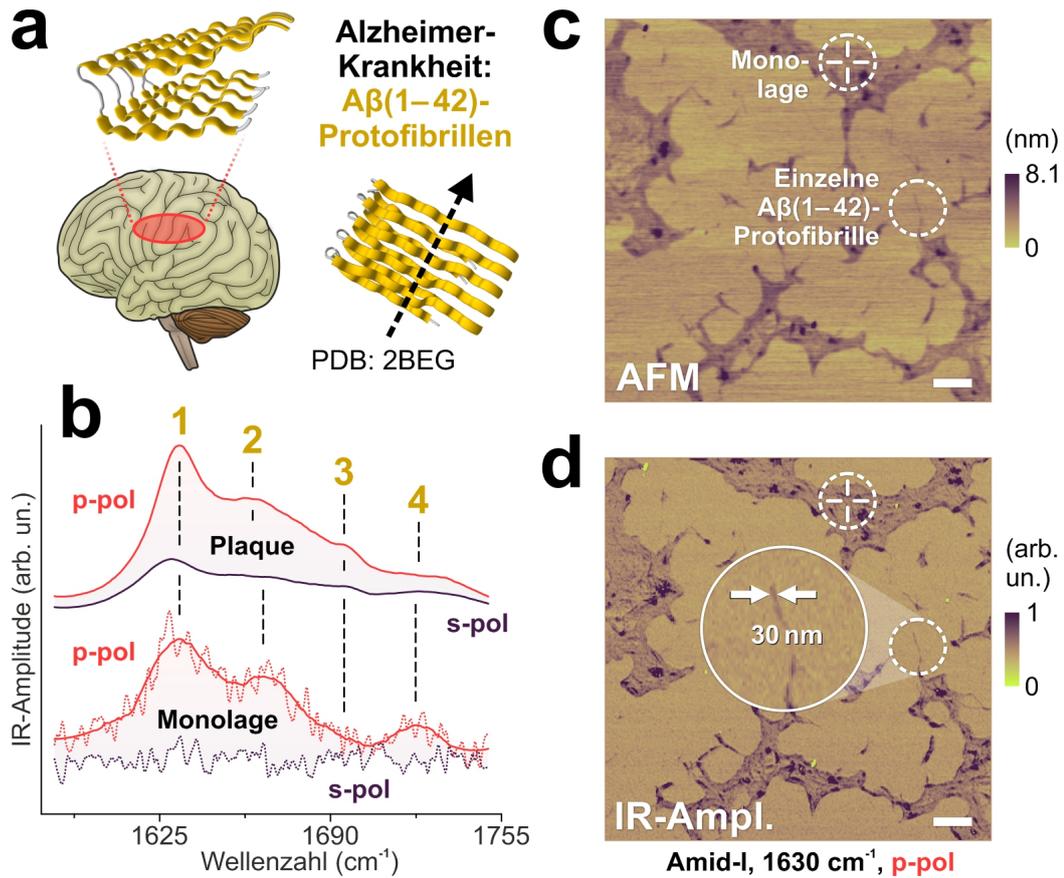


ABBILDUNG 4.12: Sekundärstruktur der Monolage von  $A\beta(1-42)$ -Protofibrillen auf Si. (a) Schematische Darstellung der supramolekularen Fehlfaltung der Amyloid- $\beta$ -Peptide (Fragmente 17–42 gezeigt) im menschlichen Gehirn im Falle der Alzheimer-Krankheit. (b) Normierte IR-Nanopolarimetrie an protofibrillärer Plaque (Referenz, oben) sowie am monolagigen Bereich ohne und mit dem SG-Filter (unten, gepunktet bzw. durchgezogen). Die  $\beta$ -Faltblatt- (1,3) und Zufallsknäuel/ $\alpha$ -Helix-Bereiche (2) von Amid-I sowie  $\nu(C=O)$ -Beiträge der Seitenketten (4) sind in den  $20\text{ cm}^{-1}/s$  Spektren angedeutet. (c,d) AFM- (c) sowie die p-polarisierte IR-Aufnahme ums  $\beta$ -Faltblatt-Amid-I-Maximum (1) von b (d, normiert) mit Angabe der Messposition („ $\oplus$ “) von b (unten) und Sensitivität bezüglich einzelner Protofibrillen. Maßstabsbalken (c,d: weiß):  $500\text{ nm}$ .

mit dem obigen Höhenwert,  $1.8\text{ nm}$  betrug. Obwohl der Bereich einzelne Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen nicht voneinander trennen lässt, im Gegensatz zur durch einen Kreis angedeuteten und im Weiteren erläuterten Stelle unterhalb, ist hier aufgrund der Höhenvariationen von Zwischenräumen in der direkten Umgebung auszugehen. Mit anderen Worten stellt die Messposition „ $\oplus$ “ höchstwahrscheinlich keine vollständig bedeckte Monolage dar.

In den Spektren der Plaque in Abb. 4.12b (oben) mit der durchgehend höheren IR-Amplitude bei p-Polarisation sind die aus Fernfeldmessungen bekannten, für amyloidartige Strukturen charakteristischen Formen der Amid-I-Bande mit den  $\beta$ -Faltblatt-Peaks „1“ um  $1630\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [289, 296]. Die im Vergleich zu den ConA-Spektren in Abb. 4.10a deutlich stärkeren Beiträge in diesem Amid-I-Bereich mit den relativ zu den des Proteins um bis hin zu  $12\text{ cm}^{-1}$  rotverschobenen Maxima waren nach Ref. [297] zu erwarten. Als Folge waren die schwächeren  $\beta$ -Faltblatt-Schwingungen „3“, wo die benachbarten  $-C=O$ -Gruppen verschiedener  $\beta$ -Stränge im Gegensatz zu „1“ außer Phase schwingen [287], bei ConA nicht ersichtlich. Die mit „2“ und „4“ markierten spektralen

Bereiche enthalten nach Ref. [182] und **Unterabschn. 4.2.3** größtenteils Zufallsknäuel/ $\alpha$ -Helix-Anteile (2), die von an den  $\beta$ -Faltblättern nicht beteiligten Peptidbindungen (Fragmente 1–16, in **Abb. 4.12a** nicht gezeigt) stammen können, bzw. hauptsächlich  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der Seitenketten (4).

Das SG-gefilterte p-polarisierte Ergebnis der Stelle „ $\oplus$ “ nach **Abb. 4.12c** in **Abb. 4.12b** (unten, durchgezogen) demonstriert eine gute Übereinstimmung des Maximums mit dem des korrespondierenden Referenzspektrums (1, oben). Hieraus lässt sich die  $\beta$ -Faltblatt-reiche Sekundärstruktur der  $A\beta(1-42)$ -Protofibrillen bei monolagiger Verteilung auf Si identifizieren. Die geringeren (2,4)-Beiträge sind dabei ebenfalls erkennbar. Bei s-Polarisation ist hier jedoch kein IR-Signal zu sehen, sodass auf den SG-Filter verzichtet wurde. In **Abb. 4.12b** (unten) sind lediglich die (gepunkteten) Rohdaten gezeigt. Obwohl die  $\beta$ -Faltblätter der gemessenen Protofibrillen bei der Dicke nach **Abb. 4.12a** überwiegend parallel zum Substrat ausgerichtet sind, ist beim p-polarisierten Signal nach **Abb. 2.11a,f,j** dennoch anzunehmen, dass der dominierende Anteil von der Spitzenverstärkung generiert wird. Aufgrund der bei diesem Experiment eingestellten, bereits maximalen mittleren Leistung und der polarisationsunabhängig gewählten restlichen Parameter des verwendeten IR-QCLs (**Unterabschn. 2.1.3**) waren ähnliche Amplituden des E-Feldes bei s-Polarisation, wo der Einfluss der Spitze nach **Unterabschn. 4.1.2** minimiert ist, daher nicht zu erreichen. Bemerkenswert ist, dass frühere spitzenverstärkte AFM-IR-Studien ähnlicher Strukturen mittels einer analogen „top-down“ Messgeometrie die dort auch zu erwartenden  $\beta$ -Faltblätter im Gegensatz zu **Abb. 4.12b** (unten) nicht eindeutig auflösen konnten [106, 298], sodass dieser Teil der vorliegenden Arbeit ebenfalls von fundamentaler Bedeutung ist.

Das Signalmaximum von Amid-I bei p-Polarisation ist ausreichend, um einzelne  $A\beta(1-42)$ -Protofibrillen mittels IR-Nanopolarimetrie zu detektieren. Hierzu wurde gleichzeitig mit der AFM-Aufnahme in **Abb. 4.12c** die dazugehörige IR-Aufnahme bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt, die in **Abb. 4.12d** normiert präsentiert ist. Die Daten wurden in 50 Minuten gesammelt. Im Inset ist eine längere, isolierte Amyloid- $\beta$ -Protofibrille vergrößert dargestellt. Diese erscheint etwa  $30\text{ nm}$  breit, was dem Radius der AFM-Spitze  $r_{\text{Tip}}$  entspricht, wodurch **Gl. 4.2** bestätigt wird.

Die Sensitivitätsgrenze der Methode liegt somit bei Messungen einzelner supramolekularer Strukturen und daher insbesondere im submonolagigen Bereich.

### 4.3.2 PHB als Biopolyester im Zellinneren von Bakterien

Nach dem Trocknen einer weiteren, in **Abschn. 4.2** nicht untersuchten ConA-Probe wurden im nichteingetauchten Au-Substratbereich neben den vereinzelt aggregierten des Proteins, ähnlich zu dem in **Abb. 4.10b**, an einer Stelle überraschenderweise stäbchenförmige Bakterien erfasst. In **Abb. 4.13a** ist die dazugehörige AFM-Aufnahme vorgestellt. Nach der morphologischen Erscheinungsform könnte es sich dabei um zwei nach **Abb. 4.13b** angeordnete (möglicher Übergang markiert) Vertreter von *Bacillus* [299, 300], der in der Natur weit verbreiteten und vorwiegend in oberen Bodenschichten vorkommenden Gattung stäbchenförmiger Bakterien, die auch in Staub, Wasser und Luft zu finden ist, handeln. Die genaue Ursache dieser Kontamination konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. *Bacillus* spp., d. h. mehrere Arten der Gattung, sind insbesondere für die Produktion von PHB, dessen Strukturformel ebenfalls in **Abb. 4.13b** dargestellt ist, und Einlagerung dieser Nährstoffreserve in Form von subzellulären Granula bekannt [266].

Diese konnten auch bei den aufgenommenen Mikroorganismen über den chemischen Kontrast von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des Biopolyesters zu Amid-I von Proteinen bzw. Peptiden

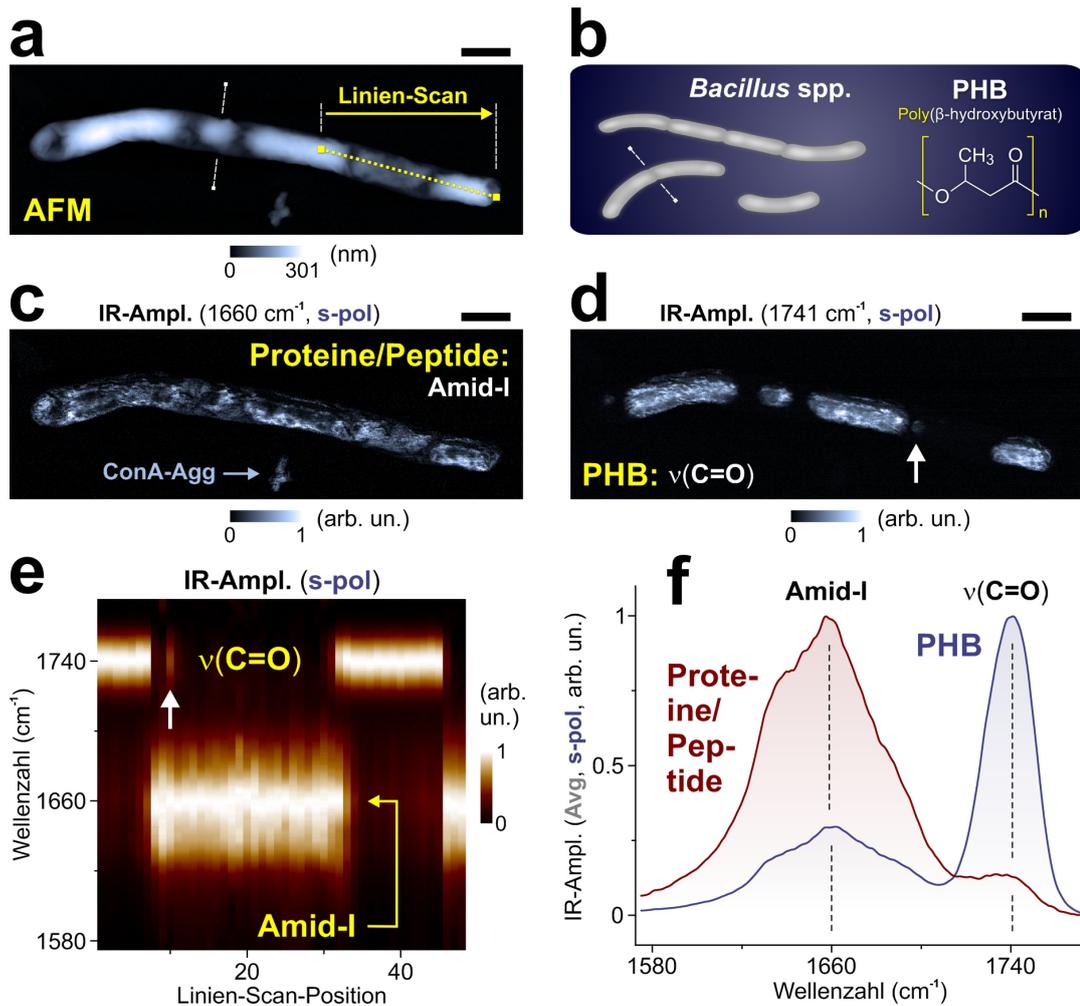


ABBILDUNG 4.13: Intrazelluläre Granula von PHB in stäbchenförmigen Bakterien. (a) AFM-Aufnahme von vermutlich zwei Mikroorganismen getrocknet auf Au mit angedeutetem s-polarisiertem Linien-Scan. (b) Schematische Darstellung der möglichen Anordnung von *Bacillus* spp. in Paaren und kurzen Ketten mit eingezeichneter Strukturformel des Biopolyesters. (c,d) Die zu a korrespondierenden IR-Aufnahmen der Verteilungen von Proteinen bzw. Peptiden (c, Amid-I) sowie von granulärem PHB (d,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) bei s-Polarisation. (e) Der IR-Scan nach a (48 Spektren) verdeutlicht den chemischen Kontrast aus c,d. (f) Gemittelte Spektren der Bereiche mit dominierenden Protein/Peptid- bzw. PHB-Anteilen aus e. Die Daten in c,d sowie alle Spektren in e,f wurden unabhängig voneinander normiert. Maßstabsbalken (a,c,d: schwarz): 1  $\mu\text{m}$ .

festgestellt werden. Letztere sind in Bakterien dagegen allgegenwärtig und nicht nur im gesamten Zellinneren, sondern ebenfalls in der Zellhülle verteilt [301]. Unten wird mittels Spektren demonstriert, dass sich die Amid-I- und  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Maxima hier um  $1660 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1741 \text{ cm}^{-1}$  befinden. Die Werte wurden für die korrespondierenden, unabhängig voneinander normierten IR-Aufnahmen, gezeigt in Abb. 4.13c bzw. 4.13d, verwendet. Diese dauerten jeweils 44 Minuten. Trotz der charakteristischen granulären Form [267] ist PHB in Abb. 4.13d, wo insbesondere das in Abb. 4.13c gekennzeichnete ConA-Aggregat erwartungsgemäß nicht mehr ersichtlich ist, nach Ref. [302] im amorphem Zustand. Die Tatsache, dass der Biopolyester zu keiner aussagekräftigen Anisotropie im IR-nanopolarimetrischen Kontrast führte, wird dadurch verständlich. Die präsentierten Ergebnisse wurden daher auf die s-polarisierten Messungen reduziert.

Für die spektrale Charakterisierung wurde ein Linien-Scan der Länge  $3690 \text{ nm}$ ,

markiert in *Abb. 4.13a*, durchgeführt. Die 48 Einzelpunktmessungen, aufgenommen von links nach rechts und in äquidistanten lateralen Abständen voneinander, sind in *Abb. 4.13e* bei vorheriger Normierung jedes Spektrums dargestellt. Letztere erlaubt eine leichtere Trennung der Bereiche mit PHB-Granula. Dadurch ist auch die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption des durch den weißen Pfeil angedeuteten vergrabenen Nanogranulums, das in *Abb. 4.13d* schwach ausgeprägt ist, nicht zu übersehen. Man erkennt somit, dass die Daten in *Abb. 4.13e* die IR-Aufnahme in Bezug auf die laterale Verteilung des Biopolyesters wiedergeben.

Teilt man nun die Spektren in zwei Gruppen nach den Amplitudenverhältnissen  $\text{Amid-I}/\nu(\text{C}=\text{O})$  größer oder kleiner Eins, d. h. in die mit den überwiegenden Beiträgen der Proteine und Peptide bzw. des granulären PHB dazwischen, ein und bildet die jeweiligen Mittelwerte, so erhält man bei deren anschließender, unabhängiger Normierung die in *Abb. 4.13f* gezeigten Ergebnisse. Das Spektrum mit der dominierenden  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von PHB weist ein hohes Maß an Symmetrie um das Maximum bei  $1741\text{ cm}^{-1}$  auf, was im Einklang mit den FT-IR-Messungen von Filmen des amorphen Biopolyesters aus Ref. [302] steht. Obwohl die Maxima der Amid-I-Banden der bakteriellen Proteine bzw. Peptide um  $1660\text{ cm}^{-1}$  und somit nahe dem von  $\alpha$ -Helix-reichem Hgb in *Abb. 4.9d* (unten) zum Vorschein kommen, ist hier aufgrund der asymmetrischen Formen von größtenteils Zufallsknäueln und somit isotropen Biomolekülen auszugehen [182].

Diese Studie betont das Potential der Methode für Zelluntersuchungen auf IR-undurchsichtigen Substraten und erweitert bereits dadurch die bisher veröffentlichten Analysemöglichkeiten von intrazellulären PHB-Granula mit Hilfe von (auf ZnSe-Prismen angewiesenen) „bottom-up“ AFM-IR-Setups [303, 304].

Zum Abschluss des Kapitels lässt sich Folgendes zusammenfassen. Es wurde gezeigt, dass die niedrige Sensitivitätsgrenze der IR-Nanopolarimetrie aussagekräftige, hochaufgelöste Messungen der anisotropen Absorptionseigenschaften nicht nur im Falle von organischen Materialien der Dicke  $d \gtrsim 100\text{ nm}$ , deren Beispiele im vorigen Kapitel im Fokus standen, sondern auch von ultradünnen bio(makro)molekularen Filmen mit  $d \leq 10\text{ nm}$  und insbesondere oberflächendeckenden Monolagen grundsätzlich erlaubt. Dies öffnet den Weg für die Aufklärung der Struktur von verschiedensten geordneten Biooberflächen unterhalb der Beugungsgrenze ohne Labeling mit der Möglichkeit der Aufnahme von IR-Absorption vergrabener Objekte, sodass die potentiellen Einsatzgebiete der neuen polarisationsabhängigen Methode, angefangen mit der biomolekularen Grundlagenforschung bis hin zur klinischen Diagnostik auf der Nanoskala, ebenfalls sehr vielfältig erscheinen. Obwohl  $\epsilon$ -Tensoren von geringen Mengen organisierter Biomoleküle im Allgemeinen unbekannt sind, kann die Interpretation der IR-nanopolarimetrischen Ergebnisse, wie am Beispiel des auf Au adsorbierten ConA erläutert, auf simplifizierten DFT-Modellsystemen basieren. Bei doppel- und multilagigen Filmen aus verschiedenen Komponenten im ultradünnen Bereich müssen jedoch neben den Richtungen auch die Amplituden der polarisationsabhängigen E-Felder in der Schichtstruktur berücksichtigt werden. Die Nahfelder unter der AFM-Spitze können dabei, wie am Beispiel der PNA auf MP-modifiziertem Graphen veranschaulicht, von Verstärkungssubstraten manipuliert werden. Für ein tieferes Verständnis der IR-nanopolarimetrisch gemessenen Anisotropie lassen sich Simulationen komplexerer (Ersatz)modelle solcher Proben, im ersten Schritt z. B. auf FDTD-Basis, durchführen.

## Kapitel 5

# Polaritoneninduzierte Anisotropie von Siliziumdioxidschichten

**M**ATERIALIEN mit verschwindendem Realteil der dielektrischen Funktion im IR-Bereich, z. B. anorganische Oxide und dotierte Halbleiter, sind vielversprechend für optische und thermische Anwendungen [38, 39]. Dünne Filme aus solchen Materialien ermöglichen eine anisotrope Verstärkung der Licht-Materie-Wechselwirkung durch Anregung von zwei Dünnschicht-Polaritonen nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$ , der Berreman-Mode [305] und der Epsilon-Near-Zero-Mode [306], oft auch als BE- bzw. ENZ-Mode bezeichnet. IR-Nanopolarimetrie stellt eine neue, hochempfindliche Methode zum eindeutigen Nachweis und Trennung der zwei fundamentalen Phänomene auf der Nanoskala dar. Dies wird hier am Beispiel der BE-Mode einer 100 nm und der ENZ-Mode einer 2 nm Siliziumdioxidschicht gezeigt. In diesem Zusammenhang erfolgt zunächst eine theoretische Behandlung der polaritoneninduzierten Anisotropie mittels FDTD-Simulationen in [Abschn. 5.1](#), bevor zu den Messergebnissen in [Abschn. 5.2](#) übergegangen wird. Ferner werden die auf der nm-Skala gewonnenen Einsichten mit Hilfe von plasmonischen Nanostrukturen ins Fernfeld transferiert. Auf diese Weise wird das hohe Anwendungspotential der IR-nanopolarimetrischen Charakterisierung von Dünnschicht-Polaritonen auf dem Gebiet der IR-Nanophotonik in [Abschn. 5.3](#) (Nanodots und Gitterstreifen) und [6.2](#) (Split-Ring-Resonatoren, [Kap. 6](#)) demonstriert.

### 5.1 Polaritonen in dünnen Filmen mit $\text{Re}(\epsilon) = 0$

Die Anregung von Polaritonen in dünnen isotropen Filmen nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  resultiert aus der resonanten Einkopplung und Verstärkung des out-of-plane elektrischen Feldes  $\mathbf{E}_z$  im Film ( $\text{Im}(\epsilon) < 1$ ,  $d \ll \lambda(\text{IR})$ ). Dies ist eine Folge der Kontinuität

$$\epsilon_1 \mathbf{E}_{z,1} = \epsilon_2 \mathbf{E}_{z,2} \quad (5.1)$$

an Grenzflächen (Medium 1 | Medium 2) [180]. Die zwei Fälle, die Berreman-Mode und die Epsilon-Near-Zero-Mode, unterscheiden sich dabei durch die Lage ihrer überwiegend flachen Dispersionszweige relativ zur Lichtgeraden [306, 307]. Hier gilt

$$|k_{\parallel}(\text{BE})| < \omega(\text{IR})/c < |k_{\parallel}(\text{ENZ})| \quad (5.2)$$

mit den (reellen) in-plane Wellenvektoren der jeweiligen Mode  $k_{\parallel}$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Trotz der ähnlichen spektralen Positionen bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  sind die zwei Dünnschicht-Polaritonen nicht mit longitudinalen Moden (LO) in Bulk-Materialien zu verwechseln. Letztere können mit transversaler elektromagnetischer Strahlung nicht angeregt werden [308].

Die BE- und ENZ-induzierte Anisotropie nach Gl. 5.1 unterscheidet sich maßgeblich von der von organischen Probensystemen aus vorigen Kapiteln, insbesondere von der von Polyimidfilmen (Abschn. 3.1). Da die Moden von der resonanten  $E_z$ -Verstärkung im Film stammen, erlauben sie das Abstimmen von optischen Eigenschaften von Materialien, woraus eine hohe technologische Relevanz von polaritonischen Filmen erkennbar wird. Dies gilt insbesondere für die Absorption (Gl. 1.2). So könnte die durch  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  induzierte, fast vollständige IR-Absorption [309] und die daraus folgende Verstärkung der thermischen Emission [310] eine breite Anwendung auf den Gebieten der Photovoltaik [311], der SEIRA-basierten Sensorik [312] sowie der photothermischen Krebstherapie [313, 314] finden. Im Gegensatz dazu kann eine starke Kopplung zwischen Dünnsfilm-Polaritonen und plasmonischen Resonanzen von Metamaterialien zu entgegengesetzten Effekten, also zur Abschwächung der IR-Absorption des zusammengesetzten Materials und Erzeugung eines Transparenzfensters bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  führen [315, 316]. Letzteres könnte zur Herstellung von aktiven IR-Detektoren und spektralen Filtern verwendet werden [317]. Eine weitere Anwendung hierzu, die Modifikation der Gyrotropie, wird in Abschn. 6.2 von Kap. 6 vorgeschlagen. IR-nanopolarimetrische Analysen der polaritoneninduzierten Anisotropie von dünnen Schichten sind daher von fundamentaler Bedeutung und großem wissenschaftlichen Interesse. Die physikalischen Ursachen der BE- und ENZ-Effekte werden nun in Unterabschn. 5.1.1 bzw. 5.1.2 genauer behandelt.

### 5.1.1 Der Berreman-Effekt

Diese Arbeit beschäftigt sich vertieft mit dem Fall einer 100 nm thermischen (th., präpariert von Jörg Rappich am HZB nach Ref. [43]) und einer 2 nm nativen (nat.)  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Silizium. In Abb. 5.1a sind zwei dielektrische Funktionen von  $\text{SiO}_2$  aus Ref. [43] (gepunktet) bzw. [181] (durchgezogen, entspricht Abb. 2.7a) dargestellt. Diese sind repräsentativ für  $\epsilon(\text{SiO}_2)$  von hier untersuchten, amorphen Proben. Man erkennt, dass der verschwindende Realteil die Folge des starken  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Oszillators ist (s. Unterabschn. 2.2.3). Die markierten Positionen von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  sind hier bei  $1211 \text{ cm}^{-1}$  (nat.,  $\text{Im}(\epsilon) = 0.73$ ) bzw.  $1251 \text{ cm}^{-1}$  (th.,  $\text{Im}(\epsilon) = 0.31$ ). Die Blauverschiebung im Falle der thermischen Schicht ist auf die stärkere Bande der Streckschwingung zurückzuführen.

Nach Ungl. 5.2 ist die BE-Mode ein strahlendes Dünnsfilm-Polariton [306, 310]. Die Mode koppelt an das einfallende  $E_z$ -Feld und kann somit mit p-polarisierter IR-Strahlung nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  angeregt werden ( $\theta \neq 0^\circ$ ). Im Fernfeld wurde der Berreman-Effekt im Falle von  $\text{SiO}_2$  daher bereits oft beobachtet [41]. Mit Hilfe klassischer IR-Polarimetrie (Abb. 5.1b) lässt sich dieser insbesondere am 100 nm thermischen  $\text{SiO}_2$ -Film auf Si unter  $\theta = 70^\circ$  (Einfallswinkel von IR-Nanopolarimetrie) demonstrieren [43]. Die polarisationsabhängigen Reflektivitäten  $R_p$  (rot) und  $R_s$  (blau) wurden von Karsten Hinrichs zur Verfügung gestellt und sind in Abb. 5.1c gezeigt. Der BE-Effekt ist nur in  $R_p$  zu erkennen. Dieser ist stärker als das Maximum bei  $\nu(\text{SiO}_2)$ , was auf eine Verstärkung von  $E_z$  im Film nach Gl. 5.1 hindeutet. Die hohe Oszillatorstärke kommt hier auch durch die starke Blauverschiebung des  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Maximums in  $R_p$  relativ zu dem in  $R_s$  zum Vorschein (s. auch Abb. 4.2d). Die periodische  $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$  Interferenz in den Spektren kommt durch die Transparenz des verwendeten Si im MIR-Bereich [207] und die damit verbundene Reflexion an der Unterseite des Substrats zustande [318].

Die flache Dispersionsrelation der BE-Mode lässt sich mittels optischer Schichtrechnungen des Absorptionsgrades der 100 nm  $\text{SiO}_2$ -Probe, analytisch durchführbar nach Unterabschn. 2.2.4 und in Analogie zu Abb. 3.3c, zeigen. Um später jedoch den spektralen Unterschied zur ENZ-Mode von nativer Schicht zu sehen, wird in diesem Abschnitt

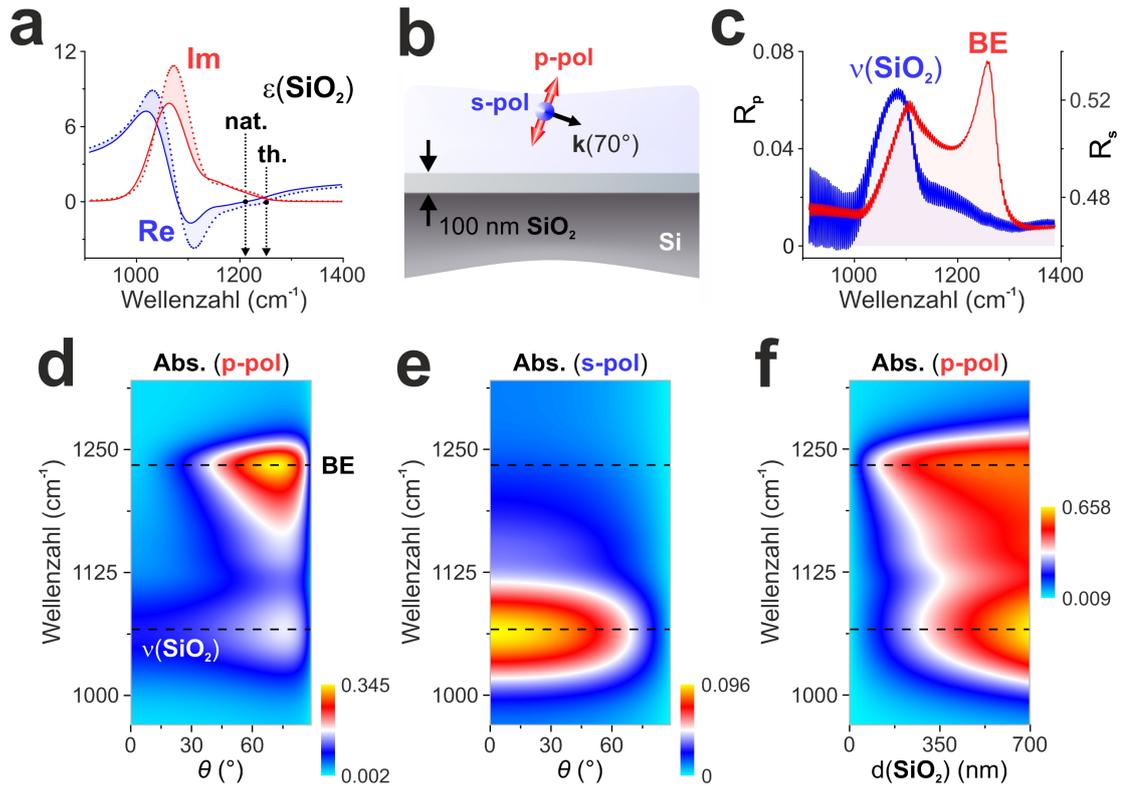


ABBILDUNG 5.1: Der Berreman-Effekt in dünnen  $\text{SiO}_2$ -Filmen auf Si im Fernfeld. (a) Repräsentative dielektrische Funktionen des nativen (durchgezogen) und thermischen (gepunktet, höhere Oszillatorstärke) Siliziumdioxids im Bereich von  $\nu(\text{SiO}_2)$  mit markierten Positionen von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  mit  $\text{Im}(\epsilon) < 1$ . (b,c) Klassische IR-Polarimetrie am 100 nm th.  $\text{SiO}_2$ -Film auf MIR-transparentem Si-Substrat bei  $\theta = 70^\circ$  mit schematischer Darstellung in b und Messungen von  $R_p$  (rot, BE) bzw.  $R_s$  (blau, nur  $\nu(\text{SiO}_2)$ ) in c. (d-f) Optische Schichtrechnungen der  $\nu(\text{SiO}_2)$ - und BE-induzierten Absorption als Funktion des Einfallswinkels (d,e: p- bzw. s-Polarisation bei 100 nm  $\text{SiO}_2$ ) sowie der Oxidschichtdicke (f: p-Polarisation,  $\theta = 70^\circ$ ) mit Daten des nat. Oxids. a-c: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

der Einfachheit halber mit  $\epsilon(\text{SiO}_2)$  repräsentativ für natives Oxid aus Abb. 5.1a gerechnet. Die Simulationsergebnisse als Funktion des Einfallswinkels  $\theta \in [0^\circ, 89^\circ]$  sind in Abb. 5.1d,e dargestellt. Die Absorption bei  $\nu(\text{SiO}_2)$  und BE bei p-Polarisation in Abb. 5.1d hat bei höheren Einfallswinkeln ihr Maximum, sodass  $\theta = 70^\circ$  von IR-Nanopolarimetrie optimale BE-Messbedingungen bietet. Die Absorption bei s-Polarisation in Abb. 5.1e ist dabei deutlich schwächer und zeigt keinen Berreman-Effekt. Man stellt fest, dass die spektrale Position der BE-Absorptionsverstärkung unabhängig von  $\theta$  bzw.  $k_{\parallel}(\text{BE})$  ist. Diese lässt sich mit Hilfe der (optischen) Energieverlustfunktion vorhersagen [316]. Es gilt die Beziehung

$$\omega(\text{BE}) \rightarrow \text{Max} \left( \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon} \right) \right). \quad (5.3)$$

Hieraus folgt nach Abb. 5.1a, dass sich die Peaks der BE-Absorption bei 1234  $\text{cm}^{-1}$  (nat.) und 1256  $\text{cm}^{-1}$  (th.) befinden sollten, was von Abb. 5.1d bestätigt wird. Wegen  $\text{Im}(\epsilon) \neq 0$  liegen sie bezüglich  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  bei höheren Wellenzahlen. Ferner sollten sie weitgehend unabhängig von der Dicke des  $\text{SiO}_2$ -Films sein ( $d \ll \lambda(\text{IR})$ ). Die Schichtrechnung in Abb. 5.1f zeigt dieses Verhalten. Hier wurde der Bereich  $d(\text{SiO}_2) \in [0 \text{ nm}, 700 \text{ nm}]$  simuliert. Optimale Schichtdicken für die Kopplung der BE-Mode an das einfallende

$E_z$ -Feld liegen dabei im Bereich von einigen hundert  $nm$  im Einklang mit Ref. [41, 180].

Die BE-Mode wird somit von den einfallenden Wellenfronten der p-polarisierten Strahlung, die in Abb. 5.2a für  $\theta = 70^\circ$  schematisch dargestellt sind, angeregt. Hier entspricht  $\lambda(\text{IR}) = 8.1 \mu\text{m}$  der spektralen Position der Berreman-Mode bei  $1234 \text{ cm}^{-1}$  nach Abb. 5.1d. Das periodische out-of-plane  $E_z$ -Feld im  $\text{SiO}_2$ -Film wird nach Gl. 5.1 resonant verstärkt. Die daraus resultierende BE-Mode propagiert entlang der Schicht mit  $k_{\parallel}(\text{BE})$ , wie in Abb. 5.2b gezeigt ist. Aufgrund der flachen Dispersionsrelation (Bez. 5.3) ergibt sich die Wellenlänge der Mode  $\lambda(\text{BE}) = 8.6 \mu\text{m} > \lambda(\text{IR})$  aus der Beziehung

$$\lambda(\text{BE}) = \frac{2\pi}{|k_{\parallel}(\text{BE})|} = \frac{2\pi c}{\omega(\text{BE}) \sin \theta} = \frac{\lambda(\text{IR})}{\sin \theta} \quad (5.4)$$

für  $\theta = 70^\circ$ . Für  $\theta \rightarrow 0^\circ$  divergiert  $\lambda(\text{BE})$ . Die untere Schranke für  $\theta \rightarrow 90^\circ$  ist (im Einklang mit Ungl. 5.2) die Lichtgerade [306, 310]. Analog zu Abb. 5.1d werden diese Zusammenhänge nun am Beispiel von  $100 \text{ nm}$   $\text{SiO}_2$  visualisiert.

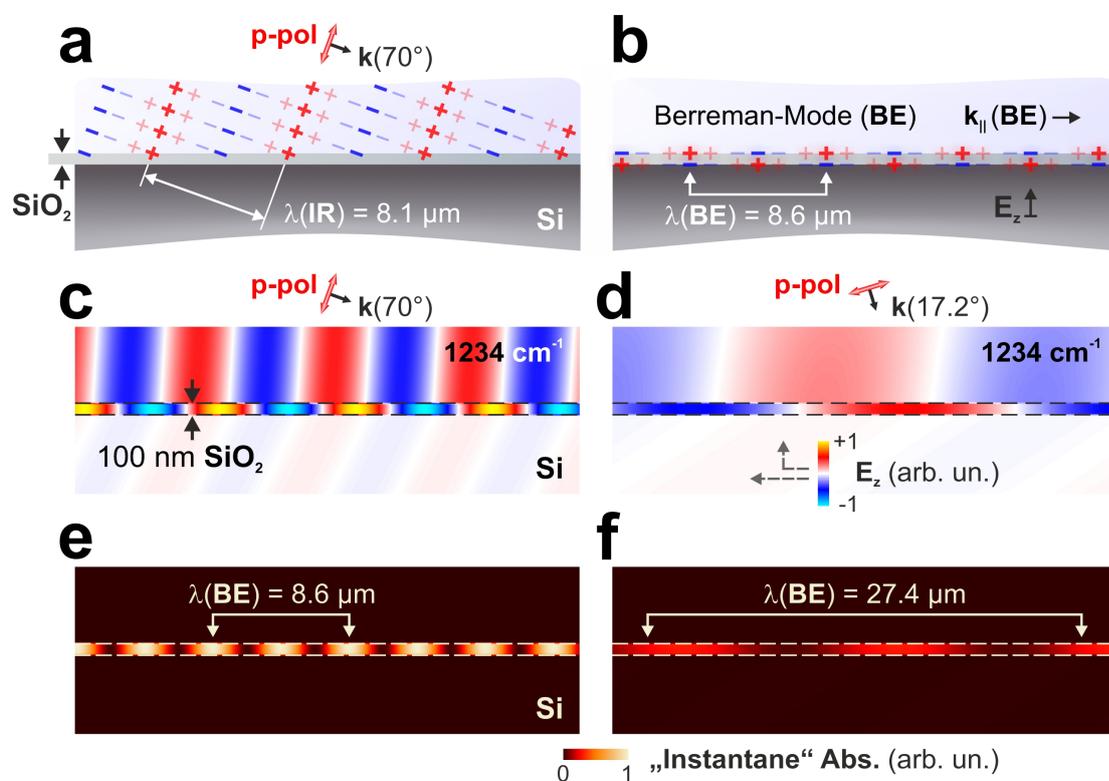


ABBILDUNG 5.2: Physikalischer Ursprung der BE-Mode am Beispiel des  $100 \text{ nm}$   $\text{SiO}_2$ -Films. (a) Schematische Darstellung von einfallenden Wellenfronten der p-polarisierten IR-Strahlung mit  $\omega(\text{BE})$  und Maxima (+) bzw. Minima (-) der Phase. (b) Periodische Verstärkung des  $E_z$ -Feldes im Film und die resultierende Anregung der propagierenden Berreman-Mode mit  $\lambda(\text{BE})$ . (c,d) FDTD-Simulationen von  $E_z$  bei  $\theta = 70^\circ$  in c und  $\theta = 17.2^\circ$  in d zu festen Zeitpunkten mit gemeinsamer Skala (normiert, in z-Richtung gestreckt dargestellt). (e,f) Die korrespondierende und normierte „instantane“ Absorption zur Visualisierung der flachen Dispersionsrelation der BE-Mode. c,e: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

Zunächst lässt sich der physikalische Ursprung der BE-Mode in Abb. 5.2a,b mittels FDTD-Simulationen von  $E_z(t = \text{const})$ , d. h. bei einer festen Phase, unter in-plane periodischen Randbedingungen (Unterabschn. 2.2.4) verdeutlichen. Die Ergebnisse für zwei Einfallswinkel,  $\theta = 70^\circ$  (IR-Nanopolarimetrie) und  $\theta = 17.2^\circ$  (FT-IR-Mikroskopie, s.

Abb. 2.6a), sind in Abb. 5.2c bzw. 5.2d parallel zur Einfallsebene gezeigt. Der FDTD-Datensatz wurde normiert. Zur besseren Ansicht wurden beide Rechnungen in z-Richtung gestreckt dargestellt. Hieraus wird zunächst die radiative Natur der propagierenden BE-Mode über deren Kopplung an die einfallende IR-Strahlung ersichtlich, d. h. die Mode würde insbesondere auch im Falle von  $\text{Im}(\epsilon) = 0$  von  $\text{SiO}_2$  Energie an die Umgebung abgeben. In Abb. 5.2d gilt bereits  $\lambda(\text{BE}) = 27.4 \mu\text{m}$  im Einklang mit Gl. 5.4. Bei kleinen Einfallswinkeln kann die BE-Mode somit als makroskopisches Dünnsfilm-Polariton betrachtet werden [38, 180]. Um Gl. 5.4 deutlicher zu veranschaulichen, kann die zu Abb. 5.2c,d korrespondierende Divergenz des Poynting-Vektors als „instantane“ Absorption (ohne zeitliches Mitteln) angegeben werden (s. Unterabschn. 2.2.4). Die Ergebnisse sind in Abb. 5.2e bzw. 5.2f dargestellt und dienen hier lediglich als Maß für die Verstärkung von  $|\mathbf{E}_z|^2(t = \text{const})$  in  $\text{SiO}_2$ . Die absorbierte Leistung nach Gl. 1.2 wäre lateral homogen. Dass sie in Abb. 5.1d bei  $\theta = 70^\circ$  stärker als bei  $\theta = 17.2^\circ$  ist, wird beim Betrachten von Abb. 5.2e und 5.2f verständlich.

### 5.1.2 Der Epsilon–Near–Zero-Effekt in ultradünnen Filmen

Um  $\mathbf{E}_z(\mathbf{r})$  in der Nähe von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  lateral auf der Nanoskala nach Gl. 5.1 verstärken zu können, muss zunächst die Lichtgerade durchgebrochen werden (Ungl. 5.2). Dies lässt sich mit Hilfe eines nichtstrahlenden Dünnsfilm-Polaritons, der ENZ-Mode, realisieren [306, 307]. Die ENZ-Mode kann insbesondere durch das out-of-plane  $\mathbf{E}_z(\mathbf{r})$ -Nahfeld einer lokalen Plasmonenresonanz (LPR) angeregt werden [316]. Letzteres nimmt jedoch in der Schicht schnell ab (Unterabschn. 2.2.5 und 2.2.7), sodass sich nach Abb. 2.10b bzw. 2.10c der lokale ENZ-Effekt nur in ultradünnen Filmen von einigen  $nm$ , wie z. B. in einer  $2 nm$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf  $\text{Si}$ , realisieren lässt. Die Mode koppelt dann an die  $k_{||}$ -Verteilung von LPR [59], d. h. an die räumliche Dispersion [157, 210]. Im Gegensatz zur BE-Mode kann daher kein analytischer Ausdruck für die Dispersionsrelation der (lokalen) ENZ-Mode bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  angegeben werden. Hierzu sind im Allgemeinen Simulationen notwendig. Bei dickeren Filmen oder für  $k_{||}(\text{ENZ}) \rightarrow \infty$  zerfällt die Mode jedoch in ein Oberflächenpolariton (SP) nahe  $\text{Re}(\epsilon) = -1$  [307]. Dabei gilt

$$\omega(\text{SP}) \rightarrow \text{Max} \left( \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon + 1} \right) \right) \quad (5.5)$$

in Analogie zu Bez. 5.3 [316]. Nach Ref. [306, 315] lässt sich hier zunächst lediglich ein spektraler Bereich der ENZ-Mode

$$\omega(\text{BE}) \geq \omega(\text{ENZ}) > \omega(\text{SP}) \quad (5.6)$$

angeben. Für die nat.  $\text{SiO}_2$ -Schicht nach Abb. 5.1a, wo BE bei  $1234 \text{ cm}^{-1}$  ist (Bez. 5.3), erhält man für SP und  $\text{Re}(\epsilon) = -1$  die Werte  $1179 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1128 \text{ cm}^{-1}$ .

Um die resonante ENZ-Absorption in  $2 nm$  nativem  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Si}$  zu messen, wird in dieser Arbeit das kurzreichweitige  $\mathbf{E}_z$ -Nahfeld der AFM-Spitze bei p-Polarisation, d. h. der SEIRA-Effekt (Unterabschn. 2.2.6), verwendet. Der Vorteil von diesem neuen Ansatz liegt darin, dass größere Schichtdicken keinen ENZ-Effekt zeigen können. Nach Abb. 2.9c und 2.11j gilt dies insbesondere für die  $100 nm$  ( $> 2r_{\text{Tip}}$ ) thermische  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf  $\text{Si}$  aus Abb. 5.1c. Die Propagation der fernfeldinduzierten BE-Mode wird hier durch die ENZ-Mode nicht beeinflusst, sodass eine Trennung der zwei Dünnsfilm-Polaritonen mittels IR-Nanopolarimetrie durch Variation der Schichtdicke ermöglicht wird. Dieses Phänomen ist in Abb. 5.3a und 5.3b schematisch dargestellt und verdeutlicht noch

einmal die unterschiedlichen physikalischen Ursprünge von propagierenden BE- bzw. lokal angeregten ENZ-Moden.

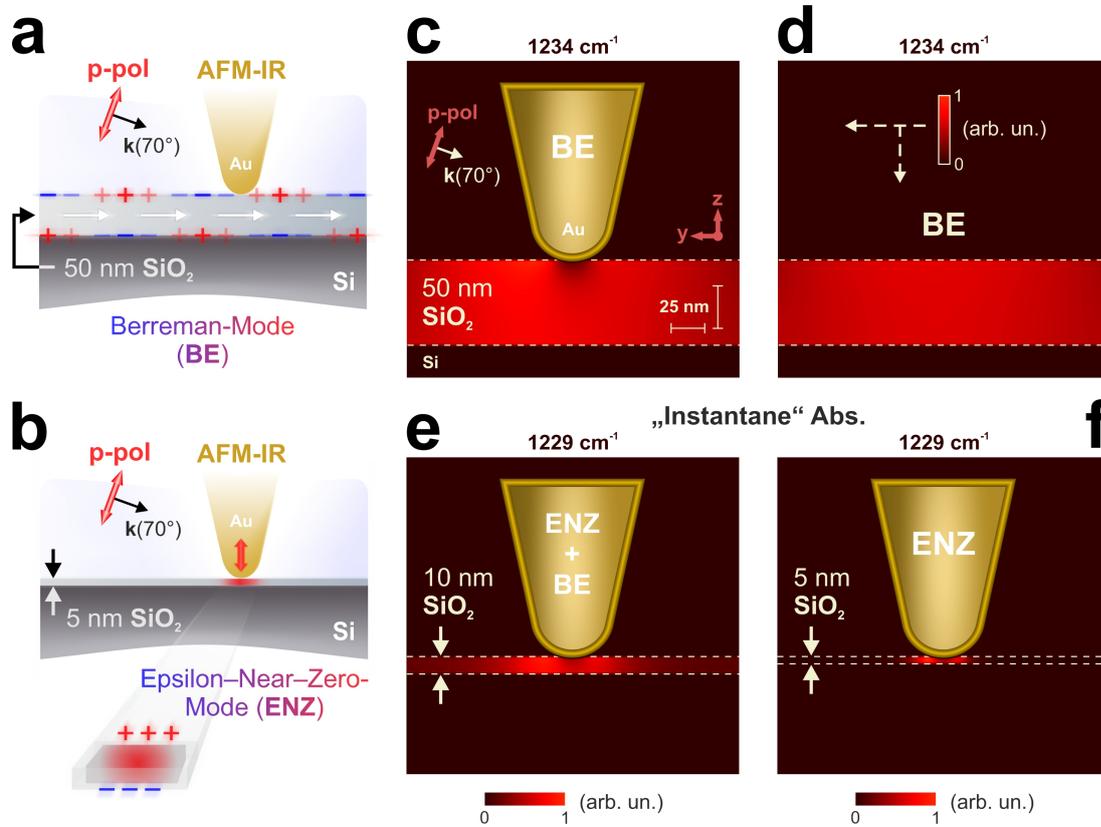


ABBILDUNG 5.3: Von der Berreman-Mode zur Epsilon-Near-Zero-Mode mit abnehmender Schichtdicke. (a,b) Schematische Darstellung der propagierenden BE-Mode in a sowie der lokalen ENZ-Mode in b induziert durch das out-of-plane elektrische Fernfeld bzw. Nahfeld der Spitze ( $E_z$ ). (c,d) FDTD-Simulationen der „instantanen“ BE-Absorption in 50 nm SiO<sub>2</sub> auf Si mit (c) und ohne (d) die Spitze nach a (normiert, gemeinsame Skala). (e,f) Die korrespondierenden Rechnungen bei 10 nm (e) bzw. 5 nm (f) SiO<sub>2</sub> mit dominierendem ENZ-Effekt im ultradünnen Film nach b (unabhängige Normierungen). Zur besseren Ansicht sind die Simulationen in c–f in z-Richtung gestreckt dargestellt (s. Maßstabsbalken in c). a,b: Adaptiert aus Ref. [109] mit freundlicher Genehmigung von SAGE Publications Ltd. c,d,f: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

Die korrespondierenden FDTD-Simulationen der „instantanen“ BE- und ENZ-Absorption bei p-Polarisation und  $\theta = 70^\circ$  wurden mittels des Modells für ultradünne Filme aus Abb. 4.6 (unter PML-Randbedingungen) durchgeführt. Die Ergebnisse zum Zeitpunkt eines BE-Feldmaximums nach Abb. 5.2c,e sind in Abb. 5.3c–f gezeigt. Zur einfacheren Visualisierung von Abb. 5.3a,b wurden hier SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken von 50 nm, 10 nm und 5 nm auf Si berechnet und die Simulationsergebnisse anschließend in z-Richtung gestreckt. Im Einklang mit Abb. 5.1d–f und 5.2c–f wurde dabei einfachheitshalber  $\epsilon(\text{SiO}_2)$  repräsentativ für natives Oxid aus Abb. 5.1a verwendet. Die FDTD-Rechnungen mit und ohne die Au-Nanostruktur in Abb. 5.3c bzw. 5.3d demonstrieren den geringfügigen Einfluss der Spitze auf die BE-Mode bereits bei 50 nm SiO<sub>2</sub>. Insbesondere kann die ENZ-Mode bei der Schichtdicke nicht angeregt werden. Die Simulationen wurden hier bei  $1234 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega(\text{BE})$ , Bez. 5.3) durchgeführt und auf das Maximum in Abb. 5.3c normiert. Verringert man nun die Schichtdicke von SiO<sub>2</sub>, so

kommt die lokale ENZ-Absorptionsverstärkung zunehmend zum Vorschein. Die stärkere, nahfeldinduzierte ENZ-Mode ist bei 10 nm SiO<sub>2</sub> in Abb. 5.3e gut zu sehen, wo die schwächere BE-Mode ebenfalls noch zu erkennen ist. Im Falle von 5 nm SiO<sub>2</sub> in Abb. 5.3f erkennt man lediglich die dominierende ENZ-Mode. Der BE-Effekt lässt sich somit bei der SEIRA-basierten IR-nanopolarimetrischen Messung des ENZ-Effekts von ultradünnen Filmen vernachlässigen. Die zwei Dünnschicht-Polaritonen können daher (im zeitlichen Mittel) mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie eindeutig nachgewiesen werden. Die Simulationen in Abb. 5.3c,e,f wurden unabhängig voneinander normiert. Später wird gezeigt, dass sich die ENZ-Mode vom 2 nm nativen SiO<sub>2</sub> bei 1229 cm<sup>-1</sup> befindet (Ungl. 5.6). Zur Vereinfachung wurde in Abb. 5.3e,f bereits mit dieser spektralen Position gerechnet.

## 5.2 BE- und ENZ-Moden auf der Nanoskala

Die vorliegende Dissertation enthält die ersten Messungen der BE- und ENZ-Absorption mittels IR-Nanopolarimetrie. Diese werden nun vorgestellt. In Unterabschn. 5.2.1 wird zunächst die BE-Mode vom 100 nm thermischen SiO<sub>2</sub> auf Si direkt nachgewiesen. Außerdem wird hier ein komplementärer Nachweis der BE-Mode von 100 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf Si demonstriert. In Unterabschn. 5.2.2 wird die Messung der spitzeninduzierten ENZ-Mode vom 2 nm nativen SiO<sub>2</sub> auf Si präsentiert. Aufgrund der Homogenität der Filme wird die IR-nanopolarimetrische Charakterisierung auf spektrale Analysen reduziert. Es ist zu bemerken, dass  $\alpha_T$ -Werte von SiO<sub>2</sub> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gering sind [129, 319]. Bei diesen anorganischen Materialien können jedoch höhere IR-QCL-Pulsleistungen verwendet werden [127]. Dennoch reichte die maximale Pulsleistung der Module QCL1 und QCL2 (Unterabschn. 2.1.3) für ein aussagekräftiges IR-Signal bei s-Polarisation hier nicht aus. Unten wird mittels FDTD-Simulationen jedoch verdeutlicht, dass dieses im Vergleich zu dem bei p-Polarisation deutlich schwächer ausgeprägt sein müsste.

### 5.2.1 Die BE-Mode der 100 nm thermischen SiO<sub>2</sub>-Schicht

Ein repräsentatives IR-nanopolarimetrisches Spektrum von 100 nm thermischem SiO<sub>2</sub> auf einem Si-Wafer bei p-Polarisation ist in Abb. 5.4a gezeigt. Die Homogenität des Films lässt sich der großflächigen AFM-Aufnahme in Abb. 5.4b entnehmen. Die zu Abb. 5.4a korrespondierende FDTD-Simulation der IR-Absorption bei  $\theta = 70^\circ$  nach dem Modell aus Unterabschn. 5.1.2 ist in Abb. 5.4c in Rot dargestellt. Die absorbierte Leistung nach Gl. 1.2 wurde dabei im Filmvolumen zentriert unter der die AFM-Spitze repräsentierenden (rotationssymmetrischen) Au-Nanostruktur nach

$$V = 2r_{\text{Tip}} \times 2r_{\text{Tip}} \times d(\text{SiO}_2) = 60 \times 60 \times 100 \text{ nm}^3 \quad (5.7)$$

berechnet. Hier wurde  $\epsilon(\text{SiO}_2)$  repräsentativ für thermisches Oxid aus Abb. 5.1a verwendet. Sowohl im experimentellen als auch im berechneten Spektrum sind zwei Maxima zu erkennen. Die dominierende  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Bande stammt überwiegend vom spitzenverstärkten  $\text{Im}(\epsilon)$ -Untergrund [114], der sich mit der schwächeren Berreman-Absorption gemessen bei 1241 cm<sup>-1</sup> überlagert. Dies wird beim Betrachten der korrespondierenden Rechnung ohne die Spitze in Abb. 5.4c (braune Kurve) deutlich. Man erkennt, dass die BE-Absorption simuliert bei 1260 cm<sup>-1</sup> ein resonanter out-of-plane E<sub>z</sub>-Fernfeldeffekt ist, der durch die Spitze nur geringfügig beeinflusst werden kann. Die FDTD-Simulation ohne die Spitze wurde auch bei s-Polarisation durchgeführt und ist in Abb. 5.4c in Schwarz dargestellt. Die IR-Absorption ist hier vergleichsweise sehr gering und zeigt

insbesondere keinen BE-Effekt. Die Tatsache, dass IR-Nanopolarimetrie kein Spektrum bei s-Polarisation aufnehmen konnte, wird hieraus verständlich.

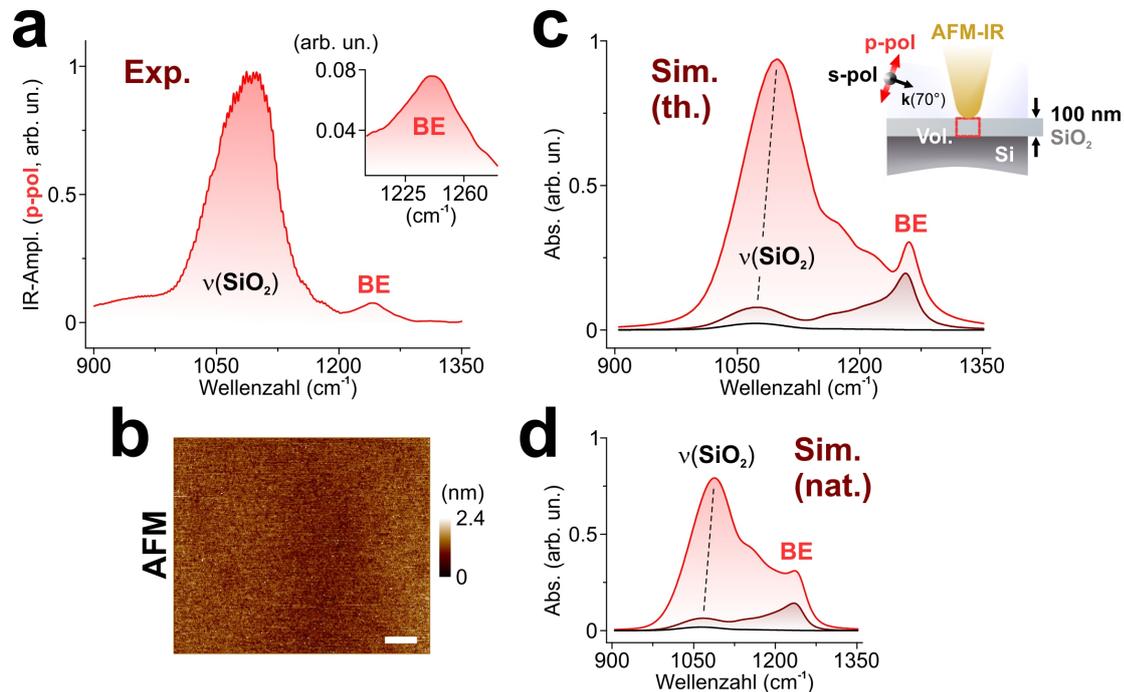


ABBILDUNG 5.4: Die BE-Mode des 100 nm thermischen SiO<sub>2</sub>-Films auf Si per IR-Nanopolarimetrie. (a) Normierte p-polarisierte Messung mit der starken, spitzenverstärkten  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Bande und der BE-Mode nur geringfügig beeinflusst durch die AFM-Spitze. Im Inset (rechts oben) ist der Bereich um BE vergrößert dargestellt. (b) Die korrespondierende AFM-Aufnahme zeigt die flache Topologie der Schicht. (c,d) FDTD-Simulationen der Absorption im Filmvolumen unter der Spitze bei  $\theta = 70^\circ$  (rot, p-Polarisation) mit Daten des th. (c) bzw. des nat. Oxids (d) mit gemeinsamer Skala. Zum Vergleich ist in c,d die Absorption ohne die Spitze bei p- (braun) bzw. s-Polarisation (schwarz) ebenfalls dargestellt. Maßstabsbalken (b: weiß): 5  $\mu\text{m}$ . a: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

Die dielektrische Funktion von thermischen SiO<sub>2</sub>-Filmen auf Si ist stark von der Probenpräparation sowie der Schichtdicke abhängig [43], was zu spektralen Verschiebungen der BE-Mode führen kann. Die 19  $\text{cm}^{-1}$  Rotverschiebung der BE-Absorption aufgenommen mittels IR-Nanopolarimetrie ist daher nicht unbedingt auf das FDTD-Modell zurückzuführen (s. [Unterabschn. 5.2.2](#)) und könnte auch auf eine im Vergleich zu der berechneten Schicht niedrigere Oszillatorstärke hindeuten. Die Simulationen nach [Abb. 5.4c](#) wurden daher ebenfalls mit den  $\epsilon(\text{SiO}_2)$ -Daten repräsentativ für nat. Oxid durchgeführt. Die Ergebnisse sind in [Abb. 5.4d](#) dargestellt. Hier befindet sich die BE-Absorption bei 1236  $\text{cm}^{-1}$ , wobei diese nun aufgrund des stärkeren  $\text{Im}(\epsilon)$ -Untergrunds nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  ([Unterabschn. 5.1.1](#)) schwächer als in [Abb. 5.4c](#) zum Vorschein kommt.

Die Blauverschiebung von  $\nu(\text{SiO}_2)$  in [Abb. 5.4c,d](#) markiert durch gestrichelte Linien ist nach Ref. [320] auf die Wechselwirkung des starken Oszillators der Siliziumdioxidschicht mit dem Nahfeld der Spitze bzw. deren räumlicher Dispersion zurückzuführen. Die deutlichen Unterschiede zwischen den gemessenen und simulierten Erscheinungsformen des spitzenverstärkten  $\text{Im}(\epsilon)$ -Untergrunds von SiO<sub>2</sub> in [Abb. 5.4a](#) bzw. [5.4c,d](#) lassen sich im Rahmen des verwendeten FDTD-Modells jedoch nicht erklären. Die Interferenz durch das MIR-transparente Si-Substrat aus [Abb. 5.1c](#), die beim  $\nu(\text{SiO}_2)$ -Maximum in [Abb. 5.4a](#) zu erkennen ist, wurde im Modell nicht berücksichtigt.

Um zu zeigen, dass BE-Moden auch in anderen Materialien mit  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie nachgewiesen werden können, wurden die zu [Abb. 5.4a](#) korrespondierenden Messungen an einer  $100 \text{ nm}$  Siliziumnitridbeschichtung eines Si-Wafers [321] (Referenzprobe des ISAS Berlin) durchgeführt. Ein repräsentatives Ergebnis ist in [Abb. 5.5a](#) dargestellt. Die FDTD-Simulationen der IR-Absorption mit und ohne die Spitze nach [Abb. 5.4c](#) und [Gl. 5.7](#) sind in [Abb. 5.5b](#) gezeigt. Die  $\epsilon(\text{Si}_3\text{N}_4)$ -Daten hierzu wurden von Karsten Hinrichs zur Verfügung gestellt. In [Abb. 5.5](#) kann man ein zu dem in [Abb. 5.4](#) ähnliches Verhalten erkennen, sodass sich die am Beispiel von  $\text{SiO}_2$  gewonnen Erkenntnisse auf den  $100 \text{ nm}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Film direkt übertragen lassen. Die  $\nu(\text{Si}_3\text{N}_4)$ -Bande

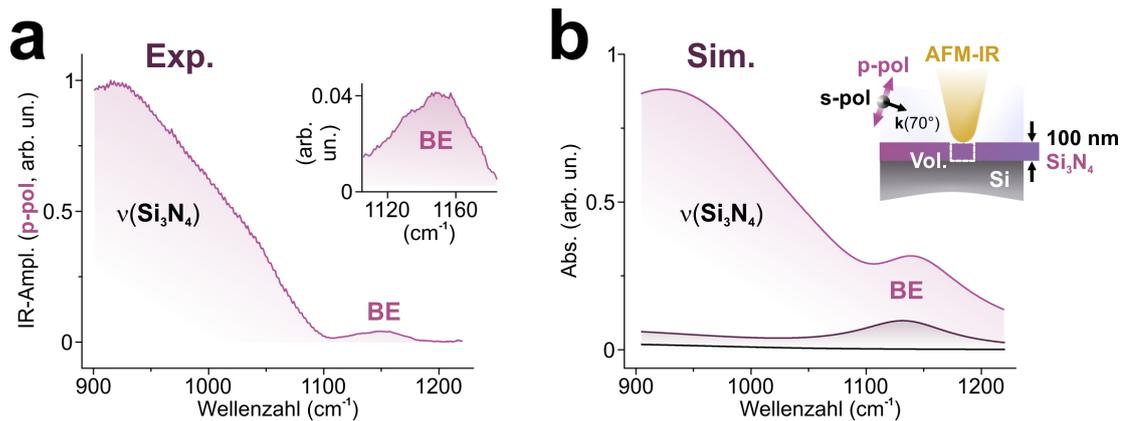


ABBILDUNG 5.5: Komplementärer Nachweis der BE-Mode am Beispiel des  $100 \text{ nm}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Films auf Si. (a) Normiertes IR-nanopolarimetrisches Spektrum mit der dominierenden, spitzenverstärkten  $\nu(\text{Si}_3\text{N}_4)$ -Bande und der schwächeren BE-Mode nur geringfügig beeinflusst durch die Messmethode (p-Polarisation). Im Inset (rechts oben) ist der Bereich um BE vergrößert dargestellt. (b) Die korrespondierenden FDTD-Simulationen der Absorption mit (obere Kurve, p-Polarisation) sowie ohne die Spitze (p- und s-Polarisation, mittlere bzw. untere Kurve) analog zu den  $\text{SiO}_2$ -Ergebnissen. a: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

ist hier jedoch viel breiter und liegt nur zur Hälfte im spektralen Bereich des IR-QCLs ([Abb. 2.2e](#)), was im Einklang mit Ref. [321] steht. Die gemessene BE-Absorption in [Abb. 5.5a](#) befindet sich bei  $1151 \text{ cm}^{-1}$ . Die in [Abb. 5.5b](#) simulierte BE-Absorption liegt bei  $1139 \text{ cm}^{-1}$ , was im Gegensatz zu [Abb. 5.4a,c](#) für höhere Oszillatorstärke im gemessenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Film sprechen könnte.

## 5.2.2 Die ENZ-Mode der $2 \text{ nm}$ nativen $\text{SiO}_2$ -Schicht

In IR-nanopolarimetrischen Messungen der Anisotropie aufgrund von propagierenden Berreman-Moden ist die Spitzenverstärkung in der Nähe von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  ein eher unerwünschter Effekt. Nach [Unterabschn. 5.1.2](#) ist sie für Aufnahmen der lokalen Epsilon-Near-Zero-Mode einer  $2 \text{ nm}$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht (Si-Wafer, [295]) jedoch entscheidend. Die durch das out-of-plane  $E_z$ -Nahfeld der AFM-Spitze induzierte ENZ-Mode ist im repräsentativen Spektrum in [Abb. 5.6](#) (unten) als dominierender Effekt zu sehen. Im Gegensatz zur BE-Mode in [Abb. 5.4a](#) hat die ENZ-Mode eine deutlich höhere Verstärkung als  $\nu(\text{SiO}_2)$ . Nach [Abb. 5.3f](#) und [5.4d](#) sind Fernfeldbeiträge hier vernachlässigbar klein [114]. Die physikalischen Ursachen der zwei Dünnschicht-Polaritonen ([Abb. 5.3a,b](#)) lassen sich somit bereits anhand von gemessenen Amplitudenverhältnissen

$$\text{BE}/\nu(\text{SiO}_2) \ll 1 \quad \text{und} \quad \text{ENZ}/\nu(\text{SiO}_2) > 1 \quad (5.8)$$

eindeutig identifizieren. Die einfache Trennung von BE und ENZ in verschiedenen Schichtdicken nach Ungl. 5.8 ist ein großer Vorteil der Methode. Das Rauschen im Rohspektrum in Abb. 5.6 (unten, gepunktet) ist vor allem auf die geringe photothermische Expansion des ultradünnen Films zurückzuführen (s. Bez. 2.3).

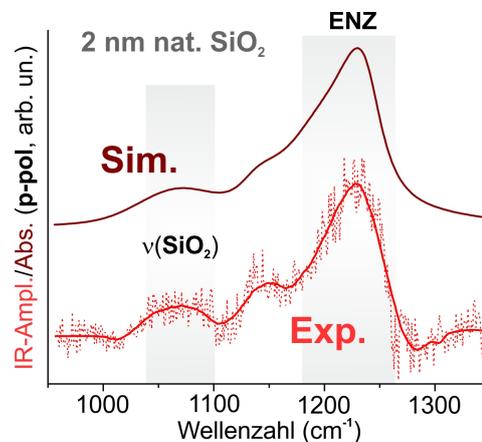


ABBILDUNG 5.6: Die spitzeninduzierte ENZ-Mode der 2 nm nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht auf Si. Die FDTD-Simulation der Absorption im Filmvolumen  $V = 60 \times 60 \times 2 \text{ nm}^3$  zentriert unter der Spitze (oben, p-Polarisation und  $\theta = 70^\circ$ ) und die korrespondierende  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  IR-nanopolarimetrische Messung (unten) ohne sowie mit dem SG-Filter (gepunktet bzw. durchgezogen). Die dominierende ENZ-Mode ist in beiden Fällen gut ersichtlich. Der vertikale Offset der normierten Spektren dient zur besseren Ansicht. Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

Die korrespondierende FDTD-Rechnung durchgeführt im Einklang mit **Unterabschn. 5.2.1** ist in Abb. 5.6 (oben) gezeigt. Hier stimmt das ENZ-Absorptionsmaximum bei  $1229 \text{ cm}^{-1}$  mit dem der SG-gefilterten Messung (unten, durchgezogen) überein. Dies bestätigt die Eignung des verwendeten Modells zu IR-nanopolarimetrischen Untersuchungen von ENZ-Moden in ultradünnen Filmen und weist auf eine hohe Ähnlichkeit zwischen  $\epsilon(\text{SiO}_2)$  der gemessenen 2 nm nativen Oxidschicht und der repräsentativen dielektrischen Funktion aus Abb. 5.1a hin. Die kleine Rotverschiebung der ENZ-Mode relativ zur BE-Mode ( $1234 \text{ cm}^{-1}$ , Bez. 5.3) war nach Ungl. 5.6 zu erwarten. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen in Abb. 5.6 erlaubt Vorhersagen bezüglich der Fernfeldantwort von plasmonischen ENZ-Nanomaterialien mittels IR-Nanopolarimetrie. Hieraus ergibt sich ein breites Anwendungsgebiet der hochsensitiven Methode, was im nächsten Abschnitt ebenfalls am Beispiel von 2 nm nativen SiO<sub>2</sub>-Schichten demonstriert wird.

Es ist zu bemerken, dass s-SNOM an dieser Stelle einen wesentlich größeren Modellierungsaufwand erfordert, da die Methode die IR-Streuung an der AFM-Spitze aufnimmt [59]. Im Gegensatz zur IR-Nanopolarimetrie zeigt s-SNOM daher lokale Minima nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  und Maxima bei SP (Bez. 5.5 und Ref. [320]), d. h. ein im Vergleich zur IR-Absorption deutlich komplexeres Verhalten. Letzteres gilt auch für PiFM [60].

### 5.3 Plasmonische Nanomaterialien für Fernfeldanwendungen

Die Verstärkung der Licht-Materie-Wechselwirkung mit Hilfe von propagierenden Berreman-Moden von SiO<sub>2</sub>-Schichten fand bereits einige Fernfeldanwendungen. Hierzu zählen Meta-Linsen [322], wo sich der makroskopische Charakter von BE-Moden nach Abb. 5.2d,f zu Nutze gemacht wird, und präzisere optische Überwachung der

Oxidation von Silizium mittels BE-Effekts [323]. Der lokale Epsilon-Near-Zero-Effekt in  $\text{SiO}_2$ -Filmen wurde in Fernfeldspektren ebenfalls bereits beobachtet [316, 324]. Die polaritoneninduzierte Anisotropie wurde dabei jedoch nicht im Detail untersucht, sodass dementsprechend noch keine ENZ-Anwendungen von  $\text{SiO}_2$ , insbesondere in Bezug auf die IR-Sensorik, existieren. In dieser Arbeit werden hierzu drei plasmonische Nanomaterialien mit für den MIR-Bereich optimierten geometrischen Parametern vorgeschlagen. Diese sind die in **Abb. 5.7a–c** schematisch dargestellten Nanodots, Gitterstreifen sowie Split-Ring-Resonatoren. Die in-plane periodischen Nanostrukturen mit Perioden  $450 \text{ nm}$  (Nanodots),  $800 \text{ nm}$  (Gitter) und  $1 \mu\text{m}$  (SRR) bestehen aus  $54 \text{ nm}$  Gold- und  $4 \text{ nm}$  adhäsiven Titanschichten (Nominalwerte). Sie wurden von Iris Bergmair und PROFACTOR GmbH mit Hilfe von Nanoprägelithografie (NIL) [325] auf nichttransparenten Si mit  $2 \text{ nm}$  nativen Oxidschichten hergestellt. Die einzelnen Arrays sind  $4.6 \times 4.6 \text{ nm}^2$  groß und daher für FT-IR-mikroskopische Charakterisierungen (**Unterabschn. 2.2.1**) gut geeignet. Dabei ermöglicht die Periodizität von in der out-of-plane Ebene rechteckigen Nanostrukturen die RCWA-Fernfeldmodellierung (**Unterabschn. 2.2.4** und Ref. [201]).

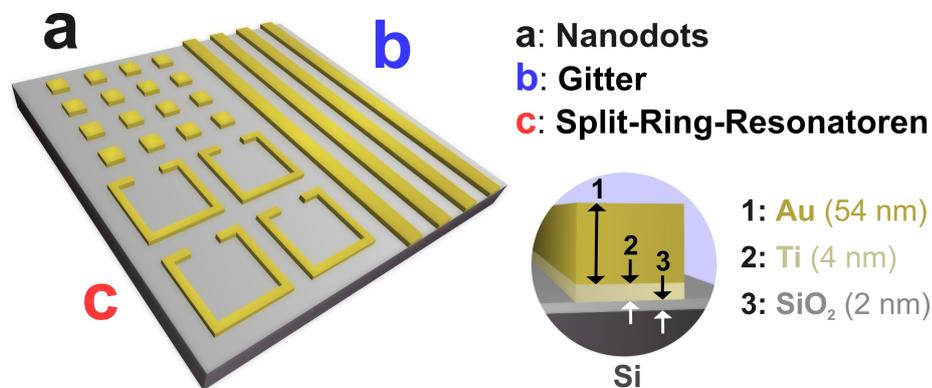


ABBILDUNG 5.7: Schematische Übersicht der plasmonischen Au-Nanostrukturen für ENZ- und sensorische Anwendungen im MIR-Bereich. Die periodischen, mit NIL auf Si mit  $2 \text{ nm}$  nativem  $\text{SiO}_2$  (3) hergestellten Nanodots (a), Gitterstreifen (b) sowie Split-Ring-Resonatoren (c) haben die gleiche Gesamthöhe von  $58 \text{ nm}$  bestehend aus  $54 \text{ nm}$  Au- (1) und  $4 \text{ nm}$  Ti-Schichten (2).

Die **a,b,c**-Reihenfolge der Nanomaterialien in **Abb. 5.7** entspricht der steigenden Komplexität ihrer MIR-Fernfeldantwort. Den SRR ist daher ein eigenes **Kapitel 6** gewidmet. Die in-plane isotropen Nanodots transferieren die lokale ENZ-Mode gemessen mittels IR-Nanopolarimetrie in **Abb. 5.6** ins Fernfeld und werden nun in **Unterabschn. 5.3.1** vorgestellt. Die in-plane Anisotropie des Gitters erlaubt es zusätzlich, die ENZ- und BE-Effekte polarisationsabhängig zu trennen. Dies könnte zur quantitativen Charakterisierung des SEIRA-Effekts verwendet werden, worauf in **Unterabschn. 5.3.2** eingegangen wird. Die zwei Anwendungen aus **Abb. 5.7a,b** sind dabei auf den hier diskutierten spektralen Bereichen nichtdiffraktiv [157, 202] und ermöglichen eine zur IR-Nanopolarimetrie komplementäre Charakterisierung von Dünnschicht-Polaritonen. Letzteres wird in **Unterabschn. 5.3.3** theoretisch verallgemeinert.

### 5.3.1 Isotrope Nanodots

Im Gegensatz zur hauptsächlich out-of-plane orientierten AFM-Spitze, wo die ENZ-Mode von einem Monopol angeregt wird (**Abb. 5.3b**), können die quadratischen Nanodots der Länge bzw. Breite  $L = 200 \text{ nm}$  und Periode  $P = 450 \text{ nm}$  als in-plane angeordnete Dipole betrachtet werden [316]. Die Anregung der dipolaren ENZ-Mode vom

$E_z$ -Nahfeld induziert durch lokale in-plane Plasmonenresonanzen ist hier azimutunabhängig. Das in-plane isotrope Verhalten ist in [Abb. 5.8a](#) angedeutet. In [Abb. 5.8b](#) ist eine repräsentative AFM-Aufnahme der Nanodots dargestellt. Die Topologie enthält Bereiche höher als  $58 \text{ nm}$  (s. [Abb. 5.7](#)) aufgrund von Imperfektionen sowie nicht bereinigter Restverkipfung der Probe.

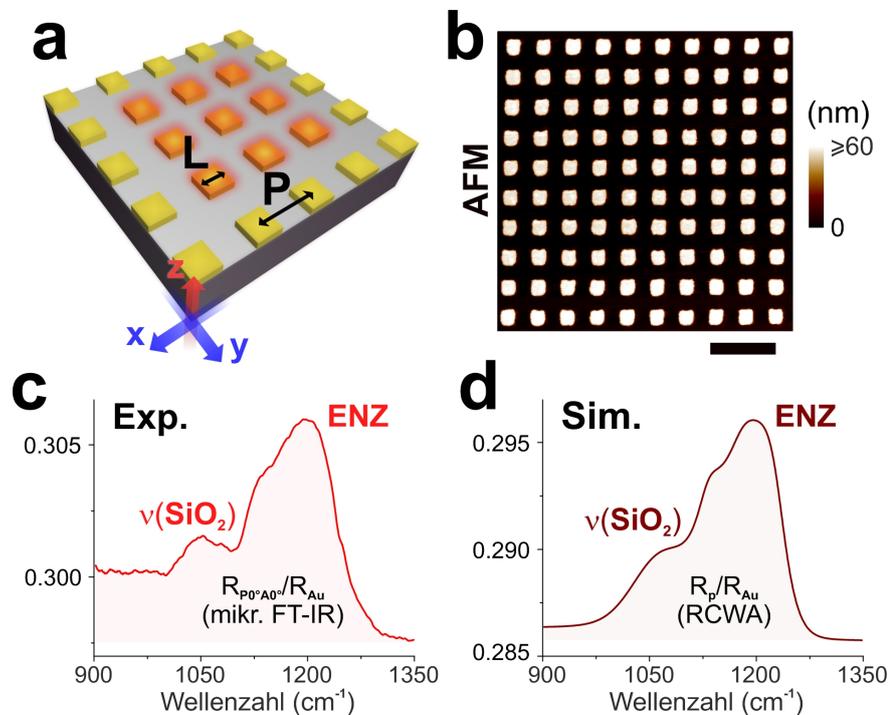


ABBILDUNG 5.8: Die ENZ-Mode im Fernfeld mittels Nanodots. (a) Schematische Darstellung des periodischen Arrays aus quadratischen Nanostrukturen mit geometrischen Parametern  $P = 450 \text{ nm}$ ,  $L = 200 \text{ nm}$  und angedeutetem Nahfeld. (b) Eine repräsentative AFM-Aufnahme von 100 Nanodots. (c) Azimutunabhängige Reflektivität  $R_{P0^\circ A0^\circ}/R_{Au}$  gemessen mit Hilfe von FT-IR-Mikroskopie. (d) Die korrespondierende RCWA-Simulation der in-plane isotropen Reflektivität  $R_p/R_{Au}$  bei  $\theta = 17.2^\circ$ . Die Ergebnisse in c,d zeigen die ENZ-Mode der  $2 \text{ nm}$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Si mit guter Übereinstimmung der Peakpositionen. Maßstabsbalken (b: schwarz):  $1 \mu\text{m}$ .

Die mit Hilfe von FT-IR-Mikroskopie bei parallelen Polarisatoren aufgenommene und auf Gold referenzierte Reflektivität von Nanodots  $R_{P0^\circ A0^\circ}/R_{Au}$  in [Abb. 5.8c](#) zeigt die dominierende ENZ-Mode des  $2 \text{ nm}$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Films. Die nach [Abb. 2.6a](#) und [Bez. 2.6](#) bei  $\theta = 17.2^\circ$  (mittlerer Einfallswinkel des mikr. FT-IR) und p-Polarisation durchgeführte RCWA-Simulation von  $R_p/R_{Au}$  ist dabei in [Abb. 5.8d](#) dargestellt. Hier wurde die Dicke nach [Abb. 5.7](#) und  $\epsilon(\text{Ti})$  aus Ref. [208] (wie auch bereits  $\epsilon(\text{Au})$ ) verwendet. Die experimentellen und berechneten ENZ-Maxima in [Abb. 5.8c,d](#) befinden sich bei  $1196 \text{ cm}^{-1}$ . Die im Vergleich zur IR-Nanopolarimetrie ([Unterabschn. 5.2.2](#)) ähnlichen spektralen Erscheinungsformen kommen dadurch zustande, dass die IR-Absorption in Nanodots wie in [Abb. 5.6](#) hauptsächlich von nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  resonantem  $E_z$ -Nahfeld in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht generiert wird. Die vorhandenen spektralen Unterschiede können dabei als Folge der unterschiedlichen räumlichen Dispersion der AFM-Spitze und der Nanodots bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  aufgefasst werden (s. [Unterabschn. 5.1.2](#) und [Ungl. 5.6](#)). Die Nanodots stellen eine komplementäre Möglichkeit dar, die lokalen ENZ-Moden von polaritonischen Schichten im Fernfeld eindeutig zu identifizieren. Insbesondere wird [Ungl. 5.8](#) hier ebenfalls erfüllt.

### 5.3.2 Anisotropes Gitter

Eine repräsentative rasterelektronenmikroskopische (SEM) Aufnahme von parallelen Gitterstreifen der Breite  $L = 330 \text{ nm}$  und Periode  $P = 800 \text{ nm}$  ist in **Abb. 5.9a** gezeigt. Denkt man hier an kurzgeschlossene Nanodots, so lässt sich die in-plane Anisotropie des Gitters folgendermaßen verstehen. Sei bei  $\phi = 90^\circ$  das einfallende in-plane  $E_{\parallel}$ -Feld parallel zu den Gitterstreifen. Die Epsilon-Near-Zero-Mode des  $2 \text{ nm}$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Films von Si kann dann nicht angeregt werden, da keine in-plane LPR und somit auch kein  $E_z$ -Nahfeld vorhanden ist. Hier kann jedoch die Berreman-Mode durch das einfallende out-of-plane  $E_z$ -Feld im gesamten IR-beleuchteten  $\text{SiO}_2$ -Bereich induziert werden.

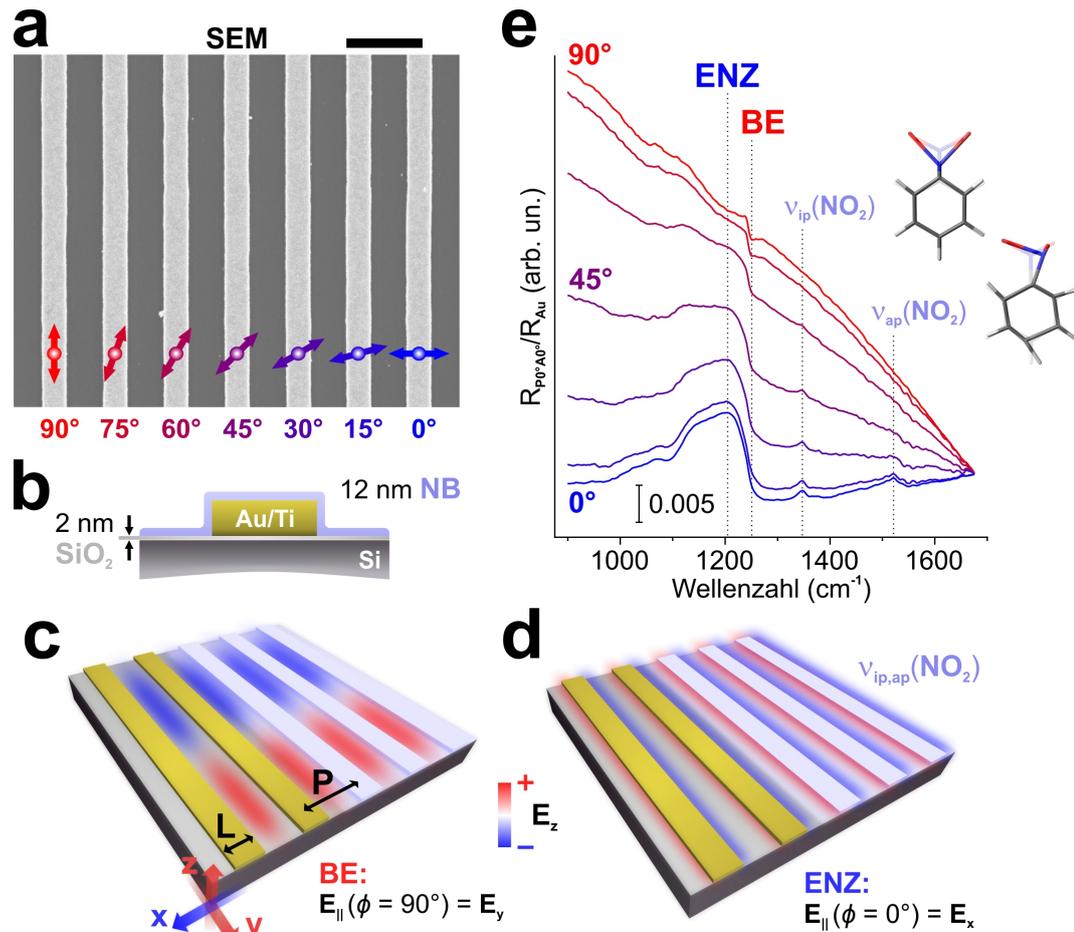


ABBILDUNG 5.9: Polarisationsabhängige Trennung von BE und ENZ mit Hilfe eines funktionalisierten Gitters. (a) SEM-Aufnahme von Gitterstreifen auf Si mit  $2 \text{ nm}$  nat.  $\text{SiO}_2$ . (b–d) Schematische Darstellungen der homogenen Modifikation der Oberfläche mit einem  $12 \text{ nm}$  NB-Film (b), der propagierenden BE-Mode zwischen den Gitterstreifen bei  $\phi = 90^\circ$  (c) sowie der lokalen ENZ- bzw. NB-Moden bei  $\phi = 0^\circ$  (d). Die geometrischen Parameter in c sind  $P = 800 \text{ nm}$ ,  $L = 330 \text{ nm}$ . (e) Die gemessenen Reflektivitäten  $R_{P0^\circ A0^\circ}(\phi)/R_{Au}$  zeigen die anisotrope Anregung der zwei Dünnschicht-Polaritonen in  $\text{SiO}_2$  und  $\nu_{ip,ap}(\text{NO}_2)$  nach c,d bzw. DFT. Zur besseren Ansicht wurden in e für  $\phi \neq 0^\circ$  vertikale Offsets verwendet. Maßstabsbalken (a: schwarz):  $1 \mu\text{m}$ . a,b,e: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

Die BE-Mode propagiert dann in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwischen den Gitterstreifen (s. **Unterabschn. 5.1.1**). Bei  $\phi = 0^\circ$  erhält man entgegengesetzte Effekte, da nun die dipolaren LPR senkrecht zu den Gitterstreifen in Analogie zu **Unterabschn. 5.3.1** angeregt werden.

Hier sind optimale Einkoppelbedingungen der lokalen (dipolaren) ENZ-Mode an den Kanten vorhanden, sodass die BE-Mode nach [Abb. 5.3f](#) vernachlässigt werden kann. FT-IR-Mikroskopie mit definierter in-plane Polarisationsrichtung ([Abb. 2.6c](#)) erlaubt somit eine azimutabhängige Trennung der zwei Dünnschicht-Polaritonen.

Da die ENZ-Mode ein Maß für die Stärke des  $E_z$ -Nahfelds ist ([Unterabschn. 5.1.2](#) und Ref. [316]), kann diese zur Quantifizierung des SEIRA-Effekts von plasmonischen Nanostrukturen [210, 312] dienen. Hierzu wurde die Probe aus [Abb. 5.9a](#) mit einem homogenen 12 nm Nitrobenzolfilm (NB) elektrochemisch modifiziert. Die Funktionalisierung, schematisch dargestellt in [Abb. 5.9b](#), wurde von Jörg Rappich am HZB nach Ref. [326] durchgeführt. Man kann annehmen, dass BE- und ENZ-Effekte in  $\text{SiO}_2$  vom dünnen NB-Film nur geringfügig beeinflusst werden, da sie sich mit keiner NB-Bande überlagern [40]. Dies ist in [Abb. 5.9c](#) und [5.9d](#) visualisiert, wo die in-plane Anisotropie aufgrund der propagierenden BE-Mode ( $E_{\parallel} = E_y$  nach [Abb. 5.2d](#)) und der dipolaren ENZ- bzw. NB-Moden ( $E_{\parallel} = E_x$ ) nochmal verdeutlicht wird.

Die Azimutabhängigkeit der auf Au referenzierten Reflektivität der NB-funktionalisierten Gitterprobe  $R_{P0^\circ A0^\circ}(\phi)/R_{Au}$  ist in [Abb. 5.9e](#) gezeigt. Diese wurde mittels FT-IR-Mikroskopie nach den in [Abb. 5.9a](#) markierten Polarisationsrichtungen aufgenommen. Der besseren Veranschaulichung halber wurden hier für  $\phi \neq 0^\circ$  Offsetkorrekturen vorgenommen, sodass alle Kurven am spektralen Rand bei  $1675 \text{ cm}^{-1}$  den gleichen Wert haben. Bei  $\phi = 0^\circ$  dominiert die ENZ-Mode der 2 nm nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Dies steht im Einklang mit IR-Nanopolarimetrie in [Abb. 5.6](#) und den Nanodots in [Abb. 5.8c](#). Das Maximum ist hier bei  $1204 \text{ cm}^{-1}$ . Die von LPR verstärkten  $\nu_{ip}(\text{NO}_2)$ - und  $\nu_{ap}(\text{NO}_2)$ -Banden von Nitrobenzol sind bei  $1347 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1521 \text{ cm}^{-1}$  als schwächere Maxima zu erkennen, was den physikalischen Ursprung der ENZ-Mode nach [Abb. 5.9d](#) experimentell bestätigt. Die NB-Schwingungen sind dabei am auf dem Theorielevel B3LYP/6-31++G\*\* ([Unterabschn. 2.2.2](#)) berechneten Monomer visualisiert. Bei  $\phi = 90^\circ$  sieht man dagegen ein Drude-Verhalten [210], wo lediglich die BE-Mode der 2 nm nativen Oxidschicht von Si als Minimum bei  $1250 \text{ cm}^{-1}$  zum Vorschein kommt. Aufgrund der räumlichen Dispersion des Gitters nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  von  $\text{SiO}_2$  ist die ENZ-Mode bei  $\phi = 0^\circ$  relativ zur BE-Mode bei  $\phi = 90^\circ$  stark rotverschoben ([Unterabschn. 5.1.2](#) und [Ungl. 5.6](#)).

Die ENZ- und NB-Bandenhöhen folgen der Stärke des Nahfelds der lokalen in-plane Plasmonenresonanz, die für  $\phi = 0^\circ \rightarrow 90^\circ$  kontinuierlich abnimmt und bei  $\phi = 90^\circ$  schließlich verschwindet. Hieraus resultiert die SEIRA-Anwendung des ENZ-Effekts. Letzterer bildet eine Referenz und erlaubt daher umfassende Aussagen über Verstärkungssubstrate in Bezug auf die MIR-Detektion von (Bio)molekülen. Die azimutabhängige Anregung von BE- und ENZ-Moden von polaritonischen Filmen durch Gitterstreifen ermöglicht insbesondere eine zur IR-Nanopolarimetrie ([Abschn. 5.2](#)) komplementäre Trennung der beiden Effekte im Fernfeld.

### 5.3.3 Die Plasmon-ENZ-Kopplung

Die Manipulation von optischen Eigenschaften mit Hilfe der Kopplung zwischen in-plane LPR und ENZ-Moden kann nun verallgemeinert werden. Dies soll zur Ergänzung der Theorie von IR-Nanopolarimetrie aus [Abb. 5.3](#) dienen. Hierzu wurde die dipolare ENZ-Mode im Falle des Gitters ohne den NB-Film nach [Abb. 5.7b](#) bzw. [5.9a](#) simuliert. Die normierte FDTD-Rechnung der Elementarzelle (unter in-plane periodischen Randbedingungen) ist in [Abb. 5.10a](#) senkrecht zur Einfallsebene und zum Zeitpunkt maximaler  $E_z$ -Nahfelder gezeigt. Zur besseren Übersicht wurde hier mit 5 nm nativer  $\text{SiO}_2$ -Schicht gerechnet. Aus Symmetriegründen wurde s-Polarisation senkrecht zum Gitterstreifen bei  $\theta = 0^\circ$  gewählt. Man sieht, dass die lokale ENZ-Mode von  $E_z$ -Feldern

der dipolaren in-plane LPR nach Abb. 5.9d angeregt wird. Betrachtet man nun die korrespondierende FDTD-Simulation ohne die SiO<sub>2</sub>-Schicht, die in Abb. 5.10b dargestellt ist, so stellt man stärkere Streuung der Felder fest. Die in-plane LPR-ENZ-Kopplung hat somit eine Unterdrückung der Streuung von Nanostrukturen nahe Re( $\epsilon$ ) = 0 zur Folge.

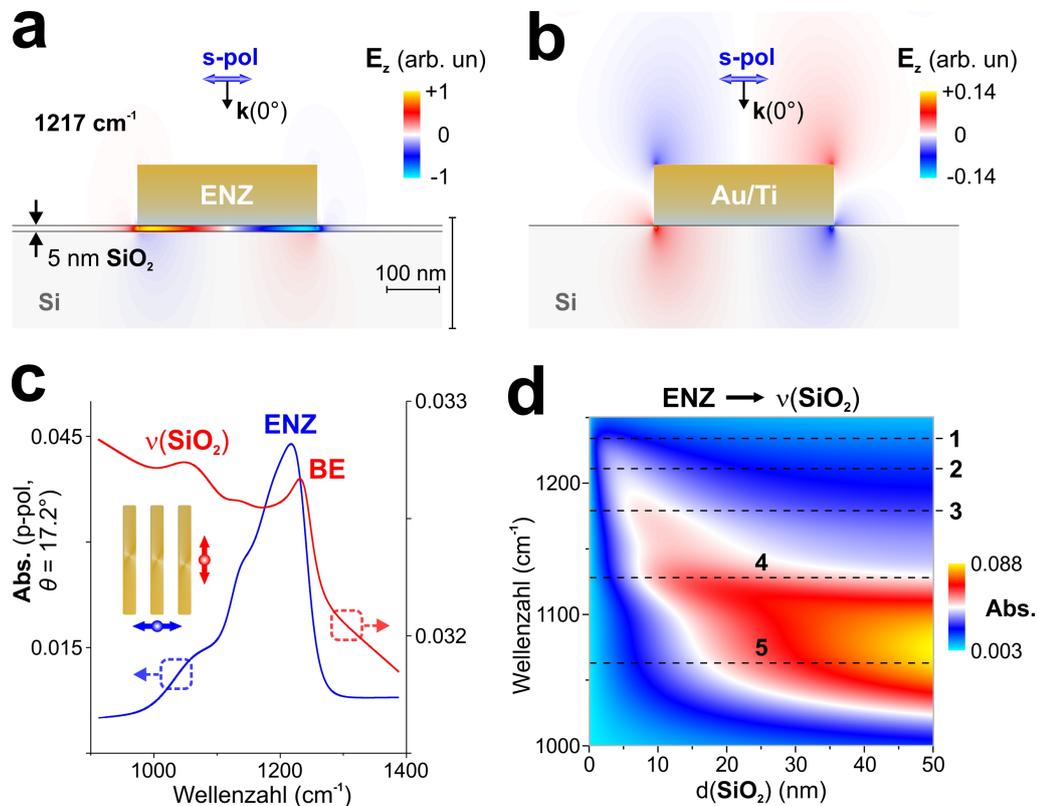


ABBILDUNG 5.10: Die ENZ-Mode zur Manipulation von Streuung und Absorption im IR-Bereich. (a) Normierte FDTD-Simulation des (nichtfunktionalisierten) Gitters mit der dipolaren ENZ-Mode von 5 nm SiO<sub>2</sub> auf Si beim senkrechten Einfall. Die Einkopplung des E<sub>z</sub>-Nahfeldes in der Nähe von Re( $\epsilon$ ) = 0 ist hier zum festen Zeitpunkt und in z-Richtung gestreckt dargestellt (s. Maßstabsbalken). (b) Die korrespondierende FDTD-Simulation ohne die SiO<sub>2</sub>-Schicht mit stärker gestreutem Feld. (c) RCWA-simulierter Absorptionsgrad der Gitterprobe mit 2 nm nat. SiO<sub>2</sub> zum Vergleich mit den mikr. FT-IR-Ergebnissen (p-Polarisation,  $\theta = 17.2^\circ$ ). (d) RCWA-simulierte Absorption des Falls aus a als Funktion der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke. Die Positionen von BE (1), Re( $\epsilon$ ) = 0 (2), SP (3), Re( $\epsilon$ ) = -1 (4) und Max(Im( $\epsilon$ )) (5) sind markiert. a,c: Adaptiert aus Ref. [114] mit freundlicher Genehmigung von der Optical Society (OSA).

In Abb. 5.10a verschwindet das E<sub>z</sub>-Nahfeld oberhalb der Nanostruktur, sodass die IR-Strahlung hier hauptsächlich von SiO<sub>2</sub> und nicht von Au/Ti absorbiert wird. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen in Abschn. 5.2 und 5.3. Da die AFM-Spitze (Abb. 5.4a, 5.5a und 5.6), die Nanodots (Abb. 5.8c) und die Gitterstreifen (Abb. 5.9e) keine LPR-Absorptionsmaxima in den gemessenen IR-Bereichen, wo lediglich die ENZ-Absorption als Maximum zu sehen war, zeigten, müssten ihre Felder dort nichtresonant sein (s. auch Unterabschn. 2.2.5). Insbesondere wären diese ohne die polaritonische Schicht nach Abb. 5.10b viel schwächer. Man beachte, dass hier auf Maxima bzw. Minima der ENZ-Mode aus Abb. 5.10a bei gleicher Farbpalette normiert wurde. Wird die ENZ-Mode dagegen auf das Absorptionsmaximum einer lokalen Plasmonenresonanz abgestimmt, so kann der noch nicht behandelte, entgegengesetzte Fall von Abschwächung der resonanten LPR-Absorption durch den

ENZ-Effekt und Erzeugung eines Transparenzfensters bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  eintreten. Dieser wird als starke Kopplung bezeichnet [315, 316]. Man erhält ein optisches Analogon zur Rabi-Modenaufspaltung [312, 327]. Die starke in-plane LPR–ENZ-Kopplung und die daraus folgende resonante Unterdrückung der Streuung werden im nächsten Kapitel mit Hilfe von Split-Ring-Resonatoren (Abb. 5.7c) sowie der hier gewonnenen IR-nanopolarimetrischen Einsichten diskutiert und anschließend angewandt.

Um die schwache in-plane LPR–ENZ-Kopplung der Gitterprobe zu demonstrieren und die FT-IR-mikroskopischen Messungen in Abb. 5.9e zu bestätigen, wurden die korrespondierenden RCWA-Simulationen der IR-Absorption ohne den NB-Film durchgeführt. Die Ergebnisse bei  $\theta = 17.2^\circ$  und p-Polarisation nach Unterabschn. 5.3.1 mit dem einfallenden  $E_{\parallel}$ -Feld parallel bzw. senkrecht zu den Gitterstreifen nach Abb. 5.9a sind in Abb. 5.10c gezeigt. Dabei wurde mit 2 nm nativem  $\text{SiO}_2$ -Film auf Si gerechnet. Man erkennt die azimutabhängige Anregung der zwei Dünnschicht-Polaritonen aus Abb. 5.9e mit stärkerer ENZ- ( $1217 \text{ cm}^{-1}$ ) und schwächerer BE-Absorption ( $1234 \text{ cm}^{-1}$ , Bez. 5.3) wieder. Ohne die polaritonische Schicht wäre hier kein ENZ-Effekt und lediglich die LPR-Absorption als schwacher, nichtresonanter Untergrund zu sehen.

Die räumliche Dispersion, die verschiedene ENZ-Absorptionsmaxima bei  $1229 \text{ cm}^{-1}$  (IR-Nanopolarimetrie),  $1199 \text{ cm}^{-1}$  (Nanodots) und  $1217 \text{ cm}^{-1}$  (Gitter) zur Folge hat, wird bereits aus der unterschiedlichen ortsabhängigen Einkopplung der ENZ-Mode in Abb. 5.10a und 5.3f ersichtlich. Zusätzlich können feine Schichtdickenänderungen das ENZ-Absorptionsmaximum verschieben. Hierzu wurde der zu Abb. 5.10a korrespondierende Absorptionsgrad des Gitters als Funktion der Oxidschichtdicke von Si mittels RCWA simuliert. Im Einklang mit Abb. 5.3c–f stellen die Ergebnisse für  $d(\text{SiO}_2) \in [0 \text{ nm}, 50 \text{ nm}]$  in Abb. 5.10d die dipolare ENZ-Mode als einen Effekt der ultradünnen Filme dar. Die Markierungen (1–5) in der berechneten Dispersionsrelation  $\text{ENZ} \rightarrow \nu(\text{SiO}_2)$  beziehen sich auf die BE-Mode,  $\text{Re}(\epsilon) = 0$ , SP,  $\text{Re}(\epsilon) = -1$  und  $\text{Max}(\text{Im}(\epsilon))$  vom nativen Oxid von Si und verifizieren Ungl. 5.6. Nach Abschn. 5.1 befinden sich diese bei  $1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1211 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1179 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1128 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $1063 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Vereinfachung wurde in Abb. 5.10a mit dem ENZ-Maximum bei 2 nm  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke ( $1217 \text{ cm}^{-1}$ ) gerechnet. Insbesondere bestätigt die mittels IR-Nanopolarimetrie aufgenommene Peakposition der ENZ-Mode in Abb. 5.6, dass die nat.  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke tatsächlich 2 nm beträgt. Hieraus könnte sich eine weitere Anwendung der Methode, die präzise Charakterisierung der Schichtdicke von ultradünnen polaritonischen Materialien, ergeben.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass in diesem Kapitel zwei fundamentale Effekte von dünnen Filmen nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$ , die Berreman-Mode und die Epsilon–Near–Zero-Mode, mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie und der dazugehörigen FDTD-Simulationen eindeutig identifiziert und charakterisiert werden konnten. Die polaritoneninduzierte Anisotropie von dünnen Siliziumdioxidfilmen konnte zum ersten Mal auf der Nanoskala aufgenommen und in Verbindung mit resonanter Verstärkung des out-of-plane  $E_z$ -Feldes in  $\text{SiO}_2$  gebracht werden. Hier reicht das Anwendungspotential der Methode von Vorhersagen der Fernfeldantwort von plasmonischen Nanostrukturen auf polaritonischen Schichten unter Berücksichtigung der räumlichen Dispersion bis hin zur Entwicklung von neuartigen Verstärkungssubstraten zu MIR-sensorischen Zwecken. Letzteres wird im nächsten Kapitel verdeutlicht.

## Kapitel 6

# Plasmoneninduzierte Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren

**S**PLIT-RING-RESONATOREN sind planare Metamaterialien, die ursprünglich aus der Idee der Miniaturisierung eines Schwingkreises für resonante magnetische Eigenschaften auf der Nanoskala folgten [328, 329]. In dieser Arbeit werden die SRR als multifunktionale, sowohl linear als auch zirkular anisotrope Verstärkungssubstrate im MIR-Bereich mit vielversprechenden Anwendungen präsentiert. Nach [Abschn. 6.1](#), welcher für die plasmoneninduzierte Anisotropie wichtige theoretische Grundlagen beleuchtet, wird in [Abschn. 6.2](#) die Gyrotropie von SRR mit der mittels IR-Nanopolarimetrie in [Abschn. 5.2](#) charakterisierten Epsilon-Near-Zero-Mode der 2 nm nativen Oxidschicht des Siliziumsubstrats gekoppelt. Die starke SRR-ENZ-Kopplung könnte auf den Gebieten der „superchiralen“ Spektroskopie [330, 331] und enantiomerspezifischen optischen Sensoren [332] eine breite Verwendung finden. Weiterhin werden die SRR in [Abschn. 6.3](#) mit Bio(makro)molekülen dekoriert. Zum einen wird hier die IR-Absorption von hauptsächlich in-plane angeordneten Molekülen der Peptidnukleinsäure auf Maleimidophenyl-modifiziertem Graphen überwiegend vom out-of-plane  $E_z$ -Nahfeld der SRR verstärkt. Auf diese Weise können zur IR-Nanopolarimetrie an PNA/MP/Graphen-Filmen aus [Abschn. 4.1](#) komplementäre Aussagen bezüglich der Anisotropie im Fernfeld gemacht werden. Zum anderen werden auf SRR adsorbiertes Hämoglobin und Concanavalin A mittels FT-IR-Mikroskopie bei gekreuzten Polarisatoren untersucht. Dieser neue Ansatz isoliert die Nahfeldverstärkung und stellt eine MIR-Sensorplattform dar, die Fano-Verstimmungen der Banden von Analyten [333] minimiert und keine Referenzspektren erfordert. Insbesondere erhält man dadurch sehr gute Peakübereinstimmungen mit IR-nanopolarimetrischen Spektren der zwei Proteine aus [Abschn. 4.2](#).

### 6.1 Plasmonische in-plane Anisotropie

Als SEIRA-Substrate bringen Metamaterialien einen entscheidenden Vorteil. Dieser liegt darin, dass die Anisotropie von Analyten, wie z. B. die molekulare Orientierung [333], richtungsabhängigen Wechselwirkungen [331] sowie Chiralität [330, 332, 334], mit Hilfe der auf die Problemstellung abgestimmten Struktur der Elementarzelle verstärkt werden kann. Die plasmonische Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren, deren Topologie bereits in [Abb. 5.7c](#) eingeführt wurde, wird nun erläutert. Im Gegensatz zu den Nanodots ([Abb. 5.8b](#)) und Gitterstreifen ([Abb. 5.9a](#)), deren lokale in-plane Plasmonenresonanzen durch elektrische Übergangsdipolmomente charakterisiert werden können ([Abb. 5.10a,b](#)), besitzen die SRR als magnetische Nanomaterialien zusätzlich die in-plane Übergangsmomente des elektrischen Quadrupols [115, 116]. Die multipolaren LPR werden in [Unterabschn. 6.1.1](#) eingeführt, bevor zur polarisationsabhängigen Stärke der SRR-ENZ-Kopplung in [Unterabschn. 6.1.2](#) übergegangen wird. Letztere führt mit

den theoretischen Erkenntnissen aus [Unterabschn. 5.3.3](#) zur ersten Anwendung von Split-Ring-Resonatoren in dieser Arbeit.

### 6.1.1 Multipolare SRR-Moden

In [Abb. 6.1a](#) ist ein periodisches Array aus orientierten SRR auf Si mit 2 nm nativer SiO<sub>2</sub>-Schicht schematisch dargestellt. Der quadrupolare Charakter ist rot-blau markiert. Die quadratischen SRR aus Gold mit Periode  $P = 1 \mu\text{m}$  werden durch die Länge bzw. Breite  $L = 790 \text{ nm}$  sowie die Spaltbreite  $GP = 300 \text{ nm}$  beschrieben. Für die Dicke des Ringes kann die Konstante  $W = 75 \text{ nm}$  angenommen werden [157]. Die restlichen geometrischen Parameter lassen sich [Abschn. 5.3](#) entnehmen. In [Abb. 6.1b](#) ist eine repräsentative SEM-Aufnahme von einem der vier Arrays auf der SRR-Probe gezeigt. [Abb. 6.1c](#) dient zur Definition des in diesem Kapitel einheitlich verwendeten Koordinatensystems. Hier sind die Einfallsebenen parallel ( $\phi = 0^\circ$ ) und senkrecht ( $\phi = 90^\circ$ ) zum Spalt eingezeichnet.

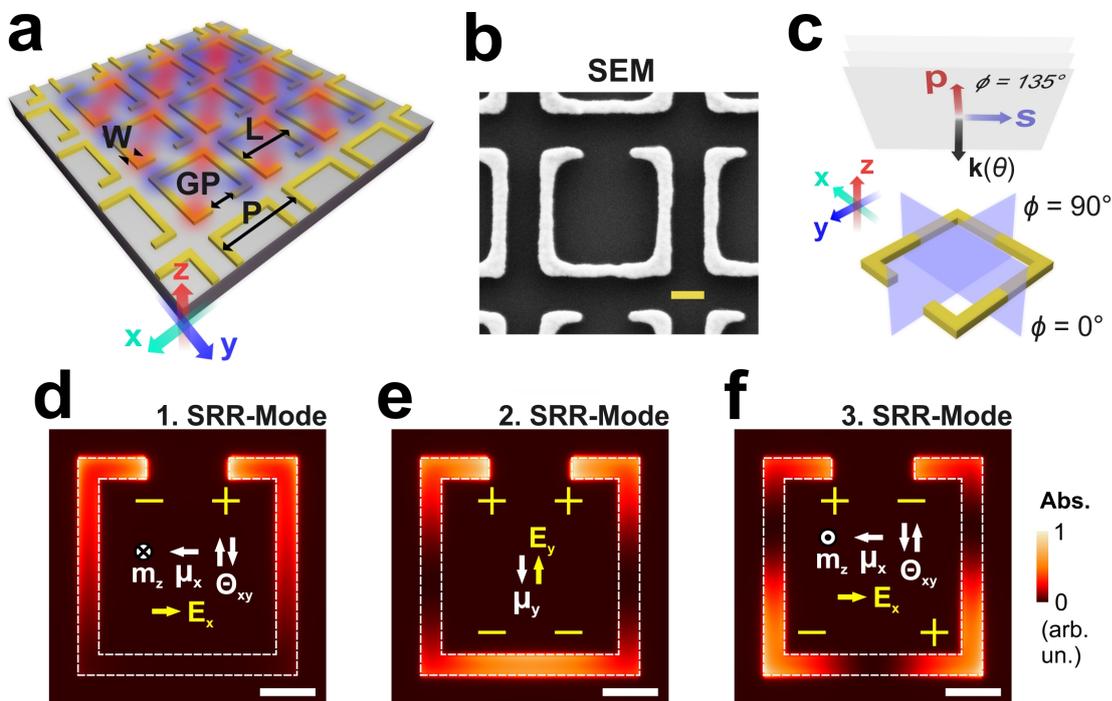


ABBILDUNG 6.1: Plasmonische Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren durch polarisationsabhängige Anregung von multipolaren in-plane Moden. (a) Schematische Darstellung des Arrays aus SRR zur Definition der geometrischen Parameter. (b) SEM-Aufnahme von SRR auf Si mit 2 nm nat. SiO<sub>2</sub>. (c) Die Elementarzelle mit Angabe der Einfallsebenen. (d–f) Einzeln normierte FDTD-Simulationen der Absorption in der Mitte der Oxidschicht bei senkrechtem Einfall im Falle von 10 nm SiO<sub>2</sub> zur Visualisierung der 1. (d), der 2. (e) und der 3. SRR-Mode (f, angedeutet in a). Das einfallende E<sub>x</sub>- (d,f) bzw. E<sub>y</sub>-Feld (e) sowie das induzierte E<sub>z</sub>-Feld (Maxima (+) bzw. Minima (–)) sind gelb markiert. Die Richtungen der Übergangsmomente  $\mu_x$ ,  $\Theta_{xy}$ ,  $m_z$  (d,f) und  $\mu_y$  (e) sind weiß eingezeichnet. Maßstabsbalken (b: gelb; d–f: weiß): 200 nm. b: Adaptiert aus Ref. [115] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.

Im Falle von Split-Ring-Resonatoren lassen sich mehrere in-plane LPR polarisationsabhängig anregen [202]. Diese werden hier als SRR-Moden bezeichnet. Die drei stärksten SRR-Moden [328] sind in [Abb. 6.1d–f](#) visualisiert. Hier handelt es sich um unabhängig voneinander normierte FDTD-Simulationen der absorbierten Leistung (unter in-plane periodischen Randbedingungen, [Unterabschn. 2.2.4](#)). Es ist die in-plane

Ebene in der Mitte der nativen Oxidschicht des Si-Substrats dargestellt. Zur besseren Darstellung wurde jedoch  $d(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm}$  verwendet. Die SRR-Moden befinden sich hier bei  $877 \text{ cm}^{-1}$  (1., Abb. 6.1d),  $1886 \text{ cm}^{-1}$  (2., Abb. 6.1e) und  $2460 \text{ cm}^{-1}$  (3., Abb. 6.1f), wobei die spektralen Positionen abhängig von der Schichtdicke von  $\text{SiO}_2$  sind [316]. Die SEIRA-Maxima in Abb. 6.1d–f kommen hauptsächlich vom  $E_z$ -Nahfeld, dessen markierte Maxima (+) bzw. Minima (–) der Phase hier lediglich zum besseren Verständnis dienen, zustande [115]. Denkt man nun an stehende Wellen auf einer Antenne, so lässt sich der multipolare Charakter der drei SRR-Moden wie folgt verstehen.

Die 1. und 3. SRR-Mode können durch das einfallende  $E_x$ -Feld parallel zum Spalt angeregt werden. In Abb. 6.1d und 6.1f wurde daher aus Symmetriegründen p-Polarisation und  $\theta = \phi = 0^\circ$  nach Abb. 6.1c verwendet. Die zwei SRR-Moden haben sowohl ein in-plane elektrisches Übergangsdipolmoment  $\mu_x$  als auch ein in-plane Übergangsmoment des elektrischen Quadrupols  $\Theta_{xy}$ . Letzteres induziert ein out-of-plane magnetisches Dipolmoment  $m_z$ . Die Übergangsmomente  $\Theta_{xy}$  und  $m_z$  der 1. und der 3. SRR-Mode sind dabei außer Phase [116]. Dagegen besitzt die 2. SRR-Mode in Abb. 6.1e weder quadrupolare noch magnetische Eigenschaften und lässt sich durch  $\mu_y$  bestehend aus zwei in-plane elektrischen Übergangsdipolmomenten, die identisch sind, beschreiben. Diese Mode kann durch das einfallende  $E_y$ -Feld senkrecht zum Spalt angeregt werden. Dementsprechend wurde hier s-Polarisation und wiederum  $\theta = \phi = 0^\circ$  verwendet. Die multipolaren Moden werden somit durch die Topologie des Split-Ring-Resonators, also durch räumliche Dispersion, induziert [157]. Die voneinander unabhängige Anregung führt zur linearen Anisotropie von SRR [202]. Diese findet man z. B. auch in geformten Reihen aus ellipsenförmigen Nanopartikeln, die lediglich dipolare LPR zeigen [117].

Es ist zu bemerken, dass sich die aus Abb. 6.1d–f resultierende, lokale Verteilung von ohmschen Verlusten innerhalb eines SRRs mittels IR-Nanopolarimetrie nicht direkt aufnehmen lässt [70]. Gold besitzt eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit [129], sodass  $L_D$  (Gl. 2.4) divergiert. Folglich kommt es hier zu einer homogenen Temperaturverteilung auf viel kürzeren Zeitskalen ( $ps$ , [335]) als die typische Pulsdauer des IR-QCLs ( $ns$ , Unterabschn. 2.1.3). Die Ungl. 2.1 bzw. Gl. 2.2 werden daher nicht mehr erfüllt. Dies gilt insbesondere auch für die Nanodots und Gitterstreifen aus Abschn. 5.3. Dennoch können die plasmonischen Eigenschaften mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. unter Verwendung von unbeschichteten AFM-Spitzen aus Si und IR-transparenten, organischen Oberflächenbeschichtungen der Proben zur Modifikation von  $\kappa$  der Umgebung, bei s-Polarisation analysiert werden [336]. Bisherige Charakterisierungen der Anisotropie von in-plane LPR mittels polarisationsabhängiger AFM-IR beschränkten sich jedoch auf thermisch entkoppelte Nanostrukturen aus verschiedenen Einzelteilen [109], im Gegensatz zu den kurzgeschlossenen SRR. Dabei wurden IR-transparente Substrate wie ZnSe [76, 78] sowie  $\text{CaF}_2$  [83] verwendet (s. auch Unterabschn. 1.1.1). Diese ermöglichten die IR-Bestrahlung der Probe von unten durch das Substrat zur Minimierung von Interferenzen mit der AFM-Spitze [337, 338].

## 6.1.2 Polarisationsabhängigkeit der SRR–ENZ-Kopplung

Die plasmonische Anisotropie bestimmt die Kopplungsstärke zwischen den SRR-Moden und der Epsilon–Near–Zero-Mode des  $2 \text{ nm}$  nativen  $\text{SiO}_2$ -Films von Si. Letztere kann nach Unterabschn. 5.3.3 die Fernfeldantwort dieser Metamaterialien stark manipulieren. Um dies zu zeigen, wurden die zu Abb. 6.1d–f korrespondierenden RCWA-Simulationen von Reflektivitäten bei parallelen Polarisatoren  $R_{pp}$  und  $R_{ss}$  (s. Unterabschn. 2.2.4 und Bez. 2.6) mit und ohne die  $2 \text{ nm}$  Oxidschicht durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2a dargestellt (durchgezogene bzw. gepunktete Kurven). Man sieht zunächst,

dass sich die ENZ-Mode angeregt vom  $E_z$ -Nahfeld nach Abb. 5.10a und 6.1d,e spektral zwischen der 1. und der 2. SRR-Mode befindet und dort als Maximum bzw. Minimum markiert werden kann. Aufgrund der Verstimmung der Resonanzen und der daraus resultierenden, komplexen Fano-Interferenz [339] ist die SRR-ENZ-Kopplungsstärke aus Reflexions- bzw. Transmissionsspektren im Allgemeinen nicht direkt ersichtlich, sodass hierzu die Absorption verwendet werden muss [312, 340].

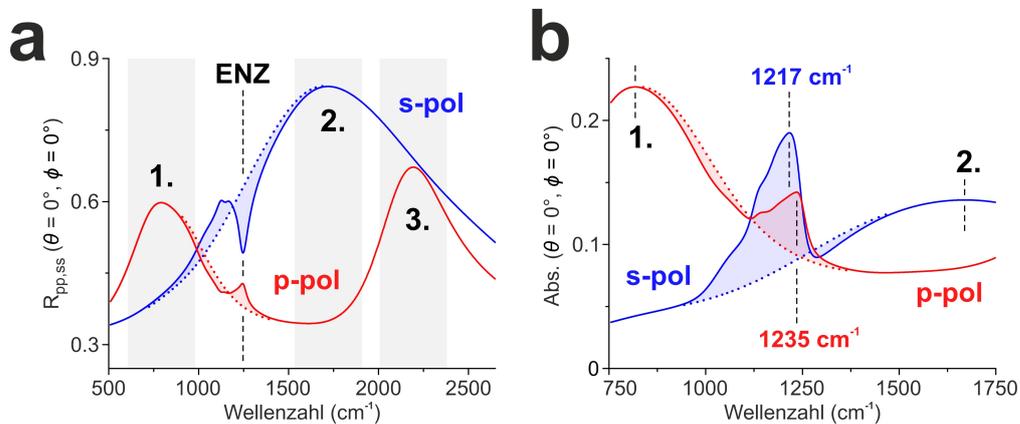


ABBILDUNG 6.2: Fernfeldsimulationen der SRR mit (durchgezogen) und ohne (gepunktet) die 2 nm native  $SiO_2$ -Schicht. (a) RCWA-Rechnungen von Reflektivitäten  $R_{pp}$  und  $R_{ss}$  beim senkrechten Einfall ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\phi = 0^\circ$ ) in Analogie zu den FDTD-Nahfeldsimulationen. Die drei plasmonischen SRR-Moden (1. und 3. bei p- bzw. 2. bei s-Polarisation) sowie die in  $SiO_2$  induzierte ENZ-Mode sind markiert. (b) Die korrespondierende IR-Absorption im Bereich um ENZ zeigt die lineare Anisotropie der SRR-ENZ-Kopplungsstärke. Spektrale Positionen der Maxima sind eingezeichnet.

Letztere wurde in Abb. 6.2b mittels RCWA simuliert und demonstriert einen deutlich höheren Absorptionsgrad der 1. SRR-Mode bei  $818\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur 2. SRR-Mode bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Der ENZ-Effekt verhält sich hier auf den ersten Blick jedoch kontraintuitiv. Es kommt zur stärkeren Absorption der ENZ-Mode bei  $1217\text{ cm}^{-1}$  im Falle der 2. SRR-Mode, was zunächst im Einklang mit dem Gitter in Abb. 5.10c steht. Die blauverschobene ENZ-Absorption bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  im Falle der 1. SRR-Mode ist dagegen deutlich schwächer. Insbesondere wird hier Ungl. 5.6 nicht mehr erfüllt. Diese Anisotropie lässt eine starke SRR-ENZ-Kopplung bei der 1. Mode und eine schwache Kopplung bei der 2. Mode vermuten [316, 324]. Um dies nach Ref. [341, 342] zu beweisen, müssen die SRR- und ENZ-Absorptionsmaxima spektral übereinstimmen. Diese Situation lässt sich jedoch mit Hilfe von RCWA wie folgt nachstellen.

Zur spektralen Untersuchung der Kopplungen der ENZ-Mode an die drei SRR-Moden wurde  $\epsilon(SiO_2)$  repräsentativ für 2 nm nat. Oxid aus Abb. 5.1a mittels Ref. [181] entlang der Wellenzahlachse parallel verschoben. Die nach Abb. 6.2b simulierte IR-Absorption als Funktion der spektralen Lage der  $Im(\epsilon)$ -Maxima von hypothetischen „ $SiO_2$ “-Oszillatoren in Schritten von  $100\text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 6.3a,b dargestellt. Die höhere Absorption der 1. und der 3. SRR-Mode in Abb. 6.3a im Vergleich zu der 2. SRR-Mode in Abb. 6.3b zeigt einen für starke Kopplung typischen Anticrossing-Effekt [339] von hybridisierten SRR- und ENZ-Moden [340, 343]. Bei spektraler Übereinstimmung erkennt man eine Modenaufspaltung. Hier entsteht durch die starke SRR-ENZ-Kopplung ein Transparenzfenster bei  $Re(\epsilon) \approx 0$ . Man spricht daher von ENZ-induzierter Transparenz [315, 316]. Wegen der breiteren Modenaufspaltung bei der 3. Mode als bei der 1. Mode ist die Kopplungsstärke dort höher [327].

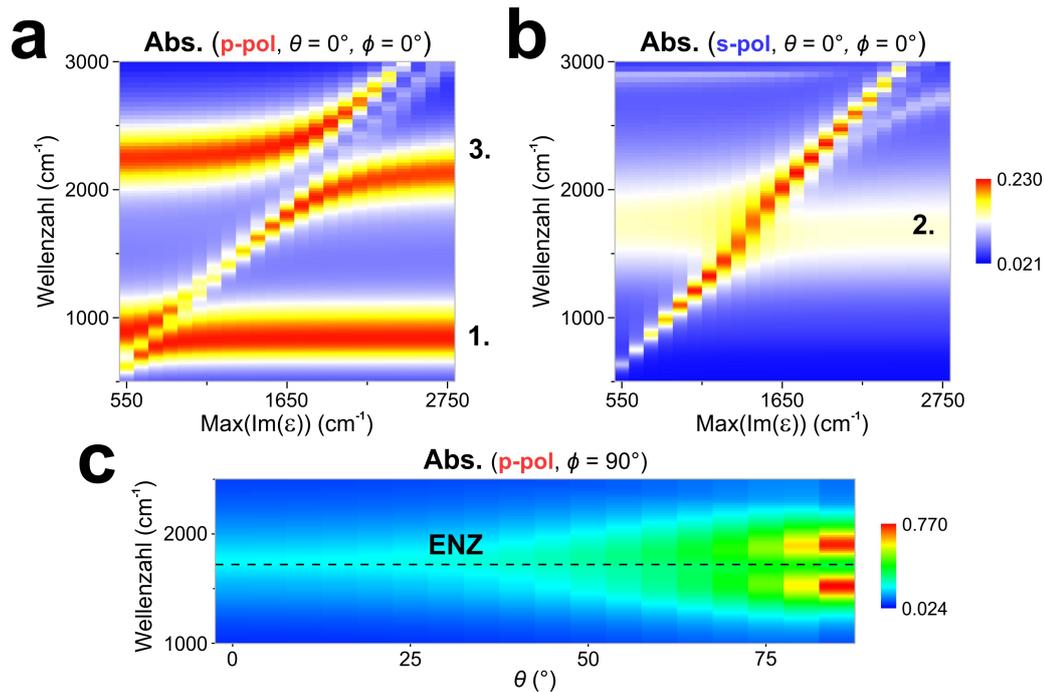


ABBILDUNG 6.3: Visualisierung der starken und schwachen Kopplung zwischen den plasmonischen SRR-Moden und der ENZ-Mode von 2 nm „nativer SiO<sub>2</sub>-Schicht“. (a,b) RCWA-simulierte Absorption bei p- (a) und s-Polarisation (b) in Abhängigkeit von der Peakposition von Im(ε) des hypothetischen „SiO<sub>2</sub>“-Oszillators mit gemeinsamer Skala ( $\theta = \phi = 0^\circ$ ). Die starke SRR-ENZ-Kopplung im Falle der 1. und insbesondere der 3. Mode in a (ENZ-induzierte Transparenz und Modenaufspaltung) sowie die schwache Kopplung im Falle der 2. Mode in b (Verstärkung der ENZ-Absorption) sind hieraus direkt ersichtlich. (c) Optische Kontrolle der SRR-ENZ-Kopplungsstärke der 2. Mode aus b über deren Zunahme mit dem Einfallswinkel bei p-Polarisation.

Abb. 6.3b demonstriert dagegen einen charakteristischen Effekt der schwachen Kopplung zwischen SRR- und ENZ-Moden, in Analogie zu den in Kap. 5 behandelten Fällen. Wie auch bei der IR-nanopolarimetrischen Analyse (Abb. 5.6) wird hier die ENZ-Absorption vom plasmonischen E<sub>z</sub>-Nahfeld der 2. SRR-Mode verstärkt (s. auch Ref. [342]). Nach Abb. 6.2b und 6.3a ist für starke SRR-ENZ-Kopplung eine höhere Absorption der 2. SRR-Mode notwendig. Letztere lässt sich bei höheren Einfallswinkeln und p-Polarisation erreichen, was in Abb. 6.3c in 5°-Schritten gezeigt ist. Dabei gilt  $\phi = 90^\circ$  (s. Abb. 6.1c,e). Die spektrale Position der hypothetischen ENZ-Mode stimmt hier für  $\theta = 0^\circ$  mit dem Maximum der 2. SRR-Mode aus Abb. 6.3b überein. Die Kopplung nimmt für  $\theta \rightarrow 85^\circ$  zu, sodass es schließlich auch hier zur Modenaufspaltung analog zu Abb. 6.3a kommt. Dies stellt eine neue Möglichkeit dar, die SRR-ENZ-Kopplungsstärke polarisationsabhängig zu schalten. Obwohl diese durch das Anpassen von Topologie des Metamaterials [315, 342, 343] und der dielektrischen Funktion der Epsilon-Near-Zero-Schicht [317, 340] sowie deren Dickevariation [316, 324] ebenfalls manipuliert werden kann, handelt es sich hier um eine optische Kontrolle der Kopplungsstärke.

Den optischen Anticrossing-Effekt nach Abb. 6.3a sieht man nicht nur im Falle einer polaritonischen Schicht. Dieser wurde bei SEIRA-spektroskopischen Untersuchungen von Polymerfilmen [312], molekularen Aggregaten [344] und sogar einzelnen Molekülen [345] beobachtet. Nach Abb. 5.10a,b impliziert die ENZ-induzierte Transparenz jedoch eine resonante Unterdrückung der Streuung von Split-Ring-Resonatoren nahe

$\text{Re}(\epsilon) = 0$  von  $\text{SiO}_2$  [316, 341] und kann deren Gyrotropie signifikant modifizieren. Letzteres wird im nächsten Abschnitt mit Hilfe von mikr. FT-IR bei gekreuzten Polarisatoren gezeigt.

## 6.2 Modifikation der Gyrotropie mit Hilfe von ENZ-Moden

Der einzelne Split-Ring-Resonator ist symmetrisch bezüglich der  $yz$ -Ebene bzw.  $\phi = 90^\circ$  (s. Abb. 6.1c) und somit achiral. Die Theorie von optischer Aktivität lässt sich jedoch auf orientierte Medien verallgemeinern [346, 347]. So wäre z. B. ein Array aus geordneten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen unter bestimmten Bedingungen optisch aktiv [348]. Die Verallgemeinerung besagt, dass SRR für  $\phi \neq 90^\circ$  beim Übergang  $\theta \rightarrow -\theta \neq 0^\circ$  als zwei dreidimensionale Enantiomere anzusehen sind [116]. Dies wird in Unterabschn. 6.2.1 diskutiert, bevor in Unterabschn. 6.2.2 die Messungen präsentiert werden. Da Letztere hier nicht wie bei optischer Aktivität üblich in Transmission, sondern in Reflexion erfolgen, werden in der vorliegenden Arbeit die Oberbegriffe „Gyrotropie“ bzw. „zirkulare Anisotropie“ verwendet, um Missverständnisse zu vermeiden [349].

### 6.2.1 Physikalischer Ursprung der Gyrotropie von SRR

Die Gyrotropie von gelösten chiralen Molekülen resultiert aus der Kopplung zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Übergangsdipolmoment [346]. In SRR ist diese magnetoelektrische Wechselwirkung vernachlässigbar [329], da  $m_z$  hier nicht an  $\mu_x$ , sondern an den Quadrupol  $\Theta_{xy}$  koppelt (Unterabschn. 6.1.1). Bei orientierten Molekülen kommt jedoch die elektrische Dipol–Quadrupol-Kopplung hinzu [348]. Somit wird die Gyrotropie auch in achiralen SRR strukturbedingt induziert, wenn  $\mu_x$  von  $\Theta_{xy}$  angeregt wird, und umgekehrt [116]. Dies kann nur bei schiefem Einfall im Falle der 1. und 3. SRR-Mode aus Abb. 6.1d bzw. 6.1f vorkommen, denn bei senkrechtem Einfall kann der in-plane Quadrupol  $\Theta_{xy}$  vom einfallenden  $E_y$ -Feld nicht angeregt werden [115]. Die Gyrotropie von SRR ist dabei für  $\phi = 0^\circ$  ( $xz$ -Ebene, Abb. 6.1c) maximal, nimmt zur Symmetrieachse  $\phi \rightarrow 90^\circ$  ab und verschwindet schließlich für  $\phi = 90^\circ$  ( $yz$ -Ebene).

Es existieren mehrere schematische Darstellungen dieses Phänomens [115, 116, 157]. In dieser Dissertation wird ein neuer Ansatz mit Hilfe von FDTD-Simulationen vorgeschlagen, der sowohl die lineare (Unterabschn. 6.1.2) als auch die zirkulare Anisotropie von SRR, also die  $\mu_x - \Theta_{xy}$ -Kopplung, visualisiert. Dieser basiert auf der Analyse der ins Fernfeld projizierten Streuung eines einzelnen, isolierten Split-Ring-Resonators [350]. Als Maß für die Anisotropie bei gekreuzten Polarisatoren kann hier  $|E_\theta E_\phi|$  dienen. Das Modell ist in Abb. 6.4a gezeigt. Um die Streuung der drei SRR-Moden aus Abb. 6.1d–f zu simulieren, wurde das einfallende  $E_x$ - bzw.  $E_y$ -Feld bei  $\theta = 0^\circ$  nur innerhalb einer kleineren Domäne der Elementarzelle des einzelnen Split-Ring-Resonators (unter PML-Randbedingungen, Unterabschn. 2.2.4) definiert [194]. Die Felder wurden dabei auf die Absorptionsmaxima von SRR-Moden in Abb. 6.2b abgestimmt ( $2135 \text{ cm}^{-1}$  im Falle der 3. SRR-Mode). Die korrespondierenden und unabhängig voneinander normierten Polarprojektionen von  $|E_\theta E_\phi|$  der oberen Hemisphäre sind in Abb. 6.4b–d präsentiert. Hier deuten die Maxima bei  $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$  und  $315^\circ$  auf lineare Anisotropie hin. Diese lässt sich durch die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden in-plane Dipol  $E_{\parallel}$  und  $\mu_x$  (1. und 3. SRR-Mode, Abb. 6.4b,d) bzw.  $\mu_y$  (2. SRR-Mode, Abb. 6.4c), also durch die elektrische Dipol–Dipol-Kopplung, beschreiben [329]. Insbesondere ist die lineare Anisotropie bei  $\theta = 0^\circ$  vorhanden (s. Abb. 6.2a). Da die 2. SRR-Mode in Abb. 6.1e einen dipolaren Charakter hat, zeigt Abb. 6.4c eine Symmetrie.

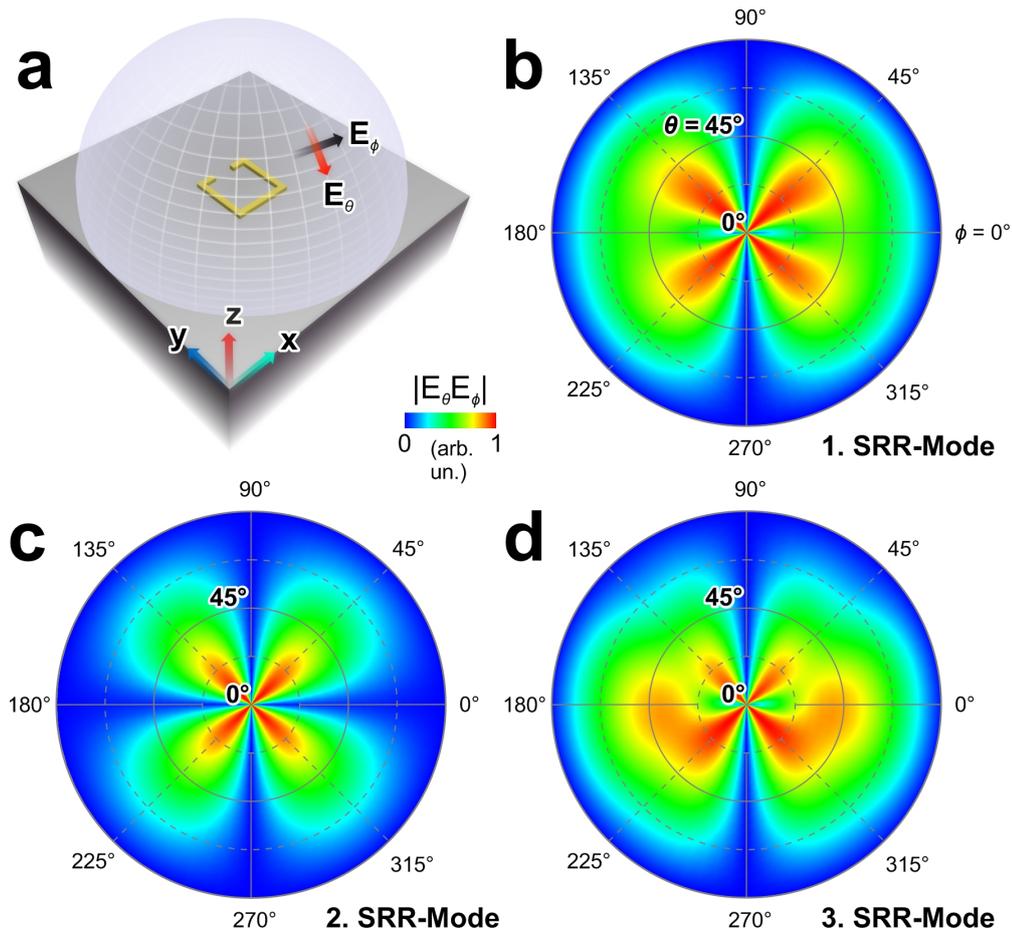


ABBILDUNG 6.4: Gyrotropie von SRR durch elektrische Dipol–Quadrupol–Wechselwirkungen. (a) Schematische Darstellung der oberen Hemisphäre zur Fernfeldprojektion des E-Feldes gestreut von einem einzelnen SRR. (b–d) Normierte Polarprojektionen der FDTD-Simulationen von  $|E_\theta E_\phi|$  der 1. (b), der 2. (c) sowie der 3. SRR-Mode (d) zur Visualisierung von multipolaren Kopplungen. Die Maxima bei  $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$  in b–d stammen von der elektrischen Dipol–Dipol-Kopplung (lineare Anisotropie). Im Gegensatz dazu deutet die Streuung bei  $\phi = 0^\circ, 180^\circ$  in b,d auf die elektrische Dipol–Quadrupol-Kopplung (zirkulare Anisotropie) hin.

Die zirkulare Anisotropie kommt dagegen durch die Streuung bei  $\phi = 0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  bei  $\theta \neq 0^\circ$  in Abb. 6.4b,d zum Vorschein [351]. Diese ist stärker bei der 3. SRR-Mode als bei der 1. SRR-Mode, was bereits aus den SEIRA-Maxima in Abb. 6.1d,f bzw. Abb. 6.3a folgt. Die elektrische Dipol–Quadrupol-Kopplung, die physikalische Ursache der Gyrotropie von SRR [346], erkennt man vor allem an der Asymmetrie von Maxima bei  $\phi = 45^\circ$  und  $315^\circ$  (bzw.  $135^\circ$  und  $225^\circ$ ). Diese stammt von konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz zwischen linearen ( $\mu_x$ ) und zirkularen ( $\Theta_{xy}$ ) Effekten bei  $\phi \neq 0^\circ, 180^\circ$  [157]. Mit Hilfe dieses FDTD-Modells sieht man, dass sich im Falle eines SRR-Arrays der Drehsinn beim Übergang von der 1. zur 3. SRR-Mode ändern muss, da  $\Theta_{xy}$  und somit die Asymmetrie hier das Vorzeichen wechselt. Diese Umkehrung gilt insbesondere auch für den Übergang  $\phi = 0^\circ \rightarrow 180^\circ$  (bzw.  $\theta \rightarrow -\theta$ ), wo das einfallende  $E_x$ -Feld und somit  $\mu_x$  das Vorzeichen wechselt (Unterabschn. 6.1.1). Die Split-Ring-Resonatoren unterscheiden sich somit maßgeblich von den meisten Konzepten von gyotropen Metamaterialien, die für Transmissionsmessungen ausgelegt sind und die Herstellung von zwei Enantiomeren erfordern [352, 353]. Zudem handelt es sich bei der

Gyrotropie von SRR in Reflexion um keine Kombinationen von linearen Effekten [354].

Mit Hilfe von Simulationsergebnissen in Abb. 6.4 lässt sich die Modifikation der Gyrotropie von SRR mittels der ENZ-Mode der 2 nm nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht von Si folgendermaßen verstehen. Da die ENZ-induzierte Transparenz nach Unterabschn. 5.3.3 und 6.1.2 eine resonante Unterdrückung der SRR-Streuung bei  $\text{Re}(\epsilon) \approx 0$  von SiO<sub>2</sub> zur Folge hat, kommt es hier insbesondere auch zu einer Abschwächung der  $\mu_x - \Theta_{xy}$ -Kopplung, sodass sich der Anticrossing-Effekt nach Abb. 6.3a auf die Gyrotropie von SRR in Reflexion übertragen lässt. Letztere wird also in diesem Spektralbereich nur durch die starke SRR-ENZ-Kopplung manipuliert, im Gegensatz zur linearen Anisotropie (Abb. 6.2a), welche auch die schwache Kopplung enthält (Abb. 6.3b).

## 6.2.2 Resonante Unterdrückung der SRR-Streuung

Die nach Bez. 2.6 mit Hilfe von FT-IR-Mikroskopie bei gekreuzten Polarisatoren aufgenommene Azimutabhängigkeit der auf Gold referenzierten Reflektivität  $R_{P0^\circ A90^\circ}(\phi)/R_{Au}$  von Split-Ring-Resonatoren ist in Abb. 6.5a präsentiert. Diese wurde im Bereich  $\phi \in [-90^\circ, 90^\circ]$  in 5°-Schritten nach Abb. 6.1c gemessen. Da die zwei Maxima bei  $\phi = \pm 45^\circ$  im Bereich der 2. SRR-Mode liegen, ist die lineare Anisotropie nach Abb. 6.2a und 6.4c hier stärker. Die schwächere zirkulare Anisotropie ist nach Unterabschn. 6.2.1 in der Asymmetrie bezüglich  $\phi = 0^\circ$  enthalten. Nach (eigenen) Ref. [116, 157] kann hier als Maß für die gemessene Gyrotropie die Differenz

$$\Delta R_{P0^\circ A90^\circ}(\Delta\phi)/R_{Au} = \frac{R_{P0^\circ A90^\circ}(0^\circ - \Delta\phi/2) - R_{P0^\circ A90^\circ}(0^\circ + \Delta\phi/2)}{R_{Au}} \quad (6.1)$$

dienen, wobei  $\Delta\phi$  nach Abb. 6.5a definiert wurde. Die Ergebnisse lassen sich Abb. 6.5b entnehmen. Hieraus sind die Maxima von Gyrotropie bei der 1. und der 3. SRR-Mode sowie der ENZ-Mode zu erkennen. Im Einklang mit Abb. 6.4b,d findet der stärkste Effekt bei der 3. SRR-Mode statt. Dabei liegt  $\text{Max}(\Delta R_{P0^\circ A90^\circ})$  bei  $\Delta\phi = 60^\circ$ . Das Spektrum ist in Abb. 6.5c einzeln gezeigt.

Wie bereits zu erwarten war, kommt die ENZ-modifizierte Gyrotropie von SRR durch die resonante Unterdrückung der Streuung nahe  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  der 2 nm nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht von Si zum Vorschein ( $1211 \text{ cm}^{-1}$ , Abb. 5.1a). Der Anticrossing-Effekt der ENZ-induzierten Transparenz nach Abb. 6.3a ist hieraus ersichtlich und sorgt dafür, dass die 1. SRR-Mode und die ENZ-Mode ( $991 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1271 \text{ cm}^{-1}$ ) nun eine vergleichbare Amplitude haben. Insbesondere ist die Verstimmung der zwei Moden hier deutlich kleiner als in Abb. 6.2. Dies liegt daran, dass das Spektrum in Abb. 6.5c die Änderung des Drehsinns (Unterabschn. 6.2.1), welche u. a. für negative Werte sorgt, enthält [115]. Außerdem wird die SRR-Probe bei höheren Wellenzahlen in Transmission diffraktiv, sodass die optischen Eigenschaften dort durch Rayleigh-Anomalien (RA) manipuliert werden können [202]. Das von der IR-Absorption von CO<sub>2</sub>-Molekülen in der Luft [151] stammende Minimum um  $2350 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6.5a,b) ist hier nicht mehr vorhanden. Um zu demonstrieren, dass Gl. 6.1 die Gyrotropie tatsächlich charakterisieren kann, lässt sich zu Vergleichszwecken eine RCWA-Simulation dieser optischen Eigenschaft aus der (eigenen) Ref. [157] heranziehen. Dort wurde die Gyrotropie von Split-Ring-Resonatoren, basierend auf den theoretischen Grundlagen zur Trennung von zirkularer und linearer Anisotropie aus (eigener) Ref. [116], bei  $\phi = 0^\circ$  (Abb. 6.4b,d) und dem (mittleren) Einfallswinkel des mikr. FT-IR  $\theta = 17.2^\circ$  (Abb. 2.6a) extrahiert. Die Daten, präsentiert in Abb. 6.5d, zeigen eine zu  $\Delta R_{P0^\circ A90^\circ}/R_{Au}$  in Abb. 6.5c sehr ähnliche spektrale Erscheinungsform. Zum besseren Vergleich wurden beide Spektren normiert.

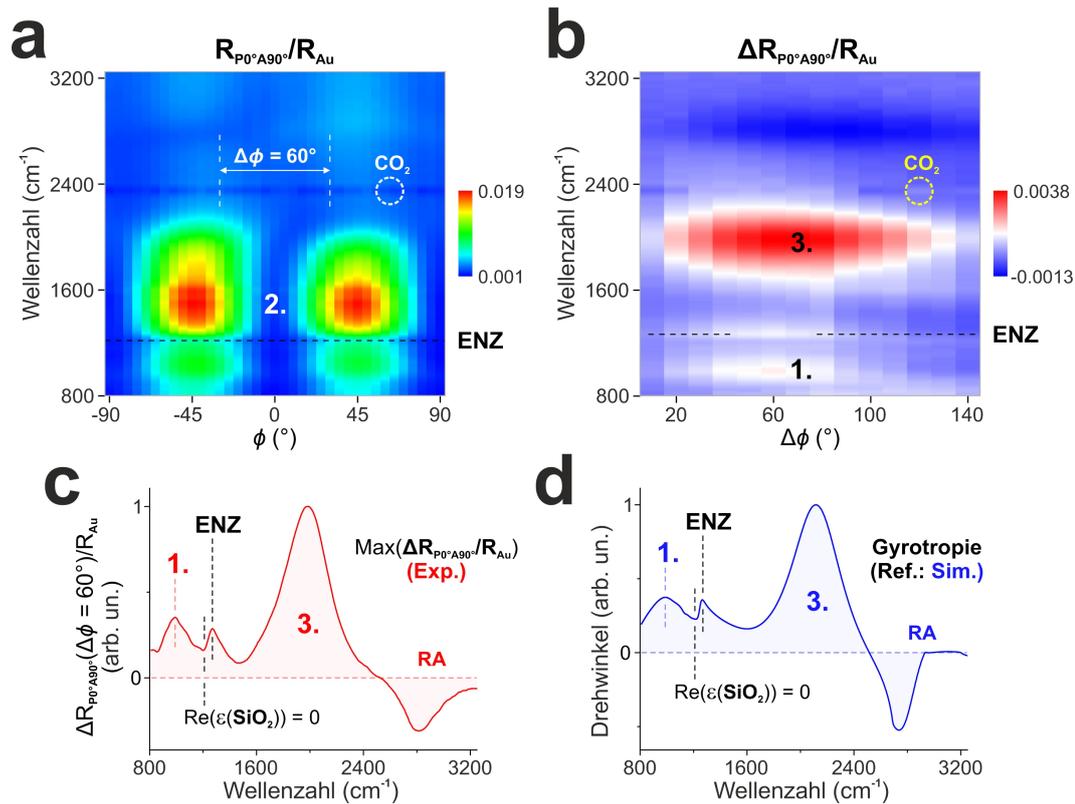


ABBILDUNG 6.5: Charakterisierung der ENZ-modifizierten Gyrotropie von SRR mittels mikr. FT-IR bei gekreuzten Polarisatoren. (a) Die zirkuläre Anisotropie hat die bezüglich  $\phi = 0^\circ$  asymmetrische Azimutabhängigkeit der gemessenen Reflektivität  $R_{P0^\circ A90^\circ}(\phi)/R_{Au}$  zur Folge. (b) Die aus a extrahierte Asymmetrie  $\Delta R_{P0^\circ A90^\circ}(\Delta\phi)/R_{Au}$  mit den gyrotropen Maxima der 1. und der 3. SRR-Mode sowie der ENZ-Mode. (c) Das Maximum der Differenz aus b bei  $\Delta\phi = 60^\circ$  deutet auf die resonante Unterdrückung der SRR-Streuung in der Nähe von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  des  $2 \text{ nm}$  nat.  $\text{SiO}_2$ -Films von Si hin. (d) Die korrespondierende, aus (eigener) Ref. [157] adaptierte RCWA-Simulation der Gyrotropie in Reflexion. Der Bereich von Rayleigh-Anomalien ist in c,d angedeutet.

Die Manipulation der Gyrotropie von SRR durch ultradünne polaritonische Schichten, die vorher mittels IR-Nanopolarimetrie charakterisiert werden können (Abb. 5.6), könnte die „superchirale“ Spektroskopie deutlich vereinfachen. Letztere basiert auf Analysen von feinen, enantiomerspezifischen spektralen Änderungen der Gyrotropie von planaren Metamaterialien hervorgerufen durch chirale Moleküle an deren Oberfläche. Da die plasmonischen Resonanzen hier oft sehr breitbandig ausgeprägt sind [330–332], ist die Modenaufspaltung durch die starke Kopplung an die Epsilon-Near-Zero-Mode von hohem Interesse. Die Proof-of-Concept-Experimente zur Untersuchung der Struktur von bekannten, enantiomerenreinen Analyten könnten bereits in naher Zukunft durchgeführt werden. Ferner könnten die in Abschn. 4.2 eingeführten Proteine Hgb und ConA [259, 330, 334] sowie auch amyloidartige Zustände verschiedener Biomoleküle [18, 355] bzw. andere supramolekulare Anordnungen, wie z. B. die H-Typ-Aggregate von Porphyrinen (Abb. 1.2), mit Hilfe von SRR auf chirale Effekte untersucht werden.

### 6.3 Biofunktionalisierung von Split-Ring-Resonatoren

Die lineare Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren ist nach Unterabschn. 6.1.2 und 6.2.2 stärker als die zirkuläre Anisotropie und hat den Vorteil, dass die Maxima hier spektral

im Bereich der dipolaren 2. SRR-Mode und somit in der Nähe von  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -, Amid-I- bzw. Amid-II-Banden von Bio(makro)molekülen aus Kap. 4 liegen. Nach Unterabschn. 6.1.1 und Gl. 1.2 erlaubt dies die Nutzung dieser Metamaterialien als SEIRA-Substrate mit hoher Sensitivität sowohl auf die Sekundärstruktur als auch auf die (lineare) Anisotropie von Analyten. Biofunktionalisierte SRR können daher die auf der Nanoskala gemessenen Eigenschaften ins Fernfeld transferieren. Dies wird nun an einer orientierten PNA-Monolage sowie an Hgb- und ConA-Aggregaten in Unterabschn. 6.3.1 bzw. 6.3.2 demonstriert. Vorher ist noch zu bemerken, dass dabei eine andere SRR-Probe bestehend aus vier Arrays verwendet wird. Diese kann sich durch lokale Imperfektionen [157] und Dotierung des Si-Substrats [253], welche die Erscheinungsformen von SRR-Moden mitbestimmen, unterscheiden.

### 6.3.1 Orientierung von PNA und Vergleich mit IR-Nanopolarimetrie

Obwohl der Vorteil der Kombination von SRR-Arrays und Graphenfilmen für Raman-Messungen bereits erkannt wurde [356], haben die IR-Anwendungen bisher gefehlt. Hierzu wurde zunächst MP-modifiziertes Graphen auf die SRR transferiert, worauf die Addition von PNA mit terminalem Cystein folgte. Die Probe wurde von Felix Rösicke am HZB nach Ref. [256] präpariert. Es wurde dabei eine geringere Konzentration von Peptidnukleinsäure als in Abschn. 4.1 verwendet, was zu einer PNA-Monolage mit überwiegend in-plane orientierten Rückgraten führte [280]. Die isotrope 3.5 nm MP-Schicht vor der PNA-Addition wurde bereits in Abb. 4.2a–c untersucht. Die dort gezeigte Au-Schicht ist bei der Herstellung mittels NIL entstanden und befand sich am Rand der SRR-Probe. Die Dicke der PNA-Schicht wurde nach Ref. [113, 256] mit Hilfe von AFM-Aufnahmen der Risse im Graphen vor und nach der Biofunktionalisierung auf 1.5 nm abgeschätzt. Man beachte, dass die Schichtdicke der IR-nanopolarimetrisch charakterisierten PNA-Monolage mit hauptsächlich out-of-plane orientierten Molekülen mit gleicher chemischer Zusammensetzung 4.5 nm betrug (Abb. 4.3a).

In Abb. 6.6a ist das Probensystem schematisch dargestellt. Hier ist das in-plane  $E_y$ -Feld der 2. SRR-Mode farblich angedeutet. Eine repräsentative AFM-Aufnahme von PNA-funktionalisierten SRR ist in Abb. 6.6b gezeigt. Die eingezeichneten Polarisationsrichtungen beziehen sich auf IR-Nanopolarimetrie und entsprechen  $\phi = 180^\circ$  nach Abb. 6.1c. Die Messposition „IR“ wurde dabei so gewählt, dass sie sich mit dem SEIRA-Effekt nach Unterabschn. 6.1.1 überlappt. Aufgrund der plasmonischen Spitze-Substrat-Kopplung ist hier die p-Polarisation vor allem auf die out-of-plane Schwingungsbanden sensitiv (Abb. 4.2b und 4.6b). Bei s-Polarisation können dagegen sowohl in- (Abb. 4.2c,d) als auch out-of-plane (Abb. 6.1e) Felder generiert werden.

Die zwei IR-nanopolarimetrischen Spektren sind in Abb. 6.6c bei unabhängiger Normierung präsentiert. Auf diesem Spektralbereich ist keine signifikante Modifikation der Ergebnisse durch den breiten plasmonischen Untergrund nach Abb. 6.2b zu sehen. Die s-polarisierte Messung enthält sowohl die Amid-I(+)-Beiträge von PNA als auch die  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande von MP. Die mit Hilfe des SG-Filters bestimmten Maxima befinden sich bei  $1662 \text{ cm}^{-1}$  (keine Hinweise auf Konformationsänderungen nach Unterabschn. 4.1.4) bzw.  $1721 \text{ cm}^{-1}$ . Das Amplitudenverhältnis  $\text{Amid-I(+)} / \nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O}) < 1$ , d. h. die Ungültigkeit von Bez. 4.1, war bereits aufgrund der im Vergleich zu Abb. 4.3d geringeren Menge der Peptidnukleinsäure zu erwarten. Die p-polarisierte Messung lässt dabei keine Amid-I(+)-Bande und lediglich den  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Peak erkennen, im Gegensatz zu Abb. 4.3c und 4.4f. Die überwiegende in-plane Anordnung des PNA-Rückgrats (Abb. 4.1d und 4.5c) wird von der Anisotropie in Abb. 6.6c tatsächlich bestätigt, was nochmals die hohe Sensitivität der IR-Nanopolarimetrie demonstriert. Bemerkenswert

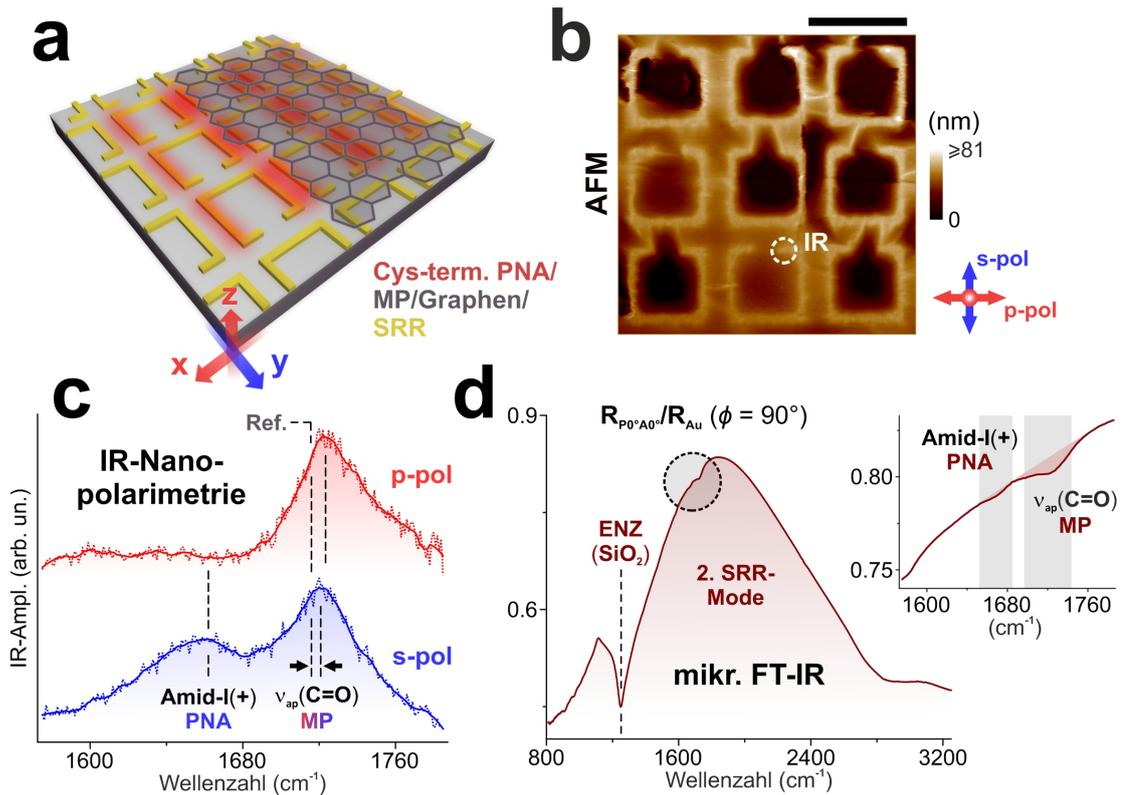


ABBILDUNG 6.6: PNA-funktionalisiertes Graphen auf Split-Ring-Resonatoren gemessen mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie und FT-IR-Mikroskopie bei parallelen Polarisatoren. (a) Schematische Darstellung der plasmonischen Verstärkung des IR-Signals von PNA/MP/Graphen-Filmen mit der dipolaren 2. SRR-Mode. (b) AFM-Aufnahme der Probe mit Angabe der Messposition („IR“). (c) IR-Nanopolarimetrie an der 1.5 nm PNA-Monolage auf 3.5 nm MP nach b ohne (gepunktet) und mit (durchgezogen) dem SG-Filter. Die normierten  $20 \text{ cm}^{-1}/s$  Spektren sind mit einem vertikalen Offset präsentiert. (d) Fernfeldspektrum  $R_{P_0^\circ A_0^\circ}/R_{Au}$  ( $\phi = 90^\circ$ ) der 2. SRR-Mode gemessen mittels FT-IR-Mikroskopie mit gekennzeichnetem Spektralbereich aus c, der im Inset (rechts) vergrößert gezeigt ist. Maßstabsbalken (b: schwarz):  $1 \mu\text{m}$ .

ist, dass die hier vorhandene  $5 \text{ cm}^{-1}$  Blauverschiebung der s-polarisierten  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ -Bande von MP relativ zum markierten Fall des Goldsubstrats aus Abb. 4.3e (Referenz,  $1716 \text{ cm}^{-1}$ ) von der Nahfeldmanipulation durch das SEIRA-Maximum der 2. SRR-Mode stammen könnte. In diesem Fall würde es nach Unterabschn. 4.1.2 bedeuten, dass man die höhere Oszillatorstärke der Maleimidophenylschicht nun sowohl bei p- als auch bei s-Polarisation sieht.

Die korrespondierende FT-IR-mikroskopische Messung der Reflektivität bei parallelen Polarisatoren  $R_{P_0^\circ A_0^\circ}/R_{Au}$  ist in Abb. 6.6d dargestellt ( $\phi = 90^\circ$ , Bez. 2.6). Das Spektrum zeigt die 2. SRR-Mode mit der starken ENZ-Mode der 2 nm nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht von Si nach Abb. 6.2a. Die schwächeren  $\nu_{\text{ap}}(\text{C}=\text{O})$ - und Amid-I(+)-Banden von MP bzw. PNA sind in der vergrößerten Darstellung im Inset (rechts) besser zu sehen. Hier stimmt der spektrale Bereich mit Abb. 6.6c überein. Die höhere Sensitivität von SRR auf die out-of-plane IR-Banden von Analyten über das  $E_z$ -Nahfeld nach Abb. 6.1e hat eine im Gegensatz zur isotropen 3.5 nm MP-Schicht deutlich geringere Signalstärke der 1.5 nm PNA-Schicht zur Folge. Dies bestätigt wiederum die hauptsächlich in-plane angeordneten PNA-Moleküle. Die mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie aufgenommene

Anisotropie erkennt man hier wieder, woraus ein großer Vorteil von SRR resultiert. Dabei liefern die SRR im Vergleich zum Gitter in [Abb. 5.9e](#) deutlich höhere Verstärkungen.

In [Abb. 6.6d](#) überlappt keine Bande spektral mit dem Maximum der 2. SRR-Mode. Zur genaueren Analyse von Biomolekülen wäre somit im Allgemeinen eine Referenzmessung der gleichen Stelle auf der reinen SRR-Probe notwendig. Die Fano-Verstimmung, wie im Falle der ENZ-Mode ([Abb. 6.2a](#)), wird jedoch auf diese Weise nicht beseitigt [[333](#)]. Eine Möglichkeit, diese Nachteile zu minimieren, wird nun vorgestellt.

### 6.3.2 Konzept eines anisotropen MIR-Sensors

Der Ansatz basiert auf SEIRA-Spektroskopie bei gekreuzten Polarisatoren [[357](#)]. Anstatt die 2. SRR-Mode mit Hilfe von FT-IR-Mikroskopie bei parallelen Polarisatoren nach [Abb. 6.6d](#) zu messen, wird hier die Modifikation der Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren durch Analyten in  $R_{P0^\circ A90^\circ}/R_{Au}$  bei einem der Azimutwinkel  $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$  oder  $315^\circ$  nach [Abb. 6.4c](#) und [6.5a](#) aufgenommen. Dadurch werden alle drei SRR-Moden angeregt. Da sich die 2. SRR-Mode spektral zwischen der 1. und der 3. SRR-Mode befindet (s. [Abb. 6.2a](#)), entsteht auf diese Weise ein breiterer und deutlich flacherer Hintergrund mit durchgehend hoher Nahfeldverstärkung. Dies minimiert die Fano-Verstimmung der Banden von Analyten, befreit von Substrat- sowie Filmbeiträgen [[58](#)] fern von den SEIRA-Maxima ([Abb. 6.1d–f](#)) und erlaubt eine genauere Untersuchung von Peakpositionen ohne Referenzspektren. Man erhält somit eine neuartige MIR-Plattform, die IR-Nanopolarimetrie an ultradünnen Filmen bei p-Polarisation ähnelt (s. [Kap. 4](#)). Die Kombination von plasmonischer Anisotropie der SRR mit mikr. FT-IR bei gekreuzten Polarisatoren könnte daher zu MIR-sensorischen Zwecken dienen.

Um dies zu demonstrieren, wurden die in [Abschn. 4.2](#) auf der *nm*-Skala charakterisierten Proteine Hgb und ConA auf die SRR gebracht. Das Konzept ist in [Abb. 6.7a](#) schematisch dargestellt. Die Probe wurde von Andreas Furchner mit Hilfe von Tauchbeschichtung am ISAS Berlin präpariert. Dabei wurden wiederum wässrige Proteinlösungen verwendet. Nach anschließender Spülung der biofunktionalisierten SRR mit deionisiertem Wasser und Trocknen der Probe unter dem Laborabzug lagen aggregierte Bereiche der adsorbierten Proteine nach [Abb. 4.10](#) und [4.11](#) vor. Dabei wies die Adsorption von Hämoglobin ein höheres Maß an Oberflächenbedeckung auf. Concanavalin A zeigte lediglich einzelne Aggregate mit unbedecktem Substrat in den Zwischenräumen. In [Abb. 6.7b](#) bzw. [6.7c](#) sind repräsentative AFM-Aufnahmen hierzu vorgestellt. Im Gegensatz zur PNA in [Unterabschn. 6.3.1](#) kann man hier von einer isotropen Biofunktionalisierung ausgehen.

Die korrespondierenden und unabhängig voneinander normierten Messungen der Reflektivität  $R_{P0^\circ A90^\circ}(\phi = 45^\circ)/R_{Au}$  sind in [Abb. 6.7d](#) präsentiert. Die Spektren wurden mittels FT-IR-Mikroskopie nach den gekreuzten Polarisationsrichtungen aus [Abb. 6.7b](#) aufgenommen (s. auch [Unterabschn. 2.2.1](#) und [Abb. 6.1c](#)) und zeigen den Bereich um die Amid-I- und Amid-II-Banden. Im Gegensatz zu [Abb. 6.6d](#) ermöglicht der plasmonische Hintergrund von allen drei SRR-Moden nun eine genauere Analyse der Sekundärstruktur von Proteinen. Hier befinden sich die markierten Amid-I- und Amid-II-Minima bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  und  $1536\text{ cm}^{-1}$  (Hgb, unten) bzw.  $1635\text{ cm}^{-1}$  und  $1517\text{ cm}^{-1}$  (ConA, oben). Die sehr gute Übereinstimmung mit den Maxima und spektralen Erscheinungsformen gemessen mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie in [Unterabschn. 4.2.3](#) und [4.2.4](#) bestätigt die  $\alpha$ -Helix- bzw.  $\beta$ -Faltblatt-Konformation nach [Abb. 4.7](#) und Ref. [[258](#)]. Der nun deutlich flachere Verlauf der Anisotropie von SRR, der die referenzfreie Charakterisierung erlaubt, lässt sich der normierten ConA-Messung im größeren Spektralbereich in [Abb. 6.7e](#) entnehmen. Die Banden des Proteins aus [Abb. 6.7d](#) (oben) befinden sich

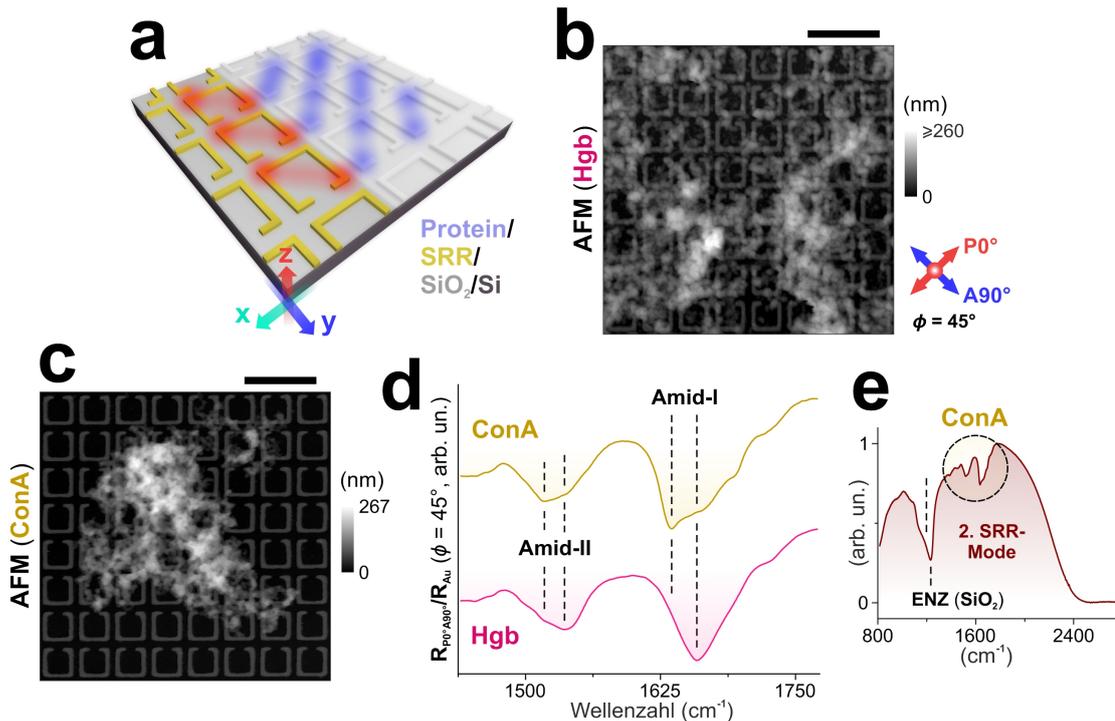


ABBILDUNG 6.7: Proteinfunktionalisierte SRR als referenzfreie MIR-Sensorplattform. (a) Schematische Darstellung der Modifizierung der Anisotropie von SRR durch Proteine bei diagonaler Einfallsebene. (b,c) AFM-Aufnahmen der Hgb- (b) und ConA-funktionalisierten (c) SRR-Arrays mit Angabe der gekreuzten Polarisatorstellungen bei b. (d) Die korrespondierenden Reflektivitäten  $R_{P0^\circ/A90^\circ}(\phi = 45^\circ)/R_{Au}$  aufgenommen mit Hilfe von mikr. FT-IR mit sehr guter Übereinstimmung der Peakpositionen mit IR-Nanopolarimetrie (normiert, vertikaler Offset). Die Amid-I- und Amid-II-Banden sind frei von Fano-Interferenzen. (e) Normierter SRR-Hintergrund mit markiertem ConA-Bereich aus d und der ENZ-Mode. Maßstabsbalken (b,c; schwarz): 2  $\mu\text{m}$ .

dabei nahe dem Maximum der 2. SRR-Mode (Unterabschn. 6.3.1). Die hohe Sensitivität des Konzepts erkennt man jedoch am resonanten ENZ-Effekt der 2 nm nativen Oxidschicht von Si, wo die Fano-Verstimmung nun minimiert ist (s. Abb. 6.2a und 6.6d). Die Verwendung von Substraten ohne polaritonische Schichten würde den Einsatz dieser MIR-Sensorplattform im ganzen Spektralbereich des IR-QCLs aus Abb. 2.2e ermöglichen. Auf diese Weise könnten die zur IR-Nanopolarimetrie komplementären, breitbandigen Fernfeldmessungen der Anisotropie von geringen Mengen von Analyten durchgeführt werden.

Zum Abschluss des Kapitels lässt sich zusammenfassen, dass die Split-Ring-Resonatoren dank ihrer besonderen Topologie, die sowohl lineare als auch zirkulare plasmonische Anisotropie induziert, als anwendungsreiche MIR-Verstärkungssubstrate fungieren können. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Idee, die Sekundärstruktur, Orientierung sowie Chiralität von Biomolekülen gleichzeitig zu detektieren, macht sie zu vielseitigen Hoffnungsträgern auf dem Gebiet der optischen Sensorik. In-situ-Experimente sind ebenfalls prinzipiell möglich [26, 358]. Dabei trägt IR-Nanopolarimetrie zum besseren Verständnis der optischen Antwort von Biomolekülen bei, sodass die hier präsentierten Fernfeldspektren die Methode auf eine höhere Ebene und näher an zukünftige Anwendungen bringen.



## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

**I**N der vorliegenden Dissertation wurde Infrarot-Nanopolarimetrie vorgestellt. Die nanospektroskopische Methode detektiert die periodische photothermische Expansion der Probe, die von der anisotropen Absorption p- und s-polarisierter IR-QCL-Pulse stammt. Die Detektion geschieht dabei direkt mit Hilfe einer AFM-Spitze und durchbricht dadurch die Beugungsgrenze. Da die photothermische Expansion näherungsweise proportional zur IR-Absorption des Materials ist, wird auf diese Weise polarisationsabhängige IR-Spektroskopie auf einer lateralen Skala um den AFM-Spitzenradius (etwa 30 nm) ermöglicht. Als Erweiterung von AFM-IR bietet IR-Nanopolarimetrie eine, im Vergleich zu anderen AFM-basierten Methoden wie s-SNOM und PiFM, unkompliziertere Spektreninterpretation und einen tieferen Einblick in die Anisotropie von Materialien. Letztere kann insbesondere auch fern von der Oberfläche der Probe stammen. Durch die Reflexionsgeometrie („top-down“) und den festen Einfallswinkel um 70° kann ein starker Kontrast in IR-Absorption aufgrund der out-of- und in-plane E-Komponenten bei p- bzw. s-Polarisation erreicht werden. Die Methode erlaubt eine labelfreie Identifizierung der chemischen Zusammensetzung sowie die Aufklärung der Struktur anisotroper Materie unter Umgebungsbedingungen. Dies geschieht auf dem zugänglichen spektralen Bereich von 900–1800  $\text{cm}^{-1}$  mit bis zu 20  $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ , d. h. innerhalb von Sekunden. Die Möglichkeit der Verwendung beliebiger, u. a. IR-undurchsichtiger, Substrate trägt zur Benutzerfreundlichkeit von IR-Nanopolarimetrie bei. Um eine nichtdestruktive Charakterisierung von kleinsten Probenmengen und dünnen Filmen bis hin zu Monolagen zu erreichen, setzt IR-Nanopolarimetrie auf mechanische Verstärkung der Messempfindlichkeit bei geringeren Laserpulsleistungen. Letzteres wird durch Abstimmung der Pulsfrequenz des IR-Quantenkaskadenlasers auf eine Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers, d. h. mittels der Resonanzverstärkung, realisiert.

Die Methode transferiert die Vorteile klassischer IR-Polarimetrie auf die Nanoskala, was sie zurzeit einzigartig macht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anisotropie von strukturierten biomolekularen Oberflächen, biomimetischen Aggregaten, dünnen Polymerfilmen sowie Oxidschichten mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie untersucht. Die erstmals präsentierten Studien von Spektrum–Struktur-Korrelationen etablieren die Vielfalt von Analyse- und Anwendungsmöglichkeiten der Methode, sodass sie zum neuen Standard in der IR-Spektroskopie werden könnte. Materialwissenschaftler\*innen, die auf den Gebieten der Polymerforschung, Kristallographie, supramolekularen Chemie und IR-Nanophotonik arbeiten, sowie Biowissenschaftler\*innen und Mediziner\*innen könnten von der Polarisationskontrolle von AFM-IR stark profitieren. Der hier verwendete experimentelle Aufbau ist eine Kombination aus AFM-IR von Anasys Instruments (NanoIR2-Serie) und IR-QCL von Daylight Solutions (MIRcat-Serie). Die in Laboren bereits existierenden AFM-IR-Geräte ließen sich zu IR-nanopolarimetrischen Setups

nachrüsten. Bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Polarisationskontrolle lässt sich erwähnen, dass diese technisch ein Spiegelsystem zur Drehung der intrinsisch linearen Polarisation vom IR-QCL und somit ein kostengünstiges Upgrade von AFM-IR darstellt, das ebenfalls kommerziell erhältlich ist. Im Folgenden erfolgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Vorschlägen für weiterführende Experimente an neuen Probensystemen.

Die Reihenfolge, mit der die Proben untersucht wurden, basierte auf dem Ellipsoidmodell der goldbeschichteten AFM-Spitze in Kontakt mit dünnen Filmen, das mit Hilfe der bewährten FDTD-Methode simuliert wurde. Das eingeführte Modell verschaffte einen vertieften Einblick in die Spitzenverstärkung sowie, im Falle von metallischen bzw. SEIRA-Substraten, die plasmonische Spitze-Substrat-Kopplung bei p-Polarisation. Dabei wurde festgestellt, dass der Einfluss der Spitze auf die IR-Absorption der Probe kurzreichweitig ist und die Verbindung zum Experiment an in-plane orientierten Materialien mit Dicken  $\gtrsim 100 \text{ nm}$  stattdessen mittels analytischer optischer Schichtrechnungen, d. h. modellfrei bezüglich der AFM-Spitze, verlaufen kann. Die Bestimmung von molekularer Orientierung erforderte zwangsläufig Kenntnisse von Richtungen der Übergangsdipolmomente von Schwingungsmoden. Der theoretische Zugang zu Schwingungssignaturen anisotroper Materialien wurde durch DFT-Analysen, die in der IR-Spektroskopie mittlerweile zum Standard gehören, ermöglicht. Zur Interpretation IR-nanopolarimetrischer Spektren von homogenen dünnen Filmen in Bezug auf die Oszillatorstärke kamen die aus der Literatur bekannten bzw. mit Hilfe von IR-SE bestimmten dielektrischen Funktionen zum Einsatz. FT-IR-Mikroskopie mit definierter in-plane Polarisationsrichtung lieferte ergänzende optische Messungen und bildete eine Möglichkeit zur Charakterisierung von plasmonischen Fernfeldanwendungen.

- *Dünne Polymerfilme:* Die Analyse mittels IR-Nanopolarimetrie begann an einem isotropen PGMA-Film auf Si, wo die Spektren eine geringe Oszillatorstärke über den verschwindenden IR-nanopolarimetrischen Kontrast zeigten. Letzterer wurde dabei als Differenz von normierten p- und s-polarisierten IR-Signalen eingeführt. Die Möglichkeit der modellfreien Charakterisierung wurde am Beispiel des uniaxialen  $1.81 \mu\text{m}$  PI-2611-Films auf Si demonstriert. Die gute Übereinstimmung mit der IR-Absorption ohne FDTD-Simulation der AFM-Spitze erlaubte eine simultane Identifizierung der Anisotropie aufgrund der in-plane Orientierung der Polymermoleküle und der Manipulation der Licht-Materie-Wechselwirkung durch die höhere Oszillatorstärke dieses organischen Materials. Beide Effekte waren hier von ähnlicher Größe. Im Falle des dünneren uniaxialen  $84 \text{ nm}$  PI-2611-Films auf Si dominierte dagegen der Effekt der Oszillatorstärke. Dieser Film stellte dabei einen Grenzfall für die modellfreie Interpretation von IR-nanopolarimetrischen Spektren dar.

Die vorgestellte polarisationsabhängige Analytik lässt sich auf andere strukturierte Polymerfilme [28] übertragen. Ferner könnten organische Fasern [68, 359] sowie ausgereifte amyloidartige Fibrillen [82], die auf reges Interesse auf dem Gebiet der Nanomaterialien gestoßen sind [360], auf molekulare Orientierung hin tiefer untersucht werden. Bemerkenswert ist, dass die Methode eine Charakterisierung der Anisotropie von Bulk-Materialien, z. B. von kristallinen Festkörpern, grundsätzlich zulässt [161, 361]. Hier könnten, basierend auf dieser Dissertation, zunächst orthorhombische Kristalle, wie z. B. die Olivingruppe [94], analysiert werden. Letztere kann sowohl in mono- als auch in polykristalliner Form mit nanostrukturierten Domänen vorkommen [362].

- *Biomimetische Aggregate:* Der aggregierte  $22 \text{ nm}$  ZnTPP-Film auf Si stellte eine hierarchisch organisierte biomimetische Oberfläche dar, der supramolekulare Polymerisation zugrunde gelegt werden konnte. Die IR-nanopolarimetrisch aufgenommene biaxiale

Anisotropie verknüpfte die netzwerk- und dendritartige Morphologie im Spätstadium des natürlichen Aggregationsprozesses von ZnTPP mit richtungsabhängigen, intermolekularen H- bzw. J-Typ-Wechselwirkungen von elektrostatischer Natur. Letztere definierten zwei verschiedene Mechanismen der orientierten Anlagerung von überwiegend in-plane angeordneten Supramolekülen. Die Selbstorganisation von ZnTPP, die Aggregatgrößen bis hin zum *mm*-Bereich zur Folge hatte, konnte mit Hilfe des IR-nanopolarimetrischen Kontrasts von orthogonalen Schwingungsbanden aufgeklärt werden.

Die Auflösung der supramolekularen Orientierung in diesem Beispiel macht die Methode für Analysen von hierarchisch aufgebauten biomakromolekularen Aggregaten, z. B. von Kollagen [3] und anderen Faserproteinen [247, 363], organischen Molekülkristallfilmen mit komplexer Morphologie [161] sowie biaxialen biologischen Proben, wie z. B. von kardiovaskulärem Gewebe [364], besonders interessant. Außerdem wäre die Überwachung und Kontrolle supramolekularer Polymerisationsprozesse mittels der AFM-Spitze, wie z. B. des H-J-Übergangs von Porphyrinen [221], zur Erforschung von neuen funktionalen Nanoarchitekturen von hohem Interesse [17].

- *Biomolekulare Oberflächen:* Mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie wurden mehrere fundamentale Experimente an PNA auf strukturierten Verstärkungssubstraten durchgeführt. Zunächst wurde an mit isotropen Maleimidophenylfilmen modifiziertem Graphen die höhere Verstärkung der out-of-plane Komponente und die Möglichkeit der Messung der in-plane Komponente der IR-Absorption im Falle von ultradünnen Schichten auf Metallen gezeigt. Darauf basierend wurde anhand der Biofunktionalisierung von MP-modifizierten Graphenschichten mit Monolagen von PNA mit hauptsächlich out-of-(4.5 nm) und in-plane (1.5 nm) angeordneten Rückgraten auf rauem Goldsubstrat bzw. Split-Ring-Resonatoren jeweils ein hoher IR-nanopolarimetrischer Kontrast demonstriert. Letzterer wurde grundsätzlich sowohl durch die Orientierung der PNA-Moleküle als auch durch die Anisotropie der schichtdickenabhängigen SEIRA-Effekte verursacht. Aus den polarisationsabhängigen Messdaten konnten Informationen bezüglich der doppelagigen Organisation, der Oszillatorstärke von MP, der Homogenität sowie der Aggregation von PNA gewonnen werden.

Diese umfangreiche Charakterisierung der Probenqualität könnte eine Grundlage für hochaufgelöste optische Untersuchungen von PNA-DNA-Duplexen [279] und ferner der Funktion von DNA-Sensoren, zu denen mehrere graphenbasierte Konzepte existieren [256, 365], bilden. Kürzlich wurde die kovalente Anbindung von parallel und senkrecht orientierter Porphyrinmoleküle direkt an das Graphen demonstriert [366, 367]. Die Erkenntnisse aus den Experimenten an biofunktionalisiertem Graphen und Porphyrinen ließen sich für IR-Nanopolarimetrie an solchen neuen, technologisch relevanten Nanomaterialien kombinieren. Weiterhin ist zu erwähnen, dass das Einkapseln von wässrigen Lösungen von Biomolekülen zwischen zwei Graphenschichten den Weg zur in-situ IR-Nanopolarimetrie in Reflexionsgeometrie öffnen könnte [368].

Die Adsorption von isotropen Hgb- und anisotropen ConA-Molekülen, die hauptsächlich in der  $\alpha$ -Helix- bzw.  $\beta$ -Faltblatt-Konformation vorlagen, auf Goldoberflächen stellte ein grundlegendes nanospektroskopisches Experiment an Proteinen dar. Hier konnte die überwiegende in-plane Orientierung der  $\beta$ -Faltblätter von ConA sowohl im multilagigen Bereich mit einer maximalen Dicke von 28 nm als auch in der 4 nm Monolage festgestellt werden, wobei in Letzterer deutliche Hinweise auf Konformationsänderungen durch Anbindungsmechanismen des Proteins ans Au-Substrat in IR-nanopolarimetrischen Spektren zu sehen waren. In dickeren Aggregaten verschwand

die Anisotropie von ConA, was als Folge der Unordnung der Biomakromoleküle interpretiert wurde. Dabei blieb die Sekundärstruktur jedoch wie im Falle von Hgb im Mittel erhalten. Letzteres wurde ebenfalls mittels des in dieser Arbeit vorgeschlagenen optischen Sensors auf Basis von Split-Ring-Resonatoren, der eine gute Übereinstimmung mit den auf der *nm*-Skala aufgenommenen Daten der aggregierten Bereiche im Fernfeld lieferte, demonstriert.

Die hier präsentierte IR-nanopolarimetrische Strategie zur Erforschung der Proteinstruktur an Grenzflächen lässt sich auf viele geordnete, sowohl  $\beta$ -Faltblatt- als auch  $\alpha$ -Helix-reiche Peptid- [292, 333] und Proteinsysteme [15, 25] sowie auf Biomembrane [61, 369] transferieren. Das Potential der Methode in den Lebenswissenschaften reicht von Messungen von einzelnen Amyloid- $\beta$ -Protofibrillen, die als fehlgefaltete Peptide Biomarker der Alzheimer-Krankheit sind [18], und einzelnen Proteinkomplexen [370] bis hin zu Krebszellen [371] und lebenden Bakterien [372], wo auch vergrabene Strukturen gemessen werden können. Hier sind zeitabhängige Studien von z. B. Mechanismen der Fehlfaltung [373] und biomolekularer Wechselwirkungen [26] sowie UV/VIS-induzierter Prozesse [374] prinzipiell möglich.

- *Oxidschichten:* Am Beispiel einer 100 *nm* thermischen SiO<sub>2</sub>-Schicht auf Si wurde zunächst gezeigt, dass IR-Nanopolarimetrie nicht nur für weiche, organische Materialien geeignet ist. Die Möglichkeit des direkten Nachweises der BE-Mode resultierte aus der Kompensation des geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Siliziumdioxids durch höhere IR-QCL-Pulsleistungen. In einer 2 *nm* nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht von Si wurde die Spitzenverstärkung, d. h. der SEIRA-Effekt der AFM-Spitze, zur Anregung der ENZ-Mode eingesetzt. Insbesondere wurde dabei die FDTD-Modellierung nahfeldinduzierter IR-Absorption von ultradünnen Filmen experimentell bestätigt. Die Studie zeigte die hervorragende Eignung der Methode zur Charakterisierung der anisotropen Verstärkung von Licht-Materie-Wechselwirkungen mit Hilfe der zwei Dünnschicht-Polaritonen in der Nähe von  $\text{Re}(\epsilon) = 0$  bei starken Oszillatoren, woraufhin SEIRA-Fernfeldanwendungen auf Basis von Nanodots, Gitterstreifen und Split-Ring-Resonatoren folgten. Die plasmonische Anisotropie dieser Nanomaterialien konnte mit Hilfe von RCWA-Simulationen verstanden werden. Es wurde festgestellt, dass die starke SRR-ENZ-Kopplung zur Modifikation der Gyrotropie von SRR verwendet werden kann, was die Untersuchung von chiralen Analyten vereinfachen könnte.

Die Vorgehensweise kann auf andere Materialien, z. B. SiC [375], sowie heterogene polaritonische Strukturen übertragen werden, wo kontrastreiche IR-Aufnahmen zu erwarten sind [60, 376]. Außerdem könnten BE- und ENZ-Moden von dotierten Halbleiterfilmen mit spannungskontrollierter dielektrischer Funktion [317, 340] mittels IR-Nanopolarimetrie untersucht werden.

Zum Abschluss der Dissertation lassen sich noch Verbesserungsvorschläge und mögliche zukünftige Erweiterungen von IR-Nanopolarimetrie formulieren, welche die Methode an die Anwendungsgebiete anpassen könnten.

- *Polarisationskontrolle:* Der verwendete Polarisationsrotator erlaubt lediglich zwei Einstellungen, die p- und s-Polarisation. Hier könnte man andere Spiegelsysteme, die eine beliebige lineare Polarisationsdrehung erlauben [377], einsetzen. Ferner lässt sich die zirkuläre Polarisation mittels  $\lambda/4$ -Plättchen erzeugen, was den Zugang zum zirkulären Dichroismus (CD) auf der Nanoskala ermöglicht [83]. Letzteres könnte, wie bereits im Falle von SRR vorgeschlagen, zunächst an bekannten Proteinen, wie z. B. Hgb und ConA [259], sowie an chiralen amyloidartigen Fibrillen, die in zwei Enantiomeren Formen vorkommen [355], bzw. an einigen Porphyrinaggregaten [224] getestet werden.

Ein drehbarer Probenhalter würde die Analysemöglichkeiten von IR-Nanopolarimetrie ebenfalls deutlich erweitern [161].

- *IR-Quelle:* Innovationen auf dem Gebiet der IR-Quantenkaskadenlaser erweitern den spektralen Bereich und ermöglichen schnellere Messungen von Spektren. Im Jahr 2018 wurden bereits die ersten hyperspektralen AFM-IR mit erweitertem IR-Bereich von Bruker kommerzialisiert [378]. Die Technologie macht mehrere IR-Aufnahmen während einer AFM-Aufnahme und somit eine hyperspektrale Analyse [379] bei einer festen Polarisation möglich. IR-Nanopolarimetrie bis hin zum ferninfraroten und THz-Bereich bei hoher zeitlicher Auflösung könnte ebenfalls schon bald Realität werden [380]. Diese Spektralbereiche sind für Erforschung anorganischer Materialien, u. a. Oxidschichten, von großer Bedeutung [381]. In Bezug auf den nahinfraroten Bereich sei hier auf andere IR-Laserquellen hingewiesen [133, 361].

- *Kontrolle der Umgebungsparameter:* Zur Erzeugung von definierter relativer Luftfeuchtigkeit und Temperatur können eine spezielle Kammer bzw. ein beheizbarer Probenstisch verwendet werden. Beides ist mittlerweile für AFM-IR der NanoIR2-Serie kommerziell erhältlich [148] und könnte z. B. zur präzisen Charakterisierung der Wasseraufnahme von Polymeren genutzt werden [382, 383]. IR-nanopolarimetrische In-situ-Experimente an Fest-Flüssig-Grenzflächen könnten mit Hilfe von Setups mit ATR-Geometrie („bottom-up“), z. B. auf Basis von NanoIR, realisiert werden [384–386]. Bezüglich der neuen Probensysteme lassen sich hier funktionale Polymerbürsten [387], die u. a. eine kontrollierbare Proteinadsorption erlauben [232], sowie biosensorische Oberflächen [26] erwähnen.

- *Modellierung der Methode:* Komplexere wissenschaftliche Fragestellungen in Bezug auf IR-Nanopolarimetrie erfordern den Übergang zu multiphysikalischen Simulationen. Mit Hilfe einer geeigneten Software, wie z. B. COMSOL [388], kann man aus der mittels des FDTD-Modells bestimmten IR-Absorption den Temperaturanstieg [90, 126] und folgend die photothermische Expansion berechnen [70, 389]. Auf diese Weise ließe sich die zeitliche Dynamik der resultierenden Kraft auf die AFM-Spitze und somit des IR-nanopolarimetrischen Signals numerisch studieren. Hier könnte man mit isotropen Filmen bzw. Aggregaten unter Annahme von Bulk-Werten für die multiphysikalischen Parameter anfangen [73]. Bei orientierten Materialien sind Letztere im Allgemeinen nicht nur anisotrop, sondern auch abhängig von der Dicke. Hier bietet es sich an, zunächst die Rechnungen von bekannten Beispielen, wie z. B. der anisotropen Polyimidfilme, durchzuführen [186, 187].

Die in dieser Dissertation präsentierten FDTD-Simulationen wurden mittels eines handelsüblichen Rechners durchgeführt. Mit größeren Rechenressourcen, z. B. unter Verwendung von Clusterrechnungen, ließen sich feinere Modelle für die pyramidenförmige AFM-Spitze aus Si mit Au-Beschichtung [98, 390] und die Proben- bzw. Substratoberflächen [119, 391] entwickeln. Dabei könnte man die in diesem Fall notwendige, größere Rechendomäne [59] durch variable Zellengröße des FDTD-Netzes kompensieren [107].

- *Berücksichtigung von mechanischen Probeneigenschaften:* Die Steifigkeit der Probe bestimmt die Frequenz der Kontakt-Eigenmode des AFM-Cantilevers mit und kann die nanopolarimetrischen IR-Aufnahmen von z. B. einer senkrecht zur Probenebene orientierten Grenzfläche zwischen zwei zu untersuchenden, IR-absorbierenden Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften signifikant modifizieren. Obwohl die Verhältnisse von IR-Aufnahmen eine visuelle Trennung von chemischem und mechanischem Kontrast in einigen Fällen ermöglichen können [392], muss zur genaueren, hochaufgelösten Analyse von solchen Proben das resonanzverstärkte Setup

erweitert werden. Hierzu können IR-QCL-Pulsfolgen bei einer variablen Pulsfrequenz (Chirps) [105] oder Piezoaktuatoren, die den Probenstisch zur Simulation der photothermischen Expansion in mechanische Schwingungen versetzen [393], implementiert werden.

Prinzipiell lässt sich IR-Nanopolarimetrie im intermittierenden Modus (Tapping-Modus) des AFM ebenfalls betreiben [394]. Bemerkenswert ist, dass AFM-IR mit Tapping-Modus im Jahr 2017 von Anasys Instruments kommerzialisiert wurde. Darüber hinaus wurde im sogenannten Peak-Force-Tapping-Modus eine simultane Aufnahme der Kraft-Abstands-Kurve und der photothermischen Expansion der Probe nach Absorption eines einzelnen IR-QCL-Pulses demonstriert [395]. Die komplementären Aussagen in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der Probe in Kombination mit der hyperspektralen Erweiterung könnten multivariate Analysen mit Hilfe von IR-Nanopolarimetrie ermöglichen [396].

- *Modifikation der AFM-Spitze:* Eine höhere Resonanzverstärkung und somit Sensitivität der Methode kann man insbesondere durch Modifikation des Arms des Cantilevers erreichen, was auf höhere IR-QCL-(Puls)leistungen verzichten lässt [153]. Durch Funktionalisierung der Spitze mit Biomolekülen könnte sich ein neuer Weg zur Charakterisierung von Biosensoren mittels IR-Nanopolarimetrie eröffnen [397]. Darüber hinaus wäre eine Verstärkung des zirkularen Dichroismus, der in ultradünnen chiralen Proben typischerweise sehr schwach ausgeprägt ist, mittels einer gyrotropen Nanostruktur auf der Spitze (als Sensorelement in Analogie zum SRR) denkbar [398].

Es existieren verschiedene Ansätze, um neben der photothermischen Expansion auch Informationen bezüglich der Wärmeleitfähigkeit einer (u. a. heterogenen) Probe, die in den Materialwissenschaften [399] sowie für die multiphysikalische Modellierung von IR-Nanopolarimetrie von großer Bedeutung sind, mit Hilfe der Spitze aufzunehmen. Ältere Konzepte [335] messen die zeitliche Dynamik der Temperatur der AFM-Spitze mittels elektrischer Schaltungen [400]. Neuere Entwicklungen basieren auf zeitaufgelöster optomechanischer Detektion mit Hilfe eines mit nanophotonischem Ringresonator modifizierten Cantilevers [389]. Letztere sind somit nicht mehr auf die hohe Leitfähigkeit der AFM-Spitze angewiesen. Man müsste jedoch in beiden Fällen auf die Resonanzverstärkung, welche ein zeitlich periodisches Signal liefert, verzichten.

- *Kombination mit anderen Methoden:* Als AFM-basierte Methode lässt sich IR-Nanopolarimetrie mit s-SNOM kombinieren [83]. Aufgrund der Phasensensitivität von s-SNOM [401] ist diese Kombination für SRR sowie andere kurzgeschlossene Metamaterialien [402] besonders interessant, da IR-nanopolarimetrische Untersuchungen von plasmonischen Absorptionsmaxima in solchen aus einem einzelnen Nanodraht bestehenden Strukturen Oberflächenbeschichtungen mit geringen  $\kappa$ -Werten erfordern [336, 403]. Es ist zu bemerken, dass experimentelle Setups bestehend aus AFM-IR und s-SNOM seit dem Jahr 2015 auf dem Markt sind [152]. Außerdem ließe sich IR-Nanopolarimetrie mit TERS, was kontrastreichere spitzenbasierte Untersuchungen von z. B. einzelnen Viruspartikeln erlauben könnte [404], sowie auch mit Fluoreszenzmikroskopie [54] und Massenspektrometrie [405] kombinieren.

IR-Nanopolarimetrie bietet somit zahlreiche Modifikations- und Erweiterungsmöglichkeiten und stellt daher eine zukunftssträchtige Methode mit sehr hohem Anwendungspotential in verschiedenen Forschungsgebieten dar.

# Literaturverzeichnis

- [1] Q. Zhang, S.-J. Liu, S.-H. Yu, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 191–207, DOI [c8v2rh](#).
- [2] H. Cölfen, S. Mann, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2350–2365, DOI [c5fcbk](#).
- [3] A. Gautieri, S. Vesentini, A. Redaelli, M. J. Buehler, *Nano Letters* **2011**, *11*, 757–766, DOI [bsj2hg](#).
- [4] F.-C. Yang, R. D. Peters, H. Dies, M. C. Rheinstädter, *Soft Matter* **2014**, *10*, 5541–5549, DOI [dfrx](#).
- [5] G. A. Ozin, *Chemical Communications* **2000**, *6*, 419–432, DOI [bz3fns](#).
- [6] H.-E. Jin, J. Jang, J. Chung, H. J. Lee, E. Wang, S.-W. Lee, W.-J. Chung, *Nano Letters* **2015**, *15*, 7138–7145, DOI [f7vhgc](#).
- [7] H. Levine, E. Ben-Jacob, *Physical Biology* **2004**, *1*, P14–P22, DOI [dnk6bq](#).
- [8] E. Ploshnik, A. Salant, U. Banin, R. Shenhar, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2774–2779, DOI [c5dq3](#).
- [9] W. Bian, C. P. Jackman, N. Bursac, *Biofabrication* **2014**, *6*, 024109, DOI [dfrz](#).
- [10] J. Schwan, A. T. Kwaczala, T. J. Ryan, O. Bartulos, Y. Ren, L. R. Sewanan, A. H. Morris, D. L. Jacoby, Y. Qyang, S. G. Campbell, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 32068, DOI [f9ksxp](#).
- [11] M. Valderrábano, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **2007**, *94*, 144–168, DOI [fwnbd3](#).
- [12] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5687–5754, DOI [c4vsh6](#).
- [13] D. Mandal, A. N. Shirazi, K. Parang, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12*, 3544–3561, DOI [dfrt](#).
- [14] C. Meier, Y. Wu, G. Pramanik, T. Weil, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 219–227, DOI [f5pw39](#).
- [15] P.-N. Cheng, J. D. Pham, J. S. Nowick, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5477–5492, DOI [f4sz2w](#).
- [16] M. Endo, T. Fukui, S. H. Jung, S. Yagai, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14347–14353, DOI [f895jt](#).
- [17] D. van der Zwaag, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 8334–8336, DOI [f279g5](#).
- [18] T. P. J. Knowles, M. Vendruscolo, C. M. Dobson, *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2014**, *15*, 384–396, DOI [gfx44](#).
- [19] S. M. Doyle, O. Genest, S. Wickner, *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2013**, *14*, 617–629, DOI [f5bxmx](#).

- [20] Y.-H. Liao, Y.-J. Chang, Y. Yoshiike, Y.-C. Chang, Y.-R. Chen, *Small* **2012**, *8*, 3631–3639, DOI [fz6hh5](#).
- [21] B. Kasemo, *Surface Science* **2002**, *500*, 656–677, DOI [d2d933](#).
- [22] A. Relini, N. Marano, A. Gliozzi, *Biomolecules* **2014**, *4*, 20–55, DOI [gb86n9](#).
- [23] N. Kovacs, D. Patko, N. Orgovan, S. Kurunczi, J. J. Ramsden, F. Vonderviszt, R. Horvath, *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 5382–5389, DOI [f42fhq](#).
- [24] M. Rabe, D. Verdes, S. Seeger, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *162*, 87–106, DOI [cc5jnf](#).
- [25] M. Shimizu, K. Kobayashi, H. Morii, K. Mitsui, W. Knoll, T. Nagamune, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2003**, *310*, 606–611, DOI [dfjj4x](#).
- [26] R. Adato, H. Altug, *Nature Communications* **2013**, *4*, 2154, DOI [gbdnzj](#).
- [27] P. M. Mendes, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 2512–2529, DOI [dv8cwd](#).
- [28] Y. Yao, H. Dong, W. Hu, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5197–5205, DOI [dfrs](#).
- [29] A. Kontogeorgos, D. R. E. Snoswell, C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 233909, DOI [ckmr73](#).
- [30] E. D. Cranston, D. G. Gray, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *325*, 44–51, DOI [fk7kxk](#).
- [31] H. Wang, Y. Xu, X. Yu, R. Xing, J. Liu, Y. Han, *Polymers* **2013**, *5*, 1272–1324, DOI [gcfkdx](#).
- [32] I. Botiz, N. Stingelin, *Materials* **2014**, *7*, 2273–2300, DOI [f54ktn](#).
- [33] J. R. Tumbleston, B. A. Collins, L. Yang, A. C. Stuart, E. Gann, W. Ma, W. You, H. Ade, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 385–391, DOI [f5zjsc](#).
- [34] T. D. Schmidt, T. Lampe, D. Sylvinson M. R., P. I. Djurovich, M. E. Thompson, W. Brütting, *Physical Review Applied* **2017**, *8*, 037001, DOI [gbx5gb](#).
- [35] K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn, *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer, **2014**, DOI [dfps](#).
- [36] X. Ma, J. Liu, C. Ni, D. C. Martin, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 428–431, DOI [dfrv](#).
- [37] K. Haraguchi, *Polymer Journal* **2011**, *43*, 223–241, DOI [ftxxbk](#).
- [38] I. Liberal, N. Engheta, *Nature Photonics* **2017**, *11*, 149–158, DOI [dfqn](#).
- [39] X. Niu, X. Hu, S. Chu, Q. Gong, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1701292, DOI [dwjt](#).
- [40] K. Hinrichs, M. Gensch, N. Esser, *Applied Spectroscopy* **2005**, *59*, 272A–282A, DOI [c8sg3q](#).
- [41] A. Röseler in *Handbook of Ellipsometry*, (Eds.: H. G. Tompkins, E. A. Irene), Elsevier, **2005**, Chapter 11, DOI [dgjtrb](#).
- [42] R. Oldenbourg, M. Shribak in *Handbook of Optics, Third Edition – Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments*, (Eds.: M. Bass, C. DeCusatis, J. M. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. N. Mahajan, E. Van Stryland), McGraw-Hill, Inc., **2009**, Chapter 28, <https://www.mhprofessional.com/9780071498890-usa-handbook-of-optics-third-edition-volume-i-geometrical-and-physical-optics-polarized-light-components-and-instrumentsset>.

- [43] K. Hinrichs, A. Furchner, J. Rappich, T. W. H. Oates, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 13557–13563, DOI [f44t45](#).
- [44] K. Hinrichs, A. Furchner, G. Sun, M. Gensch, J. Rappich, T. W. H. Oates, *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 648–652, DOI [f6rvdz](#).
- [45] T. J. Gould, M. S. Gunewardene, M. V. Gudheti, V. V. Verkhusha, S.-R. Yin, J. A. Gosse, S. T. Hess, *Nature Methods* **2008**, *5*, 1027–1030, DOI [br4tb5](#).
- [46] N. Hafi, M. Grunwald, L. S. van den Heuvel, T. Aspelmeier, J.-H. Chen, M. Zagrebelsky, O. M. Schütte, C. Steinem, M. Korte, A. Munk, P. J. Walla, *Nature Methods* **2014**, *11*, 579–584, DOI [f528qr](#).
- [47] R. Sabaté, S. J. Saupe, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2007**, *360*, 135–138, DOI [bsqtqf](#).
- [48] J. Lazar, A. Bondar, S. Timr, S. J. Firestein, *Nature Methods* **2011**, *8*, 684–690, DOI [chdm5j](#).
- [49] I. I. Smalyukh, S. V. Shiyankovskii, O. D. Lavrentovich, *Chemical Physics Letters* **2001**, *336*, 88–96, DOI [crsd7q](#).
- [50] N. Baden, H. Kobayashi, N. Urayama, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2020**, *25*, 1–7, DOI [dv4s](#).
- [51] S. H. Parekh, K. F. Domke, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 11822–11830, DOI [f2dqkc](#).
- [52] L. Xiao, Z. D. Schultz, *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 440–458, DOI [dfr5](#).
- [53] E. A. Muller, B. Pollard, M. B. Raschke, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 1275–1284, DOI [f679w7](#).
- [54] A. Dazzi, C. B. Prater, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 5146–5173, DOI [f9gntz](#).
- [55] D. Nowak, W. Morrison, H. K. Wickramasinghe, J. Jahng, E. Potma, L. Wan, R. Ruiz, T. R. Albrecht, K. Schmidt, J. Frommer, D. P. Sanders, S. Park, *Science Advances* **2016**, *2*, e1501571, DOI [f928rk](#).
- [56] A. Jarzembski, C. Shaskey, K. Park, *Frontiers in Energy* **2018**, *12*, 43–71, DOI [gc79dt](#).
- [57] J. M. Atkin, S. Berweger, A. C. Jones, M. B. Raschke, *Advances in Physics* **2012**, *61*, 745–842, DOI [dfsd](#).
- [58] S. Mastel, A. A. Govyadinov, T. V. A. G. de Oliveira, I. Amenabar, R. Hillenbrand, *Applied Physics Letters* **2015**, *106*, 023113, DOI [dfr7](#).
- [59] A. S. McLeod, P. Kelly, M. D. Goldflam, Z. Gainsforth, A. J. Westphal, G. Dominguez, M. H. Thiemens, M. M. Fogler, D. N. Basov, *Physical Review B* **2014**, *90*, 085136, DOI [gf3wdt](#).
- [60] Y. Huang, D. Legrand, R. Vincent, E. A. Dogbe Foli, D. Nowak, G. Lerondel, R. Bachelot, T. Taliercio, F. Barho, L. Cerutti, F. Gonzalez-Posada, B. K. Tay, A. Bruyant, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 4352–4359, DOI [gfqx27](#).
- [61] I. Amenabar, S. Poly, W. Nuansing, E. H. Hubrich, A. A. Govyadinov, F. Huth, R. Krutokhvostov, L. Zhang, M. Knez, J. Heberle, A. M. Bittner, R. Hillenbrand, *Nature Communications* **2013**, *4*, 2890, DOI [gbffxs](#).
- [62] B. J. Bohn, M. Schnell, M. A. Kats, F. Aieta, R. Hillenbrand, F. Capasso, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3851–3858, DOI [dfr8](#).

- [63] M. Rang, A. C. Jones, F. Zhou, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, Y. Xia, M. B. Raschke, *Nano Letters* **2008**, *8*, 3357–3363, DOI [dvv6sd](#).
- [64] K.-D. Park, M. B. Raschke, *Nano Letters* **2018**, *18*, 2912–2917, DOI [gdkq3j](#).
- [65] W. Fu, W. Zhang, *Small* **2017**, *13*, 1603525, DOI [f3tzxs](#).
- [66] S. S. Kharintsev, A. I. Fishman, S. K. Saikin, S. G. Kazarian, *Nanoscale* **2016**, *8*, 19867–19875, DOI [f9djib](#).
- [67] K.-D. Park, T. Jiang, G. Clark, X. Xu, M. B. Raschke, *Nature Nanotechnology* **2018**, *13*, 59–64, DOI [dfr9](#).
- [68] A. Dazzi, C. B. Prater, Q. Hu, D. B. Chase, J. F. Rabolt, C. Marcott, *Applied Spectroscopy* **2012**, *66*, 1365–1384, DOI [dfsf](#).
- [69] M. Unger, C. Marcott in *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, (Ed.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, Inc., **2017**, pp. 1–26, DOI [dfr6](#).
- [70] A. Dazzi, C. Policar in *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*, (Eds.: C. M. Pradier, Y. J. Chabal), Elsevier, **2011**, Chapter 9, DOI [b8h3xs](#).
- [71] C. Marcott, T. Awatani, J. Ye, D. Gerrard, M. Lo, K. Kjoller, *Spectroscopy Europe* **2014**, *26*, 18–22, <https://www.spectroscopyeurope.com/article/review-nanoscale-infrared-spectroscopy-applications-energy-related-materials>.
- [72] A. Dazzi, F. Glotin, R. Carminati, *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, 124519, DOI [c93qmf](#).
- [73] F. Lu, M. Jin, M. A. Belkin, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 307–312, DOI [f5wzg4](#).
- [74] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, J. M. Ortega, *Optics Letters* **2005**, *30*, 2388–2390, DOI [bf52cc](#).
- [75] B. Lahiri, G. Holland, A. Centrone, *Small* **2013**, *9*, 439–445, DOI [fz7j64](#).
- [76] A. M. Katzenmeyer, J. Chae, R. Kasica, G. Holland, B. Lahiri, A. Centrone, *Advanced Optical Materials* **2014**, *2*, 718–722, DOI [f2tp9k](#).
- [77] B. Lahiri, G. Holland, V. Aksyuk, A. Centrone, *Nano Letters* **2013**, *13*, 3218–3224, DOI [gfwst9](#).
- [78] V. Aksyuk, B. Lahiri, G. Holland, A. Centrone, *Nanoscale* **2015**, *7*, 3634–3644, DOI [dfsj](#).
- [79] J. R. Felts, S. Law, C. M. Roberts, V. Podolskiy, D. M. Wasserman, W. P. King, *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 152110, DOI [gfwst8](#).
- [80] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec, A. Centrone, *Optics Express* **2015**, *23*, 25912–25922, DOI [dfsr](#).
- [81] J. Chae, B. Lahiri, A. Centrone, *ACS Photonics* **2016**, *3*, 87–95, DOI [f77m2s](#).
- [82] F. S. Ruggeri, C. Byrne, L. Khemtourian, G. Ducouret, G. Dietler, Y. Jacquot, *Journal of Peptide Science* **2015**, *21*, 95–104, DOI [f6xfkr](#).
- [83] A. B. Khanikaev, N. Arju, Z. Fan, D. Purtseladze, F. Lu, J. Lee, P. Sarriugarte, M. Schnell, R. Hillenbrand, M. A. Belkin, G. Shvets, *Nature Communications* **2016**, *7*, 12045, DOI [f8tqhb](#).
- [84] F. Capasso, *Optical Engineering* **2010**, *49*, 111102, DOI [cr9wrj](#).
- [85] Y. Yao, A. J. Hoffman, C. F. Gmachl, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 432–439, DOI [dfqc](#).

- [86] M. Pilling, P. Gardner, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 1935–1957, DOI [f8wr76](#).
- [87] A. Schwaighofer, M. Brandstetter, B. Lendl, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 5903–5924, DOI [dfp7](#).
- [88] K. Hinrichs, T. Shaykhtudinov, C. Kratz, A. Furchner, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2019**, *37*, 060801, DOI [dfnj](#).
- [89] K. Hinrichs, T. Shaykhtudinov, J. Rappich, C. Kratz, A. Furchner, *Proceedings of SPIE* **2021**, *11635*, 116350U, DOI [f3fj](#).
- [90] F. Lu, M. A. Belkin, *Optics Express* **2011**, *19*, 19942–19947, DOI [chjdrq](#).
- [91] MIRcat Mid-IR Laser, Produktbroschüre, Daylight Solutions, Inc., **2014**, <https://www.daylightsolutions.com/product/mircat/>.
- [92] NanoIR2, Produktbroschüre, Anasys Instruments Corporation, **2014**, <https://www.anasysinstruments.com/products/nanoir2/>.
- [93] A. Dazzi, J. Saunier, K. Kjoller, N. Yagoubi, *International Journal of Pharmaceutics* **2015**, *484*, 109–114, DOI [f6592b](#).
- [94] D. Fabian, T. Henning, C. Jäger, H. Mutschke, J. Dorschner, O. Wehrhan, *Astronomy & Astrophysics* **2001**, *378*, 228–238, DOI [fbczrj](#).
- [95] MIRcat Tunable Mid-IR External Cavity Laser System User Manual, D11-00028-01\_J, Benutzerhandbuch, Daylight Solutions, Inc., **2015**, <https://www.daylightsolutions.com/product/mircat/>.
- [96] NanoIR2-FS, Produktbroschüre, Anasys Instruments Corporation, **2017**, <https://www.anasysinstruments.com/products/nanoir2-fs/>.
- [97] A. Centrone, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2015**, *8*, 101–126, DOI [dfpw](#).
- [98] SICONGG AFM-Spitzen, AppNano SPM Probes and Accessories, Produktkatalog, Applied NanoStructures, Inc., **2017**, <http://www.appnano.com/search-products/sicongg>.
- [99] R. M. Roth, N. C. Panoiu, M. M. Adams, R. M. Osgood, Jr., C. C. Neacsu, M. B. Raschke, *Optics Express* **2006**, *14*, 2921–2931, DOI [c6rqx8](#).
- [100] J. Aizpurua, T. Taubner, F. J. G. de Abajo, M. Brehm, R. Hillenbrand, *Optics Express* **2008**, *16*, 1529–1545, DOI [fkjdx9](#).
- [101] J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 395703, DOI [dfsv](#).
- [102] Y.-C. Lin, H. Komatsu, J. Ma, P. H. Axelsen, Z. Fakhraai, *RSC Advances* **2016**, *6*, 114286–114295, DOI [dfsw](#).
- [103] W. I. Gruszecki, A. J. Kulik, E. Janik, J. Bednarska, R. Luchowski, W. Grudzinski, G. Dietler, *Nanoscale* **2015**, *7*, 14659–14662, DOI [dfss](#).
- [104] J. R. Felts, K. Kjoller, M. Lo, C. B. Prater, W. P. King, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8015–8021, DOI [f374g6](#).
- [105] G. Ramer, F. Reisenbauer, B. Steindl, W. Tomischko, B. Lendl, *Applied Spectroscopy* **2017**, *71*, 2013–2020, DOI [gfz8rq](#).
- [106] F. S. Ruggeri, S. Vieweg, U. Cendrowska, G. Longo, A. Chiki, H. A. Lashuel, G. Dietler, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 31155, DOI [f8xp7x](#).
- [107] Z. Yang, Q. Li, F. Ruan, Z. Li, B. Ren, H. Xu, Z. Tian, *Chinese Science Bulletin* **2010**, *55*, 2635–2642, DOI [bpxzr8](#).

- [108] C.-T. Wang, B. Jiang, Y.-W. Zhou, T.-W. Jiang, J.-H. Liu, G.-D. Zhu, W.-B. Cai, *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 10541–10548, DOI [dwfr](#).
- [109] K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, *Applied Spectroscopy* **2018**, *72*, 817–832, DOI [dfnm](#).
- [110] T. Shaykhutdinov, S. D. Pop, A. Furchner, K. Hinrichs, *ACS Macro Letters* **2017**, *6*, 598–602, DOI [gbkp9d](#).
- [111] K. Hinrichs, J. Rappich, T. Shaykhutdinov, *Physica Status Solidi (b)* **2020**, *257*, 1900490, DOI [dff9](#).
- [112] K. Hinrichs, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, F. Rösicke, C. Schöniger, C. Arenz, N. H. Nickel, J. Rappich in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, (Ed.: K. Wandelt), Elsevier, **2018**, pp. 80–94, DOI [dfnn](#).
- [113] F. Rösicke, M. A. Gluba, T. Shaykhutdinov, G. Sun, C. Kratz, J. Rappich, K. Hinrichs, N. H. Nickel, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 9308–9311, DOI [dfnq](#).
- [114] T. Shaykhutdinov, A. Furchner, J. Rappich, K. Hinrichs, *Optical Materials Express* **2017**, *7*, 3706–3714, DOI [dfnp](#).
- [115] T. W. H. Oates, T. Shaykhutdinov, T. Wagner, A. Furchner, K. Hinrichs, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7197–7201, DOI [f2t63q](#).
- [116] T. W. H. Oates, T. Shaykhutdinov, T. Wagner, A. Furchner, K. Hinrichs, *Optical Materials Express* **2014**, *4*, 2646–2655, DOI [dfns](#).
- [117] D. Gkogkou, B. Schreiber, T. Shaykhutdinov, H. K. Ly, U. Kuhlmann, U. Gernert, S. Facsko, P. Hildebrandt, N. Esser, K. Hinrichs, I. M. Weidinger, T. W. H. Oates, *ACS Sensors* **2016**, *1*, 318–323, DOI [dfnr](#).
- [118] D. Gkogkou, T. Shaykhutdinov, T. W. H. Oates, U. Gernert, B. Schreiber, S. Facsko, P. Hildebrandt, I. M. Weidinger, N. Esser, K. Hinrichs, *Applied Surface Science* **2017**, *421*, 460–464, DOI [gbwzsk](#).
- [119] D. Gkogkou, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, T. W. H. Oates, P. Hildebrandt, I. M. Weidinger, K. H. Ly, N. Esser, K. Hinrichs, *Analyst* **2019**, *144*, 5271–5276, DOI [dfnk](#).
- [120] A. Tomasovic, T. Brand, C. Schanbacher, S. Kramer, M. W. Hümmer, P. Godoy, W. Schmidt-Heck, P. Nordbeck, J. Ludwig, S. Homann, A. Wiegering, T. Shaykhutdinov, C. Kratz, R. Knüchel, H.-K. Müller-Hermelink, A. Rosenwald, N. Frey, J. Eichler, D. Dobrev, A. El-Armouche, J. G. Hengstler, O. J. Müller, K. Hinrichs, F. Cuello, A. Zerneck, K. Lorenz, *Nature Communications* **2020**, *11*, 1733, DOI [drfv](#).
- [121] R. W. Robinett, *American Journal of Physics* **1997**, *65*, 190–194, DOI [b6b2vn](#).
- [122] A. Tramer, C. Jungen, F. Lahmani, *Energy Dissipation in Molecular Systems*, Springer, **2005**, DOI [bntvd6](#).
- [123] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry, Ninth Edition*, Oxford University Press, **2010**, <https://global.oup.com/academic/product/atkins-physical-chemistry-9780198769866?q=atkins&lang=en&cc=de>.
- [124] H. Fujisaki, J. E. Straub, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102*, 6726–6731, DOI [ctcnmd](#).
- [125] H. Fujisaki, Y. Zhang, J. E. Straub, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 144910, DOI [cvwgzp](#).

- [126] J. R. Felts, H. Cho, M.-F. Yu, L. A. Bergman, A. F. Vakakis, W. P. King, *Review of Scientific Instruments* **2013**, *84*, 023709, DOI [f4p3dw](#).
- [127] A. M. Katzenmeyer, V. Aksyuk, A. Centrone, *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 1972–1979, DOI [f4mrqw](#).
- [128] B. T. O’Callahan, J. Yan, F. Menges, E. A. Muller, M. B. Raschke, *Nano Letters* **2018**, *18*, 5499–5505, DOI [gfbmp5](#).
- [129] N. Hannoschöck, *Wärmeleitung und -transport*, Springer, **2018**, DOI [dfs2](#).
- [130] J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, *A Heat Transfer Textbook, Fourth Edition*, Phlogiston Press, **2018**, <http://ahtt.mit.edu>.
- [131] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook, Second Edition*, Springer, **2007**, DOI [b3g8dd](#).
- [132] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Borodinov, O. S. Ovchinnikova, N. V. Morozovsky, S. V. Kalinin, *Applied Physics Letters* **2018**, *112*, 033105, DOI [dfsp](#).
- [133] A. M. Katzenmeyer, G. Holland, K. Kjoller, A. Centrone, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 3154–3159, DOI [dfr2](#).
- [134] F. S. Ruggeri, J. Habchi, A. Cerreta, G. Dietler, *Current Pharmaceutical Design* **2016**, *22*, 3950–3970, DOI [dfp4](#).
- [135] K. Sweers, K. van der Werf, M. Bennink, V. Subramaniam, *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 270, DOI [fb5t3d](#).
- [136] B. Cappella, G. Dietler, *Surface Science Reports* **1999**, *34*, 1–104, DOI [fd8qk8](#).
- [137] D. C. Lin, E. K. Dimitriadis, F. Horkay, *Journal of Biomechanical Engineering* **2007**, *129*, 430–440, DOI [b8768h](#).
- [138] D. C. Lin, E. K. Dimitriadis, F. Horkay, *Journal of Biomechanical Engineering* **2007**, *129*, 904–912, DOI [bpnwqf](#).
- [139] F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. Da Róz, E. C. Ziemath, O. N. Oliveira, Jr., *International Journal of Molecular Sciences* **2012**, *13*, 12773–12856, DOI [gchq5n](#).
- [140] NanoIR2 System User’s Manual, #00-0017-01, Benutzerhandbuch, Anasys Instruments Corporation, **2014**, <https://www.anasysinstruments.com/manuals-2/>.
- [141] Standard AFM Modes User’s Manual, #00-0018-01, Benutzerhandbuch, Anasys Instruments Corporation, **2014**, <https://www.anasysinstruments.com/manuals-2/>.
- [142] Anasys Studio Software Manual, #00-0009-03, Benutzerhandbuch, Anasys Instruments Corporation, **2014**, <https://www.anasysinstruments.com/manuals-2/>.
- [143] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Science* **1994**, *264*, 553–556, DOI [dmm23k](#).
- [144] A. Hugi, R. Maulini, J. Faist, *Semiconductor Science and Technology* **2010**, *25*, 083001, DOI [fknqfw](#).
- [145] S. E. White, M. A. Cataluna, *Photonics* **2015**, *2*, 719–744, DOI [dfp8](#).
- [146] H. C. Liu, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 1682–1684, DOI [dthbwc](#).
- [147] J. Grahmann, A. Merten, A. Herrmann, R. Ostendorf, D. Bleh, C. Drabe, J. Kamenz, *Proceedings of SPIE* **2015**, *9375*, 93750W, DOI [dfp9](#).

- [148] NanoIR Accessories and Options, Applikationsnote, Anasys Instruments Corporation, 2018, <https://www.anasysinstruments.com/laser-accessories-and-afm-options/>.
- [149] MePS (Mechanical Polarization Switch), Produktbroschüre, CE Optics Ltd., 2012, <https://www.ceoptics.hu/meps.html>.
- [150] Creating Transmission and Reflection Holograms, Applikationsnote, Three Dimensional Imagery, Inc. (3DI), 1996, [http://www.3dimagery.com/create\\_sb\\_trans\\_hologram.html](http://www.3dimagery.com/create_sb_trans_hologram.html).
- [151] A. Furchner, PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2014, DOI [dfpt](https://doi.org/10.1007/978-3-7089-1444-4).
- [152] s-SNOM Overview, Produktbroschüre, Anasys Instruments Corporation, 2016, <https://www.anasysinstruments.com/s-snom-overview/>.
- [153] K. Kjoller, J. R. Felts, D. Cook, C. B. Prater, W. P. King, *Nanotechnology* 2010, 21, 185705, DOI [b4hdbq](https://doi.org/10.1039/b9hn00004a).
- [154] O. G. Andriotis, W. Manuyakorn, J. Zekonyte, O. L. Katsamenis, S. Fabri, P. H. Howarth, D. E. Davies, P. J. Thurner, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2014, 39, 9–26, DOI [dfst](https://doi.org/10.1016/j.jmbm.2014.08.001).
- [155] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Analytical Chemistry* 1964, 36, 1627–1639, DOI [dktbw4](https://doi.org/10.1021/acs.analychem.4c00001).
- [156] HYPERION User Manual, 3rd edition, Benutzerhandbuch, Bruker Corporation, 2017, <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-microscopes/hyperion-research-ft-ir-microscope.html>.
- [157] T. Shaykhutdinov, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, 2013.
- [158] Gold Coated Substrates, Produktkatalog, Ssens BV, 2017, <http://www.ssens.nl/>.
- [159] T. Osaki, E. Soejima, *Research Bulletin of Fukuoka Institute of Technology* 2010, 42, 129–134, [https://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I10627304-00?trans\\_flg=true&locale=en&ar=4e1f](https://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I10627304-00?trans_flg=true&locale=en&ar=4e1f).
- [160] M. Katari, E. Nicol, V. Steinmetz, G. van der Rest, D. Carmichael, G. Frison, *Chemistry – A European Journal* 2017, 23, 8414–8423, DOI [f9vc7c](https://doi.org/10.1002/chem.201701444).
- [161] V. J. Rao, M. Matthiesen, K. P. Goetz, C. Huck, C. Yim, R. Siris, J. Han, S. Hahn, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, G. S. Duesberg, A. Pucci, J. Zaumseil, *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 5331–5344, DOI [dwfp](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10000).
- [162] High-Performance-Computing-Cluster, Online-Benutzerhandbuch, Institut für Mathematik an der TU Berlin, 2021, [https://www.math.tu-berlin.de/iuk/hpc\\_cluster/benutzung/](https://www.math.tu-berlin.de/iuk/hpc_cluster/benutzung/).
- [163] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry, Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc., 2017, <https://www.wiley-vch.de/de/fachgebiete/naturwissenschaften/introduction-to-computational-chemistry-978-1-118-82599-0>.
- [164] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., 2001, DOI [c3x8pj](https://doi.org/10.1002/9783527300223).
- [165] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 1993, 98, 5648–5652, DOI [d2fq9j](https://doi.org/10.1063/1.467321).
- [166] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98, 11623–11627, DOI [b63tw5](https://doi.org/10.1021/j100070a001).
- [167] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* 1972, 56, 2257–2261, DOI [bfbqd4](https://doi.org/10.1063/1.1734303).

- [168] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta* **1973**, 28, 213–222, DOI [bm3jz9](#).
- [169] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, 3265–3269, DOI [br75tj](#).
- [170] F. Paulat, V. K. K. Praneeth, C. Näther, N. Lehnert, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 2835–2856, DOI [fbnv8p](#).
- [171] R. Słota, M. A. Broda, G. Dyrda, K. Ejsmont, G. Mele, *Molecules* **2011**, 16, 9957–9971, DOI [d2j797](#).
- [172] P. J. Hay, W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 82, 270–283, DOI [bsd34m](#).
- [173] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *Journal of Cheminformatics* **2012**, 4, 17, DOI [bzpz](#).
- [174] T. A. Halgren, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 490–519, DOI [djjtmg](#).
- [175] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Third Edition*, Gaussian, Inc., **2015**, <http://gaussian.com/expchem3/>.
- [176] Gaussian 16 User's Reference, Online-Benutzerhandbuch, Gaussian, Inc., **2019**, <http://gaussian.com/man/>.
- [177] GaussView 6 Help, Benutzerhandbuch, Gaussian, Inc., **2019**, <https://gaussian.com/wp-content/uploads/dl/gv6.pdf>.
- [178] C. Adamo, D. Jacquemin, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 845–856, DOI [gf9h65](#).
- [179] P. J. Walsh, K. C. Gordon, D. L. Officer, W. M. Campbell, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, 759, 17–24, DOI [d99bdt](#).
- [180] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2003**, DOI [dd2zwx](#).
- [181] K. Hinrichs, K. Roodenko, J. Rappich, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 315–318, DOI [fvwdkh](#).
- [182] A. Barth, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2007**, 1767, 1073–1101, DOI [cj465v](#).
- [183] R. S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan, *Thermal Expansion of Crystals*, Elsevier, **1979**, DOI [dfs3](#).
- [184] M. N. Özışık, *Boundary Value Problems of Heat Conduction*, Dover Publications, Inc., **2013**, <http://store.doverpublications.com/0486782867.html>.
- [185] M. T. Pottiger, J. C. Coburn, J. R. Edman, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1994**, 32, 825–837, DOI [c2cf5n](#).
- [186] H.-C. Liou, P. S. Ho, R. Stierman, *Thin Solid Films* **1999**, 339, 68–73, DOI [fc3hjd](#).
- [187] Y. S. Ju, K. Kurabayashi, K. E. Goodson, *Thin Solid Films* **1999**, 339, 160–164, DOI [bdg35z](#).
- [188] C. Y. Ho, R. E. Taylor, *Thermal Expansion of Solids*, ASM International, **1998**, <https://www.osti.gov/biblio/675569-thermal-expansion-solids>.
- [189] T. M. Tritt, *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, Springer, **2004**, DOI [fbrj64](#).
- [190] G. Beadie, A. Rosenberg, J. S. Shirk, *Optical Materials Express* **2019**, 9, 1430–1440, DOI [df23](#).

- [191] C. Dames, *Annual Review of Heat Transfer* **2013**, 16, 7–49, DOI [ggc39q](#).
- [192] R. Scarmozzino in *Optical Fiber Telecommunications V – Volume B: Systems and Networks, Fifth Edition*, (Eds.: I. P. Kaminow, T. Li, A. E. Willner), Elsevier, **2008**, pp. 803–863, DOI [chx5g4](#).
- [193] RSoft CAD User Guide, v2019.09, Benutzerhandbuch, Synopsys, Inc., **2019**, <https://www.synopsys.com/photonic-solutions/rsoft-photonic-device-tools/cad-environment.html>.
- [194] RSoft FullWAVE User Guide, v2019.09, Benutzerhandbuch, Synopsys, Inc., **2019**, <https://www.synopsys.com/photonic-solutions/rsoft-photonic-device-tools/passive-device-fullwave.html>.
- [195] RSoft DiffractMOD User Guide, v2019.09, Benutzerhandbuch, Synopsys, Inc., **2019**, <https://www.synopsys.com/photonic-solutions/rsoft-photonic-device-tools/passive-device-diffractmod.html>.
- [196] A. Taflove, S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition*, Horizon House Publications, Inc., **2005**, <http://us.artechhouse.com/Computational-Electrodynamics-Third-Edition-P1929.aspx>.
- [197] K. Yee, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **1966**, 14, 302–307, DOI [b8dmtt](#).
- [198] A. Taflove, A. Oskooi, S. G. Johnson, *Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology*, Horizon House Publications, Inc., **2013**, <http://us.artechhouse.com/Advances-in-FDTD-Computational-Electrodynamics-P1567.aspx>.
- [199] J.-P. Berenger, *Journal of Computational Physics* **1994**, 114, 185–200, DOI [dbr9g2](#).
- [200] M. G. Moharam, T. K. Gaylord, *Journal of the Optical Society of America A* **1986**, 3, 1780–1787, DOI [bf9vb5](#).
- [201] M. Bergmair, K. Hingerl, P. Zeppenfeld in *Ellipsometry at the Nanoscale*, (Eds.: M. Losurdo, K. Hingerl), Springer, **2013**, Chapter 7, DOI [dfqh](#).
- [202] M. M. Jakovljević, G. Isić, B. Vasić, T. W. H. Oates, K. Hinrichs, I. Bergmair, K. Hingerl, R. Gajić, *Applied Physics Letters* **2012**, 100, 161105, DOI [dfqz](#).
- [203] M. G. Moharam, D. A. Pommet, E. B. Grann, T. K. Gaylord, *Journal of the Optical Society of America A* **1995**, 12, 1077–1086, DOI [dr3t6f](#).
- [204] S. Peng, G. M. Morris, *Journal of the Optical Society of America A* **1995**, 12, 1087–1096, DOI [dfk7x8](#).
- [205] M. K. Callens, H. Marsman, L. Penninck, P. Peeters, H. de Groot, J. M. ter Meulen, K. Neyts, *Optics Express* **2014**, 22, A589–A600, DOI [dfrq](#).
- [206] A. Cvitkovic, N. Ocelic, R. Hillenbrand, *Optics Express* **2007**, 15, 8550–8565, DOI [bq86m9](#).
- [207] K. Hinrichs, D. Tsankov, E.-H. Korte, A. Röseler, K. Sahre, K.-J. Eichhorn, *Applied Spectroscopy* **2002**, 56, 737–743, DOI [frj8fq](#).
- [208] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski, *Applied Optics* **1998**, 37, 5271–5283, DOI [dktbz7](#).
- [209] M. Esslinger, J. Dorfmüller, W. Khunsin, R. Vogelgesang, K. Kern, *Review of Scientific Instruments* **2012**, 83, 033704, DOI [dfsx](#).

- [210] T. W. H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin, *Progress in Surface Science* **2011**, *86*, 328–376, DOI [czw8wx](#).
- [211] J.-S. Park, T.-W. Kim, D. Stryakhilev, J.-S. Lee, S.-G. An, Y.-S. Pyo, D.-B. Lee, Y. G. Mo, D.-U. Jin, H. K. Chung, *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 013503, DOI [b3bppk](#).
- [212] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, T. Someya, *Nature* **2013**, *499*, 458–463, DOI [nbb](#).
- [213] A. Georgiev, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff, G. Danev in *High Performance Polymers – Polyimides Based – From Chemistry to Applications*, (Ed.: M. J. M. Abadie), IntechOpen, **2012**, Chapter 4, DOI [dfpr](#).
- [214] J.-H. Park, J.-S. Kim, E.-G. Shim, K.-W. Park, Y. T. Hong, Y.-S. Lee, S.-Y. Lee, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1099–1102, DOI [fpjhg3](#).
- [215] L. Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung, X. Y. Qiao, J.-Y. Lai, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 1135–1160, DOI [fjbt5](#).
- [216] J. Ishii, A. Takata, Y. Oami, R. Yokota, L. Vladimirov, M. Hasegawa, *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 681–693, DOI [cmbwn8](#).
- [217] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *Handbook of Porphyrin Science – Volume 5: Heme Proteins*, World Scientific Publishing, **2010**, DOI [dfq6](#).
- [218] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *Handbook of Porphyrin Science – Volume 20: Chlorophylls and Related Systems*, World Scientific Publishing, **2012**, DOI [dfq8](#).
- [219] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3376–3410, DOI [c5fp6m](#).
- [220] W. Auwärter, D. Ćija, F. Klappenberger, J. V. Barth, *Nature Chemistry* **2015**, *7*, 105–120, DOI [f6xktp](#).
- [221] S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 188–195, DOI [f5s9tt](#).
- [222] M. P. Nikiforov, U. Zerweck, P. Milde, C. Loppacher, T.-H. Park, H. T. Uyeda, M. J. Therien, L. Eng, D. Bonnell, *Nano Letters* **2008**, *8*, 110–113, DOI [dbbm9b](#).
- [223] J. Cai, H. Chen, J. Huang, J. Wang, D. Tian, H. Dong, L. Jiang, *Soft Matter* **2014**, *10*, 2612–2618, DOI [dfrk](#).
- [224] F. Tantussi, F. Fuso, M. Allegrini, N. Micali, I. G. Occhiuto, L. M. Scolaro, S. Patanè, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10874–10878, DOI [dfrj](#).
- [225] J. R. Eskelsen, K. J. Phillips, K. W. Hipps, U. Mazur, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2663–2666, DOI [dfrh](#).
- [226] H. V. R. Maraka, R. M. Al-Shammari, N. Al-Attar, S. G. Lopez, T. E. Keyes, J. H. Rice, *Materials Research Express* **2014**, *1*, 045038, DOI [dfrm](#).
- [227] M. Campione, G. C. Capitani, L. Raimondo, A. Sassella, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18210–18215, DOI [f7nb7z](#).
- [228] D. Monti, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, C. Di Natale, A. D’Amico, *Journal of Sensors* **2009**, *2009*, 856053, DOI [bkmr3r](#).
- [229] P. D. Harvey in *The Porphyrin Handbook*, (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier, **2003**, pp. 63–250, DOI [dfq7](#).

- [230] L. Smykalla, C. Mende, M. Fronk, P. F. Siles, M. Hietschold, G. Salvan, D. R. T. Zahn, O. G. Schmidt, T. Ruffer, H. Lang, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2017**, *8*, 1786–1800, DOI [dfrf](#).
- [231] R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, M. Herold, G. Gauglitz, K. Sahre, K.-J. Eichhorn, *Thin Solid Films* **1999**, *350*, 178–185, DOI [ck5bjj](#).
- [232] A. Kroning, A. Furchner, D. Aulich, E. Bittrich, S. Rauch, P. Uhlmann, K.-J. Eichhorn, M. Seeber, I. Luzinov, S. M. Kilbey, B. S. Lokitz, S. Minko, K. Hinrichs, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 12430–12439, DOI [f7hzbm](#).
- [233] B. Pollard, E. A. Muller, K. Hinrichs, M. B. Raschke, *Nature Communications* **2014**, *5*, 3587, DOI [f5z4x5](#).
- [234] G. D. Hietpas, J. M. Sands, D. L. Allara, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10556–10567, DOI [cmtfjt](#).
- [235] G. Ramer, V. A. Aksyuk, A. Centrone, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 13524–13531, DOI [gcnsbt](#).
- [236] K. Kriechbaum, D. A. Cerrón-Infantes, B. Stöger, M. M. Unterlass, *Macromolecules* **2015**, *48*, 8773–8780, DOI [f75wbt](#).
- [237] A. Röseler, E.-H. Korte, *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *43*, 111–115, DOI [c88mv9](#).
- [238] S. P. Kate, S. Pop, N. Esser, J. Rappich, X. Zhang, K. Hinrichs, *Physica Status Solidi (b)* **2013**, *250*, 1791–1794, DOI [f2d5dx](#).
- [239] S. D. Pop, S. P. Kate, J. Rappich, K. Hinrichs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *127*, 169–173, DOI [f59dvw](#).
- [240] T. Wölfle, A. Görling, W. Hieringer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 5739–5742, DOI [c4dyp8](#).
- [241] R. Giovannetti in *Macro To Nano Spectroscopy*, (Ed.: J. Uddin), IntechOpen, **2012**, Chapter 6, DOI [dfrb](#).
- [242] S. K. Saikin, A. Eisfeld, S. Valleau, A. Aspuru-Guzik, *Nanophotonics* **2013**, *2*, 21–38, DOI [dfrc](#).
- [243] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2191–2201, DOI [gc4pch](#).
- [244] G. Zhang, X. Zhai, Z. Ma, L. Jin, P. Zheng, W. Wang, S. Z. D. Cheng, B. Lotz, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 217–221, DOI [fx9c4r](#).
- [245] G. Zhang, Y. Cao, L. Jin, P. Zheng, R. M. Van Horn, B. Lotz, S. Z. D. Cheng, W. Wang, *Polymer* **2011**, *52*, 1133–1140, DOI [b2nvf4](#).
- [246] H. Imai, Y. Oaki, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1679–1687, DOI [ctkqp8](#).
- [247] N. E. Kurland, J. Kundu, S. Pal, S. C. Kundu, V. K. Yadavalli, *Soft Matter* **2012**, *8*, 4952–4959, DOI [dfrd](#).
- [248] P. Duarte-Neto, T. Stošić, B. Stošić, R. Lessa, M. V. Milošević, *Physical Review E* **2014**, *90*, 012312, DOI [dfrn](#).
- [249] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, J. A. Warren, J. F. Douglas, *Nature Materials* **2004**, *3*, 645–650, DOI [bhxzm](#).
- [250] Visions of Chaos, 89.0, Online-Benutzerhandbuch, J. Rampe, **2021**, <https://softology.com.au/voc.htm>.
- [251] B. Hayes, *American Scientist* **1994**, *82*, 206–210, <http://bit-player.org/wp-content/extras/dla/dla.html>.

- [252] F. Helmich, C. C. Lee, M. M. L. Nieuwenhuizen, J. C. Gielen, P. C. M. Christianen, A. Larsen, G. Fytas, P. E. L. G. Leclère, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3939–3942, DOI [c5fprw](#).
- [253] Y.-B. Chen, *Optics Express* **2009**, *17*, 3130–3140, DOI [ftrcfw](#).
- [254] H. H. Nguyen, S. H. Lee, U. J. Lee, C. D. Fermin, M. Kim, *Materials* **2019**, *12*, 121, DOI [ghw7vz](#).
- [255] W. H. Scouten, J. H. T. Luong, R. Stephen Brown, *Trends in Biotechnology* **1995**, *13*, 178–185, DOI [b4dt7f](#).
- [256] F. Rösicke, PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, **2017**, DOI [dfpx](#).
- [257] J. M. Ruso, Á. Piñeiro, *Proteins in Solution and at Interfaces: Methods and Applications in Biotechnology and Materials Science*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, DOI [dfp5](#).
- [258] S. Cai, B. R. Singh, *Biochemistry* **2004**, *43*, 2541–2549, DOI [bpt348](#).
- [259] Fourier Transform Vibrational Circular Dichroism FT-VCD Spectroscopy, AN # 52, Applikationsnote, Bruker Corporation, **2013**, <https://www.bruker.com/en/applications/academia-materials-science/functional-materials/secondary-structure-of-proteins-and-peptides.html>.
- [260] C.-Y. Li, H.-L. Xu, B. Liu, J.-K. Bao, *Current Molecular Pharmacology* **2010**, *3*, 123–128, DOI [fxfb](#).
- [261] Y. Ma, J. Bao, Y. Zhang, Z. Li, X. Zhou, C. Wan, L. Huang, Y. Zhao, G. Han, T. Xue, *Cell* **2019**, *177*, 243–255.e15, DOI [gfv5c8](#).
- [262] A. N. Schechter, *Blood* **2008**, *112*, 3927–3938, DOI [frcd26](#).
- [263] P. Lasch, J. Kneipp, *Biomedical Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, DOI [fq78td](#).
- [264] T. Lührs, C. Ritter, M. Adrian, D. Riek-Loher, B. Bohrmann, H. Döbeli, D. Schubert, R. Riek, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102*, 17342–17347, DOI [fftd47](#).
- [265] M. Landreh, A. Rising, J. Presto, H. Jörnvall, J. Johansson, *The Journal of Biological Chemistry* **2015**, *290*, 26430–26436, DOI [f3pg42](#).
- [266] M. Yilmaz, H. Soran, Y. Beyatli, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2005**, *21*, 565–566, DOI [dj39dn](#).
- [267] C. R. Hankermeyer, R. S. Tjeerdema in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, (Ed.: G. W. Ware), Springer, **1999**, pp. 1–24, DOI [dh75kh](#).
- [268] P. Bhagowati, S. Pradhan, H. R. Dash, S. Das, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **2015**, *79*, 1454–1463, DOI [dfpp](#).
- [269] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **2007**, *6*, 652–655, DOI [d6vswj](#).
- [270] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Letters* **2008**, *8*, 902–907, DOI [csmdj3](#).
- [271] D. Akinwande, C. J. Brennan, J. S. Bunch, P. Egberts, J. R. Felts, H. Gao, R. Huang, J.-S. Kim, T. Li, Y. Li, K. M. Liechti, N. Lu, H. S. Park, E. J. Reed, P. Wang, B. I. Yakobson, T. Zhang, Y.-W. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhu, *Extreme Mechanics Letters* **2017**, *13*, 42–77, DOI [gdj4d2](#).

- [272] Q. Bao, K. P. Loh, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3677–3694, DOI [dhwg](#).
- [273] H. Malekpour, A. A. Balandin in *Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging*, (Ed.: J. E. Morris), Springer, **2018**, pp. 823–865, DOI [fw78](#).
- [274] T. J. Neubert, F. Rösicke, G. Sun, S. Janietz, M. A. Gluba, K. Hinrichs, N. H. Nickel, J. Rappich, *Applied Surface Science* **2017**, *421*, 755–760, DOI [gbwzhj](#).
- [275] Z. Liu, K. Nørgaard, M. H. Overgaard, M. Ceccato, D. M. A. Mackenzie, N. Stenger, S. L. S. Stipp, T. Hassenkam, *Carbon* **2018**, *127*, 141–148, DOI [gcq5rw](#).
- [276] P. Kanyong, G. Sun, F. Rösicke, V. Syritski, U. Panne, K. Hinrichs, J. Rappich, *Electrochemistry Communications* **2015**, *51*, 103–107, DOI [f628jx](#).
- [277] M. Egholm, O. Buchardt, L. Christensen, C. Behrens, S. M. Freier, D. A. Driver, R. H. Berg, S. K. Kim, B. Norden, P. E. Nielsen, *Nature* **1993**, *365*, 566–568, DOI [c6r37v](#).
- [278] J. Wang, *Biosensors and Bioelectronics* **1998**, *13*, 757–762, DOI [ckb7rx](#).
- [279] E. Mateo-Martí, C.-M. Pradier in *Intelligent and Biosensors*, (Ed.: V. S. Somerset), IntechOpen, **2010**, Chapter 16, DOI [dfpz](#).
- [280] A. Paul, R. M. Watson, E. Wierzbinski, K. L. Davis, A. Sha, C. Achim, D. H. Waldeck, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 14140–14148, DOI [ftp56h](#).
- [281] M. D. Verona, V. Verdolino, F. Palazzesi, R. Corradini, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 42799, DOI [fnzv](#).
- [282] B. R. Wood, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 1980–1998, DOI [f8wp64](#).
- [283] C. Kratz, T. W. H. Oates, K. Hinrichs, *Thin Solid Films* **2016**, *617*, 33–37, DOI [f9fnh4](#).
- [284] M. Jackson, H. H. Mantsch, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* **1995**, *30*, 95–120, DOI [bt5nkf](#).
- [285] C. M. Topham, J. C. Smith, *Biophysical Journal* **2007**, *92*, 769–786, DOI [ccw3zt](#).
- [286] G. A. Petsko, D. Ringe, *Protein Structure and Function*, Oxford University Press, **2004**, <https://global.oup.com/academic/product/protein-structure-and-function-9780199556847?cc=de&lang=en>.
- [287] H. S. Chung, A. Tokmakoff, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2888–2898, DOI [cs7bh5](#).
- [288] H. Yang, S. Yang, J. Kong, A. Dong, S. Yu, *Nature Protocols* **2015**, *10*, 382–396, DOI [f64zbq](#).
- [289] J. C. Rodríguez-Pérez, I. W. Hamley, A. M. Squires, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1810–1821, DOI [ftx77k](#).
- [290] S. Asthana, S. K. Bhutia, H. Sahoo, S. Jha, *Journal of Chemical Sciences* **2017**, *129*, 1267–1276, DOI [gbx84t](#).
- [291] M. Hoefling, S. Monti, S. Corni, K. E. Gottschalk, *PLoS ONE* **2011**, *6*, e20925, DOI [cfdhxx](#).
- [292] Y. Yang, C. Wang, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, *371*, 20120311, DOI [f5d38b](#).
- [293] T. Müller, F. S. Ruggeri, A. J. Kulik, U. Shimanovich, T. O. Mason, T. P. J. Knowles, G. Dietler, *Lab on a Chip* **2014**, *14*, 1315–1319, DOI [f5z65p](#).

- [294] W. B. Stine, L. Jungbauer, C. Yu, M. J. LaDu in *Alzheimer's Disease and Frontotemporal Dementia: Methods and Protocols*, (Ed.: E. D. Roberson), Humana Press, **2011**, pp. 13–32, DOI [bhb9kw](#).
- [295] Silizium Wafer, Produktbroschüre, Silicon Materials e. K., **2021**, <https://www.simat.com/de/silizium-wafer.html>.
- [296] S. D. Moran, M. T. Zanni, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 1984–1993, DOI [f55sc9](#).
- [297] G. Zandomenighi, M. R. H. Krebs, M. G. McCammon, M. Fändrich, *Protein Science* **2004**, *13*, 3314–3321, DOI [bgg3wh](#).
- [298] J. Waeytens, J. Mathurin, A. Deniset-Besseau, V. Arluison, L. Bousset, H. Rezaei, V. Raussens, A. Dazzi, *Analyst* **2021**, *146*, 132–145, DOI [f3mt](#).
- [299] Y. Chao, T. Zhang, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *404*, 1465–1475, DOI [f36kkt](#).
- [300] A. Gillis, V. Dupres, G. Delestrait, J. Mahillon, Y. F. Dufrêne, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1585–1591, DOI [c6zq4s](#).
- [301] T. J. Silhavy, D. Kahne, S. Walker, *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2010**, *2*, a000414, DOI [dqmbbc](#).
- [302] J. Xu, B.-H. Guo, R. Yang, Q. Wu, G.-Q. Chen, Z.-M. Zhang, *Polymer* **2002**, *43*, 6893–6899, DOI [bp9btn](#).
- [303] C. Mayet, A. Dazzi, R. Prazeres, J.-M. Ortega, D. Jaillard, *Analyst* **2010**, *135*, 2540–2545, DOI [b3dbfp](#).
- [304] R. Rebois, D. Onidas, C. Marcott, I. Noda, A. Dazzi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, 2353–2361, DOI [f9z4xk](#).
- [305] D. W. Berreman, *Physical Review* **1963**, *130*, 2193–2198, DOI [fbrfn5](#).
- [306] S. Vassant, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, *Optics Express* **2012**, *20*, 23971–23977, DOI [dfqk](#).
- [307] S. Campione, I. Brener, F. Marquier, *Physical Review B* **2015**, *91*, 121408(R), DOI [dfqm](#).
- [308] E. A. Vinogradov, *Physics Reports* **1992**, *217*, 159–223, DOI [ds6mhh](#).
- [309] T. Y. Kim, Md. A. Badsha, J. Yoon, S. Y. Lee, Y. C. Jun, C. K. Hwangbo, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22941, DOI [f8c6bz](#).
- [310] Y. C. Jun, T. S. Luk, A. Robert Ellis, J. F. Klem, I. Brener, *Applied Physics Letters* **2014**, *105*, 131109, DOI [dfqq](#).
- [311] A. J. Labelle, M. Bonifazi, Y. Tian, C. Wong, S. Hoogland, G. Favraud, G. Walters, B. Sutherland, M. Liu, J. Li, X. Zhang, S. O. Kelley, E. H. Sargent, A. Fratalocchi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 5556–5565, DOI [f9n5xc](#).
- [312] K. Chen, R. Adato, H. Altug, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7998–8006, DOI [f378w5](#).
- [313] Q. Ban, T. Bai, X. Duan, J. Kong, *Biomaterials Science* **2017**, *5*, 190–210, DOI [dfqf](#).
- [314] A. Espinosa, J. Kolosnjaj-Tabi, A. Abou-Hassan, A. Plan Sangnier, A. Curcio, A. K. A. Silva, R. Di Corato, S. Neveu, T. Pellegrino, L. M. Liz-Marzán, C. Wilhelm, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1803660, DOI [dfqg](#).
- [315] S. Campione, S. Liu, A. Benz, J. F. Klem, M. B. Sinclair, I. Brener, *Physical Review Applied* **2015**, *4*, 044011, DOI [f7t78j](#).

- [316] C. Huck, J. Vogt, T. Neuman, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci, F. Neubrech, *Optics Express* **2016**, *24*, 25528–25539, DOI [dfqs](#).
- [317] O. Wolf, S. Campione, J. Kim, I. Brener, *Optics Express* **2016**, *24*, 21512–21520, DOI [dfqp](#).
- [318] A. Larena, G. Pinto, *Spectroscopy Letters* **1992**, *25*, 447–461, DOI [db8fd5](#).
- [319] B. Yu, D. Chen, Y. Li, Y. Jia, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **2012**, *25*, 131–140, DOI [dfs5](#).
- [320] L. M. Zhang, G. O. Andreev, Z. Fei, A. S. McLeod, G. Dominguez, M. Thiemens, A. H. Castro-Neto, D. N. Basov, M. M. Fogler, *Physical Review B* **2012**, *85*, 075419, DOI [dfqd](#).
- [321] J.-Th. Zettler, M. Weidner, A. Röseler, *Physica Status Solidi (a)* **1991**, *124*, 547–555, DOI [dndmr7](#).
- [322] J. Kyoung, D. J. Park, S. J. Byun, J. Lee, S. B. Choi, S. Park, S. W. Hwang, *Optics Express* **2014**, *22*, 31875–31883, DOI [dfqr](#).
- [323] P. Klenovský, J. Zůda, P. Klapetek, J. Humlíček, *Applied Surface Science* **2017**, *421*, 542–546, DOI [gbws32](#).
- [324] D. J. Shelton, I. Brener, J. C. Ginn, M. B. Sinclair, D. W. Peters, K. R. Coffey, G. D. Boreman, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2104–2108, DOI [bhrz8h](#).
- [325] I. Bergmair, B. Dastmalchi, M. Bergmair, A. Saeed, W. Hilber, G. Hesser, C. Helgert, E. Pshenay-Severin, T. Pertsch, E. B. Kley, U. Hübner, N. H. Shen, R. Penciu, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis, K. Hingerl, M. Muehlberger, R. Schoeffner, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 325301, DOI [cbh3sv](#).
- [326] J. Rappich, X. Zhang, K. Hinrichs in *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*, (Ed.: M. M. Chehimi), John Wiley & Sons, Inc., **2012**, Chapter 11, DOI [dfqj](#).
- [327] P. Törmä, W. L. Barnes, *Reports on Progress in Physics* **2015**, *78*, 013901, DOI [dfqv](#).
- [328] M. M. Jakovljević, B. Vasić, G. Isić, R. Gajić, T. W. H. Oates, K. Hinrichs, I. Bergmair, K. Hingerl, *Journal of Nanophotonics* **2011**, *5*, 051815, DOI [bdjmdz](#).
- [329] R. Merlin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 1693–1698, DOI [ckpv3q](#).
- [330] E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Laphorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard, M. Kadodwala, *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 783–787, DOI [cchqpn](#).
- [331] R. Tullius, A. S. Karimullah, M. Rodier, B. Fitzpatrick, N. Gadegaard, L. D. Barron, V. M. Rotello, G. Cooke, A. Laphorn, M. Kadodwala, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8380–8383, DOI [f7j25c](#).
- [332] Y. Zhao, A. N. Askarpour, L. Sun, J. Shi, X. Li, A. Alù, *Nature Communications* **2017**, *8*, 14180, DOI [f9m9q7](#).
- [333] K. B. Alici, I. F. Gallardo, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2956, DOI [dfq4](#).
- [334] C. Jack, A. S. Karimullah, R. Leyman, R. Tullius, V. M. Rotello, G. Cooke, N. Gadegaard, L. D. Barron, M. Kadodwala, *Nano Letters* **2016**, *16*, 5806–5814, DOI [dfqw](#).
- [335] A. M. Katzenmeyer, G. Holland, J. Chae, A. Band, K. Kjoller, A. Centrone, *Nanoscale* **2015**, *7*, 17637–17641, DOI [dfsm](#).

- [336] E. Calandrini, T. Venanzi, F. Appugliese, M. Badioli, V. Giliberti, L. Baldassarre, P. Biagioni, F. De Angelis, W. M. Klesse, G. Scappucci, M. Ortolani, *Applied Physics Letters* **2016**, *109*, 121104, DOI [dfsh](#).
- [337] A. García-Etxarri, I. Romero, F. J. García de Abajo, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, *Physical Review B* **2009**, *79*, 125439, DOI [dq84xx](#).
- [338] D.-S. Kim, Z. H. Kim, *Optics Express* **2012**, *20*, 8689–8699, DOI [dfsz](#).
- [339] B. Peng, Ş. K. Özdemir, W. Chen, F. Nori, L. Yang, *Nature Communications* **2014**, *5*, 5082, DOI [f6n3nk](#).
- [340] Y. C. Jun, J. Reno, T. Ribaldo, E. Shaner, J.-J. Greffet, S. Vassant, F. Marquier, M. Sinclair, I. Brener, *Nano Letters* **2013**, *13*, 5391–5396, DOI [f5hx3k](#).
- [341] T. Neuman, C. Huck, J. Vogt, F. Neubrech, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 26652–26662, DOI [f74fcx](#).
- [342] R. Adato, A. Artar, S. Erramilli, H. Altug, *Nano Letters* **2013**, *13*, 2584–2591, DOI [f44b95](#).
- [343] A. Benz, S. Campione, J. F. Klem, M. B. Sinclair, I. Brener, *Nano Letters* **2015**, *15*, 1959–1966, DOI [f65pnj](#).
- [344] G. Zengin, G. Johansson, P. Johansson, T. J. Antosiewicz, M. Käll, T. Shegai, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 3074, DOI [f2249p](#).
- [345] R. Chikkaraddy, B. de Nijs, F. Benz, S. J. Barrow, O. A. Scherman, E. Rosta, A. Demetriadou, P. Fox, O. Hess, J. J. Baumberg, *Nature* **2016**, *535*, 127–130, DOI [f8tnc9](#).
- [346] A. D. Buckingham, M. B. Dunn, *Journal of the Chemical Society A* **1971**, *0*, 1988–1991, DOI [bzpgp8](#).
- [347] R. Ossikovski, O. Arteaga, C. Sturm, *Advanced Photonics Research* **2021**, *2*, 2100160, DOI [gn6x](#).
- [348] C. Isborn, K. Claborn, B. Kahr, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 7800–7804, DOI [bsc75f](#).
- [349] O. Arteaga, *Optics Letters* **2015**, *40*, 4277–4280, DOI [dfqx](#).
- [350] I. Sersic, C. Tuambilangana, T. Kampfrath, A. F. Koenderink, *Physical Review B* **2011**, *83*, 245102, DOI [cq2zv5](#).
- [351] M. A. Heald, J. B. Marion, *Classical Electromagnetic Radiation, Third Edition*, Dover Publications, Inc., **2012**, <https://store.doverpublications.com/0486490602.html>.
- [352] V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilía, T. Verbiest, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2517–2534, DOI [f2b3fx](#).
- [353] Z. Li, M. Mutlu, E. Ozbay, *Journal of Optics* **2013**, *15*, 023001, DOI [dfq3](#).
- [354] O. Arteaga, B. M. Maoz, S. Nichols, G. Markovich, B. Kahr, *Optics Express* **2014**, *22*, 13719–13732, DOI [dfq2](#).
- [355] D. Kurouski, X. Lu, L. Popova, W. Wan, M. Shanmugasundaram, G. Stubbs, R. K. Dukor, I. K. Lednev, L. A. Nafie, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2302–2312, DOI [f5sjbk](#).
- [356] G. Sarau, B. Lahiri, P. Banzer, P. Gupta, A. Bhattacharya, F. Vollmer, S. Christiansen, *Advanced Optical Materials* **2013**, *1*, 151–157, DOI [f2vnxj](#).

- [357] A. Ishikawa, S. Hara, T. Tanaka, Y. Hayashi, K. Tsuruta, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 3205, DOI [gbjh5r](#).
- [358] F. Cao, L. Wu, Y. Ruan, J. Bai, X. Jiang, *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 6526–6531, DOI [gdh23r](#).
- [359] Z. Wang, B. Sun, X. Lu, C. Wang, Z. Su, *Macromolecules* **2019**, *52*, 9639–9645, DOI [dv4z](#).
- [360] G. Wei, Z. Su, N. P. Reynolds, P. Arosio, I. W. Hamley, E. Gazit, R. Mezzenga, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 4661–4708, DOI [gbp5sz](#).
- [361] E. Strelcov, Q. Dong, T. Li, J. Chae, Y. Shao, Y. Deng, A. Gruverman, J. Huang, A. Centrone, *Science Advances* **2017**, *3*, e1602165, DOI [f944np](#).
- [362] I. Weber, U. Böttger, S. G. Pavlov, E. K. Jessberger, H.-W. Hübers, *Planetary and Space Science* **2014**, *104*, 163–172, DOI [f6wh5w](#).
- [363] Y. Shen, F. S. Ruggeri, D. Vigolo, A. Kamada, S. Qamar, A. Levin, C. Iserman, S. Alberti, P. St George-Hyslop, T. P. J. Knowles, *Nature Nanotechnology* **2020**, *15*, 841–847, DOI [fg9m](#).
- [364] A. Agarwal, Y. Farouz, A. P. Nesmith, L. F. Deravi, M. L. McCain, K. K. Parker, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3738–3746, DOI [f2bjb6](#).
- [365] C. Zheng, L. Huang, H. Zhang, Z. Sun, Z. Zhang, G.-J. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 16953–16959, DOI [f7n54d](#).
- [366] Y. He, M. Garnica, F. Bischoff, J. Dücke, M.-L. Bocquet, M. Batzill, W. Auwärter, J. V. Barth, *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 33–38, DOI [f9jsr2](#).
- [367] D. Dasler, R. A. Schäfer, M. B. Minameyer, J. F. Hitzemberger, F. Hauke, T. Drewello, A. Hirsch, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 11760–11765, DOI [dfrg](#).
- [368] O. Khatib, J. D. Wood, A. S. McLeod, M. D. Goldflam, M. Wagner, G. L. Damhorst, J. C. Koepke, G. P. Doidge, A. Rangarajan, R. Bashir, E. Pop, J. W. Lyding, M. H. Thiemens, F. Keilmann, D. N. Basov, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7968–7975, DOI [f7p22k](#).
- [369] E. Lipiec, A. Wnętrzak, A. Chachaj-Brekiesz, W. Kwiatek, P. Dynarowicz-Latka, *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *542*, 347–354, DOI [dfp6](#).
- [370] F. S. Ruggeri, B. Mannini, R. Schmid, M. Vendruscolo, T. P. J. Knowles, *Nature Communications* **2020**, *11*, 2945, DOI [dz8g](#).
- [371] M. Roman, T. P. Wrobel, C. Paluszkiwicz, W. M. Kwiatek, *Journal of Biophotonics* **2020**, *13*, e201960094, DOI [d7nz](#).
- [372] K. Kochan, D. Perez-Guaita, J. Pissang, J.-H. Jiang, A. Y. Peleg, D. McNaughton, P. Heraud, B. R. Wood, *Journal of The Royal Society Interface* **2018**, *15*, 20180115, DOI [dfpq](#).
- [373] A. Nabers, J. Ollesch, J. Schartner, C. Kötting, J. Genius, U. Haußmann, H. Klafki, J. Wiltfang, K. Gerwert, *Journal of Biophotonics* **2016**, *9*, 224–234, DOI [f3k6pt](#).
- [374] V. Giliberti, R. Polito, E. Ritter, M. Broser, P. Hegemann, L. Puskar, U. Schade, L. Zanetti-Polzi, I. Daidone, S. Corni, F. Rusconi, P. Biagioni, L. Baldassarre, M. Ortolani, *Nano Letters* **2019**, *19*, 3104–3114, DOI [gfx73m](#).
- [375] P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm, *Optics Express* **2014**, *22*, 17948–17958, DOI [dfqt](#).

- [376] L. V. Brown, M. Davanco, Z. Sun, A. Kretinin, Y. Chen, J. R. Matson, I. Vurgaftman, N. Sharac, A. J. Giles, M. M. Fogler, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. S. Novoselov, S. A. Maier, A. Centrone, J. D. Caldwell, *Nano Letters* **2018**, *18*, 1628–1636, DOI [gc2wmt](#).
- [377] L. H. Johnston, *Applied Optics* **1977**, *16*, 1082–1084, DOI [dfqb](#).
- [378] NanoIR3 Nanoscale IR Spectroscopy, Produktbroschüre, Bruker Corporation, **2018**, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/nanoscale-infrared-spectrometers/Anasys-nanoir3.html>.
- [379] I. Amenabar, S. Poly, M. Goikoetxea, W. Nuansing, P. Lasch, R. Hillenbrand, *Nature Communications* **2017**, *8*, 14402, DOI [f9rmz9](#).
- [380] L. Consolino, F. Cappelli, M. S. de Cumis, P. De Natale, *Nanophotonics* **2018**, *8*, 181–204, DOI [dgvr](#).
- [381] O. Khatib, H. A. Bechtel, M. C. Martin, M. B. Raschke, G. L. Carr, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 2773–2779, DOI [gdx4pg](#).
- [382] T. Awatani, H. Midorikawa, N. Kojima, J. Ye, C. Marcott, *Electrochemistry Communications* **2013**, *30*, 5–8, DOI [f4t9br](#).
- [383] S. Morsch, S. Lyon, P. Greensmith, S. D. Smith, S. R. Gibbon, *Faraday Discussions* **2015**, *180*, 527–542, DOI [dfp3](#).
- [384] C. Mayet, A. Dazzi, R. Prazeres, F. Allot, F. Glotin, J. M. Ortega, *Optics Letters* **2008**, *33*, 1611–1613, DOI [d9mw5n](#).
- [385] M. Jin, F. Lu, M. A. Belkin, *Light: Science & Applications* **2017**, *6*, e17096, DOI [dfp2](#).
- [386] G. Ramer, F. S. Ruggeri, A. Levin, T. P. J. Knowles, A. Centrone, *ACS Nano* **2018**, *12*, 6612–6619, DOI [csbc](#).
- [387] A. Furchner, A. Kroning, S. Rauch, P. Uhlmann, K.-J. Eichhorn, K. Hinrichs, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 3240–3244, DOI [dfpv](#).
- [388] COMSOL Multiphysics Reference Manual, 5.5, Benutzerhandbuch, COMSOL, Inc., **2019**, <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>.
- [389] J. Chae, S. An, G. Ramer, V. Stavila, G. Holland, Y. Yoon, A. A. Talin, M. Allendorf, V. A. Aksyuk, A. Centrone, *Nano Letters* **2017**, *17*, 5587–5594, DOI [gfz8rr](#).
- [390] W. Zhang, X. Cui, O. J. F. Martin, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 1338–1342, DOI [dcqkzd](#).
- [391] G. Macias, M. Alba, L. F. Marsal, A. Mihi, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3970–3975, DOI [fswq](#).
- [392] D. E. Barlow, J. C. Biffinger, A. L. Cockrell-Zugell, M. Lo, K. Kjoller, D. Cook, W. K. Lee, P. E. Pehrsson, W. J. Crookes-Goodson, C.-S. Hung, L. J. Nadeau, J. N. Russell, Jr., *Analyst* **2016**, *141*, 4848–4854, DOI [dfsk](#).
- [393] S. Kenkel, A. Mittal, S. Mittal, R. Bhargava, *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 8845–8855, DOI [gd34ms](#).
- [394] M. Tuteja, M. Kang, C. Leal, A. Centrone, *Analyst* **2018**, *143*, 3808–3813, DOI [dfsq](#).
- [395] L. Wang, H. Wang, M. Wagner, Y. Yan, D. S. Jakob, X. G. Xu, *Science Advances* **2017**, *3*, e1700255, DOI [gbmnhk](#).
- [396] E. Lipiec, F. S. Ruggeri, C. Benadiba, A. M. Borkowska, J. D. Kobierski, J. Mischczyk, B. R. Wood, G. B. Deacon, A. Kulik, G. Dietler, W. M. Kwiatek, *Nucleic Acids Research* **2019**, *47*, e108, DOI [dv42](#).

- [397] C. Steffens, F. L. Leite, C. C. Bueno, A. Manzoli, P. S. D. P. Herrmann, *Sensors* **2012**, *12*, 8278–8300, DOI [gbbxr9](#).
- [398] Y. Zhao, A. A. E. Saleh, M. A. Van De Haar, B. Baum, J. A. Briggs, A. Lay, O. A. Reyes-Becerra, J. A. Dionne, *Nature Nanotechnology* **2017**, *12*, 1055–1059, DOI [dgg4](#).
- [399] A. Mazloum, I. Sevostianov, *International Journal of Engineering Science* **2018**, *122*, 1–13, DOI [dfs4](#).
- [400] M. Fakhri, A.-K. Geinzer, R. Heiderhoff, L. J. Balk, *Microelectronics Reliability* **2010**, *50*, 1459–1463, DOI [fv26b3](#).
- [401] L. A. Florence, E. C. Kinzel, R. L. Olmon, J. C. Ginn, M. B. Raschke, G. D. Boreman, *Infrared Physics & Technology* **2012**, *55*, 449–453, DOI [dfr3](#).
- [402] J. D' Archangel, E. Tucker, E. Kinzel, E. A. Muller, H. A. Bechtel, M. C. Martin, M. B. Raschke, G. Boreman, *Optics Express* **2013**, *21*, 17150–17160, DOI [dfsc](#).
- [403] J. M. Hoffmann, B. Hauer, T. Taubner, *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 193105, DOI [dfs4](#).
- [404] T. Dou, Z. Li, J. Zhang, A. Evilevitch, D. Kuroski, *Analytical Chemistry* **2020**, *92*, 11297–11304, DOI [d83j](#).
- [405] T. Tai, O. Karácsony, V. Bocharova, G. J. Van Berkel, V. Kertesz, *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 2864–2870, DOI [f8czfz](#).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Grundidee von IR-Nanopolarimetrie an orientierten Proben . . . . .	4
1.2	Orientierte Anlagerung der H-Typ-Helices von ZnTPP . . . . .	7
2.1	Prinzip von simultanen AFM- und IR-Aufnahmen . . . . .	12
2.2	Polarisationsänderung von IR-QCL-Modulen . . . . .	14
2.3	Automatisierte Optimierung des fokussierten IR-QCL-Strahls . . . . .	16
2.4	Mechanische IR-Signalverstärkung mittels Resonanzen des AFM-Cantilevers im Kontakt-Modus . . . . .	18
2.5	Prinzip der resonanzverstärkten IR-Nanopolarimetrie . . . . .	19
2.6	FT-IR-Mikroskopie mit definierter in-plane Polarisationsrichtung . . . . .	21
2.7	Dielektrische Funktionen von dünnen Filmen mit verschiedener Oszillatorstärke . . . . .	24
2.8	Das plasmonische Ellipsoidmodell der goldbeschichteten AFM-Spitze . . . . .	28
2.9	Modellierung der IR-Absorption eines isotropen 300 nm PGMA-Films auf Si . . . . .	29
2.10	Modellierung eines 10 nm PGMA-Films auf Si . . . . .	30
2.11	Modellierung der IR-Absorption von anisotropen 50 nm Filmen auf Si . . . . .	32
2.12	Modellierung eines isotropen 50 nm PGMA-Films auf flachem Gold . . . . .	34
3.1	IR-Nanopolarimetrie am isotropen 101 nm PGMA-Film auf Si . . . . .	37
3.2	Der uniaxiale 1.81 $\mu\text{m}$ PI-2611-Film auf Si im Fernfeld . . . . .	38
3.3	Modellfreie Analyse von PI-2611 per IR-Nanopolarimetrie . . . . .	39
3.4	Homogenität des orientierten 1.81 $\mu\text{m}$ PI-2611-Films . . . . .	40
3.5	Anisotropie des 84 nm PI-2611-Films auf Si . . . . .	41
3.6	Manipulation der Anisotropie durch die Oszillatorstärke . . . . .	43
3.7	H- und J-Typ-Anordnungen als Ursache der Vielfalt von morphologischen Erscheinungsformen von ZnTPP-Aggregaten . . . . .	45
3.8	Modellierung der ZnTPP-Supramoleküle im UV/VIS-Bereich . . . . .	46
3.9	Multipolare elektrostatische Wechselwirkungen und theoretische IR-Spektren von ZnTPP-Anordnungen . . . . .	48
3.10	Spektrale Zusammenhänge zwischen ZnTPP-Morphologie und intermolekularen Wechselwirkungen . . . . .	49
3.11	Visualisierung von in- und out-of-plane IR-Moden von H-Typ-Trimeren . . . . .	52
3.12	Orthogonale Schwingungsmoden von J-Typ-Trimeren . . . . .	53
3.13	Aufnahmen von Wachstumsmechanismen von anisotropen ZnTPP-Aggregaten per IR-Nanopolarimetrie . . . . .	54
3.14	Biaxiale H-Typ-Anisotropie auf der Nanoskala . . . . .	55
3.15	Spätstadium des natürlichen Filmalterungsprozesses von ZnTPP . . . . .	57
3.16	Großflächige ZnTPP-Aggregate im Fernfeld . . . . .	58
4.1	Prinzip der Biofunktionalisierung von Graphenfilmen . . . . .	64

4.2	Verstärkung der out-of-plane Absorption auf Goldsubstraten per IR-Nanopolarimetrie . . . . .	65
4.3	Homogene Bereiche von PNA auf MP/Graphen-Filmen auf rauem Au . . . . .	67
4.4	Heterogenitäten von PNA auf MP/Graphen-Filmen . . . . .	69
4.5	Mögliche H-Brückenbindungen des PNA-Rückgrats in Aggregaten . . . . .	71
4.6	Modellierung von ultradünnen IR-absorbierenden Doppellagen auf rauem Gold bei p-Polarisation . . . . .	72
4.7	Kristalline Zustände der für Adsorptionsexperimente auf Au-Oberflächen verwendeten Proteine . . . . .	75
4.8	Anisotrope Amid-I-Bandenlagen von antiparallelen $\beta$ -Faltblättern . . . . .	76
4.9	Orientierung von ConA in Filmbereichen und Konformationsänderungen in Monolagen per IR-Nanopolarimetrie. . . . .	77
4.10	Ungeordnete ConA-Moleküle in Aggregaten . . . . .	79
4.11	Multispektrale Analyse von aggregiertem Hgb . . . . .	81
4.12	Sekundärstruktur der Monolage von A $\beta$ (1–42)-Protofibrillen auf Si . . . . .	83
4.13	Intrazelluläre Granula von PHB in stäbchenförmigen Bakterien . . . . .	85
5.1	Der Berreman-Effekt in dünnen SiO <sub>2</sub> -Filmen auf Si im Fernfeld . . . . .	89
5.2	Physikalischer Ursprung der BE-Mode im 100 nm SiO <sub>2</sub> -Film . . . . .	90
5.3	Von der Berreman-Mode zur Epsilon–Near–Zero-Mode mit abnehmender Schichtdicke . . . . .	92
5.4	Die BE-Mode vom 100 nm thermischen SiO <sub>2</sub> per IR-Nanopolarimetrie . . . . .	94
5.5	Komplementärer Nachweis der BE-Mode am Beispiel des 100 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Films auf Si . . . . .	95
5.6	Die spitzeninduzierte ENZ-Mode vom 2 nm nativen SiO <sub>2</sub> auf Si . . . . .	96
5.7	Plasmonische Nanostrukturen für ENZ- und sensorische Anwendungen im MIR-Bereich . . . . .	97
5.8	Die ENZ-Mode im Fernfeld mittels Nanodots . . . . .	98
5.9	Polarisationsabhängige Trennung von BE und ENZ mit Hilfe eines funktionalisierten Gitters . . . . .	99
5.10	Die ENZ-Mode zur Manipulation von IR-Streuung und IR-Absorption . . . . .	101
6.1	Plasmonische Anisotropie von Split-Ring-Resonatoren durch polarisationsabhängige Anregung von multipolaren in-plane Moden . . . . .	104
6.2	Fernfeldsimulationen von SRR mit und ohne die native SiO <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	106
6.3	Visualisierung der starken und schwachen SRR–ENZ-Kopplung . . . . .	107
6.4	Gyrotropie durch elektrische Dipol–Quadrupol-Wechselwirkungen . . . . .	109
6.5	ENZ-modifizierte Gyrotropie von SRR per FT-IR-Mikroskopie bei gekreuzten Polarisatoren . . . . .	111
6.6	PNA-funktionalisiertes Graphen auf SRR per IR-Nanopolarimetrie und FT-IR-Mikroskopie bei parallelen Polarisatoren . . . . .	113
6.7	Proteinfunktionalisierte SRR als referenzfreie MIR-Sensorplattform . . . . .	115

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
AFM-IR	AFM-basierte IR-Spektroskopie
Agg	Aggregat
Ala	Alanin
Amid-I(+)	Amid-I überlagert von $\nu(\text{C=O})$ -Beiträgen der Seitenketten mit Nukleobasen ( <i>nur im Falle von PNA</i> )
arb. un.	willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary units</i> )
Avg	(arithmetischer) Mittelwert
A $\beta$ (1–42)	Amyloid- $\beta$ -Peptid (Fragmente 1–42)
BE	Berremann bzw. Berremann-Mode
c	Lichtgeschwindigkeit
CAD	computergestützte Gestaltung ( <i>computer-aided design</i> )
ConA	Concanavalin A
Cys-term.	Cystein-terminiert
d	(Film)dicke
DC	Tastgrad ( <i>duty cycle</i> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>density functional theory</i> )
DNA	Desoxyribonukleinsäure ( <i>deoxyribonucleic acid</i> )
E	elektrische Feldstärke
ENZ	Epsilon-Near-Zero bzw. Epsilon-Near-Zero-Mode
ESP	elektrostatisches Potential
F	Kraft
FDTD	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich ( <i>finite-difference time-domain</i> )
FFT	schnelle Fourier-Transformation ( <i>fast Fourier transform</i> )
FT-IR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
Hgb	Hämoglobin
HOMO	das höchste besetzte Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
H-Typ-Anordnung	hypsochromische Anordnung
HU Berlin	Humboldt-Universität zu Berlin
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
in-plane,	in der (Proben- bzw. Substrat-)Ebene ( <i>sofern nichts anderes angegeben ist</i> )
IPF Dresden	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.
IR	Infrarot
IR-SE	spektroskopische IR-Ellipsometrie

ISAS	Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V.
J-Typ-Anordnung	Jelley-Typ-Anordnung
$k$	Wellenvektor
$k_z^*$	Kraftkonstante der Spitze–Probe-Wechselwirkung
L	Länge (bzw. Breite)
$L_D$	thermische Diffusionslänge
LPR	lokale Plasmonenresonanz
LUMO	das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
$m$	magnetisches Übergangsdipolmoment
Max	Maximalwert
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid ( <i>mercury cadmium telluride</i> )
mikr. FT-IR	FT-IR-Mikroskopie
Min	Minimalwert
MIR	mittleres Infrarot
Mono	Monomer
MP	p-(N-Maleimido)phenyl
nat.	nativ
NB	Nitrobenzol
NIL	Nanoprägelithografie ( <i>nanoimprint lithography</i> )
OPO	optisch parametrischer Oszillator
out-of-plane, $\perp$	aus der (Proben- bzw. Substrat-)Ebene heraus ( <i>sofern nichts anderes angegeben ist</i> )
P	räumliche Periode
p, p-pol	Polarisation parallel zur Einfallsebene
$P_{Abs}$	absorbierte Leistung
PDB	<i>Protein Data Bank</i> ( <a href="https://www.rcsb.org">https://www.rcsb.org</a> )
PGMA	Poly(glycidylmethacrylat)
PHB	Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat)
PI-2611	BPDA-PPD-Polyimid [Poly(biphenyldianhydrid-p-phenylendiamin)]
PiFM	photoinduzierte Kraftmikroskopie ( <i>photoinduced force microscopy</i> )
PML	Perfectly–Matched–Layer-Randbedingung
PNA	Peptidnukleinsäure ( <i>peptide nucleic acid</i> )
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamid)
QCL	Quantenkaskadenlaser ( <i>quantum cascade laser</i> )
R	Reflektivität
$r_{Tip}$	Radius der Spitze (nominal 30 nm)
$r$	Ort
RA	Rayleigh-Anomalie
RCWA	rigorose Analyse gekoppelter Wellen ( <i>rigorous coupled-wave analysis</i> )
s, s-pol	Polarisation senkrecht zur Einfallsebene
SC	Seitenketten ( <i>side chains</i> )
SEIRA	oberflächenverstärkte IR-Absorption ( <i>surface enhanced IR absorption</i> )

SEM	Rasterelektronenmikroskopie ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SG-Filter	Savitzky–Golay-Filter
SP	Oberflächenpolariton ( <i>surface polariton</i> )
spp.	mehrere Arten ( <i>species pluralis</i> )
SRR	Split-Ring-Resonator
s-SNOM	optische Streuungs-Rasternahfeldmikroskopie ( <i>scattering-type scanning near-field optical microscopy</i> )
t	Zeit
$t_p$	Dauer des IR-QCL-Pulses
$t_{\text{IR-QCL}}$	Pulsperiode des IR-QCLs
T	Temperatur
TD-DFT	zeitabhängige DFT ( <i>time-dependent DFT</i> )
th.	thermisch
TU Berlin	Technische Universität Berlin
TU Dresden	Technische Universität Dresden
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Spektralbereich
ZnTPP	Zink-Tetraphenylporphyrin
$\alpha_T$	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\Delta$	Änderung
$\epsilon$	dielektrische Funktion
$\epsilon_0$	Vakuumpermittivität
$\epsilon$	dielektrischer Tensor
$\Theta$	Übergangsmoment des elektrischen Quadrupols
$\theta$	Einfallswinkel
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	elektrisches Übergangsdipolmoment
$\nu$	Streckschwingung
$\nu_{\text{ip}}$	symmetrische Streckschwingung ( <i>in-phase</i> )
$\nu_{\text{ap}}$	asymmetrische Streckschwingung ( <i>anti-phase</i> )
$\tau$	thermische Relaxationszeitkonstante
$\phi$	Azimutwinkel
$\omega$	Kreisfrequenz



# Danksagung

ICH möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, mich bei all den Menschen zu bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich Herrn PD DR. KARSTEN HINRICHS für die Möglichkeit danken, meine Doktorarbeit am ISAS Berlin anfertigen zu dürfen, sowie für die herzliche Aufnahme in die AG In-Situ-Spektroskopie. Ohne seine hervorragende Betreuung, die allumfassende Unterstützung und Hilfsbereitschaft wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen. Seine richtungsweisenden Ideen und Expertise in spektroskopischer IR-Ellipsometrie, die mir den Zugang zu dielektrischen Funktionen von Materialien ermöglichte, sowie die gemeinsamen, intensiven Ergebnisdiskussionen haben entscheidend zu dieser Dissertation beigetragen. Durch die Freiräume zur Entwicklung eigenständiger Forschung, die Herr Hinrichs mir bot, hat mir das wissenschaftliche Arbeiten viel Freude gemacht. Außerdem möchte ich ihm für die Übernahme des externen Gutachtens danken.

Herrn PROF. DR. NORBERT ESSER bin ich sehr dankbar für sein persönliches Interesse an meiner Arbeit, für die Möglichkeit, an arbeitsgruppenübergreifenden Projekten teilnehmen zu dürfen, sowie für die Übernahme des Erstgutachtens. Mein besonderer Dank geht an PROF. DR. JANINA KNEIPP für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn PROF. DR. ANDREAS KNORR bin ich sehr dankbar dafür, dass er den Vorsitz des Promotionsausschusses übernommen hat.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG In-Situ-Spektroskopie für die sehr gute Zusammenarbeit und eine sehr angenehme, motivierende Arbeitsatmosphäre. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei DR. HABIL. THOMAS OATES für die hervorragende fachliche und persönliche Unterstützung bei meiner ersten Veröffentlichung als korrespondierender Autor sowie für die Vermittlung von fundiertem Wissen im Bereich von plasmonischen Nanostrukturen, elektrodynamischen Simulationsmethoden und IR-Mikroskopie. Ebenso bin ich DR. ANDREAS FURCHNER sehr dankbar, vor allem für die Herstellung von Protein- und Peptidproben, deren Charakterisierung einen wesentlichen Teil dieser Dissertation bildet. Außerdem hat meine Arbeit von seinen IR- und VIS-ellipsometrischen Referenzmessungen, seiner Hilfe bei der Datenvisualisierung und dem unkomplizierten Ideenaustausch sehr profitiert. Ich danke Herrn Furchner für die aufmerksame Korrektur des Manuskripts. Für die Präparation von Porphyrinfilmen und den fachlichen Rat schulde ich DR. SIMONA POP meine tiefe Dankbarkeit. Ich danke PETER KATE für seine Expertise in Spektreninterpretation von aggregierten Porphyrinen. Ich danke DR. ANNIKA KRONING für die Herstellung von Polymer-Referenzfilmen sowie für die LaTeX-Vorlage für diese Arbeit. Ich danke DR. CHRISTOPH KRATZ für die Präparation von Goldinselfilmen. Bei DR. DIMITRA GKOGKOU und DR. GUO GUANG SUN bedanke ich mich für die enge wissenschaftliche Zusammenarbeit, auch wenn die Ergebnisse keinen Eingang in diese Dissertation gefunden haben. Besonderer Dank gilt ILONA ENGLER und ÖZGÜR SAVAS für die Hilfsbereitschaft bei technischen Fragestellungen, die die alltägliche Arbeit im Labor vereinfacht hat. Ich danke Herrn Savas für das sehr freundliche Arbeitsklima im Büro.

Darüber hinaus danke ich HEIKE GERLACH und REINHARD TISCHENDORF für ihre Hilfe in administrativen Angelegenheiten. Den IT-Mitarbeiter\*innen, die hier nicht namentlich benannt werden, gebührt Dank für ihre Unterstützung bei Computerproblemen aller Art. Den Mitarbeiter\*innen der Werkstatt, die ihre Aufträge stets hervorragend

gelöst haben, sei ebenfalls mein Dank ausgesprochen. Danke an die restlichen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für die schöne Zeit am ISAS!

Mein Dank gebührt den Kooperationspartnern DR. FELIX RÖSICKE und DR. JÖRG RAPPICH vom HZB für die Graphenproben, mit deren Hilfe die gemeinsamen Projektziele erfolgreich realisiert werden konnten. Ebenso danke ich Herrn Rappich für die fruchtbare Zusammenarbeit im Bereich der polaritonischen Schichten sowie der ultradünnen, funktionalisierten Oberflächen. Weiterhin sei DR. CHRISTIANE SCHÖNIGER und PROF. DR. CHRISTOPH ARENZ von der HU Berlin für die Zurverfügungstellung von Peptidnukleinsäure gedankt. Ich danke PD DR.-ING. MARGARITA GÜNTHER von der TU Dresden für die Herstellung von dünnen Polyimidfilmen. DR. KLAUS-JOCHEN EICHHORN und DR. KARIN SAHRE vom IPF Dresden schulde ich meinen Dank für die langjährige Zusammenarbeit im Bereich der optischen Analyse von Polymeren. Ich danke DR. IRIS BERGMAIR und PROFACTOR GmbH für die Herstellung von Proben von Metamaterialien und anderen plasmonischen Nanostrukturen. Ich bedanke mich bei DR. NORBERT PASCHEDAG und SVEN GROTTKE für die Beratung und technische Unterstützung bei den quantenchemischen Molekülrechnungen mit Hilfe von Computerclustern am Institut für Mathematik an der TU Berlin. Für die hervorragenden künstlerischen Darstellungen von IR-Nanopolarimetrie an Porphyrinen sei CHRISTIAN VIERUS und DIMA WILFERT vom Designteam Berlin ebenfalls mein Dank ausgesprochen. Ich danke PROF. DR. KRISTINA LORENZ von der Universität Würzburg (JMU) und PROF. DR. MICHAEL GENSCHE vom Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR) für die wissenschaftliche Kooperation außerhalb dieser Dissertation.

Zum Schluss gilt mein größter Dank meiner Familie, die mich stets in jeder Hinsicht unterstützt hat und mir während meiner Promotion immer zur Seite stand.

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation mit dem Titel „*Infrarot-Nanopolarimetrie: Anisotropie von strukturierten Biooberflächen, dünnen Polymerfilmen und Oxidschichten*“ selbstständig verfasst zu haben. Alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sind in der Dissertation aufgeführt.

Ich versichere, mich nicht anderweitig um einen Doktorgrad beworben zu haben oder einen Doktorgrad zu besitzen. Die dem Verfahren zugrunde liegende Promotionsordnung der Technischen Universität Berlin habe ich zur Kenntnis genommen.

Die Dissertation wurde unter Betreuung am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V. in Berlin angefertigt.

Berlin, den

---

TIMUR SHAYKHUTDINOV

---

