Elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiv und negativ geladenen Nanoteilchen und deren Aggregationsverhalten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

> vorgelegt von Joanna Kolny aus Kraków/Polen Oktober 2002

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Horst Weller angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
 Gutachter: Prof. Dr. K. Nagorny
 Disputation: 29.10.2002

1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Elektronische Eigenschaften von Nanoteilchen	5
2.2 Stabilität der Kolloide	7
2.3 Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung	13
2.4 Stabilisatoren	15
3 EXPERIMENTELLER TEIL	17
3.1 Verwendete Geräte	17
3.2 Darstellung der Partikel	18
3.2.1 CdS	18
3.2.2 CdTe	18
3.2.3 Gold	19
3.2.4 SiO ₂	20
3.3 Mischungen	20
3.3.1 Überstrukturen in Lösung	21
3.3.2 3D Überstrukturen	22
4 ALLGEMEINE ASPEKTE DER SYNTHESE VON GELADENEN	
NANOTEILCHEN	23
4.1 Negativ geladene CdS-Teilchen	23
4.2 Positiv geladene CdS-Teilchen	28
4.3 Bestimmung der Größe von CdS-Teilchen	32
4.4 Gold Nanopartikel	33
5 OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG VON GELADENEN	
NANOPARTIKELN UND UNTERSUCHUNG IHRER STABILITÄT	46

5.1	Dialyse von CdS-Teilchen	46
5.2	Quantitative Bestimmung der Ladung der CdS-Teilchen	55
5.3	Stabilität der Teilchen	65
5.4	Stabilisatoraustausch	71
6 8	STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG DER ÜBERSTRUKTUREN	73
6.1	Komplexe	74
6.2	3D Überstrukturen	88
7 F	EINEI USS DER ÜBERSTRUKTURBII DUNG AUF DIE EI EKTRONISC	HFN
EIGEN	SCHAFTEN DER TEILCHEN	96
7.1	Teilchen-Teilchen Wechselwirkung in CdS-Überstrukturen	96
7.2	Metall-Halbleiter Wechselwirkung in Gold-CdS-Komplexen	99
7.3	Fluoreszenzuntersuchung an CdS-CdTe-Komplexen	102
8 Z	USAMMENFASSUNG	106
9 5	SUMMARY	110
10 A	ANHANG	113
10.1	Streumethoden zur Untersuchung kolloidaler Partikeln	113
10.	1.1 SAXS	113
10.	1.2 DLS	117
10.2	Abkürzungsverzeichnis	121
10.3	Gefahrstoffhinweise	122
11 L	ITERATUR	125

1 Einleitung

Am Anfang der Nanopartikelforschung stand die Erforschung der Skalierungsgesetze für die Eigenschaften der Nanomaterialien, sowie die Herstellung einer Vielzahl von Nanopartikeln verschiedener Größe und Zusammensetzung(1, 2) im Vordergrund. Jetzt liegt ein Schwerpunkt der Nanopartikelforschung in der Verwendung von Nanopartikeln als Bausteine für neue Materialien⁽³⁻⁵⁾. Der Einsatz von Nanoteilchen als "künstliche Atome" eröffnet Aussichten auf eine neue große Klasse von Feststoffen mit interessanten und gut steuerbaren Eigenschaften. Die Nanopartikel stellen eine breite Palette an Ausgangsmaterialien dar, deren Eigenschaften und Wechselwirkung untereinander beeinflusst werden können. Die Art der Anordnung der Teilchen in einem Übergitter kann durch das Verhältnis der Größen der Bausteine gesteuert werden, so wie es aus Ionenkristallen bekannt ist, deren Struktur mit dem Verhältnis der Ionenradien variiert. Die elektronischen Eigenschaften der Bausteine werden durch die Wahl des Materials und die Größe der Nanoteilchen bestimmt. Die Stärke ihrer Wechselwirkung hängt von dem Abstand der Teilchen voneinander ab⁽⁶⁾. Dieser Abstand kann durch die Dicke der Ligandenhülle⁽⁷⁾ oder einer Schicht eines anderen Materials⁽⁸⁾ um die Partikel reguliert oder durch einen äußeren Druck⁽⁹⁾ eingestellt werden.

Interessant sind Kompositmaterialien, die aus verschiedenen Nanopartikeln bestehen, oder Verbindungen aus Clustern mit Biomolekülen⁽¹⁰⁻¹⁶⁾, Polymeren oder Fullerenen^(17, 18) sowie kristalline Festkörper, die aus einer Sorte Nanoteilchen bestehen.

Eine Anordnung der Teilchen kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Es werden lithografische Verfahren benutzt, die aber nur die Erzeugung von großen (100 nm) Strukturen ermöglichen. Zur Herstellung von 2D Filmen werden Langmuir-Blodget Techniken verwendet. Eine andere Möglichkeit ist die Selbstorganisation der Teilchen.

Eine Möglichkeit Überstrukturen aufzubauen besteht darin die Teilchen kovalent zu binden. Dies kann durch Verwendung von bifunktionellen

Liganden erreicht werden, die als Stabilisatoren für zwei Teilchen gleichzeitig fungieren und so verbrückend wirken. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verknüpfung der Ligandenhüllen von zwei Teilchen über bekannte Kopplungsreaktionen. Mit beiden Methoden konnte bisher keine geordnete Struktur erreicht werden, da diese Art der Verknüpfung schnell erfolgt und ein starres Gebilde liefert, dessen nachträgliche Reorganisation zu einer höher symmetrischen Anordnung nicht mehr möglich ist. Ein Vorteil dieser Überstrukturen ist ihre Stabilität, die deutlich höher ist, als im Fall einer Anordnung die nur aufgrund der Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Bausteinen zu Stande kommt^(19, 20). Kovalente Verknüpfungen sind gut geeignet, um Nanoteilchen an eine Oberfläche zu binden. Jedes Partikel kann mehrere Bindungen mit dem Substrat eingehen, deshalb erhält man auf diese Art und Weise sehr stabile Strukturen, z. B. zweidimensionale Silberpartikeln, die als Substrate für Anordnungen von oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) dienen können⁽¹⁹⁾.

Die Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln ist die treibende Kraft für die Bildung von Überstrukturen aus Metallnanoteilchen(21). Die Dispersionswechselwirkung zwischen Metallpartikeln ist ziemlich stark und führt zur Ausbildung geordneter Strukturen, auch wenn die Teilchen nicht sehr monodispers sind. Zwei- und dreidimensionale Überstrukturen aus verschiedenen Metallnanopartikeln, z. B. Ag, Au, Pd, Pt sind bekannt(6, 22-26).

Um geordnete Strukturen aus Halbleiternanoteilchen zu erzeugen, die wesentlich schwächere Van-der-Waals Wechselwirkung als Metalle haben, ist eine deutlich engere Größenverteilung notwendig. Deshalb ist die Herstellung von geordneten Überstrukturen sehr eng mit Fortschritten in der Nanoteilchensynthese verbunden. Je enger die bei der Synthese erzielte Größenverteilung der Teilchen ist, desto besser sind die Chancen auf eine Selbstorganisation der Partikel zu einem Festkörper mit einer weit reichenden Ordnung. So konnten aus kleinen monodispersen II-VI Clustern wie CdS, CdSe, HgS oder HgSe Molekülkristalle hergestellt werden⁽²⁷⁻³¹⁾. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle liefert Informationen über die

2

Struktur der Partikel auf molekularer Ebene und über die Art der Anordnung der Teilchen in dem Übergitter. Aus größeren CdSe Clustern mit einer engen Größenverteilung wurden Clusterkristalle erhalten^(32, 33).

Eine andere Möglichkeit ist die elektrostatische Wechselwirkung zum Aufbauen geordneter Strukturen einzusetzen. Sie wird hauptsächlich benutzt, um Schichten aus geladenen Nanoteilchen herzustellen, die mit Polyelektrolyten⁽³⁴⁻³⁸⁾ entgegengeladenen kleineren organischen Molekülen(39-41)oder anderen Nanoteilchen(42)stabilisiert werden. Mattoussi al. haben die Verwendung der elektrostatischen et Wechselwirkung zur Bildung von Konjugaten aus Nanoteilchen und MBP (maltose binding protein) beschrieben(43). Torimoto et al. haben CdS Teilchen durch Coulomb Wechselwirkung an DNS gebunden⁽⁴⁴⁾. Rotello et al. haben die Aggregation von negativ geladenen Gold Partikeln mit positiv geladenen Siliziumdioxid Teilchen in Lösung beschrieben⁽⁴⁵⁾. Diese Art der amorphe dreidimensionale Strukturen, die Aggregation liefert da elektrostatische Anziehung sehr stark ist und sofort zur Aggregation führt, wenn Lösungen positiv und negativ geladener Partikel gemischt werden.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfasst die Beschreibung des Aggregationsverhaltens von positiv und negativ geladenen Nanoteilchen in Lösung, sowie die Untersuchung, inwieweit eine Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen möglich ist.

Die geladenen Nanoteilchen sollen durch Modifikation der bekannten Synthesen von thiolstabilisierten CdS und Au Teilchen hergestellt werden. CdS Nanoteilchen können mit verschiedenen Stabilisatoren, in mehreren Größen und mit einer engen Größenverteilung synthetisiert werden⁽⁴⁶⁾, weshalb sie als Ausgangsmaterial für die Bildung geordneter Strukturen gut geeignet sind. Gold Partikel sind ebenfalls in vielen verschiedenen Größen zugänglich⁽⁴⁷⁾. Allerdings liefern die meisten Synthesewege relativ breite Größenverteilungen, und eine nachträgliche Größenfraktionierung ist notwendig, um monodisperse Teilchen zu erhalten. Metallnanopartikel haben den Vorteil, dass sie sehr sensibel auf Änderungen in ihrer Umgebung reagieren. Die Verschiebung der Lage der Plasmonenbande kann als

3

Indikator für die Ausbildung von Überstrukturen aus Goldteilchen mit anderen Nanopartikeln verwendet werden⁽⁴⁸⁾. Die Effektivladung spielt eine wichtige Rolle beim Aufbau von ionischen Überstrukturen, deshalb wird hier eine Methode zur Bestimmung der Effektivladung mit Leitfähigkeitsmessungen vorgestellt.

Es sollen zwei verschiedene Möglichkeiten der Überstrukturbildung untersucht werden – Bildung von komplexartigen Verbindungen in Lösung (Abbildung 1-1 a)), in welchen die Nanoteilchen die Rolle des Zentralions und der Liganden übernehmen, und die Bildung eines dreidimensionalen Festkörpers, der aus Nanoteilchen aufgebaut ist (Abbildung 1-1 b)).



Abbildung 1-1 Zwei Möglichkeiten zur Bildung von Überstrukturen. a) in Lösung, b) im Festkörper.

Vor dem Aufbau von Überstrukturen ist es wichtig eine eingehende der isolierten Bausteine durchzuführen, Charakterisierung da die Eigenschaften der Teilchen und ihrer Stabilisatoren den Schlüssel zum ihres Aggregationsverhaltens Verständnis liefern. Die strukturelle Charakterisierung der Teilchen und der Überstrukturen erfolgt mit Streumethoden (SAXS und DLS), XRD und TEM. Der Einfluss der Überstrukturbildung auf die elektronischen Eigenschaften der Nanoteilchen wird mit Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

2 Theoretischer Teil

Die Eigenschaften von Nanoteilchen werden von dem anorganischen Kern der Partikel und von deren Oberfläche mit ihrer Ligandenhülle bestimmt. Die Ligandenhülle determiniert die Stabilität der Nanoteilchen in Lösung und ihr chemisches Verhalten.

2.1 Elektronische Eigenschaften von Nanoteilchen

Größenquantisierungseffekt in Halbleiternanopartikeln

Nanoteilchen liegen in einem Größenbereich zwischen Molekülen und Festkörpern. Ihre Eigenschaften zeigen eine starke Abhängigkeit von der Größe. Diese Abhängigkeit wird von den Änderungen der Zustandsdichte mit abnehmendem Teilchenradius verursacht und ist als Größenquantisierungseffekt bekannt⁽⁴⁹⁾. Das optische Verhalten von Halbleitern wird von den Zuständen in der Nähe der Bandkanten dominiert, also von einem Bereich, in dem die Änderungen der Zustandsdichte besonders ausgeprägt sind (Abbildung 2-1).



Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Zustandsdichte im Leitungsund Valenzband eines Halbleitermaterials im Festkörper und im Nanoteilchen und die entsprechenden Energieniveaus eines Atoms.

Wegen ihrer endlichen Größe sind in Nanopartikeln nur noch diskrete Werte von k in den Energiebändern erlaubt. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser schiebt der erste erlaubte Zustand zu höheren k Werten. Das ist in einer Blauverschiebung der Absorptionskante von Halbleiternanopartikeln zu beobachten.

Oberflächenplasmonenabsorption der Metallnanoteilchen

In Metallen liegt die Fermienergie in der Mitte eines Bandes (Abbildung 2-2). Deshalb ist die Zustandsdichte an der Fermikante hoch und die Abstände zwischen benachbarten Niveaus sehr klein. Der Abstand, δ zwischen den Energieniveaus hängt von der Fermienergie des Metalls, E_F , und der Anzahl der Elektronen, N ab:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \tag{2-1}$$

Die Energieniveaus können auch in kleinen Metallnanopartikeln (bis etwa 1 nm) als kontinuierlich betrachtet werden.



Abbildung 2-2 Schematische Darstellung der Zustandsdichte im Leitungsund Valenzband eines Metalls im Festkörper und im Nanoteilchen und das entsprechende Energieniveau eines Atoms.

Die Absorption von Metallnanoteilchen setzt sich aus der Interbandabsorption und der Plasmonenabsorption zusammen⁽⁵⁰⁾. Die Interbandabsorption zeigt keine Abhängigkeit von der Teilchengröße,

6

während die Lage, die Breite und die Intensität der Plasmonenbande mit der Größe der Partikel zusammenhängen. Makrokristallines Gold hat keine Plasmonenbande, während sie in sehr kleinen Nanopartikeln (2 nm und kleiner) sehr stark verbreitet ist. Plasmonenabsorption ist eine Folge der Oszillationen von freien Elektronen (6s-Elektronen im Fall von Gold) und $Mie^{(51)}$ beschrieben. wurde zuerst theoretisch von Die Lage der Plasmonenabsorption hängt von der Elektronendichte des Partikels und von dem umgebenden Medium (Ligandenhülle und Lösungsmittel) ab. Bei die kleiner als 3 Partikeln. sind. spielt auch der nm Größenquantisierungseffekt eine Rolle. Er verursacht eine kleine Blauverschiebung der Plasmonenbande. Die Breite der Bande wird von der mittleren freien Weglänge der Elektronen bestimmt. In Nanoteilchen wird die mittlere freie Weglänge im wesentlichen durch den Teilchendurchmesser bestimmt.

2.2 Stabilität der Kolloide

Die Kräfte, die zwischen zwei kolloidalen Partikeln wirken, sind ein Ergebnis der Wechselwirkung vieler Atome und Moleküle in den Partikeln und in dem die Partikel umgebenden Medium. Sie setzen sich aus folgenden intermolekularen Kräften zusammen:

• Abstoßung bei Überlappung von zwei Elektronenhüllen. Die Elektronen besetzen angeregte Zustände, was eine Erhöhung der Gesamtenergie des Systems zur Folge hat. Diese Abstoßung steigt stark an, wenn der Abstand r zwischen zwei Molekülen von Durchmesser σ kleiner wird und kann mit folgendem Potenzialverlauf beschrieben werden:

$$V(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \tag{2-2}$$

Für n=12 erhält man das Lennard-Jones Potenzial. Mit $n=\infty$ entspricht dieser Ausdruck dem Potenzialverlauf für harte Kugeln, bei dem für $r>\sigma$ der Wert von V(r) praktisch null ist, während er für $r<\sigma$ unendlich wird.

• Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen, die zwischen Molekülen mit einer von Null verschiedenen Effektivladung oder einer asymmetrischen Verteilung der Elektronen oder Kerne auftreten und mit den Gesetzen der klassischen Elektrostatik beschrieben werden können. Z. B. die Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 in Abstand r (mit ε_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums):

$$F(r) = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2-3}$$

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ionen in Vakuum ist sehr stark (in der Größenordnung von 50 kT bei einem Abstand von 1 nm) und über große Entfernungen wirksam. Dagegen ist die über alle Orientierungen gemittelte Dipol-Dipol Wechselwirkung bei Raumtemperatur in der Größenordnung von kT und wird bei höherer Temperatur T noch kleiner:

$$V_{12}(r) = \frac{-2}{3kT} \cdot \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{r^6}$$
(2-4)

(mit μ : Dipolmoment und k: Boltzmannkonstante).

• Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen und induzierten elektrischen Multipolen, die zwischen Molekülen mit einem permanenten Multipol und polarisierbaren Molekülen (mit der Polarisierbarkeit *a*) auftreten.

$$V_{12}(r) = -\left(\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha'_2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{r^6}$$
(2-5)

• Dispersionswechselwirkung (induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkung), die nur mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden kann:

$$V_{12}^{disp}(r) = -\frac{1}{24(\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6} \sum_{n,k} \frac{\left| \langle n | \vec{m} | 0 \rangle_1 \right|^2 \left| \langle k | \vec{m} | 0 \rangle_2 \right|^2}{(E_1^n - E_1^0) + (E_2^k - E_2^0)}$$
(2-6)

dabei ist $\langle n | \vec{m} | 0 \rangle_1$ das Übergangsdipolmoment vom Grundzustand $| 0 \rangle$ mit der Energie E_1^0 in den angeregten Zustand $| n \rangle$ mit der Energie E_1^n im Molekül 1. Diese Wechselwirkung tritt zwischen momentan auftretenden Dipolen, auch in Molekülen ohne ein permanentes Dipolmoment auf.

Aus den durch Gleichungen (2-4),(2-5) und (2-6) beschriebenen Wechselwirkungen mit einer $1/r^6$ Abstandsabhängigkeit setzt sich die Vander-Waals Wechselwirkung zusammen.

Befindet sich ein geladenes kolloidales Partikel in Lösung, verursacht das von ihm ausgehende elektrostatische Potenzial eine Erhöhung der Konzentration der entgegengeladenen Ionen in der Nähe seiner Oberfläche. Diese Schicht wird von einer Schicht gleich geladen Ionen umgeben. Diese Ionenwolke (diffuse Doppelschicht⁽⁵²⁻⁵⁷⁾) um ein Teilchen schirmt das elektrostatische Potenzial ab. Beim Abstand $x = \frac{1}{\kappa}$ fällt das Potenzial auf den *e*-ten Teil ab. Die Größe $\frac{1}{\kappa}$ wird als die Dicke der diffusen Doppelschicht oder als Debye-Hückel Parameter oder Debye-Länge bezeichnet:

$$\kappa = \left[\frac{4\pi e^2 \sum n_i(\infty) z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2-7)

e ist die Elementarladung, $n_i(\infty)$ ist die Anzahl der Ionen/cm³ außerhalb der Doppelschicht, z_i ist die Ladungszahl und ε ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Eine theoretische Beschreibung der Kräfte zwischen kolloidalen Partikeln liefert die DLVO- (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) Theorie^(58, 59). Sie geht von gemittelten kugelsymmetrischen Potenzialen um die Partikel aus und betrachtet die Gesamtwechselwirkung als Summe der abstoßenden elektrostatischen und der anziehenden Dispersionswechselwirkung. Das Lösungsmittel wird als ein kontinuierliches Medium betrachtet und sein Einfluss auf die Wechselwirkung der Teilchen geht in die Gleichungen nur in Form der relativen Dielektrizitätskonstante ein.

Das elektrostatische Potenzial wird durch zweifache Integration der Poisson-Boltzmannschen Beziehung erhalten. Eine Näherungslösung für niedrige Potenziale ψ_0 lautet:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \tag{2-8}$$

Die Dispersionswechselwirkungsenergie zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit den Radien a_1 und a_2 in Abstand d, die je q Atome pro cm³ enthalten, beträgt in Vakuum nach Hammaker:

$$V_{D} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a_{1}a_{2}}{d^{2} + 2a_{1}d + 2a_{2}d} + \frac{2a_{1}a_{2}}{d^{2} + 2a_{1}d + 2a_{2}d + 4a_{1}a_{2}} + \ln \frac{d^{2} + 2a_{1}d + 2a_{2}d}{d^{2} + 2a_{1}d + 2a_{2}d + 4a_{1}a_{2}} \right]$$

$$A = \pi^{2}q^{2}\beta, \text{ mit } \beta = \text{Londonsche Konstante}$$
(2-9)

Wasser und Polymere haben die niedrigsten Hammaker-Konstanten (A), die höchsten Werte findet man für Metalle und Kohlenstoff. Für kugelförmige Teilchen, deren Radius a viel größer als ihr Abstand d ist, ergibt sich die folgende Näherung:

$$V_D = -\frac{Aa}{12d} \tag{2-10}$$

Zusammen mit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ergibt sich folgender Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen gleich geladenen kolloidalen Partikeln (mit ψ_{δ} : Potenzial der diffusen Doppelschicht):

$$V = \frac{8k^2 T^2 \varepsilon \varepsilon_0 a}{ez^2} \exp(-\kappa d) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 - \frac{Aa}{12d}$$
(2-11)

Diese Gleichung sagt voraus, dass bei sehr großen und sehr kleinen Teilchenabständen die Anziehungskräfte überwiegen sollen, während in einem mittleren Abstandsbereich eine Energiebarriere die Annäherung der Teilchen und deren Aggregation verhindert.

DLVO Die Theorie kann aber viele Phänomene, die in Polyelektrolytlösungen auftreten, nicht erklären^(60, 61). Dazu gehört die attraktive Wechselwirkung zwischen gleich geladenen Kolloiden in Anwesenheit von mehrfachgeladenen Gegenionen⁽⁶²⁻⁶⁷⁾, oder Effekte, die</sup> aufgrund der Inhomogenität von Ladungen auf der Teilchenoberfläche von ladungsstabilisierten Partikeln auftreten⁽⁶⁸⁾. Dazu gehört eine viel schwächere Abhängigkeit der Teilchenstabilität von der Ionenstärke, als nach der DLVO Theorie zu erwarten ist. Die Ursache für die inhomogene Ladungsverteilung ist, dass die Ladungen auf den funktionellen Gruppen lokalisiert sind. Wenn der Abstand der geladenen funktionellen Gruppen voneinander in der Größenordnung der Debye-Länge liegt, spielt dieser Effekt eine Rolle. Bei niedrigen Ionenstärken ist die Debye-Länge groß, und die Oberfläche erscheint homogen. Bei hohen Ionenstärken verlieren die durch die DLVO Theorie eingeführten Näherungen ihre Gültigkeit.

Eine attraktive Wechselwirkung zwischen gleich geladenen Kolloiden kann in Anwesenheit von kleinen (geladenen oder ungeladenen) Teilchen auftreten (depletion interaction)⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. Wenn die kleinen Teilchen sich aufgrund ihrer endlichen Größe nicht näher als im Abstand r (gleich Radius der kleinen Teilchen) von den kolloidalen Partikeln aufhalten können, hat das einen Einfluss auf den osmotischen Druck der Lösung. Er ist in der Nähe der kolloidalen Partikel anders als in dem Rest der Lösung. Der attraktive Beitrag zur Kraft zwischen den Partikeln ist dann gleich dem Produkt aus dem osmotischen Druck der gelösten kleinen Teilchen mit der Fläche. Diese Art der Aggregation kann durch die Konzentration und den Gyrationsradius der kleinen Partikel gesteuert werden⁽⁷²⁾. Durch eine Variation dieser Größen kann eine Stelle im attraktiven Potenzial erreicht werden, an der der Aggregationsprozess reversibel ist.

Der Zusatz von geladenen kleinen Teilchen zu ungeladenen Kolloiden kann aber auch die Stabilität des Kolloids in Lösung erhöhen⁽⁷³⁾. Es gibt Konzentrationsbereiche, in welchen sich die kleinen geladenen Teilchen bevorzugt in der Nähe der Oberfläche der großen ungeladenen Partikeln aufhalten, ohne dass sie auf der Oberfläche adsorbiert werden. Sie tragen so zur Ausbildung einer Effektivladung der großen Teilchen bei, die deren Stabilität erhöht.

Teilchen, die sich in einer Lösung bewegen, beeinflussen sich gegenseitig. Die Bewegung eines Teilchens verursacht eine Bewegung der Lösungsmittelmoleküle in seiner Nachbarschaft (die Flüssigkeit bewegt sich von der Vorderseite des Partikels weg und fließt zu seiner Rückseite), die ein anderes Teilchen spürt, das sich in der Nähe aufhält. Auf diese Art und Weise können sich Partikel "sehen", ohne dass zwischen ihnen die elektrostatische oder die Van-der-Waals Wechselwirkung auftritt. Das zweite Partikel erfährt durch die Bewegung der Flüssigkeit eine stärkere Reibungskraft, der Reibungskoeffizient f wächst. Für ein einzelnes sphärisches Partikel gilt nach Stokes (mit R: Radius und η : Viskosität der Flüssigkeit):

$$f = 6\pi R\eta \tag{2-12}$$

Zusammen mit der Einstein Beziehung:

$$D_0 = \frac{kT}{f} \tag{2-13}$$

ergibt sich der folgende Ausdruck für die Diffusion D_0 einer Kugel in einer Flüssigkeit:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R} \tag{2-14}$$

In Anwesenheit eines zweiten Partikels wird der Reibungskoeffizient größer, was zur Folge hat, dass der Diffusionskoeffizient kleiner wird. Er hängt von dem Abstand der Teilchen in Lösung ab. Diese Abhängigkeit hat keine einfache analytische Lösung. Ein Korrekturfaktor G(r) kann aber eingeführt werden, der die Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beschreibt. Dieser Korrekturfaktor nimmt für ungeladene Partikel Größen kleiner als 1 an.

Sind die Teilchen geladen kann die hydrodynamische Funktion auch Werte größer als eins annehmen⁽⁷⁴⁾. Die Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen kann also dazu führen, dass ihre Diffusionskoeffizienten größer werden, als dem hydrodynamischen Radius nach zu erwarten wäre. Fluktuationen in der Konzentration der Ionen um ein kolloidales Partikel können eine asymmetrische Verteilung dieser Ionen verursachen. Die elektrostatische Kraft, die auf dieses Partikel wirkt, ist dann ungleich null. Diese Kraft beschleunigt das geladene Partikel und trägt zu seiner Diffusion und Beweglichkeit bei. Die Bewegung der kleinen Ionen wird dagegen von den kolloidalen Partikeln gebremst, ihre Diffusionskoeffizienten werden kleiner. Diese Effekte sind besonders ausgeprägt in verdünnten Lösungen, da dort die stärksten Konzentrationsfluktuationen auftreten⁽⁷⁵⁾. Deshalb sind die Diffusionskoeffizienten von der Ionenstärke der Lösung abhängig.

2.3 Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung

Es gibt mehrere Faktoren, die Einfluss auf die Bildung einer geordneten Struktur haben. Eine enge Größenverteilung der Bausteine ist wichtig, um eine weit reichende Ordnung zu erreichen. Aber auch die Dicke der Ligandenhülle und die Größe der Nanoteilchen sowie das Material, aus dem die Partikel bestehen, spielen eine Rolle. Eine wichtige Voraussetzung für die Ausbildung einer geordneten Struktur ist, dass die Energie der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Teilchen in der Größenordnung von kT liegt. Ist sie viel kleiner als kT gibt es keine treibende Kraft für die Aggregation, ist sie viel größer als kT wird kein Gleichgewicht erreicht. Die Aggregation erfolgt schnell, und ist irreversibel. Der resultierende Festkörper ist eine zufällige Anhäufung von Teilchen. Um eine geordnete Struktur aufzubauen, sind Bausteine notwendig, die nur schwach miteinander wechselwirken und deshalb langsam aggregieren, so dass sie Zeit haben sich optimal anzuordnen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiv und negativ geladenen Spezies in Lösung ist stark und führt deshalb zu einer schnellen Aggregation. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen muss abgeschwächt werden, um eine geordnete Überstruktur aufgrund der Coulomb Anziehung zu erhalten. Das elektrostatische Potenzial hängt von der Ladung der Teilchen ab. Es kann also mit allen Methoden geändert werden, die die Effektivladung der Teilchen beeinflussen, wie z. B. mit einer Erhöhung der Ionenstärke der Lösung. Diese Methode kann aber nur bei ligandenstabilisierten Partikeln angewendet werden. Sie würde eine Destabilisierung von ladungsstabilisierten Teilchen und ihre Ausflockung verursachen. Zwischen positiv und negativ geladenen ligandenstabilisierten Partikeln wirken zwei Kräfte: die elektrostatische Anziehung und die Abstoßung ihrer Ligandenhüllen. Bei niedrigen Ionenstärken überwiegt die Anziehungskraft (Abbildung 2-3 a).



Abbildung 2-3 Eine schematische Darstellung der Potenzialverläufe um ein Teilchen in Lösung bei kleiner und bei hoher Ionenstärke. (···· Abstoßung der Ligandenhüllen, --- elektrostatische Anziehung, — das resultierende Potenzial)

Wird die Ionenstärke erhöht, fällt das elektrostatische Potenzial eines Teilchens schneller mit Abstand *r* ab. Die Abstoßung der Ligandenhüllen überwiegt, und die resultierende Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist repulsiv, obwohl sie Ladungen unterschiedlicher Vorzeichen tragen (Abbildung 2-3 b). Wird die Ionenstärke langsam gesenkt, erreicht sie nach einiger Zeit den Wert, bei dem die elektrostatische Anziehung leicht überwiegt und eine langsame Aggregation einsetzen kann.

2.4 Stabilisatoren

Bei der Nanoteilchensynthese spielt der Stabilisator eine besondere Rolle. Dieses Molekül bindet an die Oberfläche der entstehenden Nanoteilchen und verhindert oder verlangsamt das weitere Wachstum der Keime, was dazu führt, dass statt makroskopischer Kristalle kleine Kristallite in der Größenordnung von wenigen Nanometern entstehen können. Dieser Stabilisator verhindert die Aggregation der Teilchen in Lösung und kann die elektronischen Oberflächenzustände Halbleiternanopartikeln von passivieren. Außerdem bieten funktionelle Gruppen im Stabilisatormolekül die Möglichkeit das chemische Verhalten von Nanoteilchen gezielt zu beeinflussen. Die Funktionalisierung der Oberfläche kann auch nach der Synthese durch Stabilisatoraustausch ⁽⁷⁶⁻⁷⁹⁾ oder durch eine neue Funktionalisierung der Liganden⁽⁸⁰⁾ verändert werden. Die funktionellen</sup> Gruppen auf der Oberfläche der Teilchen ermöglichen z. B. kovalente Kopplung zwischen Nanopartikeln oder einem Nanopartikel und anderen Molekülen⁽⁸¹⁾.

Auf der Suche nach geeigneten Liganden werden die Ergebnisse der Koordinationschemie in Lösung sowie an Festkörperoberflächen^(82, 83) auf Nanoteilchen⁽⁸⁴⁾ übertragen und daher werden thiolische Liganden⁽⁸⁵⁻⁸⁸⁾ oder Amine^(79, 89) verwendet, um Gold oder Silber Nanoteilchen zu stabilisieren und Thiole oder Phosphanliganden⁽⁹⁰⁾, um die Oberfläche von Halbleiternanopartikeln zu schützen. Die Stabilität von Liganden auf einer Nanoteilchenoberfläche hängt nicht nur von der funktionellen Gruppe ab, die an Oberfläche bindet, sondern wird auch ganz stark von dem organischen Rest beeinflusst^(91, 92). Die Kettenlänge sowie ihre Verzweigung spielen dabei eine wichtige Rolle. Langkettige Liganden, die sich auf der Teilchenoberfläche anordnen können und ab einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen⁽⁸⁸⁾ eine kristalline Phase ausbilden, sind stabiler als kurzkettige Liganden, die ungeordnet vorliegen, so wie Alkane in flüssiger Phase.

Langkettige Liganden erhöhen nicht nur die kolloidale Stabilität, sie können auch eine chemische Zersetzung oder Fotokorrosion der Partikel verhindern. Sie verlangsamen die Diffusion kleiner Moleküle wie z. B. Sauerstoff zur Oberfläche der Teilchen⁽⁹³⁾. Deshalb haben sich sperrige Liganden, wie Dendrone, als guter Schutz gegen die Fotokorrosion von Halbleiternanopartikel erwiesen⁽⁹⁴⁾. Dagegen tragen mehrzähnige Liganden^(95, 96) nicht zur Erhöhung der Stabilität der Teilchen gegen chemische Zersetzung und Fotokorrosion bei, weil sie trotz der stärkeren Bindung an die Oberfläche, keine so dichte Schutzschicht um ein Partikel bilden können.

In dieser Arbeit beschränkt sich die Rolle der Liganden nicht nur auf die Stabilisierung der Partikel. Die Stabilisatoren werden dazu verwendet geladene Nanoteilchen herzustellen. Es werden Moleküle als Stabilisatoren verwendet, die zwei funktionelle Gruppen tragen. Die Mercaptogruppe bindet an die Oberfläche der Nanoteilchen, die andere funktionelle Gruppe hat die Eigenschaft, dass sie in einem bestimmten pH Bereich geladen ist. In wässrigen Lösungen kommen dafür Carbonsäuren und Amine in Frage. Aminofunktionalisierte Thiole sind bei pH Werten unterhalb von 10 positiv geladen, währen Carbonsäuren oberhalb von pH 5 überwiegend deprotoniert vorliegen. Im Neutralen und im leicht Alkalischen sind beide Sorten von Stabilisatoren geladen und somit positiv und negativ geladene thiolstabilisierte CdS-Teilchen zugänglich.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Geräte

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Cary 50 Conc UV-Visible und Cary 500 Scan Spectrophotometer aufgenommen. Die Absorptionsspektren von streuenden Proben wurden im Cary 500 Spectrophotometer ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel der Firma Labsphere (DRA-CA-5500) gemessen.

Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren wurden mit einem Fluoromax-2 der Firma ISA Instruments Inc. bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzküvetten aufgenommen.

Die Pulverröntgendiffraktogramme wurden mit einem Bruker D8 Advanced Diffraktometer (Cu-Ka, Bragg-Brentano Geometrie, variabler Spalt, Sekundermonochromator) gemessen. Die Proben wurden auf einem Si-Einkristall Probenträger präpariert.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurde mit einer modifizierten Kratky Kamera durchgeführt, die mit einem imaging-plate Detektorsystem (Fuji BAS MS 2525 ausgestattet wurde von Raytest GmbH in Straubenhardt). Die Lichtquelle war eine Standardkupferröntgenröhre (40 mA und 30 kV). Als Monochromator wurde ein Goebel-Spiegel von Bruker Die Streufunktionen in AXS verwendet. wurden Größenverteilungsfunktionen mit einer neuen Version des Programms $ORT^{(97)}, (98, 99)$ umgerechnet (siehe Anhang).

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde mit einem ALV multiple-tau Korrelator (ALV-Laser GmbH, Langen) bei einem konstanten Streuwinkel von 90° durchgeführt. Die Lichtquelle war ein 35 mW, continuous-wave HeNe Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Die Zeitkorrelationsfunktionen wurden in die entsprechenden Größenverteilungsfunktionen mit dem Programm ORT umgerechnet⁽⁹⁷⁾.

Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips CM 300 UT bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen.

17

Die Gelelektrophorese wurde in einem 1%igen Agarosegel mit verschiedenen Pufferlösungen bei pH Werten zwischen 5 und 10 (Acetatpuffer: pH 5; Boratpuffer: pH 7.6, 9 und 10) im horizontalen Aufbau bei einer Spannung von 100 V durchgeführt.

Elementaranalyse mit Flammenatomabsorptionsspektroskopie (FAAS) und Ionenchromatografie wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

3.2 Darstellung der Partikel

3.2.1 CdS

Darstellung der positiv geladenen CdS-Teilchen

2 g (4,7 mmol) Cadmiumperchlorat Hexahydrat und 3 g (21 mmol) N,N-Dimethylaminethanthiol Hydrochlorid werden in 250 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit 1 M NaOH-Lösung auf 5 (bzw. 4,5 oder 11,2) eingestellt. 50 ml (2 mmol) H₂S werden unter Druckausgleich eingeleitet. Ein farbloser Niederschlag fällt aus, der sich teilweise wieder auflöst, während der Ansatz drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte eingeengt und dreimal gegen je 51 Wasser dialysiert.

Darstellung der negativ geladenen CdS-Teilchen

2 g (4,7 mmol) Cadmiumperchlorat Hexahydrat und 2 ml (23 mmol) 3-Mercaptopropionsäure werden in 250 ml Wasser gelöst. Ein farbloser Niederschlag fällt aus, der sich wieder auflöst, während der pH-Wert mit 1 M NaOH-Lösung auf 11,2 eingestellt wird. Anschließend werden 50 ml (2 mmol) H₂S unter Druckausgleich eingeleitet. Die Lösung färbt sich leicht gelb. Der Ansatz wird sechs Stunden unter Rückfluss gekocht, währenddessen die gelbe Färbung verschwindet. Dann wird die Lösung auf die Hälfte eingeengt und dreimal gegen je 51 Wasser dialysiert.

3.2.2 CdTe

0,985 g (2,35 mmol) Cadmiumperchlorat Hexahydrat und 0,8 g (5,7 mmol) N,N-Dimethylaminoethantiol Hydrochlorid werden in 125 ml Wasser gelöst, anschließend wird der pH Wert mit 1 M NaOH auf 5 eingestellt⁽¹⁰⁰⁾. Um O₂ auszutreiben wird diese Lösung 30 min mit N_2 gespült. Unter Rühren wird H_2 Te eingeleitet (hergestellt in der Reaktion von 0,2 g (0,46 mmol) Al_2 Te₃ mit 15-20 ml 0,5 M H_2 SO₄ unter N_2 Atmosphäre). Die Lösung färbt sich währenddessen dunkelrot. Während sie unter Rückfluss gekocht wird, ändert sich die Farbe in gelb, dann orange und rot.

3.2.3 Gold

Citrat Reduktion

Die Teilchen werden nach einer von Frens entwickelten Methode % hergestellt. Zu einer kochenden wässrigen 0,01 (w/v)Rühren Kaliumtetrachloroaurat-Lösung wird unter eine 1%ige Trinatriumcitratlösung zugegeben. Die resultierende Lösung wird 15 Minuten gekocht und färbt sich innerhalb weniger Minuten rot. Sie wird gegen Wasser dialysiert und anschließend mit Mercaptopropionsäure versetzt und noch einmal gegen Wasser dialysiert.

Natriumborhydrid Reduktion

Synthese in Wasser

54 µl einer wässrigen 50 mM Kaliumtetrachloroaurat-Lösung und 50 (bzw. 100, 200, 300 500, 700 oder 1000) µl einer ethanolischen 50 mM 11-Mercaptoundecansäure-Lösung werden in 10 ml Wasser gelöst, dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit 100 µl 1 M Natronlauge aufgelöst wird. Die klare farblose Lösung wird mit 400 µl einer frisch zubereiteten wässrigen 0,1 M Natriumborhydridlösung versetzt. Die Lösung verfärbt sich nach wenigen Minuten rot-violett. Sie wird einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend gegen Wasser dialysiert.

Synthese in Ethanol

54 μl einer wässrigen 50 mM Kaliumtetrachloroaurat-Lösung und 50 (bzw. 100 oder 300) μl einer ethanolischen 50 mM 11-Mercaptoundecansäure-Lösung werden in 10 ml Ethanol gelöst. Die klare farblose Lösung wird mit 400 μl einer frisch zubereiteten wässrigen 0,1 M Natriumborhydridlösung versetzt. Sofort fällt ein brauner, in Wasser löslicher Niederschlag aus.

Tannin-Citrat Reduktion

10 ml einer wässrigen 0,1 %igen Kaliumtetrachloroaurat-Lösung wird unter Rühren auf 60°C erhitzt. Eine Trinatriumcitrat Dihydrat Lösung wird mit einer Tanninlösung und einer 0,01 M K₂CO₃-Lösung vermischt, auf 3 ml mit Wasser aufgefüllt und auf 60°C erhitzt. Diese Lösung wird zu der Goldsalz Lösung zugegeben. Es ist sofort eine rot-violette Verfärbung der Lösung zu beobachten. Die Lösung wird mittels Dialyse gegen Wasser gereinigt.

3.2.4 SiO₂

Es werden kommerziell erhältliche SiO₂-Partikel von der Firma DuPont verwendet (Ludox® TM-50). Sie sind negativ geladen, da ihre Oberfläche aus OH-Gruppen besteht, die im Alkalischen deprotoniert vorliegen.

3.3 Mischungen

Die Teilchenkonzentration der CdS-Lösungen wird unter der Verwendung von Extinktionskoeffizienten ermittelt, die von Vossmayer et al. publiziert Annahme. der dass ein Teilchen mit wurden. unter einem Absorptionsmaximum bei 360 nm aus 54 CdS-Einheiten besteht, während ein Cluster mit einem Absorptionsmaximum bei 316 nm 32 CdS-Einheiten entspricht. Es werden dabei die Extinktionskoeffizienten von thioglycerinstabilisierten Partikeln für die DMAET- und MPS-stabilisierte Teilchen mit ähnlicher Lage des Absorptionsmaximums benutzt. Die Größenbestimmung der Partikel mit XRD zeigt, dass die DMAET- und MPSstabilisierten Teilchen gleich groß sind. wie die entsprechenden thioglycerinstabilisierten Partikel. Es ist also berechtigt anzunehmen, dass ihre Extinktionskoeffizienten gleich sind.

Die Teilchenkonzentration der CdTe- und Au-Teilchenlösungen wird unter der Annahme vollständiger Umsetzung von Cd²⁺ bzw. Au³⁺ zu CdTe- und Au-Nanoteilchen ausgerechnet. Die Agglomerationszahl wird aus der im TEM bestimmten Teilchengröße und unter Verwendung der Dichte der makroskopischen Materialien (CdTe und Au) ausgerechnet.

20

3.3.1 Überstrukturen in Lösung

Zur Herstellung der komplexartigen Verbindungen in Lösung wurde immer die Komponente vorgelegt, die im Überschuss verwendet wurde, die andere Komponente wurde langsam unter Rühren eingetropft.

- CdS-CdS: Mit einem ca. 10fachen Überschuss an einer Teilchensorte entsteht eine transparente Mischung.
- CdS-Au: Die Mischungen werden mit einem hohen Überschuss (100:1) an CdS-Teilchen hergestellt, sie sind transparent und lange Zeit stabil. Die verwendeten Goldteilchen sind fast 10mal größer als die CdS-Größenunterschied Cluster. Wegen diesem muss ein hoher Überschuss an CdS-Teilchen verwendet werden. die um Goldoberfläche vollständig mit CdS zu beschichten.
- CdS-CdTe: Verwendet man nicht dialysierte CdTe-Teilchen werden die Mischungen (auch mit einem hohen Überschuss an CdS) trüb (CdS fällt mit dem überschüssigen Stabilisator aus). Wird dialysiertes CdTe mit CdS gemischt bleibt die Lösung klar, solange eine Teilchensorte im Überschuss vorhanden ist.

Isolierung der Komplexe

Die CdS-Au-Komplexe aus positiv geladenen CdS-Partikeln und 12 nm großen citratreduzierten negativ geladenen Goldteilchen werden vom überschüssigen CdS in Lösung durch Zentrifugation getrennt. Die Teilchen werden im Verhältnis 100:1 gemischt. Die resultierende Lösung wird zentrifugiert. Die Komplexe sammeln sich als eine dunkelrote, klare Lösung am Boden des Zentrifugengläschens (der Überstand ist farblos und enthält nur CdS-Teilchen). Vor der TEM-Untersuchung werden die Komplexe noch einmal mit Wasser gewaschen und durch Zentrifugation aufkonzentriert.

Ultrafiltration und Fällungsversuche mit organischen Lösungsmitteln (größenselektive Fällung⁽⁴⁶⁾) waren weder bei CdS-Au- noch bei CdS-CdS-Komplexen erfolgreich.

3.3.2 3D Überstrukturen

Mischt man die CdS-Teilchen im Verhältnis 1:1 entsteht sofort ein farbloser Niederschlag, der abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Ein Teil von diesem Niederschlag wird in einer 1 M NaCl Lösung gelöst und die resultierende klare Lösung wird gegen Wasser dialysiert. Innerhalb einer halben Stunde fällt im Dialyseschlauch ein farbloser Niederschlag aus, der ebenfalls abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

4 Allgemeine Aspekte der Synthese von geladenen Nanoteilchen

Für die Überstrukturbildung ist es wichtig möglichst monodisperse Bausteine zu verwenden. Deshalb wurden im ersten Teil dieser Arbeit die Synthesebedingungen für die Darstellung von geladenen CdS-Nanoteilchen optimiert, um Partikel mit einer engen Größenverteilung zu erhalten. Die Synthesebedingungen wurden variiert und es wurden mehrere verschiedene Stabilisatoren ausprobiert, um Teilchen verschiedener Größe herzustellen. Der Einsatz CdS-Partikel verschiedener Größe erlaubt aufgrund des Größenquantisierungseffektes eine einfache Identifikation der Komponenten von Mischungen im Absorptionsspektrum. Er bietet außerdem die Überstrukturbildung Möglichkeit die in Abhängigkeit von dem Größenverhältnis der Bausteine zu beobachten.

4.1 Negativ geladene CdS-Teilchen

Die Synthese negativ geladener CdS-Nanopartikel wurde mit drei verschiedenen Stabilisatoren durchgeführt: Mercaptoessigsäure (MES), 3-Mercaptopropionsäure (MPS) und 11-Mercaptoundecansäure (MUS) Abbildung 4-1).



Abbildung 4-1 Bei der Synthese von negativ geladenen CdS-Teilchen verwendete Stabilisatoren.

Mit Mercaptoessigsäure konnten 4 nm große Teilchen mit einem Absorptionsmaximum bei 400 nm hergestellt werden. Da langkettige Stabilisatoren eine bessere Schutzschicht um die Teilchen bilden, wurde Mercaptoundecansäure als Stabilisator eingesetzt. Diese Synthese hat sehr kleine Teilchen mit einem Absorptionsmaximum bei 292 nm ergeben. Der verwendete Syntheseweg liefert aber keine monodispersen Partikel, sondern die Lösung enthält noch einen Anteil an größeren Clustern (Abbildung 4-2). Deshalb wurden diese Teilchen nicht für die Versuche zur Überstrukturbildung verwendet.



Abbildung 4-2 Absorptionsspektren von MUS stabilisierten Teilchen.

Die Synthese mit MPS als Stabilisator hat Teilchen ergeben, die ein Absorptionsmaximum bei 360 nm haben. Während dieser Synthese bilden sich zunächst große Teilchen mit einer breiten Größenverteilung, was an der gelben Färbung der Lösung und dem nicht strukturierten Absorptionsspektrum zu erkennen ist. Wird diese Lösung im Alkalischen unter Rückfluss gekocht, bleiben die Partikel polydispers (Abbildung 4-3). Unter diesen Bedingungen erfolgt eine Hydrolyse der Thiolgruppen des Stabilisators. Der Ligand dient dann als eine zusätzliche S²-Quelle.



Abbildung 4-3 Absorptionsspektrum von MPS stabilisierten Teilchen, die im Alkalischen synthetisiert wurden.

Wenn Mercaptopropionsäure im Alkalischen (bei pH 11) mit Cadmiumperchlorat rückflussgekocht wird, entstehen auch ohne H_2S Zugabe CdS-Teilchen (Abbildung 4-4).



Abbildung 4-4 Absorptionsspektrum von CdS-Teilchen, die ohne H_2S hergestellt wurden (nur aus MPS und Cd²⁺).

Während einer Synthese im Alkalischen fungiert der Stabilisator als eine zusätzliche Quelle für S²⁻ Ionen, so dass das Verhältnis von S²⁻ zu Cd²⁺ größer wird, was die Bildung größerer Teilchen fördert. Die fortschreitende Hydrolyse der Thiole verringert die Menge an Liganden, die zu Verfügung stehen: Die Stabilisierung wird schlechter, was auch zur Entstehung größerer Teilchen mit einer breiten Größenverteilung beiträgt.

Die Hydrolyse des Stabilisators kann durch Senkung des pH Wertes unterbunden werden. Die H₂S Injektion wird weiterhin im Alkalischen durchgeführt, der Ansatz wird aber vor dem Rückflusskochen leicht angesäuert (pH 6,2). Nach kurzer Zeit lösen sich die größeren Partikel auf Lösung (die ursprünglich gelbe wird farblos) und in dem Absorptionsspektrum bildet sich ein Maximum bei 360 nm aus, das sich beim weiteren Rückflusskochen nur sehr langsam zu größeren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 4-5). Teilchen, die dabei entstehen, haben ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, was ein Hinweis auf eine enge Größenverteilung ist.



Abbildung 4-5 Die zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren von MPSstabilisierten Teilchen, Synthese bei pH 6,2.

Die verwendete Menge an H₂S hat im großen Bereich keinen Einfluss auf die resultierende Teilchengröße, von ihr hängt aber die Ausbeute ab. Abbildung 4-6 zeigt die Ergebnisse der Synthese mit verschiedenen H₂S Mengen.



Abbildung 4-6 MPS stabilisierte Teilchen. Einfluss der H_2S Menge bei der Synthese bei pH 6,2.

Sowohl mit 25 ml (Verhältnis von S²⁻ zu Cd²⁺ 1:4,7) als auch mit 50 ml (S:Cd 1:2,35) H₂S entstehen Teilchen mit einem Absorptionsmaximum bei 360 nm, die Ansätze unterscheiden sich nur in der Menge an gebildeten Partikeln. Mit 70 ml H₂S (S:Cd 1:1,7) entstehen größere Teilchen deren Absorptionsmaximum bei 390 nm liegt.

Für die Versuche zur Überstrukturbildung wurden die MPS stabilisierten Teilchen mit dem Absorptionsmaximum bei 360 nm eingesetzt.

4.2 Positiv geladene CdS-Teilchen

Die Synthese positiv geladener CdS-Teilchen wurde mit mehreren verschiedenen Stabilisatoren (Abbildung 4-7) durchgeführt. In den meisten Fällen ergab sie Teilchen mit unstrukturierten Absorptionsspektren, die auf eine breite Größenverteilung der Cluster hindeuten. Mit Cysteamin (Aminoethanthiol) und Captamin (N,N-Dimethylaminoethanthiol Partikel Hydrochlorid, DMAET) konnten mit ausgeprägten werden. Absorptionsmaxima hergestellt Allerdings die waren cysteaminstabilisierten Partikel aggregiert. Die besten Ergebnisse wurden bei der Synthese von Captamin stabilisierten Teilchen erzielt.



Abbildung 4-7 Bei der Synthese von positiv geladenen Teilchen verwendete Stabilisatoren.

Diese Synthese hat sich als stark pH abhängig erwiesen. Eine Synthese im Alkalischen ergibt zuerst Teilchen, die ein Absorptionsmaximum bei 340 nm haben. Mit der Zeit bilden sich in dieser Lösung zwei Fraktionen. Die größeren Teilchen absorbieren bei 350 nm, die kleineren 307 nm und der Anteil an kleineren Teilchen wird mit der Zeit größer (Abbildung 4-8).



Abbildung 4-8 Die zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren von DMAET stabilisierten Teilchen, Synthese im Alkalischen.

Die im Alkalischen hergestellten Teilchen fallen beim langsamen Ansäuern aus, was auf eine negative Nettoladung schließen lässt. Von anderen kleinen CdS Clustern ist bekannt, dass ihr CdS Kern mehr Schwefel als Cadmium Atome enthält, was in einer negativen Gesamtladung der Partikel resultiert. Bei einem pH-Wert von 11,6 sind die Aminogruppen deprotoniert. Während eines langsamen Ansäuerns werden die Aminogruppen der Liganden protoniert. Die Teilchen durchlaufen einen isoelektrischen Punkt und fallen aus. Werden die Teilchen schnell in eine leicht saure Lösung gebracht, fallen sie nicht aus, da dabei eine schnelle Umladung erfolgt. Die Teilchen werden sofort durch ihre positive Ladung in Lösung gehalten.

Die Synthese in einer leicht sauren Lösung liefert ein Gemisch aus zwei Teilchengrößen. Das Absorptionsmaximum der kleineren Teilchen liegt bei 316 nm, die größeren Teilchen absorbieren zwischen 350 nm und 370 nm, die Lage des Absorptionsmaximums ist bei verschiedenen pH-Werten unterschiedlich. Das Mengenverhältnis der beiden Fraktionen hängt sehr stark von dem pH Wert ab, bei dem das Wachstum der Partikel erfolgt. Wird ein Ansatz nach der H₂S Injektion geteilt und der pH-Wert der einzelnen Fraktionen auf verschiedene Werte eingestellt, entstehen Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Abbildung 4-9). Der Anteil an kleinen Teilchen ist am größten, wenn das Wachstum bei einem pH-Wert von 5 erfolgt. Ist der pH-Wert größer oder kleiner, wird der Anteil an größeren Teilchen größer. Bei einem pH-Wert von 4,0 entstehen nur größere Teilchen, mit einem Absorptionsmaximum bei 370 nm.



Abbildung 4-9 Absorptionsspektren von DMAET stabilisierten Teilchen nach 4 Tagen Teilchenwachstum. Der Ansatz wurde nach der H₂S Injektion geteilt und der pH-Wert der einzelnen Fraktionen auf verschiedene Werte eingestellt.

Der pH-Wert, bei dem die Teilchen wachsen, wird durch die eingesetzte Menge von H₂S und den Start-pH-Wert der Lösung eingestellt.

Abbildung 4-10 zeigt den Einfluss der verschiedenen Start-pH-Werte auf die Zusammensetzung der Ansätze nach einer Woche Teilchenwachstum und die Änderung der pH-Werte nach der H₂S-Injektion.



Abbildung 4-10 Absorptionsspektren von DMAET stabilisierten Teilchen. Synthese bei verschiedenen Start-pH-Werten im Sauren.

Die Lösungen der im leicht Sauren hergestellten Teilchen sind direkt nach der H₂S Injektion alle trüb. Die Trübung verschwindet im Falle der bei pH 5 synthetisierten Teilchen nach ein paar Tagen ganz.

Der pK_s-Wert der Thiole liegt bei 8, das Gleichgewicht liegt in saurer Lösung auf der Seite der protonierten Form. Die Anwesenheit von Cadmium verändert dieses Gleichgewicht, die bevorzugte Spezies ist, wegen der hohen Affinität von Cadmium zu Schwefel, Cadmiumthiolat. Allerdings ist auch dieses Gleichgewicht pH-abhängig und verschiebt sich bei kleinen pH-Werten auf die Seite des protonierten Thiols. Während H₂S in eine Cadmiumthiolatlösung eingeleitet wird, bilden sich CdS-Teilchen, und der Stabilisator, der dabei frei wird, wird protoniert. Diese Pufferwirkung ist bei pH 5,2 besonders deutlich. Der pH Wert ändert sich während der H₂S Injektion nicht (Abbildung 4-10). Bei einem Start-pH-Wert von 4,5 bewirkt die H₂S Injektion, dass der pH-Wert auf 3,7 sinkt. Es wäre möglich, dass in diesem pH-Bereich die Mercaptogruppen auch in Anwesenheit von Cadmium Ionen überwiegend protoniert vorliegen. Dann würden die Thiole bei kleinen pH Werten nicht so gut die Teilchenoberfläche stabilisieren, was erklärt, warum während der Synthese bei Start-pH-Wert von 4,5 größere Teilchen entstehen. Diese schlechte Stabilisierung kann auch die Ursache für die Aggregatbildung dieser Teilchen sein.

4.3 Bestimmung der Größe von CdS-Teilchen

XRD bietet zwei Möglichkeiten zur Teilchengrößenbestimmung. Die Verbreiterung der Reflexe im Weitwinkelbereich hängt mit der Teilchengröße zusammen, so dass aus der Halbwertsbreite dieser Reflexe mit der Debye-Scherer Formel der Teilchendurchmesser ausgerechnet werden kann. Im Falle der kleinen CdS-Partikel kann diese Methode nicht angewendet werden, da die Reflexe sehr stark verbreitert sind und sich deshalb überlagern. Die andere Möglichkeit bietet sich, falls die Packung der Teilchen im untersuchten Festkörper eine Nahordnung aufweist. Aus der Lage des daraus resultierenden Reflexes im Kleinwinkelbereich kann nach der Bragg Formel ein Abstand ausgerechnet werden. Dieser Abstand hängt von der Art der Packung der Partikel $ab^{(101)}$. Er ist (unter der Annahme sphärischer Partikel) bei einer kubisch primitiven Packung gleich dem Durchmesser der Partikel und beträgt 86 % des Durchmessers bei einer kubisch oder hexagonal dichtesten Packung. Da die Form der Teilchen und die Art ihrer Packung im Festkörper nicht bekannt sind, kann mit dieser Methode keine genaue Größenbestimmung durchgeführt werden. Sie kann aber verwendet werden um die Größen von ähnlichen Partikeln (z. B. verschiede CdS Proben) miteinander zu vergleichen.

Die Teilchengrößenbestimmung im TEM ist nur bei Teilchen mit ausreichendem Phasenkontrast möglich. Die untersuchten CdS-Nanoteilchen sind zu klein, um ihre Größe aus den TEM-Bildern zu ermitteln.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ist eine Methode, die die Größe des gut streuenden anorganischen Partikelkerns erfasst (siehe Anhang S. 113).
Wegen der guten Streueigenschaften von CdS kann SAXS zur Bestimmung der Teilchengröße von kleinen CdS-Partikeln verwendet werden.

In der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird die Teilchengröße indirekt durch Messung der Diffusionskoeffizienten ermittelt (siehe Anhang S. 117). Deshalb liefert diese Methode den hydrodynamischen Radius der Partikel, also eine Größe, die von der Konzentration und von der Ionenstärke der Lösung abhängt.

Die Teilchengröße der CdS-Nanopartikel wurde mit XRD, DLS und SAXS ermittelt (Tabelle 1).

Teilchen	XRD	SAXS	DLS
CdS MPS	2,25	2,14	2,4
CdS DMAET1 ^{a)}	1,60	1,64	2,8
CdS DMAET2 ^{b)}	2,10	2,08	-

Tabelle 1Durchmesser von CdS-Nanoteilchen

a) Absorptionsmaximum 316 nm

b) Absorptionsmaximum 360 nm

4.4 Gold Nanopartikel

Gold Nanoteilchen reagieren sehr stark auf die Eigenschaften ihrer Umgebung. Eine Änderung der Dielektrizitätskonstante der Umgebung verursacht eine Verschiebung ihrer Plasmonenbande, während die Aggregation der Teilchen am Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande erkennbar ist^(48, 102, 103). Die Möglichkeit Änderungen in der Umgebung von Gold Nanoteilchen mit Absorptionsspektroskopie zu detektieren, macht Au Partikel zu einem guten Baustein für Überstrukturen.

Die Synthese von Gold Nanoteilchen wurde mit verschiedenen Reduktionsmitteln und Stabilisatoren durchgeführt, um möglichst stabile, monodisperse, geladene Partikel verschiedener Größe herzustellen. Es wurden die gleichen Stabilisatoren wie bei der Synthese von CdS-Teilchen eingesetzt, Thiole mit Carbonsäure- oder Aminogruppen.

Gold Nanoteilchen werden aus Kaliumtetrachloroaurat oder HAuCl₄ durch kontrollierte Reduktion, oft in Gegenwart eines Stabilisators hergestellt^{(14,} 78, 86, 104-110). Man verwendet milde Reduktionsmittel und Stabilisatoren, die das Wachstum zu makroskopischen Kristallen verhindern. Als Stabilisatoren kommen Thiole oder Amine in Frage. Als Reduktionsmittel kann Citrat, Tannin, Hydrazin, Thiocyanat, weißer Phosphor, Ascorbinsäure oder Natriumborhydrid verwendet werden. Je nach Reduktionsmittel und Synthesebedingungen können verschiedene Teilchengrößen zwischen 1 nm und 100 nm hergestellt werden. Der Durchmesser der Teilchen hängt von der Anzahl der Keime, die am Anfang der Reaktion gebildet werden, und von ihrer weiteren Wachstumsgeschwindigkeit ab. Verwendung von schnellen Reduktionsmitteln, wie Tannin oder weißem Phosphor, ergibt eine große Anzahl von Keimen, deren Bildung fast die gesamte eingesetzte Au³⁺ Menge verbraucht, so dass nur wenig Material für das weitere Wachstum übrig bleibt. Goldkolloide, die ohne Verwendung eines Stabilisators hergestellt werden, sind negativ geladen. Sie bestehen aus einem Kern aus elementarem Gold, der von einer AuCl²⁻ Schicht umgeben ist. Ihre Stabilität in Lösung beruht auf der elektrostatischen Abstoßung. Deshalb reagieren Gold Kolloide empfindlich auf Zugabe von Salzen, die die Dicke der diffusen Doppelschicht verringern und die elektrostatische Abstoßung reduzieren. Diese Destabilisierung führt zur Aggregation und zum Ausfallen der Teilchen.

Die Citratsynthese hat 12 nm große Partikel ergeben. Die nach Frens⁽¹¹¹⁾ hergestellten Teilchen haben eine engere Größenverteilung, als die nach DeMey⁽¹¹²⁾ synthetisierten Partikeln. Der einzige Unterschied in den beiden Synthesemethoden liegt in der Reihenfolge, in der die Ausgangslösungen gemischt werden. Nachträglich wurde die Oberfläche der Cluster mit MPS modifiziert, um ihre Stabilität zu erhöhen. Abbildung 4-11 zeigt die Absorptionsspektren dieser Teilchen.

Beide Proben sind zu polydispers, um beim Eintrocknen eine Überstruktur zu bilden. In den Diffraktogrammen gibt es keine Reflexe im Kleinwinkelbereich.



Abbildung 4-11 Absorptionsspektren von Citrat-reduzierten Gold Teilchen a) Synthese nach Frens, b) Synthese nach DeMey.

Eine Modifizierung der Oberfläche von Citrat reduzierten Teilchen mit N,N-Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid führt zur Aggregation, was an der Änderung der Plasmonenabsorption zu erkennen ist (Abbildung 4-12). Diese Aggregation tritt sofort auf und schreitet dann langsam fort, bis die Partikel ausfallen. Die Verwendung anderer aminofunktionalisierter Thiole, wie N,N-Diethylaminoethanthiol oder 1-Amino-2-methyl-2-propanthiol Hydrochlorid liefert ähnliche Ergebnisse.



Abbildung 4-12 Absorptionsspektren von Citrat reduzierten Gold Teilchen während der Oberflächenmodifikation mit N,N-Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid.

Eine andere Synthesemethode verwendet ein Gemisch aus Tannin und Citrat als Reduktionsmittel. Die Größe der Teilchen hängt von dem Verhältnis von Tannin zu Citrat ab. In allen Fällen entstehen große Teilchen (zwischen 5 und 50 nm) verschiedener Morphologie und mit einer breiten Größenverteilung (Abbildung 4-13). Das Ergebnis der Synthese hängt stark von dem verwendeten Tannin ab.



Abbildung 4-13 Eine TEM-Aufnahme von Citrat-Tannin reduzierten Gold Teilchen.



Pentapolygalloyl-glucose m-Oligogallussäure

Abbildung 4-14 Allgemeine Strukturformel von Tannin.

Um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es wichtig, Chargen vom selben Hersteller zu benutzen, da Tannin die allgemeine Bezeichnung von mit 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure veresterten glucosidischen Gerbstoffen ist. Die Benzoesäurederivate können noch durch weitere Veresterung lange Ketten bilden. Das im Handel erhältliche Tannin ist eine Mischung von Gerbstoffen verschiedener Kettenlängen und die Zusammensetzung kann bei verschiedenen Chemikalienherstellern unterschiedlich sein. Die reduktive Wirkung von Tannin in alkalischer Lösung basiert auf der Bildung eines chinoiden Systems.



Abbildung 4-15 Absorptionsspektren von Citrat-Tannin reduzierten Gold Nanoteilchen mit verschiedenen Verhältnissen von Citrat zu Tannin.

Die Lage der Absorptionsmaxima von mit Tannin-Citrat Gemischen dargestellten kolloidalen Gold Nanoteilchen verschiebt sich mit steigender Tanninkonzentration leicht zu größeren Wellenlängen (von λ_{max} =530 nm nach λ_{max} =537 nm), die Plasmonenbande wird außerdem breiter (Abbildung 4-15). Das ist ein Hinweis auf eine breite Größenverteilung der Teilchen. Gegen die alternative Erklärung mit kleinerer Größe der Teilchen spricht die hohe Intensität dieser Absorptionsbande.



Abbildung 4-16 XRD von Citrat-Tannin reduzierten Gold Nanoteilchen (Tannin:Citrat a) 4:1 und b) 4:3).

Die Analyse der Reflexverbreiterung der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 4-16) nach Debye-Scherer hat keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Größenwachstum der Teilchen und dem Verhältnis von Tannin zu Citrat ergeben. Eine Ursache dafür könnte die Polydispersität der Teilchen sein.

Eine Möglichkeit zur Darstellung kleinerer Gold Teilchen bietet die Natriumborhydrid (Abbildung 4-17). Bei Reduktion mit dieser Synthesemethode werden thiolische Stabilisatoren verwendet. Es wurden verschiedene positiv und negativ geladene Thiole eingesetzt. Die Stabilisatoren wurden variiert, um einerseits Teilchen mit einer engen Größenverteilung zu erhalten und andererseits, um Partikel mit hoher Stabilität zu synthetisieren. Zur Erhöhung der Teilchenstabilität sind langkettige Thiole besonders gut geeignet (siehe Kapitel 2.4). Deshalb wurden Versuchen mit 11-Mercaptoundecansäure und 16-Mercaptohexadecansäure (MHS) durchgeführt. MHS hat sich wegen der schlechten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln als nicht geeignet erwiesen,

um Teilchen in wässriger Lösung herzustellen. Bei Verwendung von Mercaptoundecansäure kann die Synthese in Wasser oder in Ethanol durchgeführt werden.



Abbildung 4-17 TEM-Aufnahmen von MUS stabilisierten Gold Nanoteilchen. a) Synthese in Ethanol Stabilisator:Gold: 1,8:1, b), c) und d) Synthese in Wasser mit verschiedenen Stabilisatormengen: Stabilisator:Gold: b) 1,8:1, c) 5,5:1 und d) 18:1.

Die Reduktion in Ethanol verläuft schnell. Die Teilchen fallen sofort aus, sind aber wasserlöslich. Die Reaktionsmischung enthält eine kleine Menge an Wasser (Natriumborhydrid und Kaliumtetrachloroaurat werden als wässrige Lösungen eingesetzt), deshalb werden die Säuregruppen der Mercaptoundecansäure deprotoniert, und die geladenen Partikel fallen aus. Wegen ihrer negativen Ladung lösen sich diese Teilchen sehr gut in Wasser. Die Partikel sind polydispers (TEM in Abbildung 4-17 a) und ihre Größe hängt von der verwendeten Stabilisatormenge ab. Je mehr Stabilisator verwendet wird, desto kleiner werden die Teilchen. Diese Tendenz ist an der Intensität der Plasmonenbande in den Absorptionsspektren in der Abbildung 4-18 zu erkennen.



Abbildung 4-18 Absorptionsspektren von MUS-stabilisierten Gold Teilchen, Synthese in Ethanol mit verschiedenen Mengen an Stabilisator.

Die Reflexe im Weitwinkelbereich des Pulverröntgendiffraktogramms der in Ethanol hergestellten Gold Teilchen sind stark verbreitert (Abbildung 4-19), was mit der kleinen Partikelgröße übereinstimmt, die aus den Absorptionsspektren (Abbildung 4-18) und TEM-Bildern (Abbildung 4-17) hervorgeht. Die Reflexe im Kleinwinkelbereich weisen auf eine Nahordnung in der Probe hin.



Abbildung 4-19 Pulver-XRD von MUS-stabilisierten Gold Teilchen, Synthese in Ethanol.

Die Reduktion in Wasser verläuft dagegen langsam. Ihre Dauer hängt von der verwendeten Stabilisatormenge ab, je mehr Stabilisator, desto langsamer die Reaktion. Auch die Teilchengröße und die Polydispersität der Probe hängen von der Stabilisatormenge ab. Im Gegensatz zu der Synthese in Ethanol entstehen hier die größten Teilchen bei einem hohem Verhältnis von Stabilisator zu Gold. Abbildung 4-20 zeigt, dass die Intensität der Plasmonenbande und damit die Teilchengröße mit steigender Stabilisatormenge zunimmt.



Abbildung 4-20 Absorptionsspektren von MUS-stabilisierten Gold Teilchen, Synthese in Wasser mit verschiedenen Mengen an Stabilisator.

Diese Partikel haben auch die beste Größenverteilung, was an der hohen Intensität des Kleinwinkelreflexes im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4-21) und in den TEM-Bildern (Abbildung 4-17) zu erkennen ist.



Abbildung 4-21 Kleinwinkelbereiche von Pulverröntgendiffraktogrammen MUS-stabilisierter Gold Teilchen, Synthese in Wasser mit verschiedenen Mengen an Stabilisator.

Die Versuche positiv geladene Gold Teilchen herzustellen waren nicht erfolgreich. Die Synthese mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel und verschiedenen Thiolen mit Aminogruppen hat Partikel ergeben, die innerhalb weniger Minuten Aggregate in Lösung bilden und nach kurzer Zeit ausfallen. Amine können auch als Stabilisatoren für Gold Nanopartikel verwendet werden, deshalb haben die eingesetzten aminofunktionalisierten Thiole eine verbrückende Wirkung. Die Aggregation der positiv geladenen Gold Teilchen konnte aber durch Zugabe von negativ geladenen CdS-Teilchen sehr stark verlangsamt werden.

Zusammenfassung

Sowohl die Citrat- als auch die Citrat-Tannin-Synthese hat große, polydisperse Partikel ergeben, darunter haben die nach Frens synthetisierten Teilchen die schmalste Größenverteilung. Die Natriumborhydrid-Synthese hat kleine Teilchen ergeben und es konnte ein Zusammenhang zwischen der Stabilisatormenge, Lösungsmittel und der Größenverteilung der MUS stabilisierten Teilchen festgestellt werden. Die Stabilisatormenge hat bei der Synthese in Wasser einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wird in der wässrigen Synthese ein hoher Stabilisatorüberschuss eingesetzt, verzögert sich das Teilchenwachstum, was zur Ausbildung großer, monodisperser Partikel führt. Wird eine kleinere Menge an Stabilisator verwendet, kommt es zu einer schnellen Reduktion, die viele kleine Teilchen mit einer sehr breiten Größenverteilung ergibt. Deshalb entstehen mit einer kleineren Stabilisatormenge kleinere Teilchen. Dagegen zeigt die Synthese in Ethanol eine "normale"⁽¹¹³⁾ Abhängigkeit der Teilchengröße von der Stabilisatormenge, die Partikeln werden mit wachsender Stabilisatormenge kleiner.

Es konnten keine stabilen positiv geladenen Gold Teilchen hergestellt werden. Sowohl die Anwesenheit eines positiv geladenen Stabilisators bei der Synthese als auch eine nachträgliche Modifizierung der Oberfläche mit einem aminofunktionalisierten Thiol hat zur Aggregation des Kolloids innerhalb weniger Minuten geführt.

Für die Darstellung von Überstrukturen aus Gold und CdS wurden zwei Sorten von Gold Partikeln verwendet: die kleinen MUS-stabilisierten und die 12 nm MPS-stabilisierten Au-Teilchen. Die größeren Cluster besitzen eine gut ausgeprägte Plasmonenbande, die als Indikator für die Komplexbildung dienen kann. Da diese Teilchen viel größer sind als die CdS-Partikel und keine enge Größenverteilung aufweisen, ist eine Ausbildung von geordneten dreidimensionalen Strukturen aus diesen Bausteinen unwahrscheinlich. Das Gleiche gilt für die kleineren MUS-stabilisierten Teilchen. Ihre Größe ist zwar vergleichbar mit der Größe der CdS-Cluster, aber ihre sehr breite Größenverteilung macht eine Ausbildung einer kristallinen Überstruktur unmöglich. Deshalb wurde nur die Komplexbildung von Gold und CdS-Teilchen in Lösung untersucht. Für die TEM-Untersuchung der Komplexe ist eine gute Abtrennung der beschichteten Gold Teilchen von dem überschüssigen CdS notwendig. Das ist nur im Fall der größeren 12 nm Au-Partikel gelungen.

5 Oberflächencharakterisierung von geladenen Nanopartikeln und Untersuchung ihrer Stabilität

Im vorigen Kapitel wurde die Synthese von CdS- und Gold-Nanopartikel und die verschiedenen erhaltenen Clustergrößen beschrieben. Hier wird die Oberfläche der Teilchen charakterisiert und der Einfluss der unterschiedlichen Stabilisierung durch die positiv und negativ geladenen Liganden dargestellt. Weiterhin wird der Einfluss der Reinigungsschritte auf die Stabilität von CdS-Teilchen gezeigt. Die Effektivladung der Partikel nach der Dialyse wird qualitativ mit Gelelektrophorese und quantitativ mit Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Der Einfluss starker Verdünnung und einer Erhöhung der Ionenstärke wird mit Absorptionsund Fluoreszenzspektroskopie verfolgt. Im letzten Teil wird die Möglichkeit eines Stabilisatoraustausches mit Gelelektrophorese untersucht.

5.1 Dialyse von CdS-Teilchen

Die Partikel werden durch Dialyse gereinigt, um alle Fremdionen und den überschüssigen Stabilisator zu entfernen. Der Gehalt an Ionen in der Lösung kann durch Leitfähigkeitsmessungen während der Dialyse untersucht erreicht werden. Nach dreimaliger Dialyse die Leitfähigkeit des Dialysewassers einen Wert von ca. 10 µS/cm, was einer 6,5·10⁻⁵ mol/l NaCl Lösung entspricht. Die Leitfähigkeit der dialysierten Lösungen liegt in der Größenordnung von 200 µS/cm. Die Teilchen können nicht beliebig oft dialysiert werden, da sie während der Dialyse einen Teil ihrer Ligandenhülle und damit ihre Stabilität verlieren. Die Partikel wurden nach 1-, 2- und 3maliger Dialyse mit Absorptionsspektroskopie, Elementaranalyse, Gelelektrophorese und DLS untersucht. Die Elementaranalyse zeigt, wie effektiv die Reinigungsschritte sind, während mit Absorptionsspektroskopie, Gelelektrophorese und DLS festgestellt werden kann, wie sie die Stabilität der Teilchen beeinflussen.

Die Absorptionsspektren liefern einen Hinweis auf unterschiedliche Stabilität der positiv und negativ geladenen Partikel. Das Absorptionsmaximum der MPS-stabilisierten Teilchen verschiebt sich nach der Dialyse (Abbildung 5-1 a)) nicht, die Größe der Partikel bleibt konstant. Dagegen ist bei den DMAET-stabilisierten Clustern eine Rotverschiebung des Maximums während der Dialyse zu beobachten (Abbildung 5-1 b)). Die positiv geladenen Teilchen wachsen. Die Stabilisierung durch Mercaptopropionsäure ist effektiver, als die durch Captamin. Im Gegensatz zu DMAET reicht eine kleine Menge an freier MPS in Lösung aus, um die Teilchen an weiterem Wachstum zu hindern.



a)

Abbildung 5-1 Absorptionsspektren von a) DMAET- und b) MPSstabilisierten CdS-Teichen nach Dialyse.

b)

Elementaranalyse

Werden positiv und negativ geladene Nanoteilchen gemischt, aggregieren sie aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung. Dabei werden die Gegenionen der Säure- und der Aminogruppe freigesetzt, sie werden von den neuen Gegenionen, den Nanopartikeln verdrängt. Die Ionenstärke der Lösung ändert sich, was einen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den Teilchen hat. Es wäre deshalb wünschenswert, dass die Partikel Gegenionen haben, die nach ihrer Freisetzung die Ionenstärke der Lösung nicht stark beeinflussen. Das wäre der Fall, wenn die Gegenionen OH- oder H⁺ wären (vorausgesetzt, dass bei der Aggregation gleiche Mengen an OHund H⁺ freigesetzt werden).

Um festzustellen, inwiefern die dialysierten Lösungen der CdS-Teilchen dieser idealen Vorstellung entsprechen, wurde der Gehalt an Cd und Na bzw. Cl in den Lösungen nach jedem der drei durchgeführten Dialyseschritte bestimmt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse und den erwarteten Gehalt an Cd, Na und Cl, sowie den Cd-Gehalt der Lösungen, der aus den Absorptionsspektren bestimmt wurde. Der erwartete Gehalt an Cl und Na wurde aus der eingesetzten Stoffmenge unter der Annahme ausgerechnet, dass sich die Ionen in der dialysierten Lösung und in dem Dialysewasser homogen verteilen. Der Einfluss der CdS-Nanoteilchen auf die Na⁺⁻ und Cl⁻-Ionen (die Ausbildung der Ionenwolken um die Nanopartikel) wurde dabei nicht berücksichtigt. Der Cd-Gehalt wurde aus den Vossmever⁽⁴⁶⁾ Absorptionsspektren mit Hilfe der von bestimmten Extinktionskoeffizienten von CdS-Clustern bestimmt, außerdem wurde ausgerechnet, wie viel Cd die Lösungen bei einem 100%igen Umsatz der Cd²⁺-Ionen **Z**11 CdS-Clustern enthalten sollten (die Konzentrationsänderungen werden nur durch die Volumenzu- oder abnahme während der Dialyse verursacht).

Element	Dialyse	Elementaranalyse [mmol/l]	Absorption [mmol/l]	Erwarteter Gehalt [mmol/l]
Cd ^{a)}	1mal	26,07	21,23	26,68
	2mal	23,58	18,56	24,3
	3mal	21,09	16,3	21,87
Na ^{a)}	1mal	17,12	-	9,86
	2mal	5,34	-	0,37
	3mal	2,97	-	0,014

a) FAAS, b) IC-Ionenchromatographie

Element	Dialyse	Elementaranalyse [mmol/l]	Absorption [mmol/l]	Erwarteter Gehalt [mmol/l]
Cd ^{a)}	1mal	14,5	12,2	13,99
	2mal	12,45	10,8	14,1
	3mal	13,17	11,7	14,0
Na ^{a)}	1mal	2,7	_	1,1
	2mal	0,17	_	0,05
	3mal	0,073	_	0,002
Cl ^{b)}	1mal	10,84	_	2,95
	2mal	3,29	_	0,134
	3mal	2,66	-	0,005

Tabelle 3 Elementaranalyse von DMAET-stabilisierten CdS-Teilchen

a) FAAS, b) IC-Ionenchromatographie

Der Gehalt an Na⁺- und Cl-Ionen ist in den dialysierten Lösungen der CdS-Teilchen höher als erwartet. In der Nähe einer geladenen Oberfläche sammeln sich gegengeladene Ionen und ein Teil von ihnen ist fest an diese Oberfläche gebunden, was die Effektivladung dieser Oberfläche reduziert. Diese Gegenionenkondensation⁽¹¹⁴⁾ ist von SAMs (self assembly monolayers) oder Polyelektrolyten bekannt. Nach dreimaliger Dialyse ist der Cl--Gehalt in der Lösung der positiv geladenen Teilchen ca. 500mal größer als erwartet, während die Na+-Konzentration in der Lösung der negativ geladenen Teilchen 200mal größer ist, als theoretisch berechnet. Im Falle der negativ geladenen Teilchen stehen zwei Gegenionen zu Verfügung: Na⁺ und Cd²⁺. Wie viele Cd²⁺-Ionen sich nicht zu CdS umgesetzt haben und als Gegenionen für die COO--Gruppen fungieren, lässt sich mit der Elementaranalyse nicht feststellen. Die Cd2+-Konzentration, die aus den Absorptionsspektren bestimmt wurde, ist deutlich kleiner, als der erwartete Wert und als das Ergebnis der Elementaranalyse, was ein Hinweis darauf ist, dass ein Teil der Cd²⁺-Ionen in der Lösung nicht als CdS vorliegt.

Der Gehalt an Na⁺-Ionen ist auch in der Lösung der positiv geladenen Teilchen höher als erwartet und beträgt das 30fache des theoretischen Wertes.

Die Ausbildung der Ionendoppelschicht um die Teilchen führt dazu, dass sich die überschüssigen Ionen aus einer Nanoteilchenlösung durch dreimalige Dialyse nicht vollständig entfernen lassen.

Gelelektrophorese

Die Effektivladung der Teilchen nach jedem der drei Dialyseschritte wurde qualitativ mit Gelelektrophorese^(115, 116) untersucht. Das Prinzip der Elektrophorese ist die Wanderung von geladenen Spezies im elektrischen Feld. Diese Wanderung kann in Lösung oder in einem festen Medium, wie Papier oder Gel stattfinden. Es handelt sich um eine analytische Methode zur Fraktionierung von Gemischen, die auch im kleinen Maßstab präparativ eingesetzt werden kann.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im Gel hängt von der Teilchenladung Q, dem Teilchenradius r, dem Reibungswiderstand f des Mediums und der Potenzialdifferenz E ab. Für die Reibungskraft F eines sphärischen Partikels in einer Lösung gilt (mit η : Viskosität der Lösung und v: Geschwindigkeit des Partikels):

$$F = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \tag{5-1}$$

Diese Formel beschreibt nicht exakt die Reibungskraft eines Gels, kann aber verwendet werden, um näherungsweise eine Abhängigkeit der Beweglichkeit eines Partikels von seiner Ladung und Größe abzuleiten. Wird die Reibungskraft gleich der elektrostatischen Kraft gleichgesetzt, die durch die Potenzialdifferenz E auf ein Partikel wirkt, ergeben sich folgende Ausdrücke für die Strecke d, die ein Partikel der Ladung Q und von Radius rin der Zeit t zurücklegt, und für die Beweglichkeit u (mit l: Ionenstärke):

$$d = \frac{tE}{6\pi\eta} \cdot \frac{Q}{r}$$

$$u = \frac{d}{tE} = \frac{1}{6\pi\eta} \cdot \frac{Q}{r} \approx \sqrt{\frac{1}{I}}$$
(5-2)

50

Die Gelelektrophorese wird hier in einem Agarosegel durchgeführt. Das verwendete 1%ige Gel hat eine Porengröße von 150 nm. Die Porengröße übersteigt die hydrodynamischen Radien der Teilchen um fast zwei Größenordnungen. Eine Molekularsiebwirkung, die von Gelen mit kleineren Poren bekannt ist, tritt in diesem Fall nicht ein. Deshalb erfolgt die Trennung verschiedener Fraktionen in dem Gel nicht aufgrund der verschiedenen Radien der wandernden Spezies, sondern nur aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse von Ladung zu Radius.

Die Gelelektrophorese wird in einer Pufferlösung durchgeführt, da der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Teilchenladung hat. Typische Konzentrationen von Pufferlösungen liegen bei der Gelelektrophorese zwischen 0,025 m und 0,1 m. Die Konzentration muss so gewählt werden, dass die Pufferkapazität nicht während der Elektrophorese erschöpft wird. Sie darf aber trotzdem nicht zu hoch sein, weil eine höhere Ionenstärke zu Stromfluss und dadurch einem höheren Z11 einer stärkeren Wärmeentwicklung im Gel führt. Wird diese Wärme effektiv abgeführt, kann ein positiver Effekt einer hohen Ionenstärke zum Tragen kommen, die Unterdrückung der effektiven Diffusion: Die Banden werden schmaler und die Trennleistung verbessert sich. Ist keine effektive Kühlung vorhanden, sinkt aufgrund der höheren Temperatur die Viskosität des Gels, und die gleichzeitig erhöhte Diffusion führt zu einer Verbreiterung der Banden: Die Trennleistung verschlechtert sich. Ein anderer Effekt der Ionenstärke ist die Abschirmung der Teilchenladung, die die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel verkleinert. Die elektrophoretische Beweglichkeit ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Ionenstärke.

Die Gelelektrophorese von ein-, zwei- und dreimal dialysierten Lösungen von MPS- und DMAET-stabilisierten Teilchen wurde bei verschiedenen pH-Werten zwischen 5 und 10 durchgeführt. Die Variation des pH-Wertes ermöglicht einen Vergleich der Effektivladung der Teilchen bei verschiedenem Dissoziationsgrad der funktionellen Gruppen und zeigt den Einfluss der Dialyse auf die Anzahl der an die Teilchenoberfläche gebundenen Stabilisatormoleküle. Bei allen verwendeten pH-Werten sind die MPS-stabilisierten Teilchen negativ geladen, während die DMAET-stabilisierten Teilchen eine positive Effektivladung aufweisen. Im leicht Sauren wandern die positiv geladenen Teilchen weiter als die negativ geladenen. Sie haben also eine höhere Effektivladung. Im Alkalischen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der MPS-stabilisierten Partikel nur unwesentlich größer, als die der positiv geladenen Teilchen. Bei pH 10 liegen die meisten Aminogruppen protoniert vor (der pK_S-Wert der Aminogruppe von Cysteamin ist 10,8). Die Bewegung der DMAET-stabilisierten Teilchen zur Kathode bei höheren pH-Werten könnte aber auch teilweise durch Elektroendoosmose beeinflusst werden.

Ein Agarosegel enthält Sulfonsäuregruppen, die im Neutralen und im Alkalischen deprotoniert sind, und ist somit negativ geladen. Durch das elektrische Feld wirkt auf das Gel eine Kraft. Da das Gel sich nicht in Richtung der Anode bewegen kann, wird dieses durch die Bewegung der Protonen (Hydroniumionen) kompensiert, was in einer Bewegung des Lösungsmittels in Richtung der Kathode resultiert. Das Lösungsmittel kann dabei auch ungeladene Moleküle zur negativen Elektrode transportieren. Diesen Effekt nennt man Elektroendoosmose.

Die negativ geladenen Teilchen bilden bei allen pH-Werten eine einzelne Fraktion, was zeigt, dass diese Lösungen während der Gelelektrophorese stabil bleiben. Die positiv geladenen Teilchen bilden bei pH 9 und pH 10 eine breite Bande. Der Anteil an weniger beweglichen Teilchen ist bei pH 5 und pH 7,6 gering. Es kann sich dabei entweder um isolierte Teilchen mit einer kleineren Effektivladung handeln oder um Aggregate aus solchen Partikeln. Diese Inhomogenität der Probe muss nicht unbedingt schon in der Ausgangslösung vorliegen, sie könnte auch eine Folge der Gelelektrophorese sein. Es wäre möglich, dass die positiv geladenen Teilchen während der Gelelektrophorese einen Teil des Stabilisators verlieren (die schlechte Stabilisierung durch DMAET zeigt sich bei Verdünnung von DMAETstabilisierten Partikeln oder bei Erhöhung der Ionenstärke, siehe S. 68). Diese Teilchen würden langsamer wandern, während sich der frei gewordene Stabilisator schneller zur Kathode bewegt. Dadurch erhöht sich die Konzentration am freien Stabilisator in dem Gel und damit auch die Stabilität der schneller wandernden Teilchen.



Abbildung 5-2 Gelelektrophorese von 1-, 2- und 3mal dialysierten positiv und negativ geladenen CdS-Clustern bei verschiedenen pH-Werten. Die Proben von links nach rechts sind jeweils: 3-, 2und 1mal dialysierte DMAET-stabilisierte Teilchen und 3-, 2und 1mal dialysierte MPS-stabilisierte Teilchen. Die Fotos bei pH 5, 9 und 10 wurden durch einen GG475 Filter aufgenommen und zeigen die Fluoreszenz der Partikel.

Bei pH-Werten, die in der Nähe der pK_s-Werte der Stabilisatoren liegen, sind die Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der unterschiedlich stark dialysierten Teilchen sehr ausgeprägt. Die Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der ein-, zwei- und dreimal dialysierten Partikel zeigen, dass die Teilchen während der Dialyse einen Teil der Stabilisatormoleküle verlieren. Dadurch sinkt ihre Effektivladung. Es ist möglich, dass diese Destabilisierung bei pH 5 zu einer Aggregation der negativ geladenen Partikel führt. Diese Aggregation würde auch das Verhältnis von Ladung zu Radius und damit die elektrophoretische Beweglichkeit beeinflussen.

Bei höheren pH-Werten (pH>6) sind alle Säuregruppen deprotoniert. Um eine ungünstig hohe Oberflächenladung zu vermeiden, binden die Säuregruppen Na⁺-Ionen. Das reduziert die Effektivladung von Teilchen mit unterschiedlichen Stabilisatormengen auf der Oberfläche auf ein ähnliches Niveau, so dass sie alle gleiche elektrophoretische Beweglichkeit haben, unabhängig von der Häufigkeit der Dialyse.

Dynamische Lichtstreuung

Das Verhalten von MPS-stabilisierten CdS-Teilchen während der Dialyse wurde mit DLS untersucht. Der Ansatz wurde geteilt. Eine Hälfte der Lösung wurde im Neutralen gegen reines Wasser dialysiert, der andere Teil wurde unter Schutzgas bei pH 9 dialysiert. pH 9 ist weit von dem pK_S-Wert der Säuregruppe entfernt und liegt über dem pK_S-Wert der Mercaptogruppe. Beides trägt zur Stabilität von negativ geladenen Partikeln bei.

Werden die MPS-stabilisierten Teilchen im Neutralen dialysiert, bilden sie kleine Aggregate und fallen bei längerer Dialyse aus. Diese Aggregate können nicht durch nachträgliche Zugabe von Stabilisator gelöst werden. Sie gehen aber in Lösung, wenn sie mit NaCl versetzt werden (die resultierende Lösung ist 1 m an NaCl), die Teilchen liegen dann einzeln in Lösung vor. Die Aggregation tritt gar nicht auf, wenn die Cluster im leicht Alkalischen dialysiert werden (Abbildung 5-3). Eine im Alkalischen dialysierte Lösung MPS-stabilisierter CdS-Cluster bleibt über Monate stabil, während die im Neutralen dialysierten Partikel weiter aggregieren und nach kurzer Zeit ausfallen. Die Stabilität der Teilchen wird erhöht, wenn die Dialyse, unter Bedingungen stattfindet, bei welchen die Mercaptogruppe des Stabilisators deprotoniert vorliegt.



Abbildung 5-3 Mit DLS bestimmte Größenverteilung MPS-stabilisierten CdS-Teilchen nach der Dialyse im Neutralen und im Alkalischen.

5.2 Quantitative Bestimmung der Ladung der CdS-Teilchen

Das Verhalten von Partikeln in Lösung wird von ihrer Ladung bestimmt. Dabei spielt die Effektivladung Z_{eff} und nicht die analytische Ladung Z_a (Anzahl der protonierten oder deprotonierten funktionellen Gruppen) die entscheidende Rolle. Die Effektivladung der Teilchen wird von drei Faktoren bestimmt:

- *Die Anzahl der funktionellen Gruppen* auf der Teilchenoberfläche limitiert die maximale Ladung der Teilchen.
- *Der pH-Wert der Lösung* bestimmt, wie viele funktionelle Gruppen dissoziiert oder protoniert sind.
- *Die Ionenstärke* steuert die Abschirmung der Teilchenladung durch die Ionendoppelschicht.

Die von Roberts et al.⁽¹¹⁷⁾ tabellierten experimentellen Daten zeigen, dass das Verhältnis Z_{eff}/Z_a abnimmt, während Z_a/r wächst. Dieses Verhalten kann mit Monte Carlo Rechnungen für sphärische ladungsstabilisierte Kolloide⁽¹¹⁸⁾ simuliert werden. In diesen Simulationsrechnungen wird von der analytischen Ladung die Anzahl der gebundenen Gegenionen abgezogen, um die Effektivladung zu erhalten. Es gibt zwei verschiedene Kriterien, um die Anzahl der gebundenen Gegenionen zu bestimmen.

Die erste Möglichkeit ist, alle Ionen bis zu einem Radius, bei dem die thermische Energie der mittleren elektrostatischen Energie gleich ist, als gebunden zu betrachten. Die andere Möglichkeit ist, die lokale Konzentration der Ionen als Entscheidungskriterium zu verwenden. Es wird dann angenommen, dass alle Gegenionen in Bereichen, wo ihre Konzentration höher als der Mittelwert ist, die Partikelladung reduzieren.



Abbildung 5-4 Faktoren, die Einfluss auf die Leitfähigkeit einer Lösung haben.

Wenn die Größe der Teilchen bekannt ist, kann aus Leitfähigkeitsmessungen die Effektivladung der Teilchen bestimmt werden. Eine theoretische Grenzleitfähigkeit (Leitfähigkeit in einer unendlichen Verdünnung) für Partikel mit einem bekannten hydrodynamischen Radius kann in Abhängigkeit von der Ladung ausgerechnet werden. Der Vergleich mit gemessener Leitfähigkeit einer verdünnten Lösung bekannter Konzentration ermöglicht eine Schätzung der Ladung der Teilchen.

Die Leitfähigkeit einer Lösung setzt sich aus den mit den Konzentrationen gewichteten molaren Leitfähigkeiten aller in dieser Lösung vorkommenden Ionen zusammen. Die molare Leitfähigkeit λ eines Ions kann ausgerechnet werden, wenn seine Ladung z und Beweglichkeit u bekannt sind (mit F: Faradaysche Konstante):

$$\lambda = z \cdot u \cdot F \tag{5-3}$$

Die Beweglichkeit eines Ions ist eine Größe, die von dem hydrodynamischen Radius a und der Ladung des Ions z abhängt (e: Elementarladung, η : Viskosität des Lösungsmittels):

$$u = \frac{e \cdot z}{6\pi \cdot \eta \cdot a} \tag{5-4}$$

Der hydrodynamische Radius a setzt sich aus dem Ionenradius r und der Debye Länge r_D zusammen:

$$a = r + r_D \tag{5-5}$$

Die Debye-Länge hängt von der Ionenstärke I der Lösung ab:

$$r_D = \frac{\varepsilon \cdot R \cdot T}{2\rho \cdot F^2 \cdot I \cdot m^\circ}, \text{ mit } I = \frac{1}{2} \sum_j (m_j / m^\circ) z_j^2$$
(5-6)

(mit ε Dielektrizitätskonstante, ρ Dichte und m Molalität der Lösung, $m^{\circ} = 1 \frac{mol}{kg}$)

Der hydrodynamische Radius eines Nanoteilchens kann entweder nach diesen Formeln ausgerechnet oder mit DLS gemessen werden.

Abbildung 5-5 zeigt die theoretische Leitfähigkeit von 1,8 nm großen Nanoteilchen mit verschiedenen Gegenionen in Abhängigkeit von der Teilchenladung. Die Leitfähigkeit einer Nanoteilchenlösung wird bei kleiner Teilchenladung von dem Beitrag der Gegenionen bestimmt. Dieser Effekt ist ganz besonders ausgeprägt, wenn es sich bei den Gegenionen um H⁺ oder OH⁻ handelt. Je kleiner die Effektivladung des Teilchens, desto größer ist der prozentuale Beitrag der Gegenionen zur Leitfähigkeit der Lösung.



Abbildung 5-5 Theoretische molare Grenzleitfähigkeit eines 1,8 nm großen Teilchens mit verschiedenen Gegenionen in Abhängigkeit von der Ladung des Partikels.

Eine genauere Bestimmung der Teilchenladung ist möglich, wenn die gleichen Teilchen mit zwei verschiedenen Gegenionen zur Verfügung stehen⁽¹¹⁹⁾. Durch einen Vergleich der Leitfähigkeiten der beiden Lösungen lässt sich die Anzahl der Gegenionen ermitteln. Die Anzahl der Gegenionen entspricht der Effektivladung der Teilchen. Ist also die genaue Teilchenkonzentration c_p bekannt, kann die Anzahl der Ladungen pro Teilchen ermittelt werden.

Die Gesamtleitfähigkeit einer Nanoteilchenlösung setzt sich aus drei Komponenten zusammen: der Leitfähigkeit der Partikel κ_p , der Leitfähigkeit der Gegenionen κ_g und der Leitfähigkeit des Lösungsmittels κ_{LM} (mit $\kappa = \lambda \cdot c$):

$$\kappa = \left(\lambda_p c_p + \lambda_g c_g\right) + \kappa_{LM} \tag{5-7}$$

Die Gegenionen sind bei negativ geladenen Teilchen Protonen oder Natriumionen (λ_g =349,82 oder 50,10 S cm²/mol). Die molare Leitfähigkeit der Teilchen λ_p ist bei einem bestimmten pH-Wert unabhängig von den Gegenionen, vorausgesetzt, dass die Dissoziationskonstanten der Säuregruppe mit beiden Gegenionen ungefähr gleich groß sind. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels setzt sich aus der Leitfähigkeit des Wassers und der Leitfähigkeit vom überschüssigen NaOH zusammen. Im Neutralen und leicht Alkalischen ist die Menge an NaOH vernachlässigbar klein.

Abbildung 5-6 zeigt schematisch was in einer Nanoteilchenlösung passiert, während eine Base zugegeben wird.



Abbildung 5-6 Eine schematische Darstellung der Komponenten einer Lösung während der Erhöhung der Teilchenladung durch Zugabe von NaOH.

Teil a) zeigt eine ideale Ausgangssituation: eine salzfreie Lösung von Teilchen, deren funktionelle Gruppen nur teilweise deprotoniert sind, und deren einzige Gegenionen Protonen sind. Wird eine kleine Menge an NaOH (oder KOH) zugegeben (Teil b)), werden die H⁺-Ionen in Lösung und die Protonen auf der Teilchenoberfläche durch Na⁺- (oder K⁺-) Ionen ersetzt. Alle freien Na⁺- (oder K⁺-) Ionen in Lösung sind in diesem Bereich Gegenionen der Teilchen und die Anzahl der Na⁺- (oder K⁺-) Ionen entspricht der Effektivladung der Partikel. Während der pH-Wert der Lösung weiter wächst, werden alle Protonen auf der Teilchenoberfläche durch Na⁺ (oder K⁺) ersetzt. Wird noch mehr Base zugegeben, kommt ein Bereich in dem ein signifikanter Anteil der Na⁺- (oder K⁺-) Ionen als Gegenionen für OH-Ionen dient (Teil c) der Abbildung). Der Bereich b) ist gut geeignet, um durch Leitfähigkeitsmessungen die Konzentration der Gegenionen zu bestimmen, da der Unterschied in der Leitfähigkeit von Lösungen mit K⁺ und Na⁺ als Gegenionen nur auf der Differenz in den molaren Leitfähigkeiten dieser beiden Ionen beruht:

$$\kappa_{K} - \kappa_{Na} = (\lambda_{K} - \lambda_{Na}) \cdot c_{g}$$
(5-8)

Da die Konzentration der CdS-Teilchen in den Lösungen bekannt ist, kann die Anzahl der Gegenionen pro Teilchen ausgerechnet werden. Diese Zahl entspricht der Effektivladung der Partikel.

Die Elementaranalyse zeigt (S. 48), das sich die Ausgangssituation aus Abbildung 5-6 a) mit den CdS-Teilchen nicht realisieren lässt. Die Na⁺ Ionen lassen sich durch Dialyse nicht vollständig entfernen. Um Teilchen mit K⁺ als Gegenionen zu erhalten, muss deshalb schon während der Synthese NaOH durch KOH ersetzt werden.

Die Bestimmung der Teilchenladung wurde mit dieser Methode mit dreiund viermal dialysierten Lösungen MPS-stabilisierter CdS-Partikel durchgeführt.



Abbildung 5-7 Leitfähigkeit und pH-Wert von dreimal dialysierten Partikeln bei Zugabe einer Base. Die Konzentration der MPSstabilisierten CdS-Partikel beträgt 8,3·10⁻⁵ mol/l.

Abbildung 5-7 zeigt die gemessenen pH-Werte und Leitfähigkeit einer dreimal dialysierten Lösung bei NaOH Zugabe. In Abbildung 5-8 sind die daraus ermittelten Effektivladungen der Teilchen bei verschiedenen pH-Werten zu sehen.



Abbildung 5-8 Effektivladung dreimal dialysierter MPS-stabilisierter CdS-Partikel.

Die Effektivladung wurde einmal aus der gemessenen Leitfähigkeit der Lösungen ausgerechnet (die gefüllten Rechtecke in Abbildung 5-8) und dann aus Werten, von welchen die Leitfähigkeit von NaOH (bzw. KOH) abgezogen wurde (die leeren Kreise in Abbildung 5-8). Der Vergleich der Effektivladung mit und ohne pH-Wert Korrektur zeigt, dass die Leitfähigkeit von NaOH bis zu einem pH-Wert von 9 keine Rolle bei der Bestimmung der Ladung spielt. Die Effektivladung steigt kontinuierlich mit dem pH-Wert und liegt in dem pH Bereich 8 bis 10 zwischen 4 und 8 Ladungen pro Teilchen. Dies bedutet, dass nur 10 bis 20% der funktionellen Gruppen auf der Teilchenoberfläche geladen sind, unter der Annahme, dass ein 2 nm großes CdS-Nanoteilchen ca. 40-50 Liganden auf der Oberfläche bindet⁽¹²⁰⁾.



Abbildung 5-9 Die Beiträge einzelner Ionen zur Leitfähigkeit von dreimal dialysierten Partikeln.

Da die Anzahl der Gegenionen und der pH-Wert bekannt sind, können die Beiträge der einzelnen Ionen zur Leitfähigkeit der Lösung bestimmt werden (Abbildung 5-9). Nach dem Abzug der Leitfähigkeit von Na⁺ (bzw. K⁺) und OH⁻ bleibt eine Restleitfähigkeit übrig. Dieser Wert ist höher als die Leitfähigkeit der Gegenionen und der theoretisch ausgerechnete Wert für 4 bis 8fach geladene Teilchen (Abbildung 5-10).

Es sind also noch andere Ionen in diesen dreimal dialysierten Lösungen vorhanden, die zur Leitfähigkeit beitragen. Die Konzentration dieser Ionen liegt in der Größenordnung von 1 mmol/l (unter der Annahme, dass ihre Leitfähigkeit ca. 50 µS/cm beträgt und mit einer mittleren molaren Grenzleitfähigkeit von 50 S*cm²/mol, die eine gute Näherung für einwertige Ionen ist). Das stimmt mit den Ergebnissen der Elementaranalyse überein, die gezeigt hat, dass sich die überschüssigen Ionen nach dreifacher Dialyse nicht vollständig entfernen lassen. Ein Teil dieser Ionen ist fest an die Teilchenoberfläche gebunden, der Rest kann zur Leitfähigkeit der Lösung beitragen. Zusätzlich enthält die Lösung eine kleine Menge freien Stabilisator, dessen Konzentration nicht genau bekannt ist. Da die Proben dreimal dialysiert wurden, ist jedoch davon auszugehen, dass die Konzentration an freiem Stabilisator sehr gering ist. Der Beitrag des ungebundenen Stabilisators zur Gesamtleitfähigkeit dürfte bei wenigen μ S/cm liegen. Diese Abschätzung basiert auf Leitfähigkeitsmessungen von MPS-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen.



Abbildung 5-10 Theoretische Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Nanoteilchen mit Na⁺ als Gegenionen von der Teilchenladung.

Die niedrige Effektivladung könnte eine Folge der Abschirmung der Ladung durch diese Ionen sein. Da die Anwesenheit anderer Ionen die Ladungsbestimmung insgesamt ungenauer macht, wurden die Lösungen noch einmal dialysiert und die Bestimmung der Ladung nochmal durchgeführt.

Nach der Dialyse ist die Leitfähigkeit der Lösungen kleiner geworden. Die Ladung der Teilchen ist deutlich höher als im Falle der dreimal dialysierten Partikel. Sie wächst zunächst mit steigendem pH-Wert, zwischen pH 8 und 9 bleibt sie konstant (Abbildung 5-11). 11,5 Ladungen pro Teilchen bedeuten, dass mehr als 25% der funktionellen Gruppen geladen sind. Der Rest ist entweder protoniert oder bindet ein Na⁺ (bzw. K⁺) Ion. Der Anstieg der Ladung bis pH 8 wird durch die Deprotonierung der Säuregruppen verursacht. Ein weiterer Anstieg der Teilchenladung, der zu einer ungünstig hohen Ladungsdichte auf der Oberfläche der Partikel führen würde, wird durch Gegenionenkondensation verhindert.



Abbildung 5-11 Teilchenladung von viermal dialysierten Partikeln.

Die Restleitfähigkeit der Lösungen ist deutlich kleiner als bei den dreimal dialysierten Teilchen (Abbildung 5-12). Durch einen zusätzlichen Dialyseschritt wurden also die meisten Ionen entfernt. Der Vergleich mit den theoretischen Werten (Abbildung 5-10) zeigt, dass diese Restleitfähigkeit in der Größenordnung der Leitfähigkeit der Teilchen liegt.



Abbildung 5-12 Die Beiträge einzelner Ionen zur Leitfähigkeit von viermal dialysierten Partikeln bei Erhöhung des pH-Wertes.

5.3 Stabilität der Teilchen

Der Stabilisator auf der Teilchenoberfläche steht im Gleichgewicht mit Stabilisatormolekülen in Lösung. Wird eine Nanoteilchenlösung verdünnt oder dialysiert, verringert sich die Stabilisatorkonzentration in der Lösung, was zur Folge hat, dass Stabilisatormoleküle die Teilchenoberfläche verlassen. Die Stabilität der Teilchen wird dadurch beeinträchtigt, die Cluster wachsen oder aggregieren. Beide Prozesse verringern die zu stabilisierende Oberfläche sind deshalb kleinen und bei Stabilisatorkonzentrationen günstig. Wie sensibel eine Nanoteilchenlösung auf Verdünnung reagiert, hängt von den Eigenschaften der Liganden ab: von den Mengen an Stabilisator auf der Oberfläche und in Lösung, die nötig sind, um ein Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Bei einem Stabilisator mit guten stabilisierenden Eigenschaften liegt das Gleichgewicht auf der Seite der an die Oberfläche gebundenen Moleküle. Die Konzentration des freien Stabilisators in der Lösung ist gering. Wird solch eine Lösung verdünnt, müssen nur wenige Stabilisatormoleküle die Teilchenoberfläche verlassen, um die Gleichgewichtskonzentration des freien Stabilisators wieder herzustellen. Die Stabilität der Partikel wird dadurch erst bei sehr hohen Verdünnungen beeinträchtigt.

Die Situation ist anders, wenn der Ligand über schlechte stabilisierende Eigenschaften verfügt. Dann ist das Gleichgewicht auf die Seite des freien Liganden verschoben. Auf der Oberfläche sind weniger Stabilisatormoleküle, als im Fall eines "guten" Stabilisators, während in der Lösung eine höhere Stabilisatorkonzentration herrscht. Eine Verdünnung dieser Lösung greift viel stärker in das Gleichgewicht ein. Eine größere Menge an Stabilisatormolekülen muss die Teilchenoberfläche verlassen, damit in der Lösung die Gleichgewichtskonzentration der Liganden wieder hergestellt wird. Das kann auch bei kleinen Verdünnungen destabilisierend auf die Teilchen wirken und eine Aggregation oder Wachstum verursachen.

Die Bindungsstärke der beiden verwendeten Stabilisatoren an Cadmium ist unterschiedlich, wegen der unterschiedlichen induktiven Effekte der Amino- und der Säuregruppe auf die Cd-S Bindung. Ein anderer Unterschied zwischen den Stabilisatoren liegt in den Möglichkeiten der Bindung an die Teilchenoberfläche. Mercaptopropionsäure kann nicht nur über das Schwefelatom an Cadmium binden, auch eine Koordination über die Säuregruppe ist denkbar⁽⁷⁶⁾. Die COO- Gruppe kann deshalb entweder an eine freie Stelle an der Oberfläche des selben Teilchens binden oder verbrückend zwischen zwei Clustern wirken. Captamin hat nur die Möglichkeit der Cd-S Bindung. Eine Wasserstoffbrückenbindung der Ammoniumgruppe an Schwefel an der Teilchenoberfläche, oder eine Deprotonierung des Stickstoffs und dessen Bindung an Cadmium sind sehr unwahrscheinlich. Somit kann Captamin nur an die Oberfläche eines Teilchens gebunden werden und hat keine verbrückende Wirkung.

Verdünnung

Im Abschnitt 5.1 (S. 47) wurde das Teilchenwachstum der positiv geladenen Partikel während der Dialyse gezeigt, das eine Folge der im letzten Absatz beschriebenen schlechteren Stabilisierung durch das aminofunktionalisierte Thiol ist. Die MPS-stabilisierten Cluster haben sich

66

als deutlich stabiler erwiesen. Sie sind während der Dialyse weder aggregiert noch gewachsen, ihre Größenverteilung und Absorption haben sich nicht verändert.

Der Effekt der Verdünnung auf die Stabilität dieser Partikel kann gut mit Fluoreszenzspektroskopie verfolgt werden. Fluoreszenz wird von Defekten auf der Teilchenoberfläche stark beeinflusst. Die Defektstellen, die auf der Oberfläche entstehen, wenn Stabilisatormoleküle in Lösung gehen, bilden Zentren für strahlungslose Rekombination der Ladungsträger und verringern so die Quantenausbeute. Eine Zugabe von Stabilisator, die die Anzahl von Defektstellen auf der Oberfläche reduziert, erhöht dagegen die Quantenausbeute.

Wird eine Lösung von CdS oder CdTe Teilchen verdünnt, sinkt die Lumineszenz stärker, als der Verdünnung nach zu erwarten wäre. Abbildung 5-13 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von MPS-stabilisierten CdS-Partikeln bei zwei verschiedenen Verdünnungen.



Während sich die Absorption linear mit der Verdünnung ändert, sinkt die Fluoreszenz überproportional. Da die Teilchen nicht wachsen und auch keine Aggregation festzustellen ist, ist anzunehmen, dass die Stabilität der Partikel durch diese Verdünnung nicht stark beeinträchtig wird, obwohl ein Teil der Stabilisatormoleküle die Teilchenoberfläche verlassen hat.

Erhöhung der Ionenstärke

Geht der Stabilisator in Lösung, bleiben auf der Oberfläche Cadmium Atome zurück. In einer wässrigen Lösung binden diese Cadmium Atome OH--Gruppen. Wird zu solch einer Lösung eine größere Menge NaCl zugegeben können die OH--Gruppen durch Chlorid Ionen ersetzt werden. Dieser Effekt wird sowohl bei MPS- als auch bei DMAET-stabilisierten CdS-Partikeln beobachtet. Der Anstieg des pH-Wertes ist deutlich höher bei den positiv geladenen Partikeln, was darauf hindeutet, dass ihre Oberfläche schlechter stabilisiert ist. Sie enthält mehr Cadmium Atome, die nur mit einer OH-Gruppe belegt sind. Der Austausch von OH- gegen Cl- erfolgt trotz der viel schlechteren Löslichkeit von Cd(OH)₂ gegenüber CdCl₂, wegen dem sehr hohen Unterschied der Konzentrationen von OH- und Cl-, der bei pH 9 in einer 1 M NaCl Lösung 5 Größenordnungen beträgt.

Während eine Lösung MPS-stabilisierter Partikel nach NaCl-Zugabe stabil bleibt, und weder Teilchenwachstum noch Aggregation festzustellen ist, hat die Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von NaCl eine destabilisierende Wirkung auf die positv geladenen DMAET-stabilisierten Cluster. Die Anwesenheit von NaCl verschiebt das Gleichgewicht zwischen dem gebundenen und dem freien Stabilisator auf die Seite des Stabilisators in Lösung. Das verschlechtert die Stabilisierung so stark, dass eine Aggregation der Partikel einsetzt, die bis zur vollständigen Fällung der Teilchen führt.

Dieser Prozess ist (teilweise) reversibel. Wenn eine Suspension aus durch Zugabe von NaCl ausgefällten Teilchen gegen Wasser dialysiert wird, gehen die Teilchen wieder in Lösung. Allerdings lösen sich die Aggregate nicht vollständig auf. Der Stabilisator und die Na⁺-oder Cl⁻-Ionen haben unterschiedliche Beweglichkeiten. Die kleinen Ionen können den Dialyseschlauch viel schneller verlassen als die größeren organischen
Moleküle. Die Konzentration der Stabilisatormoleküle im Dialyseschlauch bleibt annähernd konstant während die Ionenstärke sinkt, und das Gleichgewicht sich wieder auf die Seite des gebundenen Stabilisators verschiebt. Die Aggregate werden kleiner.

Die Aggregation der DMAET-stabilisierten CdS-Cluster bei Erhöhung der Ionenstärke wurde mit DLS untersucht. Da die Aggregation durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem freien und dem gebundenen Stabilisator ausgelöst wird, hängt das Maß der Aggregation von der Gesamtmenge an Stabilisator in der Lösung ab. Teilchen, die intensiv dialysiert wurden, fallen bei NaCl-Zugabe aus. Nicht so stark dialysierte Partikel oder Teilchen, die nachträglich mit Captamin versetzt worden sind, bilden kleine ca. 6 nm große Aggregate. Die Lösung bleibt dabei klar. Abbildung 5-14 zeigt die mit DLS bestimmte Größenverteilung dieser Aggregate und der Lösung vor der Zugabe von NaCl.



Abbildung 5-14 Mit DLS bestimmte Größenverteilung von DMAETstabilisierten CdS-Teilchen in Wasser und in einer 1 m NaCl Lösung.

Die Destabilisierung in Gegenwart NaCl von kann mit Absorptionsspektroskopie verfolgt werden. Abbildung 5-15 zeigt, wie kleine Captamin stabilisierte Teilchen in einer 1,6 m NaCl Lösung wachsen, während sie im gleichen Zeitraum in Wasser stabil bleiben. Das Teilchenwachstum in der Lösung mit höherer Ionenstärke ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass unter diesen Bedingungen die Stabilisierung der Teilchen schlechter ist als in reinem Wasser, also auf die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem freien und dem gebundenen Stabilisator in Gegenwart von NaCl.



Abbildung 5-15 N,N-Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid stabilisierte Teilchen a) in Wasser b) in 1,6 NaCl.

Wird NaClO₄ statt NaCl verwendet, um die Ionenstärke der Lösung zu erhöhen, aggregieren die Teilchen auch. Der pH-Wert steigt aber nicht so stark an, wie mit NaCl. CdClO₄ ist besser löslich als CdCl₂, deshalb werden in diesem Fall die OH⁻ Ionen nicht so effektiv von der Teilchenoberfläche verdrängt. Auch hier kann der Niederschlag mit Zugabe von Stabilisator aufgelöst werden, es ist aber erforderlich den pH-Wert der Suspension leicht zu erhöhen, um die Mercaptogruppe des zugegebenen Stabilisators zu deprotonieren.

5.4 Stabilisatoraustausch

Da Lösungen von CdS-Partikeln einen Anteil an freien Stabilisatormolekülen enthalten, gibt es in Mischungen von Teilchen, die mit unterschiedlichen Liganden stabilisiert sind, immer die Möglichkeit eines Stabilisatoraustausches. Dieser Prozess würde in einer Mischung aus positiv und negativ geladenen Clustern zu einem unerwünschten Ladungsausgleich führen. Die genaue Konzentration des freien Stabilisators in einer CdS-Lösung ist nicht bekannt. Deshalb wird dieser Prozess hier mit verschiedenen zugesetzten Stabilisatormengen untersucht.

Werden negativ geladene Teilchen mit positiv geladenem Stabilisator (oder umgekehrt) gemischt, sind drei Fälle zu unterscheiden. Bei Zugabe einer kleinen Stabilisatormenge (wenige Stabilisatormoleküle pro Teilchen) bleibt die Lösung klar. Wird die Stabilisatormenge erhöht, aggregieren die Teilchen. Der Niederschlag löst sich aber auf, wenn der Überschuss an Stabilisator weiter erhöht wird. Die Effektivladung der Teilchen wurde nach Zugabe von verschiedenen Stabilisatormengen mit Gelelektrophorese untersucht.



Abbildung 5-16 Gelelektrophorese von MPS-stabilisierten CdS-Clustern a) vor und b), c) nach Captamin Zugabe. b) 12 Captaminmoleküle und c) 600 Captaminmoleküle pro ein CdS-Teilchen.

Die Zugabe einer kleinen Stabilisatormenge setzt die Beweglichkeit der Teilchen leicht herab, das Vorzeichen der Ladung ändert sich aber nicht. Es gibt drei mögliche Ursachen dafür, dass sich Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen (also das Verhältnis von Ladung und Größe) nach Zugabe von Stabilisator ändert. Ein partieller Stabilisatoraustausch würde die Gesamtladung der Partikel bei gleich bleibender Größe verringern. Eine Assoziation der Teilchen mit dem gegengeladenen Stabilisator würde auch zu Reduktion der Effektivladung führen und einer gleichzeitig den Partikelradius leicht erhöhen. Eine Aggregation der Teilchen aufgrund einer verbrückenden Wirkung des zugegebenen Stabilisators hätte einen Einfluss sowohl auf die Größe als auch auf die Ladung der wandernden Spezies. Welche dieser drei Möglichkeiten hier eintritt, lässt sich mit Hilfe der Gelelektrophorese nicht entscheiden.

Ein hoher Überschuss an Stabilisator führt dazu, dass die Teilchen in die andere Richtung wandern. Das Vorzeichen der Ladung ändert sich, die Teilchen wandern vergleichbar schnell und bilden eine einzige Fraktion. Die hohe Wanderungsgeschwindigkeit spricht gegen eine Erklärung der Umladung der Partikel mit einer Assoziatbildung zwischen den Teilchen und dem Stabilisator aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung. In diesem Fall müsste sich die Partikelgröße ändern. Außerdem wäre keine Ausbildung hohen Effektivladung einer so möglich. Beides würde die Wanderungsgeschwindigkeit verkleinern. Die Umladung der Teilchen wird in diesem Fall von einem (fast) vollständigen Stabilisatoraustausch verursacht.

6 Strukturelle Charakterisierung der Überstrukturen

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese der geladenen Nanopartikel optimiert, und ihre Eigenschaften untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der Mischungen dieser Partikel dargestellt.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Überstrukturbildung.

- Die beiden Komponenten werden im Verhältnis 1:1 gemischt.
- Beim Mischen von positiv und negativ geladenen Partikeln liegt eine Komponente im deutlichen Überschuss vor.

Mischungen im Verhältnis 1:1 führen zur quantitativen Fällung der Nanoteilchen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung und bilden einen Niederschlag, der beiden Komponenten besteht. aus Bei nichtstöchiometrischen Mischungen bilden sich komplexartige Strukturen, wobei die Komponente, die im Unterschuss vorliegt durch die Komponente, die im Überschuss vorhanden ist, umlagert wird. Diese Art der Überstrukturbildung führt nicht zur Fällung der Teilchen, da die gebildeten Aggregate alle die gleiche Ladung besitzen und sich in der Größe nicht stark von den Primärpartikeln unterscheiden.

Der erste Teil ist Komplexen aus positiv geladenen CdS-Teilchen und negativ geladenen CdS-, SiO₂- und Gold-Partikeln gewidmet. Der zweite Teil behandelt dreidimensionale Überstrukturen aus positiv und negativ geladenen CdS-Nanopartikeln und beschäftigt sich mit der Frage, inwiefern eine Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen möglich ist und zur Verbesserung der Überstrukturbildung eingesetzt werden kann.

6.1 Komplexe

Mischungen mit einer Teilchensorte im Überschuss wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Gelelektrophorese, dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Diese Mischungen wurden aus positiv und negativ geladenen CdS-Clustern hergestellt. Für die TEM-Untersuchung wurden auch Mischungen aus CdS-Teilchen mit Gold und SiO₂-Partikeln verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

CdS-CdS-Komplexe



Abbildung 6-1 TEM Aufnahmen von CdS-Cluster Komplexen, a) Übersichtsaufnahme, b) und c) Hochauflösung.

Die Aggregatbildung in Gemischen aus positiv und negativ geladenen CdS-Teilchen konnte mit einer TEM-Untersuchung bestätigt werden (Abbildung 6-1). Es handelt sich hier um Mischungen mit einem 10fachen Überschuss an positiv geladenen Partikeln. Da die DLS-Messungen (S. 81) gezeigt haben, dass Aggregate dieser Art wegen Stabilisatoraustausch nicht lange stabil sind, wurden die TEM-Proben direkt nach dem Mischen präpariert. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt kleine Aggregate, die sich in der Hochauflösung als zusammengesetzt aus CdS-Teilchen erweisen (b und c). Da die hier verwendeten DMAET- und MPS-stabilisierten Teilchen gleich groß sind, ist es unmöglich auf den TEM-Bildern zwischen positiv und negativ geladenen Teilchen zu unterscheiden, so dass keine Aussagen über die Struktur der Aggregate möglich sind. Deshalb wurden in den nächsten Versuchen unterschiedliche Materialien verwendet.

SiO₂-CdS



Abbildung 6-2 TEM Aufnahmen von SiO₂ Teilchen, die mit CdS-Clustern beschichtet wurden, a) Übersichtsaufnahme, b) Hochauflösung.

Positiv geladene CdS-Teilchen wurden mit negativ geladenen SiO₂-Partikeln (Ludox® TM-50) gemischt. Die Oberfläche von SiO₂ enthält OH-Gruppen, die bei dem neutralen pH-Wert, bei dem die Lösungen gemischt wurden, deprotoniert sind. Es wurde ein hoher Überschuss an CdS verwendet. Die Aggregate wurden nicht von den überschüssigen CdS-Clustern abgetrennt. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche der SiO₂-Teilchen mit einer Schicht kleiner Cluster bedeckt ist. Die Beschichtung mit CdS führt zu einer Verbrückung der SiO₂-Partikel.

Gold-CdS

Die Beschichtung von Gold Nanoteilchen mit CdS-Clustern wurde mit 12 nm großen MPS-stabilisierten Gold Partikeln durchgeführt. Die Übersichtsaufnahmen dieser Probe zeigen, dass die Gold Nanoteilchen mit einer Schicht eines anderen Materials bedeckt sind, in der Hochauflösung erkennt man, dass es sich dabei um kleine kristalline Cluster handelt, die eine für CdS typische, tetraedrische Form aufweisen.



Abbildung 6-3 TEM Aufnahmen von Au-Teilchen, die mit CdS-Clustern beschichtet wurden, a) Übersichtsaufnahme, b)-e) Hochauflösung.

Gelelektrophorese

Gelelektrophorese wurde bei verschiedenen pH Werten mit mehreren Mischungen von positiv und negativ geladenen CdS-Partikeln und mit den Primärteilchen durchgeführt.

Mischungen mit DMAET-stabilisierten Teilchen im Überschuss wandern im Sauren und im leicht Alkalischen in Richtung der negativen Elektrode. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit hängt von dem Mischungsverhältnis ab. Am langsamsten bewegt sich die 1:4,5 Mischung. Bei pH 7,6 ist ihre Wanderungsgeschwindigkeit nur halb so groß, wie die der positiv geladenen Teilchen. Die Ursache dafür könnte sowohl eine Aggregatbildung als auch ein Stabilisatoraustausch sein. Da die elektrophoretische Beweglichkeit proportional zu dem Verhältnis von Ladung zu Radius ist (siehe S. 50, Gleichung (5-2)), muss das Verhältnis von Radius zu Ladung in den Aggregaten mindestens zweimal so groß sein, wie in den einzelnen Teilchen.



Abbildung 6-4 Gelelektrophorese von Komplexen und Ausgangslösungen bei verschiedenen pH Werten. Von links nach rechts jeweils: CdS MPS : CdS DMAET 20:1, 10:1, 5:1, 1:13,5, 1:9, 1:4,5, CdS DMAET, CdS MPS. Die Fotos bei pH 5, 9 und 10 wurden durch einen GG475 Filter aufgenommen und zeigen die Fluoreszenz der Partikel.

Bei pH 5 und einem Mischungsverhältnis von 1:13,5, also einem hohen Überschuss an positiv geladenen Teilchen, ist auch eine Fraktion zu beobachten, die genauso schnell wandert, wie die reinen positiv geladenen Teilchen. In diesem Fall war also ein Teil der Partikel vermutlich nicht an der Aggregatbildung beteiligt.

In dem bei pH 10 durchgeführten Versuch bewegen sich die Teilchen in den 1:4,5 und 1:9 Mischungen in zwei verschiedene Richtungen. Beide Fraktionen wandern aber langsamer als die Primärteilchen und ihre Geschwindigkeit hängt vom Mischungsverhältnis ab. Die Ursache dafür könnte ein nicht kompletter Stabilisatoraustausch sein oder eine nicht quantitative Aggregatbildung. Die Ladung der DMAET-stabilisierten Teilchen ist vermutlich zu klein, um bei kleinen Mischungsverhältnissen mit allen negativ geladenen Partikeln stabile Aggregate auf elektrostatischer Basis zu bilden. Die Bewegung der positiv geladenen Primärpartikel zur Kathode kann auf Elektroendoosmose beruhen (siehe Seite 52).

In den Mischungen mit negativ geladenen Teilchen im Überschuss ist der Unterschied zu den negativ geladenen Primärteilchen nicht so ausgeprägt (sie bilden ähnlich schmale Banden). Ein Teil der Partikel fällt aus. Die Menge an Niederschlag, die sich bildet, hängt von dem Mischungsverhältnis ab: Je größer der Überschuss an negativ geladenen Teilchen, desto weniger Niederschlag entsteht. Die Partikel, die in Lösung bleiben, wandern im Alkalischen genauso schnell, wie die Primärteilchen.

Bei pH 5 sind die Unterschiede in der Wanderung der Mischungen sehr klein, da die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der negativ geladenen Primärpartikel gering ist. Im Sauren und im Neutralen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Mischungen kleiner als die der Primärpartikel, und sie hängt vom Mischungsverhältnis ab. Dieser Unterschied ist aber nicht so stark ausgeprägt, wie in den Komplexen mit dem umgekehrten Mischungsverhältnis. Die Aggregate, die hier entstehen, haben ein höheres Verhältnis von Ladung zu Radius. Sie müssen entweder kleiner sein oder eine höhere Ladung tragen, als die Komplexe mit einem Überschuss an positiv geladenen Partikeln. Gegen die Erklärung mit einer kleineren Größe sprechen die, im nächsten Abschnitt dargestellten, Ergebnisse der Untersuchung dieser Mischungen mit DLS und SAXS. Die Komplexe mit negativen Teilchen im Überschuss sind also höher geladen, als die mit einem Überschuss an positiv geladenen Partikeln. Es ist vermutlich

eine Folge der unterschiedlichen Bindungseigenschaften der beiden Stabilisatoren zur CdS-Oberfläche, die sich bei der Untersuchung der Stabilität der Primärpartikel gezeigt haben (Kapitel 5.1 und 5.3). Captamin ist ein schlechterer Stabilisator als Mercaptopropionsäure. DMAETstabilisierte Teilchen haben vermutlich mehr freie, nicht mit Stabilisator belegte Stellen auf der Oberfläche und somit weniger Ladung, als die negativ geladenen Partikel. Deshalb wird die Gesamtladung pro Teilchen in einem Komplex mit einem MPS-stabilisierten Cluster als "Zentralatom" stärker sinken, als in der umgekehrten Situation, in der das positiv geladene Zentralteilchen weniger Ladung hat, als jeder der negativ geladenen "Liganden".

Dynamische Lichtstreuung und Röntgenkleinwinkelstreuung

Die in der Gelelektrophorese verwendeten Mischungen wurden mit DLS untersucht. Es wurden die Größen der Aggregate, die bei verschiedenen Mischungsverhältnissen entstehen bestimmt, sowie ihre zeitliche Entwicklung beobachtet.

Die hier dargestellten Größenverteilungen sind streuintensitätsgewichtet, haben also eine *r*⁶-Abhängigkeit. In dieser Art der Darstellung werden alle größeren Streuobjekte stark überbewertet.

Bei Mischungen mit positiv geladenen Partikeln im Überschuss hängt die Größe der gebildeten Aggregate von dem Mengenverhältnis der eingesetzten Primärteilchen ab (Abbildung 6-5).

Mischungen mit einem höheren Überschuss an positiv geladenen Teilchen enthalten kleinere Aggregate. Die Größenverteilung einer 1:9 Mischung entspricht der Größenverteilung der positiv geladenen Partikel (wegen der r^{6} -Wichtung können die großen Aggregate in beiden Proben vernachlässigt werden). Ein kleineres Verhältnis von positiv zu negativ geladenen Teilchen ergibt größere Aggregate. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:4,5 entstehen kleine, 4 nm große Aggregate, die aus wenigen Nanoteilchen bestehen, während eine 1:3 Mischung 60 nm große Aggregate enthält, die aus Hunderten von Partikeln zusammengesetzt sind.



Abbildung 6-5 DLS Messungen von Mischungen mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss mit verschiedenen Mischungsverhältnissen im Vergleich mit den isolierten Primärpartikeln (--- -negativ geladene CdS-Teilchen, – positiv geladene CdS-Teilchen).

Die weiteren Eigenschaften der Komplexe mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss wurden am Beispiel einer 5:1 Mischung untersucht. Diese Mischung ist direkt nach dem Mischen trüb, sie wird aber innerhalb weniger Minuten klar. Die gebildeten Aggregate mit einem Radius von 2,5 nm werden mit der Zeit kleiner, bis sie ein Radius von ca. 1,7 nm erreicht haben Die (Abbildung 6-6). ursprünglich breite Größenverteilung wird währenddessen enger (Abbildung 6-7). Die resultierende bimodale Verteilung zeigt, dass sich eine kleine Menge an größeren Aggregaten gebildet hat. Wegen der r⁶-Wichtung ist aber ihr prozentueller Anteil vernachlässigbar klein.



Abbildung 6-6 Mit DLS bestimmter zeitlicher Verlauf der Größe der Aggregate einer 5:1 Mischung.



Abbildung 6-7 Mit DLS bestimmte Größenverteilung einer 5:1 Mischung 30 Min. nach dem Mischen und eine Stunde später.

Das eben beschriebene Verhalten der Mischungen ist unabhängig von der Konzentration der Lösungen. Die Aggregatbildung wurde bei verschiedenen Konzentrationen beobachtet. Die Konzentration der Ausgangslösungen hat nur einen Einfluss auf die Menge an Niederschlag, die sich direkt nach dem Mischen bildet. Je konzentrierter die Lösungen, desto mehr Niederschlag entsteht. Die Endgröße der Aggregate wird dagegen von der Ausgangskonzentration der Teilchen nicht beeinflusst. Die Größenverteilungen aller untersuchten Mischungen entsprechen nach einiger Zeit den der isolierten Teilchen. Die Aggregatbildung ist ein sehr dynamischer Prozess. Die makroskopischen Aggregate, die sich zuerst bilden, werden kleiner, bis sie sich innerhalb weniger Stunden ganz auflösen.

Die Ursache dafür ist wahrscheinlich, ein Ladungsausgleich zwischen den Partikeln durch Stabilisatoraustausch. Dieser kann dazu führen, dass nach wenigen Stunden alle Teilchen in der Mischung eine positive Gesamtladung haben. Die treibende Kraft für den Stabilisatoraustausch ist ein Streben nach dem Gleichgewicht zwischen dem gebundenen und dem freien Stabilisator. Vor dem Mischen herrscht ein solches Gleichgewicht in beiden Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Lösungen. Stabilisatoren, die eine unterschiedliche Bedeckung der Oberfläche der beiden Teilchensorten verursachen, wird dieses Gleichgewicht gestört, sobald die Partikel gemischt werden. Die freie Mercaptopropionsäure kann jetzt an die freien Stellen an der Oberfläche der positiv geladenen Teilchen gebunden werden. Das verschiebt das Gleichgewicht zwischen dem freien und dem gebundenen Liganden der MPS-stabilisierten Partikel. Die Konzentration an MPS in Lösung wird kleiner und muss durch Dissoziation des Stabilisators von der Teilchenoberfläche ausgeglichen werden. Das schafft freie Stellen auf der Oberfläche der negativ geladenen Teilchen, die jetzt entweder mit DMAET oder mit MPS belegt werden können. Da diese Lösung einen Überschuss an positiv geladenen Partikeln enthält, ist es wahrscheinlicher, dass ein positiv geladener Ligand an die Oberfläche von einem ursprünglich negativ geladenen Partikel bindet, trotz der schlechteren Bindungseigenschaften von DMAET. Ein Gleichgewicht wird erreicht, wenn

82

die Ligandenhülle der Teilchen aus einer Mischung beider Stabilisatoren besteht. Durch den beschriebenen Stabilisatoraustausch würde eine Lösung, die ursprünglich negativ geladene Partikel und einen Überschuss an positiv geladenen Partikeln enthielt, ausschließlich positiv geladene Partikel enthalten, die keine komplexartigen Strukturen ausbilden können.

Eine Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von NaCl sollte die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den positiv und den negativ geladenen Teilchen so weit abschwächen, dass sich die Komplexe auflösen. Dieses Verhalten lässt sich jedoch nicht beobachten. Mit NaCl versetzte Mischungen enthalten auch kleine Aggregate, mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Auch in einer Mischung in der sich die ursprünglichen Aggregate schon aufgelöst haben (siehe S. 80ff), ist nach Zugabe von NaCl eine Aggregatbildung zu beobachten (Abbildung 6-8).



Abbildung 6-8 Größenverteilung einer 5:1 Mischung positiv und negativ geladener Teilchen in Wasser und in einer NaCl-Lösung.

Dies ist auf die Aggregation der positiv geladenen Teilchen zurückzuführen, die auftritt, wenn die Ionenstärke erhöht. Die Auflösung der Komplexe durch Erhöhung der Ionenstärke kann also mit DLS nicht

83

beobachtet werden, weil die Zugabe von NaCl auch eine leichte Aggregation der Partikel auslöst.

Mischungen mit negativ geladenen Teilchen im Überschuss zeigen ein anderes Verhalten. Sie enthalten größere Aggregate als Komplexe mit positiv geladenen "Liganden". Ein höherer Überschuss an negativ geladenen Teilchen ist nötig, um eine klare Lösung zu erhalten. Die Größe der Aggregate, die sich bilden, bleibt mit der Zeit konstant, die Dynamik, die sich bei Komplexen mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss gezeigt hat, wird hier nicht beobachtet. Das Mischungsverhältnis der Teilchen hat in dem untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die mit DLS bestimmte Größe der Aggregate, die in allen Fällen zwischen 85 nm und 90 nm liegt (Abbildung 6-9).



Abbildung 6-9 Radius der Aggregate in Mischungen mit negativ geladenen Teilchen im Überschuss (DLS).

Der Grund dafür kann die Probenvorbereitung sein. Alle Lösungen werden durch einen 0,2 µm Filter filtriert, so dass die größeren Aggregate vor der Messung entfernt werden. Es ist möglich, dass die Mischungen Aggregate enthalten die größer als 200 nm sind, und dass die Größe dieser Aggregate vom Mischungsverhältnis abhängt.

Mit DLS lässt sich nicht feststellen, ob die Lösung außer den großen auch noch kleinere Aggregate oder einzelne Teilchen enthält, da die mit DLS erhaltenen Größenverteilungen r^6 gewichtet sind. Deshalb wurde eine 10:1 Mischung mit SAXS untersucht. Der Messbereich der verwendeten SAXS-Apparatur erfasst nur Objekte, die kleiner als 30 nm im Durchmesser sind. Größere Aggregate haben so kleine Streuwinkel, dass ihre Streustrahlung nicht vom Primärstrahl separiert werden kann. Deshalb ist eine SAXS-Messung gut geeignet, um die Existenz kleiner Aggregate neben großen nachzuweisen. Die Größenverteilung, die mit SAXS erhalten wird, ist Gegensatz zu den volumengewichtet im streuintensitätsgewichteten Größenverteilungen, die aus den DLS-Daten berechnet werden. Beide Verfahren überbewerten die größeren Spezies in den untersuchten Lösungen. Bei DLS ist es besonders stark ausgeprägt, da die Streuintensität von r^6 abhängt. Eine mit SAXS ermittelte Größenverteilung ist nur r^3 gewichtet.

Abbildung 6-10 zeigt eine Volumenverteilung der Aggregate im Vergleich mit den Ausgangslösungen. Diese Größenverteilung ist unter der Annahme entstanden, dass alle drei Lösungen aus homogenen Kugeln bestehen. Die Primärpartikel sind nur näherungsweise kugelförmig, das Gleiche gilt wahrscheinlich für die Aggregate. Diese Art der Auswertung der Streukurven erlaubt aber einen Vergleich der Ausgangslösungen und der Mischung. Die Größenverteilung der Mischung ist deutlich breiter, als die der einzelnen Teilchen. Die Aggregate sind mindestens 4 nm groß (da sie keine kompakten Kugeln sind, ist ihr echter Durchmesser vermutlich größer), während die Größe der Primärpartikel bei 2 nm liegt. Die Mischung enthält also nicht nur 90 nm große (aus DLS S. 84), sondern auch kleine Aggregate, die aus wenigen Nanoteilchen bestehen und mehr der Vorstellung der Komplexe entsprechen. Da die Existenz der beiden Aggregatgrößen mit zwei verschiedenen Methoden nachgewiesen wurde, lassen sich keine Aussagen über das Mengenverhältnis der großen und der kleinen Aggregate treffen.



Abbildung 6-10 Durch SAXS-Messungen ermittelte Volumenverteilung von MPS- (___) und DMAET-stabilisierten (----) CdS-Teilchen und von einer 10:1 Mischung (.....) dieser Partikel. Die Größenverteilung entstand unter der Annahme, dass die Proben aus homogenen Kugeln bestehen.

Die Größenverteilung einer 5:1 Mischung mit negativ geladenen Partikeln im Überschuss in Wasser und in einer 1 M NaCl-Lösung wurde über die Zeit Die Lage mit DLS verfolgt (Abbildung 6-11). der Maxima der Größenverteilungen beider Proben verändert sich mit der Zeit nicht. Die Mischung bei hoher Ionenstärke ist klar und enthält keine großen Aggregate. Ihre Größenverteilung entspricht aber nicht der der Primärpartikel. Es ist also ähnlich wie im Fall der 1:1 Mischung möglich, die großen Aggregate, die auf elektrostatischer Wechselwirkung basieren, durch Erhöhung der Ionenstärke aufzulösen. Anschließend bilden sich 4-5 nm große Aggregate. Ihre Entstehung ist so wie bei den 1:1 Mischungen auf die Instabilität der positiv geladenen Teilchen und die verbrückende Wirkung der negativ geladenen Partikel zurückzuführen.



Abbildung 6-11 Mit DLS bestimmte Aggregatgröße einer 5:1 Mischung mit und ohne NaCl.

Die Bildung großer Aggregate in den Mischungen wird durch die lokal hohe Konzentration der Komponente, die im Unterschuss eingesetzt wird, an der Eintropfstelle verursacht. Diese großen Aggregate lösen sich in den Mischungen mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss wegen des schnell einsetzenden Stabilisatoraustausches auf. In den Mischungen mit negativ geladenen Teilchen im Überschuss sind die Aggregate deutlich stabiler. Ihre Stabilität kann mit der verbrückenden Wirkung von MPS erklärt werden, die zusätzlich zu der elektrostatischen Anziehung zwischen den positiven und negativen Ladungen eine Verbindung zwischen den Partikeln schafft. Diese Verbrückung kann auch innerhalb einer Schicht aus MPS-stabilisierten Partikeln um ein positiv geladenes Zentralpartikel auftreten und so zur erhöhten Stabilität von dem gesamten Gebilde beitragen.

Außerdem verläuft der Stabilisatoraustausch in den Mischungen mit negativ geladenen Teilchen im Überschuss langsamer als in Komplexen mit dem umgekehrten Mischungsverhältnis. Die Geschwindigkeit des Stabilisatoraustausches wird von zwei Hauptfaktoren bestimmt:

- von der Konzentration an Ligand mit guten stabilisierenden Eigenschaften in Lösung und
- von der Anzahl freier Stellen auf der Teilchenoberfläche, an die dieser Ligand binden kann.

Die Ligandenkonzentration in Lösung und die Anzahl der freien Stellen auf der Oberfläche der Partikel hängen von dem Mischungsverhältnis der Teilchen ab. Ihr gemeinsamer Einfluss erreicht ein Minimum bei einem Mischungsverhältnis von 1:1, wenn die beiden Liganden nicht miteinander wechselwirken.

Wenn Teilchen werden, gemischt die unterschiedlich geladene Stabilisatoren tragen und ein Stabilisatoraustausch einsetzt, hängt die Tendenz der Liganden die Partikeloberfläche zu verlassen von der jetzt gebildeten Zusammensetzung der Ligandenhülle ab. Das kann zusammen mit den unterschiedlichen Bindungseigenschaften des positiv und des negativ geladenen Stabilisators verschiedene Geschwindigkeiten des Stabilisatoraustausches für die 1:x und x:1 Mischungen ergeben. Der Stabilisatoraustausch erfolgt dann schneller, wenn die weniger stabile Komponente im Überschuss vorliegt.

Wenn der Stabilisatoraustausch langsamer verläuft, behalten die Partikel länger ihre Ladung. Deshalb sind Komplexe mit negativ geladenen Clustern im Überschuss stabiler, als Komplexe bei denen die positiv geladenen Teilchen die "Ligandenhülle" bilden.

6.2 3D Überstrukturen

Eine 1:1 Mischung von positiv und negativ geladenen CdS-Teilchen ergibt einen Niederschlag. Die Fällung ist quantitativ. Der Feststoff löst sich auf, während die Ionenstärke der Suspension erhöht wird, da durch die Abschirmung der Teilchenladung die elektrostatische Anziehung der Teilchen reduziert wird. Dieser Vorgang ist reversibel: Sinkt die Ionenstärke einer Lösung, die positiv und negativ geladene Teilchen enthält, wird die Abschirmung der Ladung langsam aufgehoben. Ein Niederschlag fällt aus. Mit der Ionenstärke kann also die Wechselwirkung zwischen den Teilchen kontrolliert werden. Eine langsame Reduktion der Ionenstärke kann eingesetzt werden, um den Fällungsprozess zu verlangsamen. Inwieweit das im Fall der CdS-Teilchen möglich ist, wurde mit Pulverröntgendiffraktometrie und DLS untersucht.

Eine schnelle Fällung wurde durch direktes Mischen von positiv und negativ geladenen Teilchen durchgeführt, sie liefert sofort einen farblosen Niederschlag. Bei der langsamen Fällung wurden beide Lösungen mit NaCl versetzt und dann gemischt. Die resultierende klare Lösung (1 molar an NaCl) wurde anschließend gegen Wasser dialysiert. Während der Dialyse nimmt die Ionenstärke der Lösung kontinuierlich ab. Die Abschirmung der Ladung wird immer schwächer, die Effektivladung wächst, die Teilchen Wechselwirkung zwischen den nimmt Z11. Ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Fällung ist nach einer halben Stunde abgeschlossen. Um die Qualität der Überstrukturbildung zu vergleichen, wurden in beiden Fällen von den getrockneten Feststoffen Pulverröntgendiffraktogramme gemessen.

XRD

Der Weitwinkelbereich der Diffraktogramme enthält Informationen über die innere Struktur der Partikel und entspricht in allen Fällen den stark verbreiterten Reflexen, die typisch für kleine CdS-Teilchen sind.

Im Kleinwinkelbereich gibt es Reflexe, deren Intensität von der Qualität der Anordnung der Teilchen abhängt. Ist diese Anordnung sehr regelmäßig, setzt sich das Beugungsmuster im Kleinwinkelbereich aus einem sehr intensiven Reflex, der von wenigen Reflexen höherer Ordnung begleitet wird. Diese Reflexe höherer Ordnung sind um Größenordnungen weniger intensiv und liegen sehr eng zusammen. Die Lagen der Reflexe werden von der Größe der Elementarzelle und von der Art des Gitters bestimmt, die die Teilchen bilden. Die relativen Intensitäten der Reflexe werden von der asymmetrischen Einheit bestimmt, die die Gitterplätze besetzt. Im Kleinwinkelbereich spielt außerdem der starke winkelabhängige Abfall der Streuintensität eine Rolle. Er ist die Ursache für den großen Unterschied in der Intensität zwischen dem ersten und den folgenden Reflexen in dem Beugungsmuster einer Überstruktur.

Ist die Anordnung der Bausteine nicht über große Bereiche regelmäßig, reduziert sich der Nahordnungsbereich eines Diffraktogramms auf einen Reflex, der den mittleren Abstand der Partikel wiedergibt. Ein Vergleich der Intensitäten der Reflexe im Kleinwinkelbereich von ähnlichen Proben kann benutzt werden, um die Qualität der Überstrukturbildung zu vergleichen. Eine höhere Intensität eines Kleinwinkelreflexes bedeutet, dass die geordneten Domänen größer sind, während eine kleinere Halbwertsbreite auf eine bessere Ordnung innerhalb der Domänen hinweist. Es sind aber keine Aussagen über die absolute Größe der geordneten Domänen oder über die Struktur des Feststoffs möglich.



Abbildung 6-12 Pulverröntgendiffraktogramme von langsam (a) und schnell (b) gefällten 1:1 Mischungen positiv und negativ geladener CdS-Teilchen gleicher Größe und der Ausgangssubstanzen (c und d).

Werden gleich große positiv und negativ geladene Teilchen zusammengemischt, gibt es keinen Unterschied in den Kleinwinkelbereichen der Diffraktogramme der langsam und der schnell gefällten Probe (Abbildung 6-12). Die Intensität der Kleinwinkelreflexe entspricht der, die in den Diffraktogrammen der einzelnen Komponenten beobachtet wird. Alle vier Proben haben eine vergleichbare Nahordnung. Es ist damit zu erklären, dass alle vier Feststoffe aus gleich großen Bausteinen bestehen, die auch bei einer zufälligen Anordnung eine symmetrische Struktur bilden können.



Abbildung 6-13 Pulverröntgendiffraktogramme von langsam (a) und schnell (b) gefällten 1:1 Mischungen positiv und negativ geladener CdS-Teilchen verschiedener Größe und der Ausgangssubstanzen (c und d)

Anders verhalten sich Mischungen aus zwei verschiedenen Teilchengrößen (Abbildung 6-13). Es gibt einen deutlichen Unterschied in der Intensität der Kleinwinkelreflexe in Abhängigkeit davon, wie die Probe gefällt wurde. Die langsamere Fällung führt zu einem intensiveren Kleinwinkelreflex, also zu einer besseren Anordnung der Teilchen. Die Halbwertsbreite des Nahordnungsreflexes bleibt gleich, nur die Intensität ändert sich in

Abhängigkeit von der Fällungsmethode. Der langsam gefällte Niederschlag enthält mehr geordnete Domänen, als der schnell gefällte, aber die Ordnung innerhalb der Domänen verbessert sich nicht. Eine schnelle Fällung, die durch direktes Mischen von Lösungen der positiv und negativ geladenen Teilchen erfolgt, ergibt einen Feststoff mit einer sehr schwach ausgeprägten Nahordnung der Teilchen. Eine zufällige Anordnung von Teilchen verschiedener Größe während einer schnellen Agglomeration kann keine hoch symmetrische Struktur ergeben. Während der langsameren Fällung haben die Teilchen mehr Zeit, um sich anzuordnen, außerdem erfolgt die Aggregation hier aus einer homogenen Lösung. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln ändert sich bei dieser Fällungsmethode kontinuierlich (zusammen mit der Ionenstärke). Sie ist am Anfang des Aggregationsprozesses so schwach, dass eine nachträgliche Reorganisation der Agglomerate zu einer höher symmetrischen Anordnung möglich ist. Die Nahordnung ist in dem so gefällten Niederschlag deutlich besser, als in dem Ergebnis der schnellen Fällung. Der Vergleich der Intensität des Kleinwinkelreflexes mit den Reflexen der inneren Struktur der Teilchen zeigt jedoch, dass auch dieser Niederschlag nicht kristallin ist. Im Falle eines kristallinen Festkörpers hätte der Reflex im Kleinwinkelbereich eine viel höhere relative Intensität, eine kleinere Halbwertsbreite und er wäre von Reflexen höherer Ordnung begleitet.

Eine langsame Fällung durch langsame Absenkung der Ionenstärke führt also zu einer besseren Ordnung als die schnelle Fällung, sie müsste aber noch optimiert werden, um eine kristalline Überstruktur zu erhalten. Die "langsame" Fällung dauert nur eine halbe Stunde. Sie müsste viel langsamer sein, damit die Teilchen Zeit haben sich anzuordnen. Ändert sich die Ionenstärke kontinuierlich, wächst die attraktive Wechselwirkung ständig, bis sie Werte erreicht, bei welchen die Aggregation schnell und irreversibel erfolgt. Die Fällung sollte aber bei einer Ionenstärke erfolgen, bei welcher die Wechselwirkung der Teilchen nur ganz schwach attraktiv ist. Diese idealen Bedingungen lassen sich aber mit den verwendeten CdS-Clustern nicht realisieren. Während einer langen Dialyse verlieren diese Teilchen den Stabilisator. Dieser Prozess wird noch durch die erhöhte Ionenstärke gefördert und führt bei den DMAET-stabilisierten Partikeln zur leichten Aggregation.

Dynamische Lichtstreuung

Eine in der langsamen Fällung verwendete Ausgangslösung (eine 1:1 Mischung positiv und negativ geladener CdS-Teilchen in einer NaCl-Lösung) wurde mit DLS untersucht. Die Größenverteilung dieser Mischung wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden verfolgt (Abbildung 6-14). Ihr Maximum liegt am Anfang bei 18 nm (Durchmesser der Aggregate) und verschiebt sich langsam zu größeren Werten. Wegen der intensiven Streuung der Aggregate kann mit DLS nicht festgestellt werden, ob diese Lösung auch einzelne Partikel enthält. Die 18 nm großen Aggregate streuen 500000mal stärker als die nicht aggregierten 2 nm großen Partikel. Mit der Zeit aggregieren die Teilchen weiter, bis sie nach wenigen Tagen ausfallen.



Abbildung 6-14 Mit DLS bestimmte zeitliche Entwicklung der Aggregation einer 1:1 Mischung positiv und negativ geladener CdS-Teilchen in 1,4 m NaCl-Lösung.

Die Zugabe von NaCl hebt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den positiv und negativ geladenen Teilchen auf. Sie verschiebt aber auch das Gleichgewicht zwischen dem freien und dem gebundenen Stabilisator auf die Seite des freien Stabilisators. Bei den DMAET-stabilisierten Partikeln wirkt das so stark destabilisierend, dass sie kleine Aggregate bilden. Die Gegenwart von MPS-stabilisierten Partikeln eröffnet zusätzlich die Möglichkeit einer Verbrückung durch MPS-Moleküle. Die freien Stellen auf der Oberfläche von sowohl positiv als auch negativ geladenen Teilchen können von COO--Gruppen der Mercaptopropionsäure besetzt werden.

Wird die Lösung der positiv geladenen Teilchen vor dem Mischen mit den negativ geladenen Partikeln mit zusätzlichem Stabilisator versetzt, werden die Aggregate kleiner, die sich nach Erhöhung der Ionenstärke bilden (Abbildung 6-15).



Abbildung 6-15 Mit DLS bestimmte Größenverteilung einer durch NaCl-Zugabe aufgelösten 1:1 Mischung positiv und negativ geladener Teilchen (a) im Vergleich mit isolierten positiv (b) und negativ (c) geladenen Teilchen (jeweils in einer 1 m NaCl-Lösung). Die positiv geladenen Teilchen wurden vor dem Mischen mit zusätzlichem Stabilisator versetzt.

Diese Aggregate sind größer als die, die in der Lösung von positiv geladenen Teilchen nach NaCl-Zugabe entstehen. Die Größe der Aggregate nimmt also ab, wenn die positiv geladenen Teilchen besser stabilisiert sind. Die Tatsache, dass die Anzahl von freien Stellen (ohne Stabilisator) auf der Oberfläche der positiv geladenen Teilchen einen Einfluss auf die Aggregatgröße hat, ist ein Hinweis darauf, dass eine Verbrückung durch die Mercaptopropionsäuremoleküle bei der Aggregation eine Rolle spielt.

Der andere Prozess, der Aggregation fördert ist Stabilisatoraustausch. Ein kompletter Stabilisatoraustausch in einer Mischung positiv und negativ geladener Partikel führt zum Ladungsausgleich: Am Ende haben die Ligandenhüllen aller Teilchen gleiche Zusammensetzung. Das war vermutlich die Ursache für die Auflösung der Komplexe mit der Zeit (S. 81). In dem Spezialfall von 1:1 Mischungen ergibt ein Ladungsausgleich ungeladene Partikel, was eine Aggregation zusätzlich begünstigt. Der komplette Stabilisatoraustausch (erkennbar daran, dass die Partikel quantitativ ausfallen) dauert bei einer 1:1 Mischung in einer NaCl-Lösung 2-3 Tage. Er ist deutlich länger als im Fall der Komplexe mit positiv geladenen Teilchen in der Rolle der Liganden.

Die Neigung des Stabilisators an die Oberfläche der Teilchen zu binden ist in Gegenwart von NaCl kleiner als bei niedriger Ionenstärke, da durch die Erhöhung der Ionenstärke das Gleichgewicht auf die Seite des Liganden in Lösung verschoben ist. Das kann den Stabilisatoraustausch verlangsamen.

Die Aggregatbildung nach der Auflösung eines 1:1 Niederschlags durch Zugabe von NaCl erklärt, warum die Fällung durch Absenkung der Ionenstärke nicht zu einem kristallinen Festkörper führt. Es ist zwar möglich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln mit der Ionenstärke zu steuern, allerdings kann auf diese Art und Weise keine kristalline Überstruktur aus thiolstabilisierten CdS-Teilchen hergestellt werden. Die positiv geladenen CdS-Teilchen sind unter den Fällungsbedingungen nicht stabil genug. Störend auf die Bildung der Überstruktur wirkt sich ihre Aggregation bei hoher Ionenstärke. Dagegen beeinflusst der Stabilisatoraustausch nicht so stark den Fällungsprozess, da er sich auf einer viel längeren Zeitskala abspielt.

7 Einfluss der Überstrukturbildung auf die elektronischen Eigenschaften der Teilchen

Kapitel wurden die Ergebnisse der Im letzten strukturellen Charakterisierung der Überstrukturen in Lösung und als Festkörper dargestellt. Hier sollen die elektronischen Eigenschaften der Nanoteilchen in Überstrukturen und Komplexen mit UV-Vis-Absorptions- und den Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Im ersten Teil wird der Einfluss der Überstrukturbildung auf Absorption von CdS-Partikeln gezeigt. Im nächsten Kapitel wird die Plasmonenbande von Goldnanoteilchen als Sonde für die Beschichtung mit CdS-Partikeln eingesetzt. Im letzten Teil wird die Komplexbildung zwischen positiv geladenen CdTe-Partikeln und negativ geladenen CdS-Clustern in Lösung mit Fluoreszenzspektroskopie verfolgt.

7.1 Teilchen-Teilchen Wechselwirkung in CdS-Überstrukturen

Die Absorptionsspektren der trüben Proben sowie die Vergleichsspektren der einzelnen Teilchenlösungen wurden in der Ulbricht-Kugel gemessen. Bei streuenden Proben wird das Absorptionsspektrum von einer Streukurve überlagert, was eine höhere optische Dichte vortäuscht und die Lage der Absorptionsmaxima verschiebt. Die Probenkammer der Ulbricht-Kugel ist weiß beschichtet, und ihre Geometrie ist so angelegt, dass das in alle Raumrichtungen gestrahlte Licht die Probenkammer nicht verlassen kann und auf den Detektor gelangt. In der Ulbrichtkugel können keine lumineszierenden (bzw. nur sehr schwach lumineszierenden) Proben untersucht werden, da das von der Probe emittierte Licht auch in den Detektor gelangt und eine kleinere optische Dichte vortäuscht. CdS-Nanoteilchen haben nur eine schwache Lumineszenz, so dass die Spektren verdünnter CdS-Proben, die in der Ulbrichtkugel gemessen worden sind, sich nur sehr wenig von den in Transmission gemessen Spektren unterscheiden. Je höher die optische Dichte der Lösung, desto größer ist dieser Unterschied. Deshalb ist ein genauer Vergleich zweier Spektren hinsichtlich der optischen Dichte nicht möglich. Dagegen können die Lagen der Maxima gut miteinander verglichen werden.



Abbildung 7-1 Absorptionsspektren einer 1:1 Mischung positiv und negativ geladener CdS-Teilchen in Wasser (a) und in einer NaCl Lösung (b) und eine gerechnete Summe (c) der Spektren der Ausgangslösungen

Das Absorptionsspektrum einer 1:1 Mischung positiv und negativ geladener Teilchen verschiedener Größe zeigt eine Verbreiterung und eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich mit der gerechneten Summe der Absorptionsspektren der Komponenten (Abbildung 7-1). Beide Effekte werden erwartet bei engem Kontakt von Teilchen. Eine Verbreiterung der Absorptionsbanden wird bei elektronischer Wechselwirkung der Teilchen erwartet. Dagegen ist eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima eine Folge von Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Teilchen, was auch als Änderung der Dielektrizitätskonstante des ein Teilchen umgebenden Mediums interpretiert werden kann^(121, 122).



Abbildung 7-2 Absorptionsspektrum einer 1:1 Mischung positiv und negativ geladener CdS-Teilchen im Vergleich mit der Summe der Absorptionsspektren der Ausgangslösungen. Die Teilchen wurden vor dem Mischen mit NaCl versetzt.

Diese Rotverschiebung geht nicht vollständig zurück, während der Niederschlag durch Erhöhung der Ionenstärke gelöst wird. Auch wenn die Teilchen vor dem Mischen mit NaCl versetzt werden, ihre Aggregation also aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung verhindert wird, ist in den Absorptionsmaxima der Mischung eine Rotverschiebung im Vergleich zu den der Ausgangslösungen zu beobachten (Abbildung 7-2). Die Rotverschiebung ist unabhängig von der NaCl-Konzentration. Die Ursache dafür ist vermutlich die Aggregation der positiv geladenen Teilchen, die bei Erhöhung der Ionenstärke einsetzt, und die weitere Aggregation mit den verbrückend wirkenden negativ geladenen Teilchen sowie ein durch die Anwesenheit von NaCl geförderter Stabilisatoraustausch (siehe S. 94).



Abbildung 7-3 Absorptionsspektren von 1:5 und 5:1 Mischungen positiv und negativ geladener CdS-Teilchen, Spektren der Ausgangslösungen und die gerechneten Spektren für 1:5 und 5:1 Mischungen

Auch bei anderen Mischungsverhältnissen wird eine kleine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet, sie ist aber deutlich geringer als die, die in 1:1 Mischungen auftritt, was mit der Größe der gebildeten Aggregate zusammenhängt (Abbildung 7-3).

7.2 Metall-Halbleiter Wechselwirkung in Gold-CdS-Komplexen

Beschichtung von Gold Nanoteilchen mit CdS führt zu einer Dämpfung der Intensität der Plasmonenbande und zu einer Rotverschiebung ihres Maximums um 7 nm (Abbildung 7-4). Dieses Verhalten wird erwartet, wenn sich das Medium ändert, das die Goldnanoteilchen umgibt^(123, 124).



Abbildung 7-4 Absorptionsspektren von mit CdS-beschichteten und unbeschichteten Gold Nanoteilchen

Die Extinktion eines kugelförmigen Partikels, das mit einem anderen Material beschichtet ist, beträgt:

$$C_{Ext} = 4\pi R^2 k \cdot \operatorname{Im}\left\{\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_k - 2\varepsilon_s) + (1 - g)(\varepsilon_k - \varepsilon_s)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)}{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_k + 2\varepsilon_s) + (1 - g)(2\varepsilon_s - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_k - \varepsilon_s)}\right\} (7-1)$$

 $k = 2\pi \sqrt{\varepsilon_m/\lambda}$, ε_k ist die komplexe dielektrische Funktion des Kerns, ε_s die der Schale, ε_m ist die reelle dielektrische Funktion der Umgebung, g ist die Volumenfraktion der Schale, R ist der Radius des beschichteten Partikels. Die dielektrische Funktion eines Metalls kann mit dem Drude Modell beschrieben werden:

$$\varepsilon' = \varepsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} \tag{7-2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \omega_d}{\omega (\omega^2 + \omega_d^2)}$$
(7-3)

Dabei ist ε^{∞} die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante und ω_p die Plasmafrequenz:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \tag{7-4}$$

N ist Elektronendichte des Metalls und *m* die effektive Masse eines Elektrons. ω_d ist die Dämpfungsfrequenz und hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen am Ferminiveau v_f und der mittleren freien Weglänge der Elektronen R_{eff} ab:

$$\omega_d = \frac{v_f}{R_{eff}} \tag{7-5}$$

Wenn das Partikel kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper R_{FK} ist, werden Elektronen auch an der Oberfläche des Teilchens gestreut. Dann hängt R_{eff} von der Partikelgröße R ab:

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{FK}}$$
(7-6)

Abbildung 7-5 zeigt die nach (7-1) ausgerechnete Plasmonenabsorption einer wässrigen 10 nm Gold Nanoteilchenlösung und die Absorption von Goldpartikeln, die mit einer kompakten 1 nm dicken CdS-Schicht umgeben sind. Die dielektrische Funktion von CdS wurde aus dem Brechungsindex nausgerechnet:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \tag{7-7}$$
$$\varepsilon'' = 2nk \tag{7-8}$$

CdS hat in dem Wellenlängenbereich der Plasmonenbande von Gold keine Absorption, deshalb ist k=0 und die dielektrische Funktion von CdS ist:

$$\varepsilon' = n^2 ; \varepsilon'' = 0 \tag{7-9}$$



Abbildung 7-5 Simulierte Plasmonenabsorption von 10 nm Gold Teilchen in Wasser ohne Beschichtung und mit einer 1nm kompakten Schicht CdS, mit $\varepsilon^{\infty} = 12,2$, $v_f = 1,4 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$ und $N = 6,1 \cdot 10^{22} cm^{-3} (123)$.

Die gerechnete Verschiebung der Plasmonenbande ist deutlich stärker als, die gemessene, weil eine Beschichtung mit CdS-Clustern keine kompakte CdS-Schicht um die Gold Partikeln erzeugt. Die CdS-Teilchen-Schicht besteht nicht nur aus CdS, sondern auch aus organischem Material (Ligandenhülle) und hat somit einen kleineren Brechungsindex. Die gemessene Verschiebung der Plasmonenbande entspricht einer 0,38 nm dicken, kompakten CdS-Schicht.

7.3 Fluoreszenzuntersuchung an CdS-CdTe-Komplexen

In den Mischungen aus CdS-und CdTe-Partikeln soll die Fluoreszenz von CdTe als Sonde für die Komplexbildung dienen. Fluoreszenzspektren sollten nach Möglichkeit nur von Lösungen in starker Verdünnung und mit einer kleinen optischen Dichte gemessen werden. Sehr stark verdünnte Lösungen von CdTe und CdS sind aber nicht stabil, da die Stabilisatoren in Lösung gehen und die Teilchen wachsen oder aggregieren können (siehe Abschnitt 5.3 Seite 65). Es ist außerdem denkbar, dass die Verdünnung einen Einfluss auf die Bildung von CdS-CdTe-Komplexen hat. Deshalb wurden die Fluoreszenzspektren von möglichst konzentrierten Lösungen (aber mit OD<0,3) bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen (360 nm und 450 nm) gemessen.

Werden positiv geladene CdTe-Teilchen mit einem Überschuss an negativ geladenen CdS-Teilchen gemischt, steigt die Lumineszenz von Cadmium Tellurid (Abbildung 7-6). Das wird sowohl bei Verwendung von nicht dialysiertem CdTe beobachtet (mit hoher Quantenausbeute) als auch bei unterschiedlich lange dialysierten Teilchen (je länger dialysiert desto kleiner die Quantenausbeute), die schwach oder gar nicht lumineszieren. Die Lumineszenz von CdS-Teilchen in den Mischungen sinkt mit der Zeit.



Abbildung 7-6 Zeitliche Entwicklung der Lumineszenz einer CdS-CdTe-Mischung (Anregungswellenlänge 360 nm) und die Lumineszenz der CdTe-Ausgangslösung.

Die Ursache davon könnte ein Energietransfer von CdS auf CdTe sein. In diesem Fall sollte die Zunahme der Intensität der Fluoreszenz von CdTe nur bei Anregungswellenlängen erfolgen, bei welchen die CdS-Partikel absorbieren. Bei 360 nm wird sowohl CdS als auch CdTe angeregt, während bei 450 nur CdTe absorbiert. Die Intensität der Fluoreszenz von CdTe nimmt aber bei beiden Anregungswellenlängen gleich stark zu, was gegen einen Energietransfer spricht (Abbildung 7-7).



Abbildung 7-7 Der zeitliche Verlauf der Intensität der Fluoreszenz von CdS (Anregungswellenlänge 360 nm) und CdTe (Anregungswellenlänge 360 nm und 450 nm) in einer CdS-CdTe-Mischung.

Da die Aggregation von CdTe und CdS auf elektrostatischer Wechselwirkung beruht, sollte es möglich sein die Komplexe durch Erhöhung der Ionenstärke aufzulösen. Eine NaCl-Zugabe hat aber einen starken Einfluss auf die Stabilität der Teilchen, sie fördert die Dissoziation des Stabilisators von der Oberfläche und kann deshalb auch einen Stabilisatoraustausch beschleunigen. Wegen dieser Prozesse kann der Einfluss der Komplexbildung auf die Lumineszenzeigenschaften durch einen Vergleich von Spektren mit und ohne NaCl nicht identifiziert werden.
Die Erhöhung der Quantenausbeute der CdTe-Teilchen während der Komplexbildung kann eine Folge einer Passivierung der Oberfläche sein. Die Säuregruppen der Mercaptopropionsäure können an freie Stellen an der CdTe-Oberfläche binden und so eine strahlungslose Rekombination der Ladungsträger an Oberflächendefekten verhindern.

Für die weiteren Veränderungen der Lumineszenzeigenschaften von CdTe-CdS-Mischungen kann Stabilisatoraustausch zwischen den Teilchen verantwortlich sein. Vor dem Mischen herrscht in beiden Lösungen ein Gleichgewicht zwischen den Partikeln und dem freien Stabilisator. Diese Situation ändert sich, wenn die Lösungen gemischt werden. Jetzt muss ein Gleichgewicht zwischen allen vier Komponenten erreicht werden. Die Oberfläche von DMAET-stabilisiertem CdTe ist nicht vollständig mit Liganden bedeckt und kann Mercaptopropionsäure binden. Wenn das passiert, sinkt die Anzahl der Fehlstellen auf der CdTe-Oberfläche und die Quantenausbeute steigt. Dieser Prozess verringert aber die MPS-Konzentration in der Lösung, beeinflusst also das Gleichgewicht zwischen freier MPS und MPS-stabilisierten Teilchen. Sie müssen einen Teil ihrer Ligandenhülle verlieren, um es wieder herzustellen. Deshalb sinkt die Fluoreszenz der negativ geladenen Partikel. Dieser Prozess wurde auf Seite 82 für die Mischungen von positiv und negativ geladenen CdS-Teilchen ausführlich geschildert. Ähnlich wie im Fall der CdS-CdS-Komplexe mit DMAET-stabilisierten Clustern im Überschuss (siehe Ergebnisse der DLS-Untersuchung, S. 81ff) erfolgt auch hier der Stabilisatoraustausch innerhalb weniger Stunden.

8 Zusammenfassung

Es wurden positiv und negativ geladene CdS-Teilchen sowie negativ geladene Gold Nanoteilchen hergestellt. Es konnten keine stabilen Lösungen von positiv geladenen Gold Partikeln hergestellt werden, da die dafür notwendigen Stabilisatoren eine Aggregation der Cluster auslösen.

Der Einfluss der Reinigungsschritte (Dialyse) auf die Stabilität der mit Dimethylaminoethanthiol (DMAET) und mit Mercaptopropionsäure (MPS) stabilisierten CdS-Cluster und die Zusammensetzung der Lösungen wurden untersucht. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass die dialysierten Lösungen aufgrund Gegenionenkondensation einen höheren Anteil an Na+und Cl-Ionen haben, als erwartet. Die Gegenionenkondensation reduziert die Effektivladung der Partikel. Die Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass die Effektivladung der MPS-stabilisierten Cluster zwischen pH 8 und pH 9 bei ca. 11 Ladungen pro Teilchen liegt. Nur 25% der funktionellen Teilchenoberfläche auf der sind also dissoziiert. Gruppen Gelelektrophoreseversuche bei pH-Werten, die in der Nähe der pKs-Werte der Stabilisatoren liegen, zeigen, dass die Partikel während der Dialyse einen Teil der Ligandenhülle und damit ihrer Ladung verlieren. Bei pH-Werten, die sich deutlich vom pK_s-Wert des Stabilisators unterscheiden ist die Effektivladung der Teilchen unabhängig von der Anzahl der Dialyseschritte. Eine energetisch ungünstige hohe Ladungsdichte auf der Oberfläche der Partikel wird durch Gegenionenkondensation verhindert.

Die Stabilität der MPS- und DMAET-stabilisierten Cluster ist unterschiedlich. Die schlechtere Stabilisierung der positiv geladenen Partikel zeigt sich in dem Wachstum dieser Teilchen während der Dialyse und konnte ebenfalls mit Gelelektrophorese, Absorptionsspektroskopie und dynamischer Lichtstreuung (DLS) nachgewiesen werden.

Die Bildung von Überstrukturen aus positiv und negativ geladenen Teilchen in Lösung wurde mit Streumethoden und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen. Die Teilchen bilden kleine Aggregate, solange ein Überschuss an einer Komponente vorhanden ist und fallen aus, wenn sie im Verhältnis 1:1 gemischt werden.

Das Aggregationsverhalten von Mischungen mit positiv und mit negativ geladenen CdS-Teilchen im Überschuss ist unterschiedlich. Mischungen mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss bilden kleine Aggregate (d=4 nm), die aus wenigen Nanopartikeln bestehen und deren Größe mit der Zeit weiter abnimmt, bis sie sich vollständig auflösen. Die Mischungen mit negativ geladenen Partikeln im Überschuss enthalten ebenfalls kleine Komplexe (d=4 nm) und zusätzlich große Aggregate (d=90 nm), die über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Dieses unterschiedliche Verhalten bezüglich der Stabilität und der Größe der Aggregate ist eine Folge der schwachen Bindung von DMAET an die Teilchenoberfläche und der verbrückenden Eigenschaften MPS. Beide Faktoren beeinflussen von den Stabilisatoraustausch zwischen den Partikeln. Sie spielen eine entscheidende Rolle auf dem Weg zum Gleichgewicht zwischen dem freien und dem gebundenen Stabilisator in den Mischungen. Mischungen von Teilchen mit unterschiedlichen Liganden haben das Bestreben die Stabilisatoren so lange auszutauschen, bis alle Partikel die gleiche, Ligandenhülle haben. Die Zusammensetzung gemischte dieser Ligandenhülle hängt von dem ursprünglichen Mischungsverhältnis der positiv und negativ geladenen Teilchen ab. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, hängt davon ab, wie weit eine Mischung vom Gleichgewicht entfernt ist. Im Fall der hier untersuchten Mischungen aus positiv und negativ geladenen CdS-Teilchen kann die Störung des Gleichgewichts direkt mit der Menge der DMAET-stabilisierten Cluster korreliert werden. Deshalb verläuft der Stabilisatoraustausch am langsamsten in den Lösungen, die den größten Überschuss an negativ geladenen Partikeln enthalten. Somit sind Komplexe mit MPS-stabilisierten Teilchen als "Liganden" stabiler, als die mit umgekehrtem Mischungsverhältnis der Bausteine.

Die Anordnung der CdS-Nanoteilchen in 3D-Überstrukturen wurde mit Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Dabei stellte sich heraus,

dass eine Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen möglich ist. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen kann durch Erhöhung der Ionenstärke aufgehoben werden, so dass positiv und negativ geladene CdS-Cluster nebeneinander in Lösung vorliegen können, ohne zu aggregieren. Eine XRD-Untersuchung zeigt, dass eine langsame Fällung der Teilchen aus homogener Lösung durch Absenkung der Ionenstärke zur Ausbildung einer besseren Nahordnung führt, als eine schnelle Fällung, die beim Mischen der Lösungen von positiv und negativ geladenen Teilchen miteinander bei kleiner Ionenstärke erfolgt. Allerdings wird auch mit dieser verbesserten Fällungsmethode keine kristalline Struktur erhalten. Die Erklärung dafür zeigt die dynamische Lichtstreuung, mit der eine Aggregation von positiv geladenen Teilchen bei Erhöhung der Ionenstärke festgestellt werden konnte. Diese Aggregation ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Stabilisatormoleküle bei der Erhöhung der Ionenstärke in Lösung geht. Die Destabilisierung löst eine sofortige Aggregation der positiv geladenen Partikel aus. Die Aggregation wird zusätzlich bei den Mischungen durch die Verbrückung der Teilchen durch die Mercaptopropionsäure gefördert. Parallel dazu erfolgt ein Dieser mehrere Tage. Stabilisatoraustausch. dauert da hier die Ausgangssituation nicht so weit vom Gleichgewicht entfernt ist, wie im Fall der Mischungen mit positiv geladenen Partikeln im Überschuss, in welchen der Stabilisatoraustausch nach wenigen Stunden fast komplett ist. Es ist also hauptsächlich die Aggregation der positiv geladenen Teilchen bei hoher Ionenstärke und nicht der langsame Stabilisatoraustausch, die es unmöglich macht die Fällung durch Absenkung der Ionenstärke so langsam durchzuführen, dass sich eine kristalline Struktur ausbildet.

Die Darstellung von stabilen Komplexen ist nur möglich, wenn zwischen den Bausteinen kein Stabilisatoraustausch stattfinden kann, der dafür sorgt, dass nach kurzer Zeit alle Partikel gleich geladen sind. Die Geschwindigkeit des Stabilisatoraustausches kann deutlich reduziert werden, wenn beide Bausteine ähnlich gut oder auch ähnlich schlecht stabilisiert sind. Dann befindet sich die Mischung solcher Teilchen nicht weit vom Gleichgewicht zwischen den freien und den gebundenen Liganden. Es wird zwar eine Tendenz zur Vermischung der Ligandenhüllen geben, aber die geringe Geschwindigkeit dieses Prozesses wird eine Ausbildung von die Zeit Komplexen erlauben, längere stabil bleiben. Der Stabilisatoraustausch kann unterbunden werden, wenn wenigstens eine der Teilchensorten, die miteinander gemischt werden, so stabilisiert ist, dass der Stabilisator die Teilchenoberfläche nicht verlassen kann, also z. B. silikatbeschichtete Nanopartikel oder Teilchen mit langkettigen Liganden. geeignet, um dreidimensionale Partikel wären auch Solche stabile Überstrukturen durch Absenkung der Ionenstärke aufzubauen.

9 Summary

Positively and negatively charged CdS and negatively charged gold nanoparticles have been synthesized. However, it was not possible to synthesize stable solutions of positively charged gold particles, because the used stabilizers initiated aggregation of the particles.

The effect of purification by dialysis on the stability and composition of the solutions of dimethylaminoethanethiol (DMAET)- and mercaptopropionic acid (MPS)-stabilized particles has been investigated. The elementary analysis showed, that the dialysed solution contained more Na⁺ and Cl⁻ ions, than expected. This is explained by a counter ion condensation at the surface of the particles, which reduces the effective charge of the particles. The conductivity measurements show, that the effective charge of the MPS-stabilized cluster between pH 8.0 and pH 9.0 lies at 11 charges per particle. Only 25% of the functional groups of the particle surface are dissociated. Gel electrophoresis at pH values near the pK_S values of the stabilizing agents, shows, that the particles lose a part of their ligand shell, and consequently a part of their charge. At pH values far from the pK_S values of the stabilizing agents, all particles have the same effective charge. A high charge density of the particle surface is avoided in this way.

The MPS- and DMAET- stabilized cluster show different stability. As evidence for the less stabilized, positively charged particles serves their growth during dialysis. This effect could also be verified using gel electrophoresis, absorption spectroscopy, and dynamic light scattering (DLS).

The formation of superstructures of positively and negatively charged particles could be confirmed with DLS, small angle X-ray scattering (SAXS), and transmission electron microscopy (TEM). The particles form small aggregates, when mixed together with an excess of one component, and precipitate when mixed in a 1:1 ratio.

The aggregation behaviour of the mixtures differs, depending on which sort of particles is used in excess. Mixtures with an excess of positively charged particles form small aggregates (d=4 nm) consisting of only few nanoparticles that decrease in size, until they dissolve completely. The mixtures with an excess of negatively charged particles contain both small (d=4 nm) and large (d=90 nm) aggregates, remaining stable for a longer period of time. This different behaviour concerning the size and the stability of the aggregates originates form the weak bond of DMAET to the CdS surface and the cross-linking ability of MPS. Both affect the exchange of the stabilizer between the particles and play an important role in achieving the equilibrium between the free and the bound ligands in the mixtures. Mixtures of particles with different stabilizing agents tend to exchange ligands, until all of them have ligand shells of the same composition. This composition depends on the ratio of the positively and negatively charged particles. The time needed to achieve the equilibrium depends on how far from equilibrium the mixture is. In the case of the mixtures of positively and negatively charged particles studied here, the interference of the equilibrium correlates with the amount of the DMAET-stabilized particles. The exchange of the stabilizing agents occurs at the slowest rate in the solution containing the greatest amount of the negatively charged particles. Consequently, the complexes with MPS-stabilized particles as "ligands" are more stable then mixtures with the opposite mixing ratio.

The 3D assembly of the nanoparticles was investigated with powder X-ray diffraction (XRD). It was possible to control the electrostatic interaction between the particles. Increasing the ionic strength can reduce the Coulomb force between the particles so that positively and negatively charged particles can stay in solution, without aggregating. The XRD measurements show that the slow precipitation out of a homogenous solution by a slow reduction of the ionic strength results in a better low-range order, in comparison with that observed after a fast precipitation caused by mixing positively and negatively charged particles at low ionic strength. It must be said that even this improved precipitation method does not yield a crystalline structure. The explanation was found using DLS, which showed an aggregation of the positively charged particles at an increased ionic strength. The reason for aggregation is that the stabilizer leaves the surface of the particles more

easily at high ionic strength. This destabilization results in an immediate aggregation of the positively charged particles, aided by cross-linking with mercaptopropionic acid in the mixtures with the negatively charged particles. In addition to aggregation, an exchange of the stabilizer occurs within a few days, in contrast to the fast exchange of the stabilizers, being completed after a few hours, in the mixtures with an excess of positively charged particles. Thus, the aggregation of the positively charged particles, and not the exchange of the ligands is the reason, why no crystalline structure could be obtained by slowing down the precipitation ratio through adjustment of the ionic strength.

The formation of stable complexes is only possible when no exchange of the ligands occurs. The velocity of the stabilizer exchange can be reduced, by using particles which are either both well or both poorly stabilized. In fact, mixing such particles does not interfere much with the equilibrium between the free and the bound ligands. Although these mixtures will tend to mix their ligand shells, the slow rate of this process will allow a formation of complexes stable for a long period of time. Using at least one sort of particles with a ligand shell that cannot leave the surface, e.g., silica coated particles, or particles with ligands having long chains can prevent the exchange of stabilizers. These stable particles could also be suitable for forming 3D structures by adjusting the ionic strength.

10 Anhang

10.1 Streumethoden zur Untersuchung kolloidaler Partikeln

Die Streumethoden liefern Informationen über Partikel in Lösung, deren Größe und Aggregationsverhalten. Es ist eine Methode zur Charakterisierung der gesamten Probe und somit komplementär zu einer TEM-Untersuchung. Die Streuintensität I_s im Abstand R ist:

$$I_{s} = E_{s} \cdot E_{s}^{*} = E_{0}^{2} \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}c^{2}} \right)^{2} \cdot \frac{\sin^{2}\varphi}{R^{2}} \cdot \left[\frac{1}{1 - (\omega_{0} / \omega)^{2}} \right]^{2}$$
(10-1)

mit ε_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums *c*: Lichtgeschwindigkeit, $E_{s:}$ das abgestrahlte elektromagnetische Feld, φ : Polarisationswinkel, ω_0 : Eigenfrequenz des streuenden Objektes, ω : Frequenz der Welle.

Es gibt zwei Bereiche der Streuung:

Lichtstreuung: $\omega < \omega_0$ starke Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und dem streuenden Medium

$$I_s = E_s \cdot E_s^* = E_0^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2\varphi}{R^2} \cdot \left[\frac{\omega}{\omega_0}\right]^4$$
(10-2)

Röntgenstreuung: $\omega >> \omega_0$ kleine Wechselwirkung zwischen der Strahlung und dem streuenden Medium

$$I_s = E_s \cdot E_s^* = E_0^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2\varphi}{R^2}$$
(10-3)

Die Streuintensität ist in diesem Fall unabhängig von der Wellenlänge.

10.1.1 SAXS

In der Röntgenkleinwinkelstreuung wird die Intensität der an einer Probe gestreuten Strahlung winkelabhängig gemessen. Statt des Winkels θ wird in der Regel der Streuvektor \vec{q} verwendet, der in der Richtung der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und detektiertem Strahl liegt. Die Länge des Streuvektors q beträgt:

$$q = \frac{4\pi n'}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \tag{10-4}$$

n' ist der Brechungsindex. Durch die Verwendung von \vec{q} sind alle Formeln unabhängig von der Wellenlänge λ_0 . Der kleinste Messwinkel bestimmt das größte erkennbare Detail D_{max} während von dem größten Messwinkel die maximal erreichbare Auflösung Δr abhängt. In der Praxis hängen diese Werte auch noch von dem statistischen Fehler der Streukurve und von Geräteverbreiterungen ab.

$$D_{\max} \approx \frac{\pi}{q_{\min}}$$

$$\Delta r \approx \frac{\pi}{q_{\max}}$$
(10-5)

Die Streuintensität in absoluten Einheiten heißt Streuquerschnitt σ .

$$\sigma = \frac{\text{gestreute Energie}}{\text{eingestrahlte Energie pro Fläche}} \left[\text{m}^2\right]$$

Die Wurzel aus der Intensität (die Amplitude) ist eine Streulänge b_j [m]. Die Streulänge eines Elektrons (b_e) ist:

$$b_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2} = 2,81794 \cdot 10^{-15} [m]$$
 (10-6)

e ist die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, m_e die Masse eines Elektrons und *c* die Lichtgeschwindigkeit. Die Streulänge eines Moleküls ist die Summe aller in dem Molekül enthaltenen Elektronen. Wird sie durch das Volumen des Moleküls V dividiert, erhält man die Streulängendichte ρ :

$$\rho = \frac{\sum_{j} b_{j}}{V} \left[\mathrm{m}^{-2} \right] \tag{10-7}$$

Der Kontrast in der Röntgenstreuung entsteht durch die Differenz von Streulängen-Dichten zwischen Partikel $\rho_{P}(\vec{r})$ und Lösungsmittel $\rho_{LM}(\vec{r})$:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho_P(\vec{r}) - \rho_{LM}(\vec{r}) \tag{10-8}$$

Bei einer hohen Partikeldichte (Volumenanteil *x*) verändert sich der Kontrast, weil sich die mittlere Streulängendichte der Umgebung $\langle \rho_{LM}(\vec{r}) \rangle$ verändert:

$$\langle \rho_{LM}(\vec{r}) \rangle = x \rho_{P}(\vec{r}) + (1-x) \rho_{LM}(\vec{r})$$
 (10-9)

Die Streuamplitude $E(\vec{q})$ eines Partikels ist die Fourier-Transformierte der Streulängendichte:

$$E(\vec{q}) = \exp(i\omega t) \int_{V} \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{r} \qquad (10-10)$$

Es können aber nur Intensitäten gemessen werden, also:

$$I(\vec{q}) = E(\vec{q})E^{*}(\vec{q}) = \int_{V} \gamma(\vec{r})\exp(-i\vec{r}\cdot\vec{q})d\vec{r} \quad (10-11)$$

 $\gamma(\vec{r})$ ist das Faltungsquadrat bzw. die Autokorrelationsfunktion der Verteilung der Streulängen-Dichte:

$$\gamma(\vec{r}) = \int_{V} \rho(\vec{r}_{1}) \rho(\vec{r} + \vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1}$$
(10-12)

 $\gamma(\vec{r})$ enthält Informationen über die Partikelgeometrie. Eine Multiplikation von $\gamma(\vec{r})$ mit r^2 ergibt die Paarverteilungsfunktion p(r), die ein Abstandshistogramm eines Teilchens ist, wobei jeder Abstand mit den Streulängen-Dichten an den Endpunkten gewichtet ist. $\gamma(\vec{r})$ kann theoretisch durch Fourier-Transformation aus der Streuintensität erhalten werden:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V I(\vec{q}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{q} \qquad (10-13)$$

Diese Integration müsste in dem gesamten Bereich von $0-\infty$ durchgeführt werden, $I(\vec{q})$ ist aber nur in dem begrenzten experimentellen Bereich zwischen q_{min} und q_{max} bekannt. Die Strukturaufklärung mit Streumethoden besteht in der Berechnung von $\rho(\vec{r})$ aus $I(\vec{q})$ und ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich:



FT = Fourier Transformation
* = Faltung

In dem Verfahren der indirekten Transformation wird die Paarverteilungsfunktion eine Linearkombination p(r)als von NBasisfunktionen $\varphi_i(r)$ dargestellt:

$$p(r) = \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i(r)$$
 (10-14)

Diese Basisfunktionen $\varphi_i(r)$ werden dann in den reziproken Messraum transformiert:

$$\chi_i(q) = T\{\varphi_i(r)\} \tag{10-15}$$

Die Streuintensität I(q) ist dann die Linearkombination der neuen Basisfunktionen $\chi_i(q)$:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{N} c_i \chi_i(q)$$
 (10-16)

Die experimentelle Streukurve $I_{exp}(q)$ wird mit diesen transformierten Basisfunktionen $\chi_i(q)$ angepasst, die Koeffizienten c_i werden mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate bestimmt:

$$\left[I_{\exp}(q) - \sum_{i=1}^{N} c_i \chi_i(q)\right]^2 = \min$$
 (10-17)

Außerdem werden die Differenzen der benachbarten Koeffizienten minimiert, diese Nebenbedingung wird mittels eines Lagrange Multiplikators λ beigemengt.

Mit den Koeffizienten c_i erhält man einen Fit an die experimentelle Streukurve und die Paarverteilungsfunktion. Die Paarverteilungsfunktion enthält eine räumlich gemittelte Information über die Teilchen. Man kann aus der Paarverteilungsfunktion die Größe der Teilchen und deren Form ablesen, sowie feststellen, ob sie Aggregate bilden und welche Form diese Aggregate haben. Es ist aber nur bei Teilchen mit einer engen Größenverteilung möglich. Ist die Form der Partikel bekannt (z. B. aus einer TEM-Untersuchung), kann aus der Paarverteilungsfunktion die Größenverteilung einer polydispersen Probe ausgerechnet werden.

In nicht ideal verdünnten Lösungen können die Interferenzen benachbarter Streuer gemessen werden, die gemessene Intensität setzt sich dann aus der Streufunktion der Partikel P(q) und einer Gitterfunktion S(q) zusammen:

$$I(q) = I_0 P(q) S(q)$$
 (10-18)

10.1.2 DLS

In der dynamischen Lichtstreuung wird die Streuintensität bei einem festen Winkel zeitabhängig gemessen. Die Frequenzen des einfallenden und des gestreuten Lichts sind bis auf eine Doppler-Verbreiterung identisch (deshalb: "Quasi-Elastische Streuung" QELS). Die Fluktuationen in der Streuintensität sind eine Folge der Interferenz des Lichts, das an verschiedenen Teilchen gestreut wird. Die relative Lage der Teilchen zueinander (und damit der Anteil der konstruktiven Interferenz) verändert sich, da sich die Partikel in einer Lösung ständig ungeordnet bewegen (brownsche Molekularbewegung).

Die Zeitskala der Fluktuationen der Streuintensitäten entspricht der Zeitskala, auf der die Bewegung der Teilchen stattfindet. Deshalb kann daraus auf die Verteilung der Diffusionskoeffizienten der Teilchen geschlossen werden und daraus auf die hydrodynamischen Radien. Die Lichtquelle muss kohärent sein, und es ist ein Detektor mit einer hohen zeitlichen Auflösung notwendig. Das Streuvolumen sollte möglichst klein sein, da die Kohärenzlänge von Laserlicht im streuenden Medium schnell absinkt, andererseits sollte es aber möglichst groß sein, um Teilchenzahlfluktuationen in verdünnten Lösungen zu vermeiden. Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung können Partikelgrößen zwischen 1 nm und 1000 nm bestimmt werden. Die Untergrenze ergibt sich aus der Streukraft der Partikel, die Obergrenze ist durch die Größe des Streuvolumens limitiert. Die Auflösung beträgt ungefähr 300%, das heißt eine bimodale Verteilung wird als solche erkannt, wenn sich die Radien um den Faktor 3 unterscheiden.

Aus der gemessenen Streuintensität wird eine Autokorrelationsfunktion (AKF) ausgerechnet (homodyne AKF $\langle g_2(t) \rangle$). Wenn das Streuvolumen in eine große Anzahl stochastisch unabhängiger Volumina aufgeteilt werden kann (Gauß-stochastisches System), gilt:

$$g_{2}(t) = \langle N \rangle^{2} + \beta |g_{1}(t)|^{2}$$
(10-19)

t ist die Zeit und $g_1(t)$ die heterodyne-AKF (Amplituden-AKF). β ist bei idealem Kontrast gleich 1, liegt normalerweise aber zwischen 0 und 1. $\langle N \rangle$ ist die mittlere Partikelanzahl im Streuvolumen und entspricht $\langle g_1(0) \rangle$. Wenn $\langle N \rangle$ klein wird, werden Abweichungen von der gaußschen Näherung bemerkbar (Teilchenzahlfluktuationen).

Für die Auswertung wird die experimentelle homodyne AKF g_2 umgewandelt (mit *B*: Basislinie):

$$g_1(t) = sign(g_2 - B) \sqrt{|g_2 - B|}$$
 (10-20)

Anschließend wird eine Inversionsanalyse durchgeführt, die die Verteilungsfunktion $U(R_H)$ liefert, da

$$g_1(t) = \langle N \rangle \int_{\Gamma=0}^{\infty} U_i(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma, \qquad \Gamma = \frac{kTq^2}{6\pi\eta_{LM}R_H}$$
(10-21)

q ist die Länge des Streuvektors, k die Boltzmannkonstante, T die Lösungsmittels Temperatur, die Viskosität des und R_H der $\eta_{\scriptscriptstyle LM}$ hydrodynamische Radius. Diese Integralgleichung mittels kann Regularisierungsmethoden^{(97,} 125) invertiert werden, die um Größenverteilung zu berechnen. Der Informationsgehalt der Größenverteilungsfunktion ist äquidistant auf einer logarithmischen Skala. Die Größenverteilung ist mit der Streuintensität der einzelnen Fraktionen gewichtet, das heißt mit r6. Die dynamische Lichtstreuung liefert die hydrodynamischen Radien der Teilchen. Die Ionenstärke, von der die Dicke der diffusen Ionendoppelschicht abhängt, hat also einen Einfluss auf das Ergebnis von DLS-Messungen, genauso, wie alle Faktoren, die die Diffusion der Teilchen beeinflussen (siehe Kapitel 2.2).

Der Einfluss der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die Diffusion wird durch die Einführung des Korrekturfaktors G(r) beschrieben:

$$D(r) = D_0 \cdot G(r) \tag{10-22}$$

Für harte Kugeln gilt(126):

$$G(r) = \frac{C_1 x + C_2 x^2 + x^3}{C_3 + C_4 x + C_5 x^2 + x^3}, \quad \text{mit} \quad x = \frac{h}{r} \quad (10-23)$$

x ist das Verhältnis des Abstands h zwischen den Oberflächen der Teilchen und dem Teilchenradius r. Diese Näherung gilt für x>0,01. Der Wert von G(r) wird 1 für große x, für kleine x wird G(r) kleiner (Abbildung 10-1). Dies gilt nur für harte Kugeln, deren Ladung gleich null ist.



Abbildung 10-1 Die hydrodynamische Funktion kugelförmiger Partikel in Abhängigkeit von der Konzentration.

10.2 Abkürzungsverzeichnis

3D	dreidimensional
AKF	Autokorrelationsfunktion
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek Theorie
DMAET	N,N-Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid
FAAS	Flamenatomabsorptionsspektroskopie
FT	Fourier Transformation
FT ⁻¹	inverse Fourier Transformation
MES	Mercaptoessigsäure
MHS	16-Mercaptohexadecansäure
MPS	3-Mercaptopropionsäure
MUS	11-Mercaptoundecansäure
OD	Optische Dichte
QELS	Quasi-Elastische Licht Streuung
SAM	Self assembly monolayer
SAXS	Small angle x-ray scattering
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV	ultravioletter Spektralbereich
Vis	sichtbarer Spektralbereich
XRD	Röntgendiffraktometrie

10.3 Gefahrstoffhinweise

Alle Chemikalien wurden in p.a. Qualität von den Firmen Aldrich, Alfa, Fluka, Merck und Sigma bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Substanz	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
11-Mercaptoundecansäure	Xi	36/37	24/25
16-Mercaptohexadecansäure	Xi	36/37	24/25
2-Diethylaminoethanthiol	Xi	10-36/37/38	26-36
2-Propanol	F	11	7-16
3-Mercaptopropionsäure	T, C	25-34	7-26-36/37/39-45
Acetylthiocholiniodid			22-24/25
Al ₂ Te ₃	Т	Noch nicht vollst	ändig geprüfter Stoff
Cadmiumperchlorat Hexahydrat	Xn	20/21/22	22
Cysteamin	Xn	22-36/37/38	26-36
di-Natriumtetraborat Decahydrat			24/25
Essigsäure	С	10-35	23-26-36/37/39-45
Ethanol	F	11	7-16
H ₂ S	F+, T+, N	12-25-60	9-16-18-36/37-45-61
HCIO ₄	O, C	5-8-35	23-26-36/37/39-45
K[AuClO ₄]	Xi	36/37/38	26-37/39
Ludox ® TM-50		36/37	22-26-36
Mercaptoessigsäure	T+	23/24/25-34	25-27-28-45
N,N-Dimethylaminoethanthiol			22-24/25
Hydrochlorid			
Natriumborhydrid	C, F, T	15-25-34	26-36/37/39-43
Natriumcarbonat	Xi	36/37/38	26-36/37/39
Natriumperchlorat	O, Xn	9-22	13-22-27
Natronlauge (1 M)	С	35	26-37/39
Tannin		45	53
Trinatriumcitrat Dihydrat			24/25

R- und S-Sätze

R-Sätze

R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.

R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.

R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.

R11: Leichtentzündlich.

R12: Hochentzündlich.

R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.

R15.1: Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.

R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R25: Giftig beim Verschlucken.

R34: Verursacht Verätzungen.

R35: Verursacht schwere Verätzungen.

R38: Reizt die Haut.

R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.

R45: Kann Krebs erzeugen.

R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.

Kombinationen der R-Sätze

R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S7: Behälter dicht geschlossen halten.

S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.

S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.

S22: Staub nicht einatmen.

S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).

S23.1: Gas nicht einatmen.

S23.2: Dampf nicht einatmen.

S23.3: Aerosol nicht einatmen.

S23.4: Rauch nicht einatmen.

S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.

S25: Berührung mit den Augen vermeiden.

S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.

S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).

S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife. S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).

S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.

S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.

S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.

S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.

S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen). S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -

S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen

einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Kombination der S-Sätze

S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.

S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.

S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

11 Literatur

- [1] Alivisatos, A. P. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 13226-13239.
- [2] Weller, H. Angew. Chem. **1993**, 105, 43-55.
- [3] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Annu. Rev. Mater. Sci. **2000**, *30*, 545-610.
- [4] Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Chem. Phys. Chem. 2000, 1, 18-52.
- [5] Collier, C. P.; Vossmeyer, T.; Heath, J. R. Annu. Rev. Phys. Chem. **1998**, 49, 371-404.
- [6] Markovich, G.; Collier, C. P.; Henrichs, S. E.; Remacle, F.; Levine,
 R. D.; Heath, J. R. Acc. Chem. Res. **1999**, 32, 415-423.
- [7] Martin, J. E.; Wilcoxon, J. P.; Odinek, J.; Provencio, P. J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 9475-9486.
- [8] Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. Langmuir 1998, 14, 3740-3748.
- [9] Henrichs, S.; Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Shen, Y. R.; Heath, J. R. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4077-4083.
- [10] Niemeyer, C. M. Angew. Chem. **2001**, *113*, 4254-4287.
- [11] Mirkin, C. A. Inorg. Chem. **2000**, 39, 2258-2272.
- [12] Mitchell, G. P.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8122-8123.
- [13] Mucic, R. C.; Storhoff, J. J.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12674-12675.
- [14] Templeton, A. C.; Chen, S.; Gross, S. M.; Murray, R. W. Langmuir 1999, 15, 66-76.
- [15] Sondi, I.; Siiman, O.; Koester, S.; Matijevic, E. Langmuir 2000, 16, 3107-3118.
- [16] Slocik, J. M.; Moore, J. T.; Wright, D. W. Nano Lett. 2002, 2, 169-173.
- [17] Sudeep, P. K.; Ipe, B. I.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Barazzouk,
 S.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 29-35.
- [18] Demers, L. M.; Mirkin, C. A.; Mucic, R. C.; Reynolds, R. A.; Letsinger, R. L.; Elghanian, R.; Viswanadham, G. Anal. Chem 2000, 72, 5535-5541.
- [19] Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J. Science **1995**, 267, 1629-1632.
- [20] Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. Adv. Mater. 1995, 7, 795-797.

- [21] Schmid, G. Chem. Rev. **1992**, *92*, 1709-1727.
- [22] Wang, Z. L.; Harfenist, S. A.; Whetten, R. L.; Bentley, J.; Evans, N. D. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 3068-3072.
- [23] Korgel, B. A.; Fullam, S.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. J. Phys. Chem. B **1998**, 102, 8379-8388.
- [24] Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P. Chem. Mater. **1997**, *9*, 950-959.
- [25] Petroski, J. M.; Green, T. C.; El-Sayed, M. A. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 5542-5547.
- [26] Martin, J. E.; Wilcoxon, J. P.; Odinek, J.; Provencio, P. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 971-978.
- [27] Vossmeyer, T.; Reck, G.; Katsikas, L.; Haupt, E. T. K.; Schulz, B.; Weller, H. Science 1995, 267, 1476-1479.
- [28] Lee, G. S. H.; Craig, D. C.; Ma, I.; Scudder, M. L.; Bailey, T. D.; Dance, I. G. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 4863-4864.
- [29] Herron, N.; Calabrese, J. C.; Farneth, W. E.; Wang, Y. Science 1993, 259, 1426-1428.
- [30] Dance, I. G.; Choy, A.; Scudder, M. L. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6285-6295.
- [31] Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. Angew. Chem. **1997**, 109, 2874-2876.
- [32] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Science **1995**, 270, 1335-1338.
- [33] Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Haase, M.; Rogach, A. L.; Weller, H. Adv. Mater. 2001, 24, 1868-1871.
- [34] Schmitt, J.; Decher, G.; Dressick, W. J.; Brandow, S. L.; Geer, R.
 E.; Shashidhar, R.; Calvert, J. M. Adv. Mater. 1997, 9, 61-65.
- [35] Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Langmuir* **1997,** *13*, 6195-6203.
- [36] Feldheim, D. L.; Grabar, K. C.; Natan, M. J.; Mallouk, T. E. J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 7640-7641.
- [37] Cassagneau, T.; Fendler, J. H. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 1789-1793.
- [38] Hicks, J. F.; Seok-Shon, Y.; Murray, R. W. Langmuir **2002**, *18*, 2288-2294.
- [39] Blonder, R.; Sheeney, L.; Willner, I. Chem. Commun. **1998**, 1393-1394.
- [40] Shipway, A. N.; Lahav, M.; Gabai, R.; Willner, I. Langmuir 2000, 16, 8789-8795.
- [41] Auer, F.; Scotti, M.; Ulman, A.; Jordan, R.; Sellergren, B.; Garno, J.; Liu, G.-Y. Langmuir 2000, 16, 7554-7557.

126

- [42] Hao, E.; Yang, B.; Zhang, J.; Zhang, X.; Sun, J.; Shen, J. J. Mater. Chem. **1998**, *8*, 1327-1328.
- [43] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.;
 Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. J. Am. Chem. Soc.
 2000, 122, 12142-12150.
- [44] Torimoto, T.; Yamashita, M.; Kuwabata, S.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8799-8803.
- [45] Galow, T. H.; Boal, A. K.; Rotello, V. M. Adv. Mater. 2000, 12, 576-578.
- [46] Vossmeyer, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Chemseddine, A.; Diesner, K.; Popovic, I. G.; Eychmüller, A.; Weller, H. J. Phys. Chem. 1994, 98, 7665-7673.
- [47] Handley, D. A. In Colloidal Gold, Principles, Methods and Applications; M. A, H., Ed.; Academic Press: New York, 1989; Vol. 1, pp 14-32.
- [48] Kim, Y.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T. Nano Lett. **2001**, *1*, 165-167.
- [49] Efros, A. L.; Rosen, M. Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 475-521.
- [50] Kreibig, U.; Genzel, L. Surface Sci. **1985**, 156, 678-700.
- [51] Mie, G. Ann. Physik **1908**, 25, 377.
- [52] Williams, G. D.; Soper, A. K.; Skipper, N. T.; Smalley, M. V. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8945-8949.
- [53] Tulpar, A.; Subramanian, V.; Ducker, W. Langmuir 2001, 17, 8451-8454.
- [54] Tadmor, R.; Hernaández-Zapata, E.; Chen, N.; Pincus, P.; Israelachvili, J. N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2380-2388.
- [55] Stankovich, J.; Carnie, S. L. Langmuir **1996**, *12*, 1453-1461.
- [56] Hu, K.; Chai, Z.; Whitesell, J. K.; Bard, A. J. Langmuir 1999, 15, 3343-3347.
- [57] Ennis, J.; Sjöström, L.; Akesson, T.; Jönsson, B. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2149-2164.
- [58] Deryaguin, B. V.; Landau, L. Acta Phys. Chem. USSR **1941**, *14*, 633-662.
- [59] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier: New York, 1965.
- [60] Vlachy, V. Annu. Rev. Phys. Chem. 1999, 50, 145-165.
- [61] Hansen, J.-P.; Löwen, H. Annu. Rev. Phys. Chem. 2000, 51, 209-242.
- [62] Spohr, E.; Hribar, B.; Vlachy, V. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 2343-2348.
- [63] Hribar, B.; Vlachy, V. Langmuir **2001**, *17*, 2043-2046.

- [64] Hribar, B.; Vlachy, V. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 4218-4221.
- [65] Hribar, B.; Vlachy, V. J. Phys. Chem. B **1997**, 101, 3457-3459.
- [66] Linse, P.; Lobaskin, V. J. Chem. Phys. 2000, 112, 3917-3927.
- [67] Huang, C.-I.; Cruz, M. O. d. l. Macromolecules 2002, 35, 976-986.
- [68] Bouyer, F.; Robben, A.; Yu, W. L.; Borkovec, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 5225-5231.
- [69] Vlachy, V. Langmuir **1996**, *12*, 2881-2883.
- [70] Ferreira, P. G.; Dymitrowska, M.; Belloni, L. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9849–9862.
- [71] Ilett, S. M.; Orrock, A.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N. Phys. Rev. E 1995, 51, 1344–1352.
- [72] Zamora, P. C.; Zukoski, C. F. Langmuir 1996, 12, 3541-3547.
- [73] Tohver, V.; Smay, J. E.; Braem, A.; Braun, P. V.; Lewis, J. A. PNAS 2001, 98, 8950-8954.
- [74] Härtl, W.; Beck, C.; Hempelmann, R. J. Chem. Phys. **1999**, 110, 7070-7072.
- [75] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering. With applictions to chemistry, biology and physics.*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1976.
- [76] Lover, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney,
 R. P. Chem. Mater. **1997**, *9*, 1878-1886.
- [77] Lover, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. Inorg. Chem. 1997, 36, 3711-3723.
- [78] Warner, M. G.; Reed, S. M.; Hutchison, J. E. Chem. Mater. 2000, 12, 3316-3320.
- [79] Lin, X. M.; Sorensen, C. M. Chem. Mater. 1999, 11, 198-202.
- [80] Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Warmoth, E. K.; Chen, S.; Hartshorn, C. M.; Krishnamurthy, V. M.; Forbes, M. D. E.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 4845-4849.
- [81] Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 1906-1911.
- [82] Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7155-7164.
- [83] Bain, C. D.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7164-7175.
- [84] Lorenz, J. K.; Ellis, A. B. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10970-10975.
- [85] Shelley, E. J.; Ryan, D.; Johnson, S. R.; Couillard, M.; Fitzmaurice,
 D.; Nellist, P. D.; Chen, Y.; Palmer, R. E.; Preece, J. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 1791-1795.

[86]	Brust,	M.; V	Walker,	M.; Beth	ell, D.;	Schiffrin,	D. J.;	Whyman,	R. J.
	Chem.	Soc.,	Chem.	Commun.	1994 ,	801-802.			

- [87] Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9175-9178.
- [88] Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. Langmuir **1996**, *12*, 3604-3612.
- [89] Brown, L. O.; Hutchinson, J. E. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 8911-8916.
- [90] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 9463-9475.
- [91] Mattoussi, H.; Cumming, A. W.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G.; Ober, R. J. Chem. Phys. **1996**, 105, 9890-9896.
- [92] Paulini, R.; Frankamp, B. L.; Rotello, V. M. Langmuir 2002, 18, 2368-2373.
- [93] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8844-8850.
- [94] Wang, Y. A.; Li, J. J.; Chen, H.; Peng, X. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2293-2298.
- [95] Pathak, S.; Choi, S.-K.; Arnheim, N.; Thompson, M. E. J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 4103-4104.
- [96] Tan, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 3392-3395.
- [97] Schnablegger, H.; Glatter, O. Applied Optics **1991**, 30, 4889-4896.
- [98] Glatter, O. J. Appl. Cryst. **1980**, *13*, 7-11.
- [99] Glatter, O. J.Appl.Cryst. **1977**, 10, 415-421.
- [100] N.Gaponik; D.V.Talapin; A.L.Rogach; K.Hoppe; E.V.Shevchenko; A.Kornowski; A.Eychmüller; H.Weller J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7177-7185.
- [101] Rockenberger, J.; Tröger, L.; Kornowski, A.; Vossmeyer, T.; Eychmüller, A.; Feldhaus, J.; Weller, H. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2691-2701.
- [102] Templeton, A. C.; Zamborini, F. P.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Langmuir* **2000**, *16*, 6682-6688.
- [103] Maye, M. M.; Chun, S. C.; Han, L.; Rabinovich, D.; Zhong, C.-J. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4958-4959.
- [104] Buining, P. A.; Humbel, B. M.; Philipse, A. P.; Verkleij, A. J. Langmuir **1997**, *13*, 3921-3926.
- [105] Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. J. Phys. Chem. 1995, 99, 7036-7041.
- [106] Maye, M. M.; Zheng, W.; Leibowitz, F. L.; Ly, N. K.; Zhong, C.-J. Langmuir 2000, 16, 490-497.

- [107] Brust, M.; Fink, J.; Bethel, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1655-1656.
- [108] Cliffel, D. E.; Zamborini, F. P.; Gross, S. M.; Murray, R. W. Langmuir 2000, 16, 9699-9702.
- [109] Chen, S.; Kimura, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 1075-1082.
- [110] Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar,
 I.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.;
 Landman, U. Adv. Mater. 1996, 8, 428-433.
- [111] Frens, G. Nature (London) Phys. Sci. 1973, 241, 20.
- [112] DeMey, J. In Immunocytochemistry, Modern Methods and Applications.; Polak, J., Noorden, S. V., Eds.; Wright-PSG: Bristol, 1986, pp 82-106.
- [113] Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. T.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. Langmuir **1998**, *14*, 17-30.
- [114] Smalley, J. F.; Chalfant, K.; Feldberg, S. W.; Nahir, T. M.; Bowden,
 E. F. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 1676-1685.
- [115] Westermeier, R. Electrophoresis in Practice. A Guide to Methods and Applications of DNA and Protein Separations., Second Edition ed.; VCH: Weinheim, 1997.
- [116] Andrews, A. T. Electrophoresis. Theory, Technics, and Biochemical and Clinical Applications; Clarendon Press: New York, 1986.
- [117] Roberts, J. M.; O'Dea, J. J.; Osteryoung, J. G. Anal. Chem. 1998, 70, 3667.
- [118] Mukherjee, A. K.; Schmitz, K. S.; Bhuiyan, L. B. *Langmuir* **2002**, *18*, 4210-4219.
- [119] Yoshida, H.; Yamanaka, J.; Koga, T.; Koga, T.; Ise, N.; Hashimoto, T. Langmuir 1999, 15, 2684-2702.
- [120] Vossmeyer, T., TU Berlin, Berlin, 1995.
- [121] Döllefeld, H.; Weller, H.; Eychmüller, A. Nano Lett. **2001**, *1*, 267-269.
- [122] Döllefeld, H.; Weller, H.; Eychmüller, A. J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 5604-5608.
- [123] Templeton, A. C.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Mulvaney, P. J. Phys. Chem. B 2000, 104.
- [124] Mulvaney, P. Langmuir **1996**, *12*, 788-800.
- [125] Glatter, O.; Sieberer, J.; Schnablegger, H. Part. Part. Syst. Charact. **1991,** 8, 274-281.
- [126] Chan, D. Y.; Halle, B. J. Colloid Interface Sci. 1984, 102, 400.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Möglichkeit an einem interessanten Thema zu arbeiten, für die guten Arbeitsbedingungen und für die fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit, für die Einführung in die präparative Nanochemie und für die Zeit, die er sich für die vielen sehr interessanten Diskussionen genommen hat.

Herrn Dr. Heimo Schnablegger danke ich für die SAXS Messungen und für die Einführung in die dynamische Lichtstreuung.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski und Frau Sylvia Bartholdi-Navrath danke ich für die TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. Alexander Eychmüller danke ich für die Ermutigung Vorträge zu halten und dafür, dass er mir die Gelegenheit dazu gab. Ich danke auch allen, die unter der Rohfassung dieser Vorträge gelitten haben.

Dem ganzen Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme und die vielen fröhlichen Stunden auch außerhalb der Arbeitszeit.

Für die gute Atmosphäre im Schreibraum sei Kirsten, Claudia, Malte und Karsten gedankt.

Ich danke Andrea für die gemeinsame Wassergymnastik, Tiefkühlpizza und die selbstgezüchtete Aquarienfauna und -flora.

Meinen fleißigen Praktikanten: Jan Holtmann, Britta Schulte und Alexander Prenzel danke ich für ihren Einsatz im Labor.

Allen Mitgliedern meiner Bridgerunde: Heike, Claudia, Holger und Olaf danke ich für die netten Stunden. An der Stelle noch ein ganz besonderer Dank dem selbstlosen Verfasser der praktischen Spielanleitung, die allen Anfängern den Einstieg erleichtert hat.

Und meiner Familie und allen Freunden danke ich für die Unterstützung und dafür, dass sie an mich geglaubt haben.

Lebenslauf

Name:	Joanna Monika Kolny
Geburtsdatum:	11.10.1971
Geburtsort:	Kraków/Polen

Schulbildung:

1978-1986	Grundschule Nr.14 in Zielona Góra /Polen						
1986-1989	Allgemeinbildendes Gymnasiums Nr. 1 in Zielona Góra/Polen						
7.6.1989	Abitur						
1991-1992	Sonderlehrgang für deutsche Aussiedler im Staffelsee-Gymnasium Murnau						
8.7.1992	Abitur						

Hochschulstudium und Promotion

Okt.1992-Nov.1998	Studium	Chem	ie/Diplo	m an	der	Ludwig-	
	Maximilians-Universität München						
4.5.1995	Diplomvorprüfung in Chemie						
19.2.1998	Diplomhauptprüfung in Chemie						
April 1998- Nov.1998	Diplomarbei	it in	physik	alischer	Chen	nie unter	
	Betreuung	von	Prof. D	r. H.	Weller	mit dem	
	Thema: "Computersimulation von						
	transmissionselektronenmikroskopischen						
	Aufnahmen von Halbleiter Nanoteilchen						
seit Febr.1999	Dissertation	in	physika	alischer	Chen	nie unter	
	Betreuung von Prof. Dr. H. Weller						

Beruflicher Werdegang:

Dez. 1998	Wissenschaftliche	Mitarbeiterin	der	Universität
	Hamburg			
seit Febr. 1999	Wissenschaftliche	Mitarbeiterin	der	Universität
	Hamburg			

Lehrerfahrungen:

SS 1999-SS 2002	Betreuung	von	Stude	enten	im
	Fortgeschrittenen	praktikum	in	physikalisc	her
	Chemie				
SS 2002	Betreuung der Üb	oungen "Phy	vsikalis	sche Chemie	: II"

Weitere Qualifikationen:

17.02.95	Sachkenntnis nach §5 der Chemikalienverbots	sVO
----------	---	-----

Veröffentlichungen und Präsentationen

- "Self-Organization of Cadmium Sulfide and Gold Nanoparticles by Electrostatic Interaction" Joanna Kolny, Andreas Kornowski, and Horst Weller, *Nano Lett.* **2002**, 2, 4, 361-364
- "Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles"
 Herwig Döllefeld, Kathrin Hoppe, Joanna Kolny, Kristian Schilling, Horst Weller and Alexander Eychmüller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, *19*, 4747-4753

- "Halbleiter- und Metallnanoteilchen als Bausteine für ionische Überstrukturen." Joanna Kolny, Andreas Kornowski, and Horst Weller; Poster, 100. Bunsentagung, 24.-26.05.2001, Stuttgart.
- "Präparation von Nanoteilchen in Lösung und Charakterisierung dieser Teilchen mit Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, TEM und XRD." Joanna Kolny, Vortrag, Nachwuchswissenschaftlerworkshop der

DFG, 20.-22.04.2001, Mülheim/Ruhr.

- "Halbleiter- und Metallnanoteilchen als Bausteine für ionische Überstrukturen." Joanna Kolny, Andreas Kornowski, and Horst Weller, Vortrag, 82. Bunsenkolloquium, Cluster und Nanopartikel: Gezielte Steuerung von Materialeigenschaften. 28.–29.06.2001, Berlin.
- "Self-Organization of Cadmium Sulfide and Gold Nanoparticles by Electrostatic Interaction."

Joanna Kolny, Andreas Kornowski, and Horst Weller, Vortrag, 224. ACS National Meeting, 18.-22.08.2002, Boston, MA/USA.

Erklärung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 10.10.2002 Joanna Kolny