

Janus-Nanomembranen: eine allgemein einsetzbare Basis für Chemie in zwei Dimensionen**

Zhikun Zheng, Christoph T. Nottbohm, Andrey Turchanin, Heiko Muzik, André Beyer, Mike Heilemann, Markus Sauer und Armin Götzhäuser*

Chemie in zwei Dimensionen unterscheidet sich signifikant von der Chemie in dreidimensionalen Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die heterogene Katalyse an zweidimensionalen (2D) Oberflächen, bei der sich die Kinetik einer chemischen Reaktion drastisch verändern kann. Oberflächen bilden sich an den Grenzflächen von Flüssigkeiten und Festkörpern. Sie sind ein wesentlicher Bestandteil kondensierter Materie und bekommen ihre strukturelle Integrität vom unterliegenden Volumen. Einfach gesprochen, ohne Volumen gibt es keine Oberfläche.

Dennoch wurden vor kurzem extrem dünne (< 2 nm), aber mechanisch stabile, selbsttragende 2D-Materialien beschrieben,^[1,2] die praktisch Oberflächen ohne Volumen sind. Diese 2D-Nanomaterialien – Nanoblätter, Polymere und Nanomembranen – sind freistehend im Vakuum, in Gasen oder in Flüssigkeiten. Sie können sogar von einer Umgebung in die andere transportiert werden, ohne ihre Gestalt zu verändern. 2D-Nanomaterialien eröffnen neue Möglichkeiten für die Chemie und Physik in zwei Dimensionen sowie für neue Anwendungen. Eine „zweigesichtige“ Janus-Nanomembran,^[3] die auf beiden Seiten unterschiedliche chemische Funktionalisierungen trägt, würde eine allgemein einsetzbare Basis für räumlich gerichtete chemische Prozesse bilden. Dies ist nützlich für 2D-Nanosensoren oder -Nanoantriebe,^[4–6] in denen die Seiten der Janus-Membran spezifisch und unabhängig Atome oder Moleküle detektieren können.^[7–9] Unterschiedlich funktionalisierte Oberflächen sind außerdem Triebkräfte für den Transport durch Nanomembranen, ähnlich wie Protonen-, Elektronen- oder Ionenpumpen in biologischen Systemen.^[10–12] Eine unsymmetrische Funktionalisierung ermöglicht des Weiteren eine Materialtrennung, da

Wechselwirkungen mit funktionalisierten Oberflächen^[13] die Separierung kontrolliert auf molekularer Ebene stattfinden lassen können.^[14] Trotz der mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten sind funktionelle selbsttragende 2D-Nanosysteme rar, und in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel wurde darauf hingewiesen, dass „die Herstellung von 2D-Polymeren [...] nach wie vor nur ein Traum vieler Organiker und Polymerchemiker“ ist.^[5] Um freistehende Membranen mit einer Dicke unter zwei Nanometern herstellen zu können, wurden verschiedene Verfahren ausprobiert: das mechanische Abblättern,^[1] die schichtweise Fertigung^[15] oder auch die zweidimensionale Polymerisation.^[16]

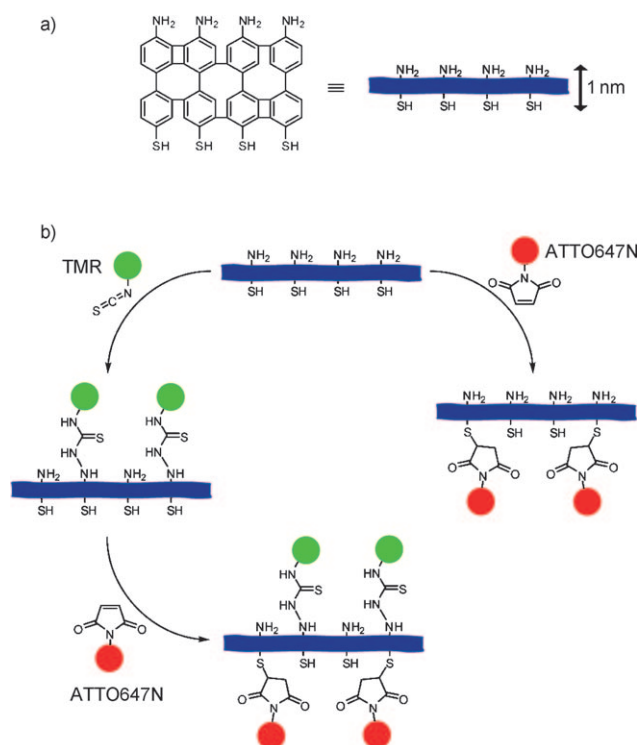
Hier präsentieren wir eine Methode zur Herstellung 1 nm dicker Janus-Membranen, bei der ein auf einer Oberfläche aufliegender Molekülfilm in eine selbsttragende Nanomembran umgewandelt wird. Ausgangspunkt ist die Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) auf einer festen Oberfläche. SAMs sind zweidimensionale Anordnungen, die durch Chemisorption amphiphiler Moleküle auf Festkörperoberflächen gebildet werden.^[17,18] Da die entsprechenden Moleküle gerichtet adsorbieren, sind SAMs quasi automatisch janusköfig. Eine der beiden Seiten einer SAM, die Kopfgruppe, ist jedoch an die Oberfläche des Festkörpers gebunden und somit für chemische Reaktionen nicht zugänglich, weswegen eine SAM-Oberfläche durch ihre freie Endgruppe charakterisiert wird. Es wurde bereits gezeigt,^[2,6,19,20] dass aromatische SAMs unter Bestrahlung mit Elektronen oder UV-Licht Wasserstoff abspalten und sich lateral zu 2D-Nanoblättern vernetzen. In aromatischen SAMs mit Nitro-Endgruppen reduziert der während dieses Prozesses freigesetzte Wasserstoff die Nitrogruppen zu Aminogruppen.^[21,22] Dadurch wird die Immobilisierung anderer Moleküle auf der vernetzten SAM über kovalente Bindungen zu den Aminogruppen möglich.^[23–26] Kürzlich wurde gezeigt, dass vernetzte SAMs von der Oberfläche abgelöst werden können und 1 nm dicke freistehende 2D-Nanoblätter bilden, die mechanisch und chemisch stabil sind.^[2,27,28] Wenn eine vernetzte Thiol-SAM abgelöst wird, können die nun nicht mehr an die Oberfläche gebundenen Schwefelatome als Bindungsstellen dienen, um spezifische Moleküle an ihrer Seite des Nanoblatts zu immobilisieren. Dies eröffnet die Möglichkeit, 1 nm dicke Janus-Nanomembranen mit einer amino- und einer thiofunkionalisierten Seite herzustellen, die jeweils unterschiedliche Moleküle binden.

Zur Herstellung der Janus-Nanomembran haben wir eine SAM aus 4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT) auf einer Goldoberfläche präpariert und mit Elektronen bestrahlt (100 eV, 50 mCcm⁻²), um die SAM in ein etwa 1 nm dickes vernetztes Nanoblatt mit einer amino- und einer thiofunk-

[*] Dr. Z. Zheng, Dr. C. T. Nottbohm, Priv.-Doz. Dr. A. Turchanin, H. Muzik, Priv.-Doz. Dr. A. Beyer, Dr. M. Heilemann, Prof. Dr. A. Götzhäuser
Fakultät für Physik, Universität Bielefeld
33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: ag@uni-bielefeld.de
Homepage: <http://www.physik.uni-bielefeld.de/pss>
Prof. Dr. M. Sauer
Biotechnologie & Biophysik, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
97074 Würzburg (Deutschland)

[**] Wir danken der Volkswagenstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 613) für die finanzielle Unterstützung. Teile dieser Arbeit resultieren aus der Teilnahme am COST-Programm CM0601, „Electron Controlled Chemical Lithography“ (ECCL). Wir danken Matthias Bünenfeld, Tobias Klamp und Mark Schnietz für ihre Hilfe bei technischen Fragen.

tionalisierten Seite umzuwandeln. Nach dem Ablösen des Nanoblatts von der Goldoberfläche wurde jede Seite mit unterschiedlichen Farbstoffen funktionalisiert, die per Fluoreszenzmikroskopie nachgewiesen werden können. Wie Schema 1 b zeigt, wurde an die Aminogruppen der Oberseite



Schema 1. a) Eine Nanomembran aus einer vernetzten selbstorganisierten Biphenylmonoschicht. Die 1 nm dicke Membran trägt Amino- und Thiolgruppen auf ihrer Ober- bzw. Unterseite. b) Funktionalisierung mit Fluoreszenzfarbstoffen auf der Ober- und Unterseite unter Bildung einer Janus-Membran: Die Aminoseite der Nanomembran ist mit TMR funktionalisiert, die Thiolseite mit ATTO647N.

Tetramethylrhodamin-Isotiocyanat (TMR) und an die Thiolgruppen auf der Unterseite ATTO647N-Maleimid gebunden. Die Immobilisierung der Moleküle auf dem Nanoblatt überprüfen wir mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Fluoreszenzmikroskopie. Messungen des resonanten Fluoreszenzenergietransfers (FRET) vom Donor TMR zum Akzeptor ATTO647N zeigten dabei, dass beide Farbstoffe auf unterschiedlichen Seiten der dünnen Membran immobilisiert sind.^[29] Abbildung 1 a zeigt XP-Spektren mit den S2p-, C1s- und N1s-Signalen^[21,25] einer vernetzten NBPT-SAM auf Gold. Das S2p-Signal stammt von zwei Spezies mit S2p_{3/2}-Bindungsenergien (BEs) von 162.0 und 163.5 eV, da sich neben den Thiolaten auch Sulfide/Disulfide durch die Bestrahlung bilden.^[20] Das C1s-Signal besteht aus Peaks bei 284.2 und 285.3 eV, die Kohlenstoff in aromatischen Gruppen bzw. in C-S- und C-N-Bindungen zugeordnet werden können, sowie aus „Shake-up“-Satelliten für die aromatischen Gruppen bei 287–290 eV.^[25] Das N1s-Signal bei ca. 399 eV ist charakteristisch für Aminogruppen.^[21] Abbildung 1 b zeigt XP-Spektren nach der Bindung von TMR. Das Schwefel-

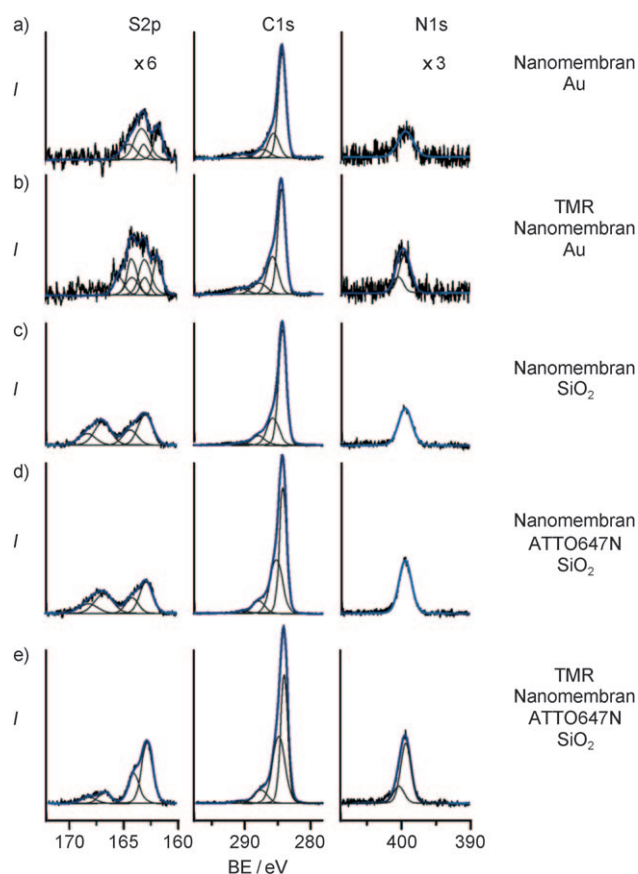


Abbildung 1. Röntgen-Photoelektronenspektren zeigen die selektive Funktionalisierung der Nanomembranen. a) Durch Elektronenbestrahlung (50 mCcm⁻², 100 eV) vernetzte NBPT-SAM auf Gold. b) Mit TMR über die Aminogruppen funktionalisierte Nanomembran. c) Auf Siliciumoxid transferierte Nanomembran. d) Mit ATTO647N über die Thiolgruppen funktionalisierte und auf Siliciumoxid transferierte Nanomembran. e) An der Oberseite mit TMR und an der Unterseite mit ATTO647N funktionalisierte und auf Siliciumoxid transferierte Janus-Nanomembran. Die S2p- und N1s-Spektren wurden um die Faktoren $\times 6$ bzw. $\times 3$ gestreckt. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist wegen unterschiedlicher Sekundärelektronenausbeuten für Goldoberflächen höher als für Siliciumoxidsubstrate.

spektrum erscheint ein neues Signal bei einer S2p_{3/2}-Bindungsenergie (BE) von etwa 164 eV, das dem Schwefel in TMR zugeordnet werden kann. Die Intensität des C1s-Signals nimmt wegen eines neuen Peaks bei etwa 285.3 eV um ungefähr 20 % zu. Im N1s-Spektrum wird eine neue Signal bei ca. 400 eV dem Stickstoff im TMR zugeordnet. Aus der Abschwächung des Au4f_{7/2}-Signals berechnet sich eine Änderung der effektiven Schichtdicke von 0.3 nm, was die Ankupplung von TMR an die Aminoseite der Membran bestätigt.

Um die Funktionalität der Nanomembran zu testen, wurde sie mit der in Lit. [28] beschriebenen Methode auf ein Kupfernnetzchen übertragen, wie es üblicherweise im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet wird. Die Abbildungen 2 a und b zeigen Fluoreszenzmikroskopie- und REM-Bilder einer mit TMR markierten Nanomembran auf dem TEM-Netzchen. Die homogene Fluoreszenz zeigt die gleichmäßige Farbstoffdichte auf der Aminoseite. Die hellen

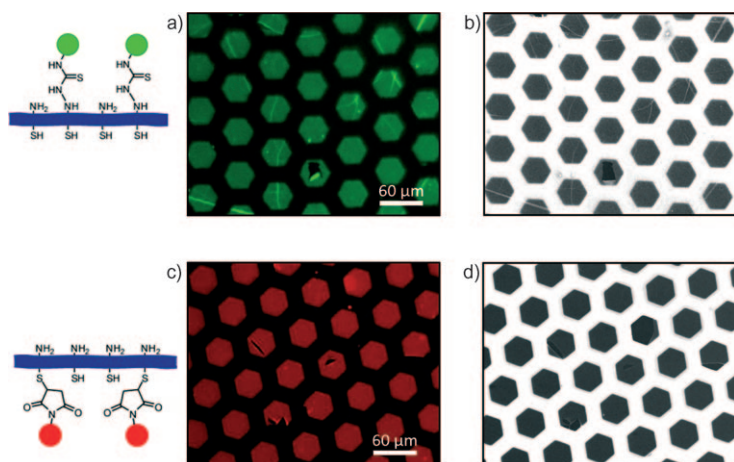


Abbildung 2. Schema und Fluoreszenzmikroskopiebilder von freistehenden Nanomembranen über TEM-Netzchen: a) Aminoseite, funktionalisiert mit TMR, und c) Thiolseite, funktionalisiert mit ATTO647. Die zugehörigen REM-Bilder (b) und (d) zeigen dieselben Ausschnitte der Nanomembranen wie (a) bzw. (c).

Linien in Abbildung 2a sind Falten in der Membran. Das REM-Bild zeigt, dass die Membran in einer Wabe gerissen ist (Abbildung 2b). Die Teile der Membran, die Kontakt zum Kupfernetzchen haben, fluoreszieren wegen des strahlungslosen Energietransfers zum Metall nicht.

Für die Immobilisierung von ATTO647N auf der Thiolseite der Nanomembran nach Schema 1b wird die Membran durch Auflösen des Golds von der Oberfläche abgelöst. Da die Ätzlösung eventuell den Schwefel an der Unterseite oxidiert haben könnte, behandelten wir die Nanomembran mit Natriumborhydrid, um mögliche oxidierte Schwefelspezies zu Thiolen zu reduzieren. Diese können als Bindungsstellen für das mit Maleimidgruppen funktionalisierte ATTO647N dienen (siehe Schema 1b). Abbildung 1c zeigt XP-Spektren von einem auf Siliciumoxid transferierten Nanoblatt, dessen C1s- und N1s-Signale denen der in Abbildung 1a gezeigten Spektren auf der Goldoberfläche ähneln. Das S2p_{3/2}-Signal bei 163.2 eV stammt von den freien Thiolgruppen,^[30] die sich nach der Reduktion mit Natriumborhydrid bilden. Dieses Signal überlappt mit dem der Schwefelspezies, die sich während der Elektronenbestrahlung bilden.^[20,30] Das Signal bei 167.5 eV deutet auf die Bildung von Schwefel in höheren Oxidationsstufen hin.

Durch die Zunahme der C1s- und N1s-Intensitäten (vergleiche Abbildung 1c) belegen die XP-Spektren in Abbildung 1d die Bindung von ATTO647N an die Thiolgruppen des Nanoblatts. Außerdem wurde anhand der Abschwächung der Si2p-Signale eine Zunahme der effektiven Schichtdicke um 0.5 nm Schichtdicke berechnet. Die Kupplung von ATTO647N an die Thiolseite der Nanomembran geschieht jedoch nicht ausschließlich über die chemische Bindung der Maleimidgruppe zur Thiolgruppe, sondern auch teilweise über elektrostatische Wechselwirkungen. Denn da ATTO647N-Maleimid ein kationisches Fluorophor mit einer Nettoladung von +1 ist, resultiert eine elektrostatische Anziehung zu den oxidierten Schwefelspezies (BE = 167.5 eV), die in Wasser eine negative Nettoladung tragen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Ankupplung von

ATTO647N auch ohne Behandlung mit Natriumborhydrid, d. h. die Umwandlung in Thiolgruppen, an die Unterseite der Membran möglich ist. XPS- und Fluoreszenzmessungen zeigten jedoch, dass die elektrostatische Ankupplung weniger effektiv ist als die Bindung über das Maleimid.

Abbildung 2c und d zeigen eine Fluoreszenzmikroskopie- und eine REM-Aufnahme von einer an der Thiolseite mit ATTO647N funktionalisierten Nanomembran. Der Fluorophor ist homogen über die gesamte Membran verteilt. Ähnlich wie bei der mit TMR funktionalisierten Aminoseite sind sowohl intakte also auch gefaltete und gerissene Bereiche deutlich sichtbar (vergleiche Abbildung 2a und b).

Schließlich stellten wir durch die Funktionalisierung beider Seiten eine Janus-Nanomembran her (Schema 1b). Zuerst immobilisierten wir TMR an der Aminoseite und kuppelten dann ATTO647N an die Thiolseite. Abbildung 1e zeigt XP-Spektren einer Janus-Nanomembran, die auf ein Siliciumoxidsubstrat transferiert wurde. Die Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignale sehen wie eine Überlagerung von Abbildung 1b und d aus, so wie man es für eine Membran mit TMR und ATTO647N erwarten würde. Dies belegt eine erfolgreiche Funktionalisierung beider Seiten. Die Dicke der Membran ohne Farbstoffe beträgt etwa 1 nm, sodass wir einen effizienten Fluoreszenzenergietransfer (FRET)^[29] der auf beiden Seiten immobilisierten Farbstoffe erwarteten. Abbildung 3 zeigt Fluoreszenzbilder von a) TMR und

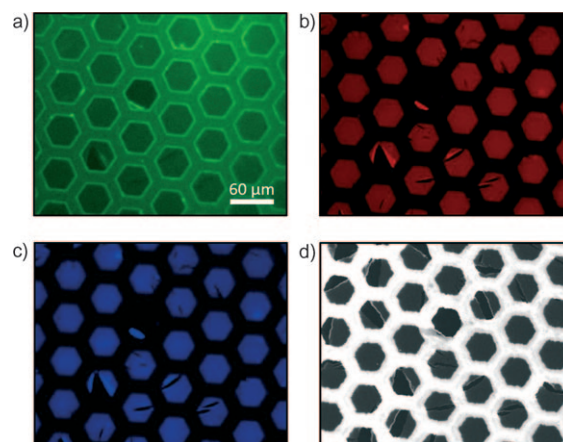


Abbildung 3. a,b) Fluoreszenz-, c) FRET-Aufnahmen und d) das zugehörige REM-Bild von einer auf Ober- und Unterseite mit TMR bzw. ATTO647N funktionalisierten Nanomembran. Das FRET-Bild wurde durch Anregung bei der Donorwellenlänge und Aufnahme der Fluoreszenzemission im Akzeptorkanal erhalten. Alle Abbildungen zeigen dieselben Bereiche der Nanomembran.

b) ATTO647N, c) den FRET zwischen TMR und ATTO647N sowie d) eine REM-Aufnahme desselben Bereichs. Wie in Abbildung 2 sind sowohl die Funktionalisierung mit den Fluorophoren als auch die Falten und Risse in allen Bildern sichtbar. Die Fluoreszenzintensität von TMR ist allerdings wegen des effizienten FRET zu ATTO647N viel niedriger als in Abbildung 2a. Unterstützt wird dies durch das FRET-

Signal in Abbildung 3c. Die FRET-Effizienz beträgt quasi 100 %, so wie man es für zwei Fluorophore mit einem Abstand um 1 nm, was deutlich unter dem Förster-Radius liegt,^[29] erwarten würde. Die REM-Aufnahme in Abbildung 3d lässt erkennen, dass ein paar Risse verglichen mit den Fluoreszenzbildern in Abbildung 3a–c größer geworden sind. Höchstwahrscheinlich ist dies dem Transport vom Fluoreszenzmikroskop zum REM geschuldet.

Die Abbildung 4a zeigt eine REM-Aufnahme eines sowohl von Einzel- als auch von Doppelschichten der Nano-

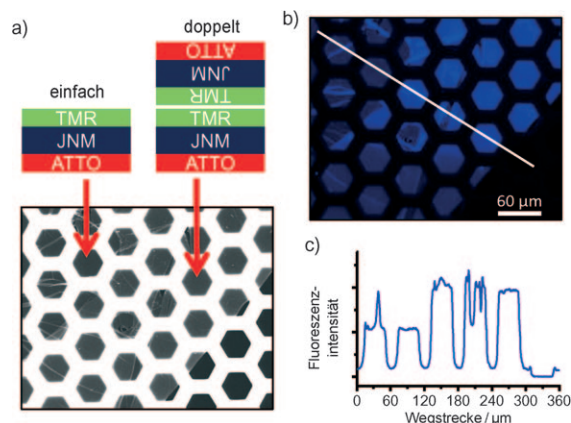


Abbildung 4. a) REM-Bild einer Nanomembran mit Bereichen aus Einzel- und Doppelschichten. b) FRET-Aufnahme desselben Bereichs der Nanomembran. c) Das Linienprofil zeigt unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten, die den in (a) angedeuteten Regionen mit Einzel- und Doppellagen und ohne Membran entsprechen.

membran bedeckten Netzchens. Doppelschichten werden durch die kontrollierte Platzierung eines Stücks der Nanomembran auf einem anderen hergestellt (siehe Experimentelles). Abbildung 4b zeigt ein FRET-Intensitätsbild derselben Nanomembran, in dem die Fluoreszenz des Akzeptors ATTO647N nach der Anregung des Donors TMR detektiert wurde. Das Bild enthält Bereiche mit freistehenden Einzel- und Doppelschichten. Das Linienprofil in Abbildung 4c zeigt die Fluoreszenzintensität des Akzeptors. Regionen mit keiner, einer oder zwei Schichten lassen sich anhand ihrer Intensitäten deutlich unterscheiden. Zusammen mit den XPS-Daten ist die Beobachtung eines starken und homogenen FRET-Signals ein eindeutiger Beweis der räumlichen Nähe beider Farbstoffe auf gegenüberliegenden Seiten der Membran und somit auch der Herstellung einer funktionsfähigen Janus-Nanomembran.

Zusammenfassend haben wir die selektive chemische Funktionalisierung einer freistehenden Nanomembran demonstriert, die auf einer Seite mit Amino- und auf der anderen mit Thiolgruppen funktionalisiert ist. Diese nur 1 nm dicke Membran wurde in ein echtes Janus-System mit zwei unterschiedlichen „Gesichtern“ umgewandelt, indem die Seiten jeweils mit den Fluoreszenzfarbstoffen TMR und ATTO647N beschichtet wurden. Da der räumliche Abstand der Farbstoffe weniger als 1 nm beträgt, findet ein effektiver Fluoreszenzenergietransfer statt, sodass die Janus-Membran als Basis für eine zweidimensionale Chemie in zwei Dimen-

sionen geeignet ist. Das Herstellungsverfahren der Janus-Membran ist universell und kann für die Immobilisierung verschiedenartiger Moleküle genutzt werden. Somit sind zweidimensionale Anordnungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten denkbar, weil eine effektive Kontrolle der chemischen Modifizierungen der Janus-Membran nun leicht erreicht werden kann.

Experimentelles

4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT; Taros, 95 %) wurde zur Reinigung sublimiert. *N,N*-Dimethylformamid (DMF; p.a., VWR) wurde mit 4-Å-Molekularsieb getrocknet. Alle anderen Chemikalien wurden wie erhalten benutzt.

Zur Herstellung der Nanomembranen wurden Glimmer-Substrate mit 300 nm thermisch aufgedampften Au (Georg Albert PVD) im UV/Ozon-Reiniger behandelt (FHR), mit Ethanol gespült und im N_2 -Strom getrocknet. Anschließend wurden sie 3 Tage unter N_2 in einem verschlossenen Glaskolben in einer ca. 1 mmol L^{-1} NBPT-Lösung in getrocknetem und entgastem DMF eingelegt. Die Proben wurden mit DMF und Ethanol gespült und dann im N_2 -Strom getrocknet. Die Vernetzung wurde im Hochvakuum ($< 5 \times 10^{-7}$ mbar) mit einer Elektronenkanone (Specs FG20) bei einer Energie von 100 eV und einer Dosis von 50 mC cm^{-2} durchgeführt.

Funktionalisierung der Aminoseite: 0.2 µmol Tetramethylrhodamin(TMR)-Isothiocyanat (Sigma-Aldrich) wurden in 10 µL wasserfreiem DMF gelöst und dann mit $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumbicarbonat-Pufferlösung (Sigma-Aldrich) gestreckt. Die Nanomembran auf dem Au/Glimmer-Substrat wurde ca. 3 Stunden eingelegt. Anschließend wurde die Probe mit Methanol sowie Wasser gespült und mit N_2 getrocknet.

Funktionalisierung der Schwefelseite: 2 mmol Natriumborhydrid (98 %, Sigma-Aldrich) wurde in 10 mL einer 0.1 mol L^{-1} wässrigen Lösung von Natriumhydroxid (VWR) gelöst. Die mit Polymethylmethacrylat (PMMA; Allresist) stabilisierte Nanomembran wurde dann etwa 1 Stunde auf dieser Lösung treiben gelassen, mit entgastem Milli-Q-Wasser gespült und dann ca. 2 Stunden in 0.1 mmol L^{-1} ATTO647N-Maleimid (Attotec) in 10 mmol L^{-1} HEPES-Pufferlösung (pH 7.2; Sigma-Aldrich) unter N_2 eingelegt. Anschließend schwamm die Probe vor dem Transfer auf das Substrat mindestens 12 Stunden auf Wasser.

Transfer der Nanomembran: Zur Stabilisierung wurde eine Schicht aus PMMA auf die Membran aufgeschleudert. Das Gold wurde dann durch das fünfminütiges Einlegen in Fluorwasserstoffs vom Glimmer getrennt und in einem I_2/KI -Bad weggeätzt (15 Minuten). Anschließend wurde die PMMA-beschichtete Nanomembran (modifiziert oder nichtmodifiziert) auf das Substrat transferiert. Um eine saubere Membran zu erhalten, wurde das PMMA in Aceton aufgelöst.

Freistehende Doppelschichten: Eine TMR/Nanomembran/Au-Struktur, geschützt durch eine ca. 300 nm dicke Photolackschicht, wurde vom Glimmer-Substrat abgelöst, in Aceton getaucht, um den Photolack abzulösen und dann auf einer TMR/Nanomembran/ATTO647N-Struktur auf einem Si_3N_4 -Substrat platziert. Das Gold wurde in einem I_2/KI -Bad weggeätzt, und die frisch freigesetzte Schwefelseite wurde mit ATTO647N-Maleimid modifiziert. Der Transfer auf die TEM-Netzchen wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Zum Trocknen der Proben wurde ein Kritisch-Punkt-Trockner verwendet (Tousimis Autosamdri).

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde im Ultrahochvakuum ($\approx 10^{-10}$ mbar) in einem Spektrometer (Omicron) mit einer monochromatisierten Röntgenquelle ($Al_{K\alpha}$) durchgeführt. Die Bindungsenergien beziehen sich für Proben auf Gold auf das $Au 4f_{7/2}$ -Signal bei 84.0 eV oder für auf Silicium transferierte Proben auf den Hauptpeak des $C 1s$ -Signals bei 284.2 eV. Berechnungen der Schichtdicken beruhen auf den Abschwächungen des $Au 4f_{7/2}$ ($\lambda =$

36 Å) oder Si2p-Signals ($\lambda = 35$ Å). Zur Anpassung an die Peaks wurden ein Shirley-Hintergrund und symmetrische Voigt-Funktionen genutzt. Der Abstand zwischen dem S2p_{3/2}- und dem S2p_{1/2}-Signal wurden als 1.2 eV angenommen.

Fluoreszenzmikroskopie wurde an einem invertierten und mit einer Hg-Lampe ausgestatteten Mikroskop (Olympus IX 71) unter Weitfeldbeleuchtung betrieben. Die Anregungswellenlänge wurde durch passende Filter gewählt (480BP20 für TMR, 630BP10 für ATTO647N; AHF-Analysentechnik). Das anregende Licht wurde mit einem dichroitischen Strahlteiler (488/640 dual band; AHF) durch ein Luftobjektiv (10×, NA 1.35, Olympus) geleitet. Die Fluoreszenzemission wurde durch dasselbe Objektiv eingefangen und von dichroitischen Strahlteilern sowie Bandpassfiltern (580DF60 für TMR, 700DF75 für ATTO647N; AHF) getrennt. Ein elektronenverstärkender CCD-Sensor (Picostar, LaVision) wurde verwendet, um die Fluoreszenzbilder aufzunehmen.

REM-Bilder wurden in einem Multiscansystem (Omicron/Zeiss) bei einer Energie von 3 kV aufgenommen.

Eingegangen am 2. Juli 2010

Online veröffentlicht am 30. September 2010

Stichwörter: Fluoreszenzfarbstoffe · Janus-Membranen · Monoschichten · Nanoblätter · Polymerisationen

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451.
- [2] W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Völkel, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2583.
- [3] Janus ist ein doppelgesichtiger römischer Gott. Der Zusatz „Janus“ findet sich auch bei der Beschreibung von Partikeln, deren Oberflächen sich auf gegenüberliegenden Seiten unterscheiden.
- [4] C. Y. Jiang, S. Markutsya, Y. Pikus, V. V. Tsukruk, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 721.
- [5] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030.
- [6] M. Schnietz, A. Turchanin, C. T. Nottbohm, A. Beyer, H. H. Solak, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser, *Small* **2009**, *5*, 2651.
- [7] J. R. Barnes, R. J. Stephenson, M. E. Welland, C. Gerber, J. K. Gimzewski, *Nature* **1994**, *372*, 79.
- [8] J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, J. K. Gimzewski, *Science* **2000**, *288*, 316.
- [9] P. S. Waggoner, H. G. Craighead, *Lab Chip* **2007**, *7*, 1238.
- [10] R. D. Astumian, I. Derenyi, *Eur. Biophys. J.* **1998**, *27*, 474.
- [11] S. Matthias, F. Müller, *Nature* **2003**, *424*, 53.
- [12] I. Kosztin, K. Schulten, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 238102.
- [13] M. Majumder, N. Chopra, B. J. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9062.
- [14] K. M. Lee, L. C. Li, L. M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4122.
- [15] D. Zimmitsky, V. V. Shevchenko, V. V. Tsukruk, *Langmuir* **2008**, *24*, 5996.
- [16] M. J. Schultz, X. Zhang, S. Unarunotai, D.-Y. Khang, Q. Cao, C. Wang, C. Lei, S. MacLaren, J. A. N. T. Soares, I. Petrov, J. S. Moore, A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 7353.
- [17] A. Ulman, *Thin Films: Self-assembled Monolayer of Thiols*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [18] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [19] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2401.
- [20] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte, A. Götzhäuser, *Langmuir* **2009**, *25*, 7342.
- [21] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805.
- [22] A. Turchanin, M. Schnietz, M. El-Desawy, H. H. Solak, C. David, A. Götzhäuser, *Small* **2007**, *3*, 2114.
- [23] A. Biebricher, A. Paul, P. Tinnefeld, A. Götzhäuser, M. Sauer, *J. Biotechnol.* **2004**, *112*, 97.
- [24] U. Schmelmer, A. Paul, A. Küller, M. Steenackers, A. Ulman, M. Grunze, A. Götzhäuser, R. Jordan, *Small* **2007**, *3*, 459.
- [25] A. Turchanin, A. Tinazli, M. El-Desawy, H. Großmann, M. Schnietz, H. H. Solak, R. Tampé, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 471.
- [26] C. T. Nottbohm, R. Sopher, M. Heilemann, M. Sauer, A. Götzhäuser, *J. Biotechnol.* **2010**, DOI: 10.1016/j.jbiotec.2010.01.018.
- [27] A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. S. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233.
- [28] C. T. Nottbohm, A. Beyer, A. S. Sologubenko, I. Ennen, A. Hütten, H. Rösner, W. Eck, J. Mayer, G. A., *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 885.
- [29] R. M. Clegg, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6*, 103.
- [30] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir* **1996**, *12*, 5083.