

Der Wachstumsmechanismus von Goldnanopartikeln in Toluol

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

M.Sc. Tobias Redder

Hamburg, im Dezember 2016

Tag der Disputation: 24.02.2016

Druckfreigabe erteilt am: 24.02.2016

Gutachter:

Prof. Dr. Alf Mews

Prof. Dr. Horst Weller

Für meine Frau

Kurzfassung

Obwohl kolloidale Metallnanopartikel in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen verwendet werden, ist ihre Synthese auch heute noch eher eine Kunst als eine Wissenschaft. Die Untersuchung des Wachstumsmechanismus ist somit von großer Bedeutung, um die Synthese von Partikeln mit spezifischen Eigenschaften für verschiedenste Anwendungen zu ermöglichen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich der Wachstumsmechanismus von Metallnanopartikeln bei verschiedenen Synthesen unterscheidet. Daher ist es notwendig eine Vielzahl an Syntheserouten zu berücksichtigen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Wachstumsmechanismus von Goldnanopartikeln in Toluol mit Oleylamin als Reduktionsmittel und Ligand untersucht. Der Synthesevorschrift von Gao *et al.* folgend, wurden zwei separate Synthesen durchgeführt, wobei Aliquote aus der Lösung entnommen wurden, bis die finale Partikelgröße von etwa 10 nm erreicht war.

Die TEM Aufnahmen der einzelnen Proben wurden verwendet, um die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung zu untersuchen, welche im Anschluss als Ausgangspunkt für die Berechnung von UV-Vis Spektren dienten. Der Vergleich dieser berechneten Spektren mit den experimentell Erhaltenen gab Aufschluss über die Entwicklung der Partikelkonzentration und -größe. Röntgendiffraktogramme der Proben zeigten im Vergleich zu den TEM Partikelgrößen einen zeitverzögerten Anstieg der Kristallitgröße und deuten somit einen Agglomerationsprozess an.

Über den Verlauf der Reaktion konnten durch die Verwendung einer Zentrifuge in Verknüpfung mit verschiedenen Lösungsmitteln drei unterschiedliche Partikelgrößenklassen isoliert und mittels Elementaranalyse untersucht werden. Der Verlauf der in diesen drei Klassen gebundenen Mengenteile wurde mittels computergestützter Simulationen an verschiedene Wachstumsmodelle für Nanopartikel angepasst.

Mit diesen Simulationen und den experimentell erhaltenen Daten konnte der Wachstumsmechanismus dieser Synthese aufgeklärt werden. Zu Beginn der Reaktion findet ein langsamer Reduktionsprozess des Eduktes statt, der im Anschluss an die Reduktion einen Agglomerationsprozess der kleinen Partikel auslöst, der erst mit Erreichen der finalen Partikelgröße stoppt.

Abstract

Colloidal nanoparticle nucleation and growth is not fully understood by now and it is considered more an art than a science. Consequently, this is an important field of research to allow for the synthesis of particles with tailor-made properties like size, shape and crystal structure, to fit specific applications. It is however known that nanoparticle growth mechanisms are often only valid for specific synthesis routes, therefore making it necessary to investigate specific growth reactions. In this thesis the synthesis of gold nanoparticles in toluol with oleylamine as ligand and reducing agent was investigated using *ex-situ* techniques. Following the synthesis procedure presented by Gao *et al.*, two separate syntheses were used to take sample aliquots during nanoparticle growth until the maximum diameter of 10 nm was reached.

TEM images were used to derive the particle size distribution, which were in turn used to calculate UV-Vis spectra using DDSCAT calculations. Subsequently the calculated spectra were compared with measured ones to obtain insights about the particle size and concentration during the growth reaction. X-ray diffraction experiments revealed a delayed increase in crystal domain size, thus implying a growth mechanism based on an agglomeration process.

After separating particle species using an ultracentrifuge and a variety of different solvents, three different particle classes could be isolated and analysed using plasma coupled mass spectrometry. The results obtained from this investigations were accompanied by additional computer-assisted simulations to fit the different amounts of gold in this classes to a variety of different nanoparticle growth models.

With the help of these simulations the growth pathway of gold nanoparticles in toluene could be clarified. In the beginning of the reaction the starting material is slowly reduced by the oleylamine, thus controlling the speed of the reaction. Following this slow process the particles start to agglomerate to form bigger particles, which in turn undergo a recrystallisation to form uniform gold nanoparticles with a mean diameter of around 10 nm.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Kolloide	3
2.2 Goldnanopartikel	4
2.2.1 Optische und elektronische Eigenschaften	4
2.2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen	5
2.3 Partikelnukleationsmodelle	7
2.3.1 Klassische Nukleationstheorie	7
2.3.2 Prinzip der kolloidalen Stabilität	11
Attraktive Kräfte - van-der-Waals Interaktion	11
Repulsive Kräfte - Elektrische Doppelschicht	12
DLVO-Theorie	14
Sterische Stabilisierung	15
2.3.3 Thermodynamik und kolloidale Stabilität	16
2.4 Partikelwachstum	16
2.4.1 Klassisches Partikelwachstum	16
2.4.2 Kolloidale Stabilität beim Nanopartikelwachstum	20
Wachstumsmechanismus Kategorie 1	20
Wachstumsmechanismus Kategorie 2	21
2.5 Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit	22

3	Material und Methoden	23
3.1	Chemikalien	23
3.2	Methoden	24
3.2.1	Synthese von Goldnanopartikeln	24
	Synthese 1	24
	Synthese 2	25
3.2.2	UV-Vis Spektroskopie	25
3.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	25
3.2.4	Röntgendiffraktometrie	25
3.2.5	Elementaranalytik	25
	ICP-MS	26
	Colorimetrische Nachweise	27
	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie	28
3.3	Software	28
3.3.1	Mie-Theorie	28
3.3.2	DDSCAT	30
3.3.3	DISCUS Software Package	31
3.3.4	Wachstumssimulationen	33
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Transmissionselektronenmikroskopie der Goldnanopartikel	37
4.2	UV-Vis Spektroskopie	43
4.3	Röntgendiffraktion	53
4.4	Trennung und Separation der Goldspezies	65
	4.4.1 Ultrazentrifugation	65
	4.4.2 Präzipitation größerer Goldnanopartikel	65
4.5	Elementaranalytik	66
	4.5.1 Graphitrohr AAS	66
	4.5.2 ICP-MS	68
4.6	Wachstumssimulation	75
4.7	Wachstumsmechanismus	85
5	Zusammenfassung	91
6	Literatur	93
	Anhang	99
	Sicherheit und Entsorgung	101

Danksagung	107
Erklärung der Selbstständigkeit	109

Abbildungsverzeichnis

2.1	Fotografie des Lycurgus Bechers im Britischen Museum.	4
2.2	Schematische Darstellung des LCAO Modells.	5
2.3	Darstellung eines Oberflächenplasmons.	6
2.4	Freie Gibbs Energie in Abhängigkeit der Übersättigung.	9
2.5	LaMers Prinzip der Burstnukleation.	11
2.6	Schematische Darstellung des Interaktionspotentials zwischen zwei Nanopartikeln.	15
2.7	Reaktionsverlauf einer Nanopartikelsynthese nach dem LSW-Modell. .	18
2.8	Berechnete Größenverteilung nach dem Schmoluchowski-Modell. . . .	19
2.9	Schematische Darstellung des Goldnanopartikelwachstums nach Kategorie 1.	21
3.1	Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur für die Synthese von Goldnanopartikeln.	24
3.2	Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma.	26
3.3	Reaktionsgleichung und Farbänderung der TMB-Nachweisreaktion. .	27
3.4	Berechnetes Absorptionsspektrum eines Goldnanopartikels.	31
3.5	Simulierte Goldnanopartikelstruktur mit korrespondierendem Pulverdiffraktogramm.	32
3.6	Verlauf einer Wachstumssimulation auf Basis der hier vorgestellten Methodik.	35
4.1	TEM Bilder und Histogramme für Goldnanopartikel aus Synthese 1 und 2.	38
4.2	TEM Aufnahmen und Größenverteilungen aus Synthesen 1 und 2. . .	39
4.3	Darstellung der durchschnittlichen mittleren Partikelgröße aus zwei Auszählungen beider Synthesen gegen die Reaktionszeit	40
4.4	TEM Aufnahme und Histogramm für Goldnanopartikel aus Synthese 2 nach 30 min Reaktionszeit.	41

4.5	Entwicklung der Optischen Dichte bei 300 nm der Goldnanopartikel aus Synthese 2 gegen die Reaktionszeit.	44
4.6	UV-Vis Spektren aus Synthese 1, nach 0, 50, 80 und 120 Minuten. . .	45
4.7	Zeitliche Entwicklung der Optischen Dichte bei 524 nm für Synthese 1 und 2.	46
4.8	Vergleichende Darstellung der UV-Vis Spektren von AuNPs mit einem mittleren Durchmesser von 10.84 nm und einem auf Basis der Mie-Theorie berechnetem Spektrum von AuNPs mit einem Durchmesser von 10 nm.	47
4.9	Berechnete UV-Vis Spektren für Goldnanopartikel verschiedener Größen. Alle Spektren sind über die Atomanzahl innerhalb der Partikel auf das Spektrum des 20 nm großen Partikels normiert.	49
4.10	(a) zeigt die TEM-Größenverteilung der 50 min Probe aus Synthese 1 (8.69 ± 1.81 nm) auf deren Basis das in Abbildung (b) gezeigte Spektrum berechnet wurde.	50
4.11	Berechnete Konzentration der Nanopartikel (rot) aus Synthese 1 in Abhängigkeit der in Abbildung 4.3 gezeigten Partikelgrößen, hier in blau dargestellt, über den Verlauf der zweistündigen Reaktion. . . .	51
4.12	Berechnete Konzentration der Nanopartikel (rot) aus Synthese 2 in Abhängigkeit der in Abbildung 4.3 gezeigten Partikelgrößen, hier in blau dargestellt, über den Verlauf der zweistündigen Reaktion. . . .	52
4.13	Röntgendiffraktogramme von AuNPs, Toluol und der Bulk Goldreferenz.	54
4.14	AuNP Röntgendiffraktogramm Subtraktion des Hintergrunds. . . .	55
4.15	Zeitabhängige Entwicklung der Röntgenreflexe von Synthese 2. . . .	56
4.16	Entwicklung der Streuintensität im Verlauf der Reaktion und Darstellung einzelner korrespondierender Diffraktogramme.	58
4.17	Partikelgrößen auf Basis von Gleichung 4.2 und korrespondierende Größen von den TEM-Aufnahmen.	60
4.18	Berechnete Röntgendiffraktogramme von Goldnanopartikeln unterschiedlicher Größen.	61
4.19	Berechnetes Röntgendiffraktogramme auf Basis einer TEM Größenverteilung.	62
4.20	Diffraktogramm des Cer(IV)-Oxid Standards, welches unter identischen Messbedingungen erhalten wurde.	63
4.21	Berechnetes Röntgendiffraktogramm auf Basis einer TEM Größenverteilung und einer künstlichen Addition von kleinen AuNPs.	64

4.22	Goldgehalt der einzelnen Proben im Vergleich zu den unbehandelten Proben. Die Präzipitation der Partikel erfolgte mit einem 1:1 Gemisch von Ethanol und Methanol im zwanzigfachen Überschuss.	67
4.23	Resultat der ICP-MS und AAS Analysen in Abhängigkeit der Reaktionszeit.	68
4.24	Darstellung der Goldmengen der zwei verschiedenen Spezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit.	69
4.25	Darstellung der Goldmengen der drei verschiedenen Spezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit.	71
4.26	Resultate des ermittelten Goldgehaltes gegen die Reaktionszeit für die ICP-MS Analyse der Separation mittels UZ sowie EtOH/MeOH. Zusätzlich ist das mittels Atomabsorptionsspektrometrie erhaltene Resultat der EtOH/MeOH Separation gezeigt.	72
4.27	Zusammenfassung der gefundenen Goldmengen in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die aktualisierte Aufteilung in drei Spezies.	74
4.28	Zusammenfassende Darstellung einer Wachstumssimulation nach Kapitel 3.3.4 mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0.	76
4.29	Vergleichende Darstellung der verschiedenen Grenzen zwischen Spezies 2 und 3 in einer Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0.	78
4.30	Zusammenfassende Darstellung einer Wachstumssimulation nach Kapitel 3.3.4 mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0.01.	79
4.31	Zusammenfassende Darstellung eines Simulationsdurchgangs mit vorgelagerter Reduktionsreaktion des Eduktes nach dem Modell in Gleichung 4.3 mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1, einer Zerfallsrate k_2 von 0 und $k_{Reduktion}$ von 0.2.	81
4.32	Resultate der Simulation mit vorgeschaltetem Reduktionsschritt und maximaler Partikelgröße von etwa 7.5 nm.	83
4.33	Vergleichende Darstellung der verschiedenen Grenzen zwischen Spezies 2 und 3 in einer Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 10000 im Vergleich zur Reduktionsgeschwindigkeitsrate $k_{Reduktion} = 0.01$. . .	85
4.34	Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel nach Gao <i>et al.</i> in Toluol	89

Abkürzungsverzeichnis

D	Durchmesser
N_{Atom}	Atomanzahl
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Tetrachloridogold(III)säure-Trihydrat
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AuNP	Goldnanopartikel
DDA	<i>Discrete-Dipole Approximation</i>
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
EDL	Elektrische Doppelschicht
EtOH	Ethanol
fcc	kubisch flächenzentriert
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
LCAO	Lineare Kombination von Atomorbitalen
LSW-Modell	Lifshitz-Slyozov-Wagner Modell
MeOH	Methanol
OA	Oleylamin
PSD	Partikelgrößenverteilung
SAXS	Kleinwinkelröntgendiffraktion
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMB	3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin

UZ Ultrazentrifuge

WAXS Weitwinkelröntgendiffraktion

XRD Röntgendiffraktogramm

1 Einleitung

Kolloidale Metallnanopartikel sind vor allem auf Grund ihrer einzigartigen, größenabhängigen Eigenschaften interessant.[1–7] Doch trotz ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist die Synthese von kolloidalen Metallnanopartikeln im Moment „eher eine Kunst als eine Wissenschaft“[8], da es zur Zeit noch nicht möglich ist Partikel-nukleation direkt zu beobachten.[9]

Die Aufklärung der Wachstumsmechanismen ist somit von entscheidender Bedeutung, um Partikeleigenschaften optimal an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Vor allem Goldnanopartikel (AuNP) finden vielfältige Anwendung als Katalysatoren[1, 5–7, 10–14], Sensormaterial[11, 15] sowie als Marker in der Biomedizin.[1, 3, 16, 17] Die nasschemische Synthese von AuNPs beruht auf der Reduktion eines Gold-III-Salzes, meist Tetrachloridogold(III)säure-Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mit einem Reduktionsmittel, um die aktive Spezies für das Wachstum bereitzustellen. Basierend auf der Stärke des Reduktionsmittels ist entweder die Reduktion des Eduktes oder das Wachstum der Partikel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.[18]

Nach diesem Konzept können diese, meist in wässriger Lösung stattfindenden, Wachstumsreaktionen in zwei Klassen eingeteilt werden. Allerdings zeigt sich nach Untersuchung entsprechender Synthesen, dass ein vorgeschlagener Wachstumsmechanismus oftmals nur für die jeweilige Syntheseroute gültig ist und bereits eine Änderung des Reduktionsmittels zu einer anderen Wachstumsmechanik führen kann.[18, 19] Die bekannten Wachstumsschritte für die Bildung von AuNPs beinhalten klassische Konzepte, wie Agglomeration und Ostwald Reifung, sowie Reaktionswege über Intermediate und metastabile Zustände aber auch verschiedenste Kombinationen dieser Konzepte.[1, 8, 18–26] Neben der klassischen Nukleationstheorie und ihrer Anpassung für Nanostrukturen nach LaMer[27] gibt es ein von Polte *et al.* vorgeschlagenes Konzept, welches auf der kolloidalen Stabilität der einzelnen Spezies beruht.[18] Diese beiden Konzepte unterscheiden sich hauptsächlich in der jeweiligen Erklärung von Partikel-Stabilität und treibender Kraft des Wachstums. Ausgehend von dieser Sachlage ist es daher verständlich, dass in der Literatur selbst für identische Synthesen unterschiedliche Mechanismen vorgestellt wurden.[18, 19, 28–32] Die wohl bekannteste Synthese von AuNPs ist die Turkevich Methode, welche auf der Reduk-

tion des Goldsalzes mit Natriumcitrat in wässriger Umgebung beruht und für die zurzeit ein drei-schrittiger Mechanismus postuliert wird.[18–20, 29] Die Methoden, welche hierbei für die Analyse der Wachstumsmechanismen verwendet werden, sind abhängig von der Reaktionszeit der jeweiligen Synthese. Diese reicht von einigen Sekunden bei der Brust Synthese bis hin zu mehreren Minuten für die Turkevich Synthese[10, 29]. Die einzelnen Synthesen werden im Folgenden entweder *in-situ* oder *ex-situ* untersucht. Hierbei werden unter anderem Kleinwinkelstreuung (SAXS), Weitwinkelstreuung (WAXS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und optische Spektroskopie verwendet, um die Wachstumsmechanismen aufzuklären.[1, 2, 20, 24, 33–36]

Neben der ebenfalls in wässriger Lösung durchgeführten Synthese nach Brust[37], die sich von der Turkevich Methode durch die Wahl des Reduktionsmittels unterscheidet, beschreiben Gao *et al.* die Synthese von AuNPs in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Toluol.[10] Während die Reaktionsmechanismen für die beiden erstgenannten Reaktionen zur Synthese von AuNPs bereits hinreichend untersucht wurden, ist der Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel für die Synthese in Toluol noch unbekannt. In dieser Arbeit wird ein möglicher Reaktionsweg für die Synthese von AuNPs in Toluol vorgestellt. Dieser basiert auf Ergebnissen der Transmissionselektronenmikroskopie, optischen Spektroskopie und Röntgendiffraktion. Begleitend zu diesen Methoden wurden Struktursimulationen, berechnete optische Spektren und Elementaranalysen verwendet, um die erhaltenen Daten zusammenzubringen und den Mechanismus aufzuklären.

2 Theorie

2.1 Kolloide

Bei Kolloiden handelt es sich um Substanzgemische, die weder als homogen noch als heterogen definiert werden können. Dies bedeutet, dass obwohl eine Phasengrenze, die für ein heterogenes Gemisch spricht, existiert, diese jedoch nicht zu erkennen ist, das Gemisch also homogen erscheint. Die typische Größe dieser Teilchen liegt zwischen 1 und 1000 nm.[38] Kolloidale Systeme können auf zwei verschiedene Arten klassifiziert werden. Eine Einteilung nach Aggregatzuständen der jeweiligen Phase unterscheidet zum Beispiel Sole, fest in flüssig sowie Dispersionen, fest in flüssig. Die zweite Möglichkeit der Unterteilung beruht auf ihrer Struktur und Interaktion mit der dispersen Phase, also dem umgebenden Medium der Kolloidteilchen.

Nach H. Staudinger gibt es drei Gruppen von Kolloiden: Molekül-, Assoziations- und Dispersionskolloide. Makromoleküle, welche meist als Knäuel vorliegen und aus kovalent vernetzten Atomen bestehen, bilden die Gruppe der Molekülkolloide. Mizellen und Vesikel formen die Gruppe der Assoziationskolloide. Die in dieser Arbeit verwendeten Goldnanopartikel gehören zu der Gruppe der Dispersionskolloide.[39] Die Partikel sind thermodynamisch nicht stabil und müssen durch Liganden mittels kinetischer Stabilisierung in der dispersen Phase gehalten werden. Im Allgemeinen beruht die Stabilität dieser Kolloide auf der Ausbildung einer Passivierung an der Oberfläche. Dabei hängt die Stärke dieser Passivierung sowohl von der dispersen Phase, als auch von den Liganden auf der Oberfläche ab. In wässriger Umgebung führt dies zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Diese besteht aus einer festen Schicht von Ionen an der Oberfläche des Teilchens, welche ausschlaggebend für die Beweglichkeit des Teilchens ist.[39, 40] Über dieser Schicht unbeweglicher Ionen liegt eine Schicht beweglicher Ionen. Diese beiden Schichten werden nach der Stern-Gouy-Chapman Theorie als elektrische Doppelschicht bezeichnet und dienen der gegenseitigen Aufhebung der attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen den einzelnen Teilchen.[38, 41, 42]

2.2 Goldnanopartikel

Der folgende Abschnitt dient der Diskussion der optischen und elektronischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln. Anschließend werden bekannte Wachstums- und Nukleationsmodelle aus der Literatur näher vorgestellt.

2.2.1 Optische und elektronische Eigenschaften



Abbildung 2.1: Eine Fotografie des Lycurgus Bechers im Britischen Museum. Die Wandung erscheint grün oder rot in Abhängigkeit von der Einfallsrichtung des Lichts und dem Betrachtungswinkel.

Die Verwendung von kolloidalen Metallnanopartikeln erfolgte aufgrund ihrer optischen Eigenschaften erstmals im antiken Rom. Das bekannteste Beispiel ist der sogenannte Lycurgus-Becher, der in Abbildung 2.1 abgebildet ist.[15, 43–46] Abhängig vom Einfallswinkel des Lichts wechselt der Lycurgus-Becher die Farbe von rot zu grün. Die erste systematische Untersuchung von kolloidalem Gold erfolgte vor rund 160 Jahren durch Michael Faraday[47] und zeigte, dass sich die Eigenschaften kolloidalen Goldes in Abhängigkeit ihrer Größe von denen des Festkörpers unterscheiden.[47, 48]

Im Festkörper verfügt Gold über eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von $4.0786 \text{ \AA}$ [49] und folgender Elektronenkonfiguration: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^1$. Diese ungewöhnliche Verteilung der Elektronen in den f-Orbitalen ist den relativistischen Effekten geschuldet.[40, 50, 51] Bei zunehmender Ordnungszahl eines Atoms nimmt in gleichem Maße die Geschwindigkeit der kernnahen Elektronen zu, wodurch ihre Masse ebenso erhöht wird. Um diesen

Zustand energetisch auszugleichen, kommt es zeitgleich zu einer Kontraktion der s- und p-Orbitale und einer Expansion der d- und f-Orbitale. Dies beeinflusst die energetische Orbitalreihenfolge und verleiht zum Beispiel Gold seine charakteristische Farbe.[50] Als makroskopischer Festkörper ist Gold ein elektrischer Leiter. Dies liegt an der großen Anzahl einzelner Atomorbitale, welche durch lineare Kombination Molekülorbitale bilden (LCAO) und zu einer Überlappung des Leitungsbandes mit dem Valenzband führt.

Dieser in der LCAO-Theorie beschriebene Ansatz ist in Abbildung 2.2 dargestellt und zeigt, wie die Bildung von bindenden (σ^b), nichtbindenden (σ^{nb}) und antibindenden (σ^*) Molekülorbitalen zur Ausbildung eines Energiebandes beitragen.[40, 50]

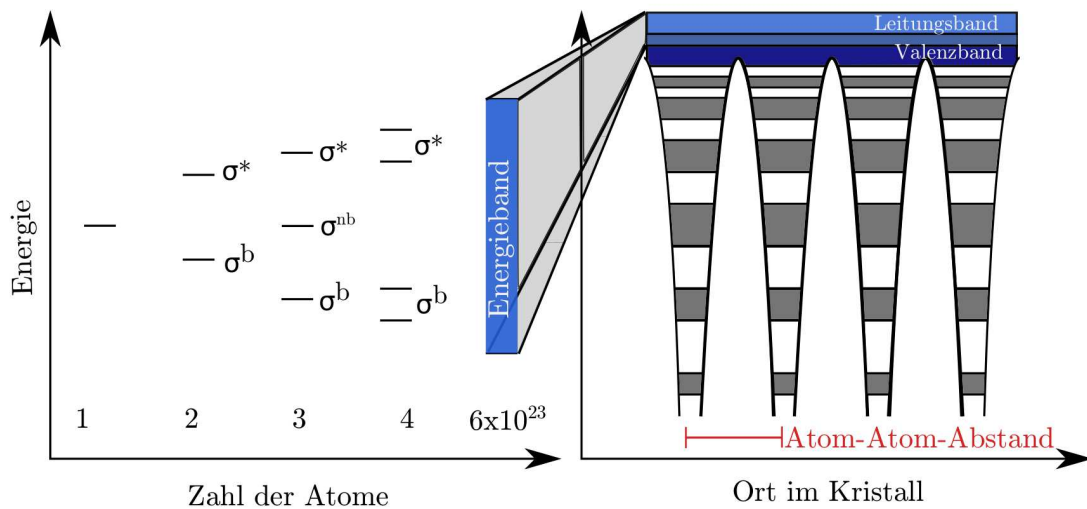


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des LCAO Modells zur Ausbildung der Bandstruktur. Während die kernnahen Elektronen in einem Metall stärker gebunden sind, bewegen sich die äußeren Elektronen in einem Elektronengas durch den Kristall. Verändert nach [50, 52].

Die Kombination einiger weniger Atomorbitale führt zur Ausbildung einer identischen Anzahl von Molekülorbitalen mit definiertem energetischem Abstand. Dieser Abstand zwischen den einzelnen Orbitalen wird kleiner, je größer die Anzahl der beteiligten Atome ist, sodass bei einer hinreichend großen Atomanzahl ein kontinuierliches Energieband gebildet wird. Dieses wird hierbei von den kernfernen Elektronen gebildet, da die kernnahen Elektronen an den Atomrümpfen lokalisiert sind. Der metallische Zustand ist auf die Existenz dieses Energiebandes zurückzuführen, da dies eine hohe Beweglichkeit der Elektronen verursacht, welche zum Beispiel für die elektrische Leitfähigkeit benötigt wird. Metalle unterscheiden sich somit von Halbleitern, bei denen das Leitungs- und Valenzband durch die Bandlücke getrennt sind. Ist diese Bandlücke größer als 4 eV, handelt es sich um einen Isolator.[40, 50] Abbildung 2.2 zeigt neben der Ausbildung des kontinuierlichen Energiebandes auch die elektronische Struktur eines metallischen Festkörpers.

2.2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Die Wechselwirkung von Metallen mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle beruht hauptsächlich auf den frei beweglichen Elektronen des Leitungsbandes, wie es in Abbildung 2.2 dargestellt ist.[53, 54] Die Gesamtheit dieser Elektronen, das Elektronengas, wird durch die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld

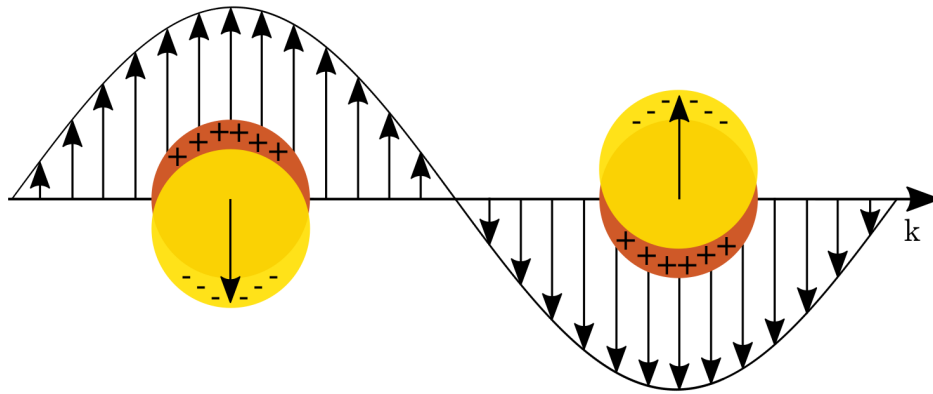


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Elektronenbewegung der Leitungsbandelektronen eines Goldnanopartikels unter Einwirkung einer elektromagnetischen Welle. Verändert nach [17].

kohärent in Schwingung versetzt. Diese Schwingung findet um 180° versetzt zur Phase der einfallenden Welle statt und erzeugt im Metall eine lokalisierte Schwankung der Elektronendichte, was die Bildung eines Dipols auslöst, und auch als Plasmon bezeichnet wird. Aufgrund der entgegengesetzten Phase der Plasmonschwingung verfügen Metalle über eine hohe Reflektivität und den charakteristischen metallischen Glanz im Bereich des sichtbaren Lichts.[54]

Die schematische Darstellung dieser elastischen Auslenkung der Leitungsbandelektronen durch die einfallende Lichtwelle in Nanopartikeln ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das Plasmon bewegt sich in Ausbreitungsrichtung k durch das Material, ist jedoch im Inneren eines Nanopartikels aufgrund der Größe dieser Partikel eingeschränkt, da der Durchmesser dieser Partikel sehr viel kleiner ist, als die Wellenlänge des einfallenden elektromagnetischen Feldes. Es kommt somit zu einer Einschränkung der Plasmonenbeweglichkeit innerhalb des Partikels und der Ausbildung einer Resonanzfrequenz. Im Falle, dass die Resonanzbedingung erfüllt ist, also die Schwingungsfrequenz der Leitungsbandelektronenwolke identisch mit der des einfallenden Feldes ist, kommt es zur sogenannten lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) und der Ausbildung einer Absorptionsbande. Diese Absorptionsbande ist somit stark von der Größe und Form der Partikel, dem umgebenden Medium und eventuell vorhandenen Liganden abhängig.[15] Die Mindestgröße für die Ausbildung eines lokalisierten Oberflächenplasmons liegt bei Goldnanopartikeln bei etwa 2.5 nm.[46] Oberhalb dieser Größe ist es somit prinzipiell möglich die Partikelform und -größe aus der spektralen Lage des Oberflächenplasmons zu bestimmen.[2]

2.3 Partikelnukleationsmodelle

Der Nukleations- und Wachstumsmechanismus von Nanopartikeln wird auch 150 Jahre nach Faraday's Untersuchung von kolloidalen Goldfilmen noch kontrovers diskutiert.[18, 47, 55]

Die folgenden Abschnitte behandeln daher zunächst die Konzepte der klassischen Nukleationstheorie sowie des Partikelwachstums nach thermodynamischen Gesichtspunkten, bevor Nukleation und Wachstum der Partikel auf Basis der kolloidalen Stabilität diskutiert werden.

2.3.1 Klassische Nukleationstheorie

Die theoretische Betrachtung der Partikelnukleation mit der klassischen Nukleationstheorie beruht auf der Arbeit von Becker und Döring über die Kondensation von übersättigten Dämpfen.[56] Sie postulierten, dass ein übersättigtes System stets versuche, die Freie Gibbs Energie zu minimieren. Die Weiterentwicklung für die Betrachtung der Nanopartikelnukleation wurde Anfang der 1950er Jahre von LaMer[27] vorgestellt. Im Allgemeinen wird hierbei zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden. Nukleation an Grenzflächen oder an bereits bestehenden Partikel wird als heterogene Nukleation bezeichnet, während homogene Nukleation spontan und zufällig abläuft, sobald ein überkritischer Zustand, wie zum Beispiel eine Übersättigung, vorliegt. Die Nukleation von Nanopartikeln ist eine homogene Nukleation. Daher kann die freie Gibbs Energie für diesen freiwillig ablaufenden Prozess nach Gleichung 2.1 bestimmt werden.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1}$$

ΔG bezeichnet somit die Energiedifferenz zwischen der Bildung von Partikeln und ihrer Auflösung. Die Entropie (S) strebt ein Maximum an und begünstigt somit den Auflösungsprozess der Nanopartikel, während die Bildung von Partikeln, also die Minimierung der Enthalpie (H) das Partikelwachstum begünstigt. Generell gilt somit, dass der Nukleationsprozess einsetzt, sobald die Minimierung der Enthalpie gegenüber der Maximierung der Entropie begünstigt ist. Bei Nanopartikeln ist hierbei die Oberflächenspannung zu berücksichtigen, da sich diese mit steigender Partikelgröße verändert und somit direkten Einfluss auf das Wachstum der Partikel hat. Die Oberflächenspannung eines Partikels ist sowohl von der materialspezifischen Ober-

flächenspannung γ , als auch der Kugeloberfläche des Partikels abhängig. Es ergibt sich somit für $\Delta G_{\text{Oberflächenspannung}}$ folgendes:

$$\Delta G_{\text{Oberflächenspannung}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2)$$

Die Differenz der freien Enthalpie der Partikelbildung lässt sich somit durch Gleichung 2.3 ausdrücken.

$$\Delta G_{\text{Partikel}} = \Delta G_{\text{Bindung}} - \Delta G_{\text{Oberflächenspannung}} \quad (2.3)$$

$\Delta G_{\text{Bindung}}$ beschreibt den energetischen Vorteil, welcher sich entweder aus der Addition eines Atoms an den Nukleus oder der Verbindung mehrerer Atome untereinander ergibt. Er beschreibt die konzentrationsabhängige Energiedifferenz zwischen der Bildung und Auflösung einer planaren Oberfläche nach Gleichung 2.4 mit der Anzahl der Atome n und dem Übersättigungsfaktor Sa . Dieser ergibt sich aus dem Konzentrationsverhältnis der gelösten Spezies im Vergleich zum Festkörper. Für den Fall, dass $Sa > 1$ ist, wird die Bildung der Oberfläche gegenüber der Auflösung bevorzugt.

$$\Delta G_{\text{Bindung}} = n(G_{\text{Bulk}} - G_{\text{gelöst}}) = -nkT \ln(Sa) \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 gilt muss aufgrund der Größenabhängigkeit dieser Energiebeiträge für das Kugelvolumen der Partikel angepasst werden. Hierfür wird die molare Menge der Atome n auf Basis des spezifischen Atomvolumens durch die Anzahl der Atome innerhalb des Partikels ersetzt und es ergibt sich aus Gleichung 2.4 für $\Delta G_{\text{Bindung}}$ folgendes, wobei Sa in diesem Zusammenhang den Quotienten der freien Atome oder Ionen in Lösung und der Anzahl von Partikeln, welche sich aus diesem Edukt bilden, beschreibt:

$$\Delta G_{\text{Bindung}} = -\frac{4}{3V_{\text{Atom}}} \pi r^3 kT \ln(Sa) \quad (2.5)$$

Einsetzen der Terme für $\Delta G_{\text{Bindung}}$ und $\Delta G_{\text{Oberflächenspannung}}$ in Gleichung 2.3 liefert somit:

$$\Delta G_{\text{Partikel}} = -\frac{4}{3V_{\text{Atom}}} \pi r^3 kT \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.6)$$

Die Oberflächenspannung ist bei sehr kleinen Partikeln jedoch keine Materialkonstante mehr, sondern von der Größe dieser Partikel abhängig und muss nach Xiong

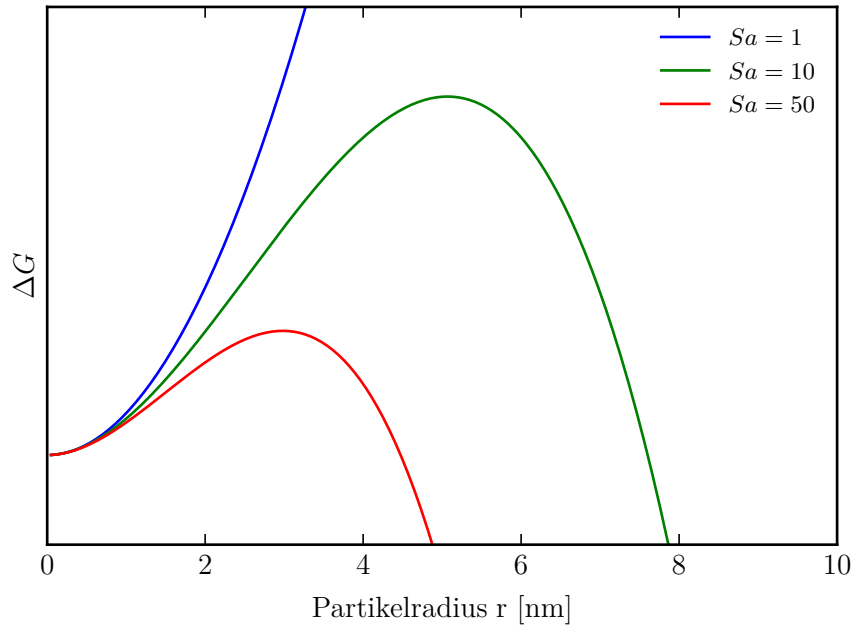


Abbildung 2.4: Freie Gibbs Energie in Abhängigkeit der Übersättigung Sa . Das Maximum bezeichnet den kritischen Radius (r_C) der jeweiligen Kurven. Für $Sa = 1$ ergibt sich kein Maximum.

et al. mit dem Atomdurchmesser d , sowie dem Partikeldurchmesser D entsprechend Gleichung 2.7 korrigiert werden.[57, 58]

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{1.45d}{D} \right) \quad (2.7)$$

Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie in Abhängigkeit der Partikelgröße für verschiedene Übersättigungsfaktoren Sa . Es ist zu erkennen, dass sich für ΔG ein Maximum ergibt, sobald Sa größer 1 ist. Dieses Maximum bezeichnet den sogenannten kritischen Radius (r_C). Partikel, welche größer sind als r_C , würden im Verlauf der Reaktion wachsen, während kleinere Partikel sich auflösen. Wenn keine Übersättigung vorliegt, bildet sich kein Maximum aus. Unter diesen Umständen findet kein Partikelwachstum statt, da sich keine Triebkraft ausbildet, welche diese Reaktion begünstigen würde.

Ausgehend von Abbildung 2.4 und der Ableitung von Gleichung 2.6 für den kritischen Radius (r_C) ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$r_C = \frac{2\gamma V_{\text{Atom}}}{kT \ln(Sa)} \quad (2.8)$$

Für den kritischen Radius kann nun im Folgenden durch Einsetzen in Gleichung 2.6 die Freie Gibbs Energie am Maximum bestimmt werden. Dies entspricht der Aktivierungsenergie (ΔG_C) für das Partikelwachstum. Auf Basis von ΔG_C kann nun die Geschwindigkeit der Keimbildung (J) nach Gleichung 2.9 bestimmt werden.

$$J(T, \Delta G_C) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right) \quad (2.9)$$

J beschreibt die Geschwindigkeit, mit der nach Überwindung der Aktivierungsenergie neue Keime gebildet werden, welche im Anschluss an den Nukleationsprozess über verschiedene Wachstumsmechanismen, wie zum Beispiel heterogene Nukleation, zu größeren Strukturen wachsen. Somit gilt für die Geschwindigkeit der Partikelbildung eine direkte Abhängigkeit zur Übersättigung Sa . Je höher die Übersättigung, desto geringer ist die benötigte Aktivierungsenergie. Nach Viktor LaMer wurde die oben beschriebene klassische Nukleationstheorie für den Nukleations- und Wachstumsprozess von Nanostrukturen angepasst.[27] Er entwickelte das Schema der Burstnukleation. Für die klassische Nukleationstheorie gilt, dass sowohl homogene als auch heterogene Nukleation gleichzeitig auftreten können. Dies bedeutet, dass Partikelnukleation und -wachstum nicht voneinander separiert sind. Nach dem Prinzip der Burstnukleation ist es jedoch möglich, diese beiden Vorgänge voneinander zu trennen. Der Nukleations- und Wachstumsprozess gliedert sich nach LaMer in drei Abschnitte. Abbildung 2.5 zeigt das Prinzip der Burstnukleation anhand der zunehmenden Monomerkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

In Phase I steigt die Monomerkonzentration, zum Beispiel durch die Reduktion eines Eduktes, bis die Monomerkonzentration eine kritische Übersättigung (C_{Sa}) erreicht. An diesem Punkt ist homogene Nukleation zwar möglich aber sehr unwahrscheinlich.[27] Nachdem die Monomerkonzentration die kritische Minimalkonzentration für die Selbstnukleation (C_{min}) erreicht hat, wird diese in Phase II ausgelöst. Nun finden zwei konkurrierende Reaktionen statt. Durch die Reduktion des Eduktes wird weiterhin Monomer zur Verfügung gestellt, während konkurrierend stattfindende Selbstnukleation Monomer verbraucht. Wenn die Selbstnukleation mehr Monomer verbraucht als durch Reduktion nachgeliefert wird, so wird die Monomerkonzentration unter C_{min} sinken. Dies verhindert somit in Phase III die weitere Nukleation von Partikeln. Stattdessen löst das verbliebene Monomer das Partikelwachstum durch heterogene Nukleation aus.[27] Obwohl dieses Modell allgemein anerkannt wird, um den Nukleationsprozess von Nanopartikeln zu erklären, so ist es dennoch nicht in der Lage das anschließende Wachstum der Partikel in Gänze zu beschreiben. Eine

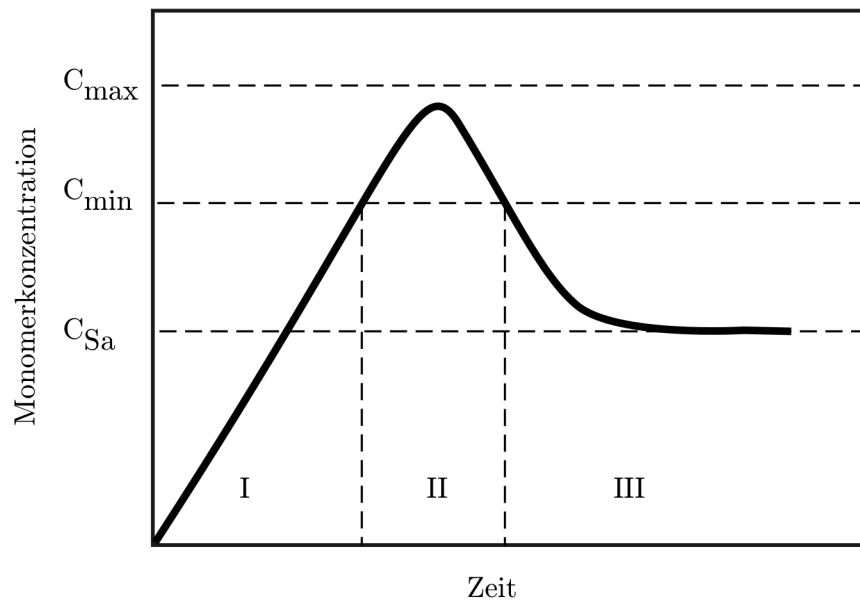


Abbildung 2.5: Ablaufschema der Burstnukleation in drei Phasen nach Viktor LaMer. Verändert nach [18, 27].

weiterführende theoretische Betrachtung des Nanopartikelwachstums wird daher in Kapitel 2.4 vorgestellt.

2.3.2 Prinzip der kolloidalen Stabilität

Die Stabilisierung von kolloidalen Nanopartikeln im dispersen Medium ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Der folgende Abschnitt wird daher die einzelnen auf diese Nanopartikel wirkenden Kräfte näher erläutern.

Attraktive Kräfte - van-der-Waals Interaktion

Im Allgemeinen sind Partikel mit Größen von wenigen Nanometern in Lösung thermodynamisch nicht stabil, da sie auf kurze Distanz von attraktiven Kräften zur Agglomeration getrieben werden.[18] Diese attraktiven Kräfte gliedern sich in van-der-Waals, elektrostatische oder magnetische Kräfte und führen ohne konkurrierende repulsive Kräfte zur Agglomeration und Verschmelzung der Partikel. Die Balance zwischen attraktiven und repulsiven Kräften wird meist mit dem Lennard-Jones

Potential veranschaulicht, welches die Wechselwirkung zweier Moleküle mit dem Abstand r beschreibt (Gleichung 2.10).

$$W(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2.10)$$

Die beiden Faktoren C und B beschreiben hierbei die attraktiven van-der-Waals Kräfte sowie die repulsive Bornabstoßung[40, 50], welche die materialabhängige Abstoßung zweier Teilchen mit gleicher Oberflächenladung erfasst. Die van-der-Waals Kräfte ($W_{\text{attraktiv}}(A)$) zwischen zwei Partikeln mit dem Abstand A ist gleich der Summe aller zwischen diesen bestehenden intermolekularen Kräften. Nach Hamaker *et al.* ergibt sich für die attraktiven Wechselwirkungen zwischen zwei sphärischen Partikeln mit dem Radius R Gleichung 2.11. Mit der Elektronendichte ρ der beiden Partikel und dem Abstand beider Mittelpunkte c . [59–61]

$$W_{\text{attraktiv}}(A) = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2}{6} C \left[\frac{2R_1 R_2}{c^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{c^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left(\frac{c^2 - (R_1 + R_2)^2}{c^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right] \quad (2.11)$$

Für zwei Partikel mit identischem Radius $R = R_1 = R_2$ und $A \ll R$, ergibt sich aus Gleichung 2.11, folgende Vereinfachung:

$$W_{\text{attraktiv}}(A) = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 C R}{12A} = \frac{A_c R}{12A} \quad (2.12)$$

A_c bezeichnet die sogenannte Hamaker Konstante. Diese beschreibt die Wechselwirkung der zwei Partikel und liegt typischerweise im Größenbereich von $1 \cdot 10^{-19}$ bis $1 \cdot 10^{-20}$ J. Aus Gleichung 2.12 wird ersichtlich, dass die Stärke der Anziehungskraft direkt proportional zum Partikelradius R und reziprok zum Abstand A ist. Die attraktiven van-der-Waals Kräfte für Nanopartikel sind somit weniger stark von der Distanz abhängig als bei zwei Molekülen ($1/A$ im Vergleich zu $1/r^6$).

Repulsive Kräfte - Elektrische Doppelschicht

Die elektrostatische Abstoßung zwischen Nanopartikeln wirkt den attraktiven van-der-Waals Kräften entgegen und verhindert somit, dass die Partikel agglomerieren. Diese Abstoßung beruht auf der Oberflächenladung der Nanopartikel. Im Allgemeinen gilt, dass kolloidale Nanopartikel von gelösten Ionen umgeben sind, welche die Oberfläche der Partikel gegen äußere Einflüsse abschirmen. Dieser Zustand kann

mit der Stern-Guoy-Chapman Theorie beschrieben werden.[38, 41, 42] Nach dieser Theorie sind Nanopartikel von der sogenannten elektrischen Doppelschicht (EDL) umgeben. Diese Doppelschicht von isolierenden Ionen um den Kern besteht aus einer kompakten inneren Schicht - der Stern-Schicht - und einer diffusen äußeren Schicht. Nach der Poisson-Gleichung (Gleichung 2.13) ist die Beweglichkeit der Ladung durch diese Schicht abhängig von der gesamten Oberflächenladung und liefert die Verteilung des elektrischen Oberflächenpotentials.

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\rho(x) \quad (2.13)$$

Mit x als Distanz zur Partikeloberfläche, dem elektrischen Potential $\psi(x)$, der Permittivität des Vakuums ϵ ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$), der elektrischen Konstante der Lösung ϵ_0 und der Ladungsdichte ρ . Basierend auf Gleichung 2.14 kann die Ladungsdichte der diffusen Schicht bestimmt werden.

$$n_i(x) = n_{i\infty} \exp\left(-\frac{ez_i\psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Hierbei repräsentieren n_i und $n_{i\infty}$ die Konzentration des Ions i mit der Ladung z_i innerhalb der diffusen Schicht und im unendlichen Abstand zur diffusen Schicht mit der Boltzmannkonstante k_B sowie der Temperatur T . Unter Verwendung der Boltzmannverteilung kann die Verteilung der Ionen und Gegenionen als Summe aller Ionenkonzentrationen beschrieben werden.

$$\rho(x) = \sum_i n_i(x) z_i e \quad (2.15)$$

Somit ergibt sich aus den Gleichungen 2.13 und 2.15:

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\left(\sum_i z_i e n_{i\infty} \exp\left(-\frac{ez_i\psi(x)}{k_B T}\right)\right) \quad (2.16)$$

Aufgrund des geringen Beitrags des Potentials kann der Exponentialterm mit der Debye-Hückel Linearisierung vereinfacht werden. Anschließend kann der Gesamtladungsterm vernachlässigt werden, da dieser aufgrund der Ladungsneutralität gleich null ist. Somit ergibt sich für die Verteilung des Oberflächenpotentials eines Partikels unter Einführung der Debye-Konstante κ :

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i\infty}^2 \psi(x)}{k_B T} = \kappa^2 \psi(x) \quad (2.17)$$

Die Debye-Länge λ_D , welche die Ausdehnung der diffusen Schicht um die Nanopartikel beschreibt, ist definiert als Kehrwert der Debye-Konstante, daher ergibt sich mit ψ_0 als Oberflächenpotential an $x = 0$ diese Lösung für Gleichung 2.13:

$$\psi(x) = \psi_0(x) \exp(-\kappa x) \quad (2.18)$$

Die oben durchgeführte Betrachtung des Oberflächenpotentials der elektrischen Doppelschicht gilt für einen Nanopartikel.[18, 40, 60] Für die Betrachtung der kolloidalen Stabilität ist es jedoch notwendig, die Interaktion von zumindest zwei Partikeln zu betrachten. Unter Verwendung der Derjaguin Näherung[41] ist es möglich, die potentielle Abstoßungsenergie zwischen zwei Partikeln zu bestimmen. Grundlegend hierfür ist die Annahme sphärischer Partikel mit Radii, welche wesentlich größer sind, als die EDL.

$$W_{\text{repulsiv}}(A) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_\delta^2 \exp(-\kappa A) \quad (2.19)$$

DLVO-Theorie

Die verschiedenen Energien, welche auf Nanopartikel in Lösung wirken, wurden in den vorangegangenen Abschnitten näher erläutert, liefern aber jeweils für sich keine eindeutige Beschreibung der kolloidalen Stabilität. Die DLVO-Theorie, welche vor mehr als 70 Jahren von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek aufgestellt wurde, besagt nun, dass die gesamte Wechselwirkung zwischen einzelnen Kolloidpartikeln durch die Summe der einzelnen Kräfte beschrieben werden kann. Es ergibt sich somit aus den Beschreibungen der van-der-Waals Kräfte (Gleichung 2.12) und der Betrachtung der elektrischen Doppelschicht (Gleichung 2.19) folgendes Gesamtbild.[41]

$$W_{\text{total}}(A) = W_{\text{attraktiv}}(A) + W_{\text{repulsiv}}(A) = -\frac{A_c R}{12A} + 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_\delta^2 \exp(-\kappa A) \quad (2.20)$$

Eine Beispielkurve für die aus Gleichung 2.20 resultierende Interaktion von zwei Nanopartikeln mit dem Abstand A ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Das Maximum der schwarzen Kurve zeigt die Aktivierungsenergie für die Aggregation zwischen zwei Partikeln. Die Form der Kurve ist hierbei von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen von der Art und Konzentration der Ionen und zum anderen von der Partikelgröße. Aus Gleichung 2.20 wird des Weiteren deutlich, dass das Interaktionspotential bei kleinen Distanzen zwischen den Partikeln sowohl bei den attraktiven als auch bei den repulsiven Kräften direkt vom Partikelradius abhängt. Dies bedeutet, dass die

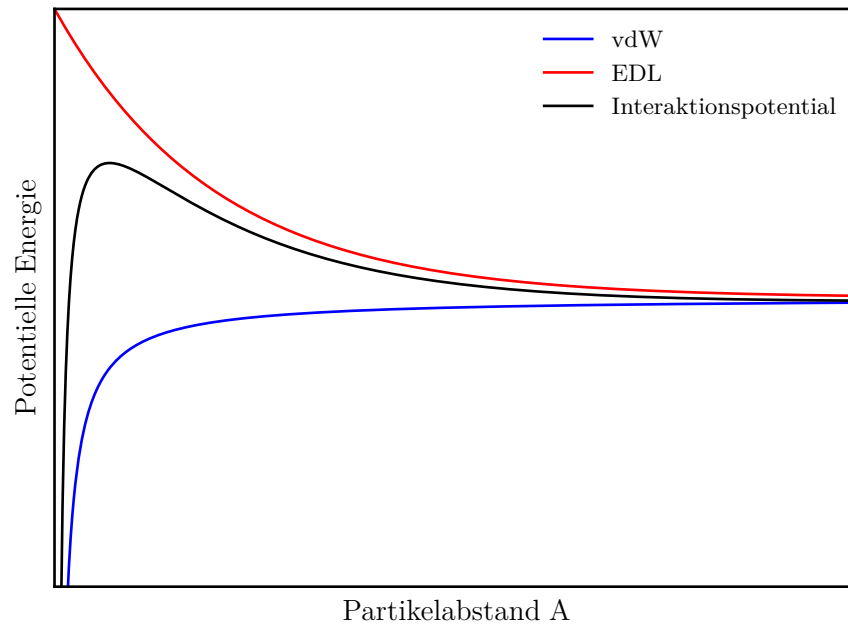


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Interaktionspotentials zweier Nanopartikel (schwarz) in Abhängigkeit der van-der-Waals Interaktion (vdW) in blau und der elektrischen Doppelschicht (EDL) in rot bei steigendem Partikelabstand A . Berechnet nach Gleichung 2.20.

Aktivierungsenergie für die Aggregation der Partikel ebenso mit dem Radius steigt wie die kolloidale Stabilität.

Sterische Stabilisierung

Die Agglomeration von Nanopartikeln kann nicht nur durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht verhindert werden, sondern auch durch die sterische Abschirmung der einzelnen Nanopartikel. Dies geschieht über die Absorption von großen Molekülen, wie zum Beispiel Polymeren oder oberflächenaktiven Substanzen. Diese sogenannten Liganden schützen die Nanopartikel vor äußeren Einflüssen. Diese Schutzschicht muss in Gleichung 2.20 durch die Addition eines weiteren Terms berücksichtigt werden. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der sterischen Stabilisierung Gleichung 2.21:

$$W_{total}(A) = W_{attraktiv}(A) + W_{repulsiv}(A) + W_{sterisch} \quad (2.21)$$

Der Beitrag dieser sterischen Abstoßung ist abhängig von der Konzentration und Art der Oberflächenmoleküle sowie ihrer Löslichkeit.[62–64] Aufgrund dieser Vielfalt ist eine ausführliche Diskussion dieser Einflüsse nicht möglich.

2.3.3 Thermodynamik und kolloidale Stabilität

Die beiden in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ansätze für die Beschreibung der Partikelnukleation unterscheiden sich grundlegend voneinander. Während die klassische Nukleationstheorie von einer sich ausbildenden stabilen Partikelgröße nach einem Nukleationsevent ausgeht, wird speziell dieses Nukleationsevent bei der Bildung von Partikeln nach dem Prinzip der kolloidalen Stabilität nicht benötigt. Die klassische Nukleationstheorie beschreibt die Bildung einer Ansammlung von Atomen, welche, sobald sie den kritischen Radius erreicht haben, thermodynamisch stabil sind und nach Überwindung der Aktivierungsenergie weiter wachsen. Dem entgegen steht die Aggregation von kolloidalen Teilchen, welche aufhören zu wachsen sobald die Aggregationsbarriere nach der DLVO-Theorie nicht mehr überwunden werden kann. Basierend auf diesen unterschiedlichen Konzepten für die Bildung von Nanopartikeln erfolgt in den folgenden Abschnitten die Diskussion des Partikelwachstums. Erneut zunächst für die klassische Nukleationstheorie, bevor das Partikelwachstum auf Basis der kolloidalen Stabilität vorgestellt wird.

2.4 Partikelwachstum

2.4.1 Klassisches Partikelwachstum

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 angedeutet, erklärt die klassische Nukleationstheorie auch mit der Anpassung durch LaMer lediglich die Ausbildung von thermodynamisch stabilen Nanopartikelkeimen. Auf welche Art und Weise diese anschließend wachsen, wird jedoch nicht erläutert. Kurz nach der Veröffentlichung von LaMer's Prinzip der Burstnukleation stellte Howard Reiss sein Konzept des Partikelwachstums durch Diffusion vor.[65] Das Partikelwachstum durch Diffusion beschreibt die klassische Monomeraddition an stabile Keime, welche nach LaMer's Prinzip der Burstnukleation gebildet wurden. Dieses Modell beinhaltet jedoch keine komplexeren Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln, wie zum Beispiel die Ostwald-Reifung oder die Aggregation von Partikeln. Dementsprechend wurde dieses Modell von verschiedenen Gruppen für diese Wachstumsprinzipien angepasst.[21, 66–70]

All diese Modelle haben gemein, dass zunächst ein Nukleationsevent stattfinden muss. Die anschließende Argumentation für die Fokussierung oder Defokussierung der Partikelgrößenverteilung unterscheidet sich jedoch. Während Talapin *et al.* mittels Monte-Carlo-Simulationen das Wachstumsverhalten eines einzelnen Nanopartikels untersuchten[66], stellten Buhro *et al.* eine Kombination aller obengenannten Ansätze vor.[70] Von den genannten Möglichkeiten des Partikelwachstums ist die

Ostwald-Reifung die einzige, die nur unter thermodynamischen Gesichtspunkten erklärt werden kann. Alle anderen Mechanismen des Nanopartikelwachstums finden sowohl beim klassischen, als auch beim Partikelwachstum nach kolloidaler Stabilität Anwendung.[18, 61]

Die theoretische Betrachtung der Ostwald-Reifung erfolgt nach dem Lifshitz-Slyozov-Wagner Modell (LSW-Modell). Nach diesem Modell entwickelt sich der Radius des Nanopartikel-Ensembles nach Gleichung 2.22.[25]

$$r - r_0 = Kt^{1/n} \quad (2.22)$$

mit

$$K = \frac{8\gamma DV_m c_\infty}{9RT} \quad (2.23)$$

Hierbei ist r der mittlere Partikelradius, r_0 der mittlere Partikelradius zum Zeitpunkt $t = 0$ und der Wachstumsrate K . Der Exponent n gibt an, ob das Wachstum diffusionskontrolliert ($n = 2$), vom Volumenstrom ($n = 3$) oder der Auflösungsgeschwindigkeit ($n = 4$) abhängig ist. c_∞ ist die Gleichgewichtslöslichkeit des Materials, hier Gold, auf einer flachen Oberfläche. Bei γ handelt es sich um die Partikel-Lösungsmittel-Grenzflächenenergie, D ist der Diffusionskoeffizient der Goldmonomere und V_m beschreibt das molare Volumen von Gold ($10.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Der theoretische Verlauf einer Reaktion mit diesem Wachstumsmechanismus ist in Abbildung 2.7a dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration der Partikel (C) exponentiell abfällt, während das Gesamtpartikelvolumen (V) konstant bleibt und der mittlere Radius (r) sich nach Gleichung 2.22 entwickelt. Im Gegensatz zu diesem klassischen, vom LSW-Modell vorhergesagtem Verlauf, wurde von Koerner *et al.* bei der Reduktion von Gold(I) mit einem milden Reduktionsmittel in Toluol ein mehrstufiger Reaktionsverlauf beobachtet. Dies verdeutlicht, dass ein einziger Mechanismus für die Beschreibung des Nanopartikelwachstums oft nicht ausreicht. Die in diesem Fall untersuchte Wachstumsreaktion wies trotz dieser unterschiedlichen Phasen dennoch die vom LSW-Modell vorhergesagte Größenverteilung (PSD) auf. Die theoretische Größenverteilung für ein Ensemble von Nanopartikeln nach dem LSW-Modell ergibt sich aus Gleichung 2.24.[71]

$$D(\phi) = \phi^2 \left(1 + \frac{8Kt}{r_0^2}\right)^{-\frac{4}{3}} \left(\frac{3}{3+\phi}\right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{1.5}{1.5-\phi}\right)^{\frac{11}{3}} \exp\left(\frac{-\phi}{1-5-\phi}\right) \quad (2.24)$$

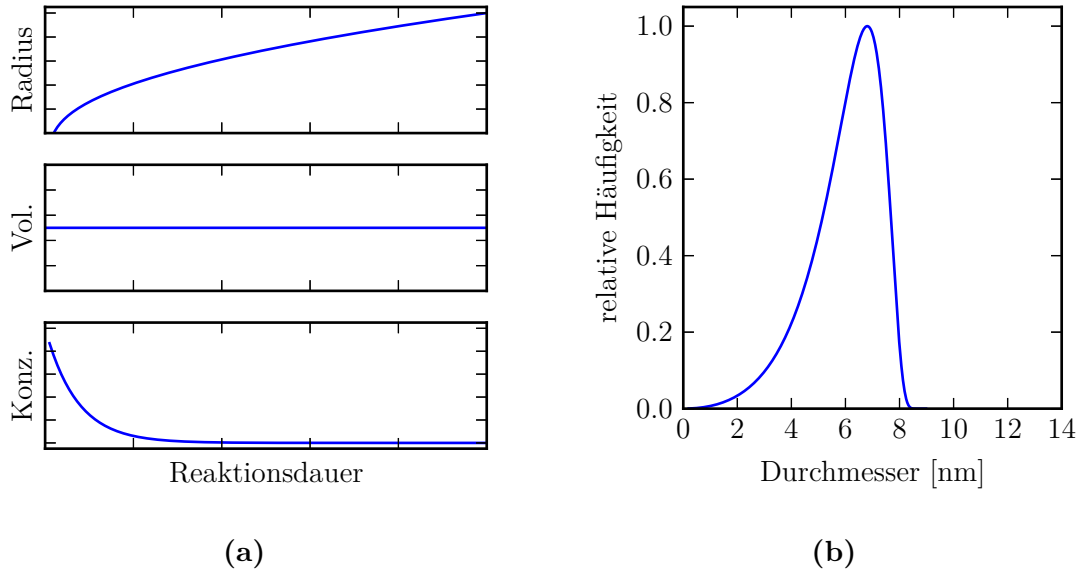


Abbildung 2.7: Reaktionsverlauf einer Nanopartikelsynthese nach dem LSW-Modell. (a) zeigt den Partikelradius, das Gesamtpartikelvolumen sowie die Partikelkonzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit. (b) zeigt eine nach diesem Modell berechnete Partikelgrößenverteilung für einen mittleren Durchmesser von 6 nm nach Gleichung 2.24. Verändert nach [25, 71]

Hierbei ist $D(\phi)$ die Partikelgrößenverteilung nach dem LSW-Modell mit $\phi = r / \langle r \rangle$ als individuellem Radius und K als Wachstumsrate aus Gleichung 2.23. Die berechnete Größenverteilung nach dieser Gleichung ist in Abbildung 2.7b gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Größenverteilung asymmetrisch zu größeren Werten verschoben ist. Der Mittelpunkt der Größenverteilung r_0 wurde hier auf 6 nm festgesetzt.

Wie bereits erwähnt, gestaltet sich die Verwendung eines einzelnen Modells für die Erklärung des Partikelwachstums als schwierig, da häufig auch konkurrierende Reaktionen stattfinden.[18, 25, 71] Für die Synthese von Silbernanopartikeln mittels *in-situ* Elektronen-Strahl Reduktion im Elektronenmikroskop konnte einerseits eine Wachstumsrate gefunden werden, welche mit dem LSW-Modell vereinbar war. Dem entgegen stand jedoch die beobachtete Größenverteilung, welche aufgrund ihrer hohen Halbwertsbreite und ihrer Symmetrie auf Aggregation als treibende Kraft für das Wachstum schließen ließ.[71] Die theoretische Betrachtung von Partikelagglomeration kann nach dem kinetischen Modell von Marian Smoluchowski erfolgen. Demnach ergibt sich die Partikelgrößenverteilung eines Ensembles, welches durch Aggregation wächst, nach Gleichung 2.25.[71, 72]

$$F(\phi) = \frac{2W}{\Gamma(a+1)} (W\phi)^{2a+1} e^{-(W\phi)^2} \quad (2.25)$$

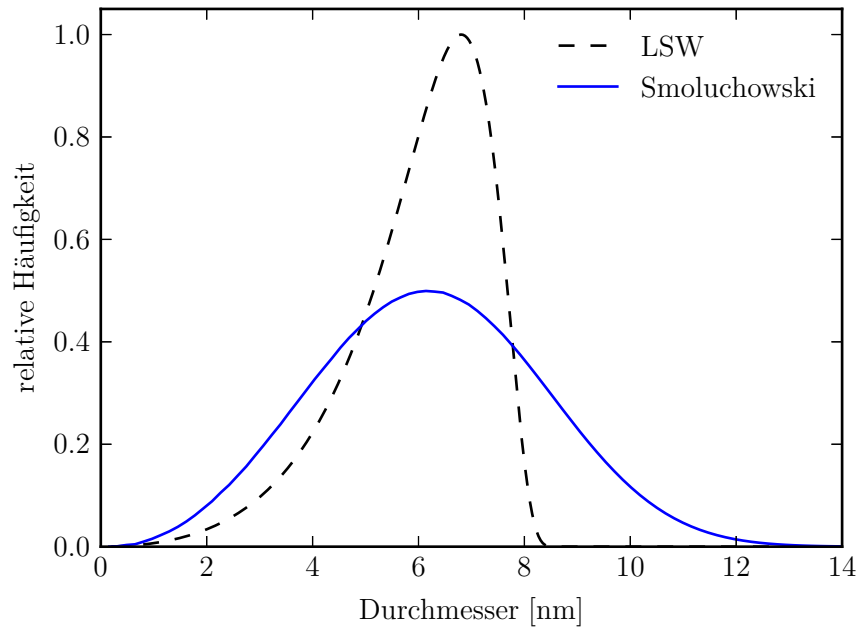


Abbildung 2.8: Numerische Lösung für die Größenverteilung nach Smoluchowski (Gleichung 2.25) gezeigt in blau. Als gestrichelte Linie ist die Größenverteilung nach dem LSW-Modell aus Abbildung 2.7b gezeigt. Verändert nach [71].

Hierbei ist $F(\phi)$ die Partikelgrößenverteilung nach Smoluchowski, a ist der Skalierungsfaktor für die Diffusion der Cluster, in Abhängigkeit der Anzahl an Atomen pro Cluster. W ist der Term für die Brown'sche Molekularbewegung nach Gleichung 2.26 und gibt die Bewegung einzelner Teilchen in Abhängigkeit der zurückgelegten Wegstrecke x an. Mit λ als mittlere freie Weglänge.[72]

$$W(x)dx = \frac{e^{-x\lambda}}{\lambda}dx \quad (2.26)$$

Aufgrund der Abhängigkeit der Größenverteilung von Gleichung 2.26 ist keine analytische Lösung möglich. In Abbildung 2.8 wird daher eine numerische Lösung von Gleichung 2.25 gezeigt. Der mittlere Durchmesser wurde in Übereinstimmung mit dem Durchmesser für das LSW-Modell in Abbildung 2.7b auf 6 nm festgelegt. Die bereits in Abbildung 2.7b gezeigte Größenverteilung nach dem LSW-Modell ist zusätzlich dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Größenverteilung nach Smoluchowski wesentlich breiter und symmetrischer ist als die Größenverteilung auf Basis der Ostwald-Reifung. Der Unterschied liegt darin begründet, dass die Aggregation von Partikeln unterschiedlicher Größen zu einer unregelmäßigen, breiten Größenverteilung führt, während die reine Monomeraddition auf bereits bestehende Partikel bei der Ostwald-Reifung eine Asymmetrie in der Größenverteilung hervorruft. Während

die Betrachtung von Partikelwachstum nach klassischen Mechanismen unabhängig von einem Nukleationsevent betrachtet werden kann, gibt es diese Unterscheidung bei der Betrachtung auf Basis der kolloidalen Stabilität nicht.

2.4.2 Kolloidale Stabilität beim Nanopartikelwachstum

Für die Betrachtung des Partikelwachstums muss vor allem bei der Synthese von Goldnanopartikeln zwischen verschiedenen Systemen unterschieden werden. Wie in Abschnitt 2.3.2 bereits gezeigt, hat die Wahl der chemischen Umgebung einen starken Einfluss auf die kolloidale Stabilität. In diesem Abschnitt werden zwei wasserbasierte Synthesen für Goldnanopartikel diskutiert. Zum einen die Reduktion mit Natriumborhydrid nach Brust *et al.* und zum anderen die sogenannte Turkevich-Methode[29], die Reduktion von Tetrachlorgold(III)-Säure mit Natriumcitrat.[73] Diese beiden Reduktionsreaktionen unterscheiden sich in der Geschwindigkeit mit der die aktive Spezies aus der Vorläuferverbindungen für die Nukleation und das Wachstum zur Verfügung gestellt wird. Nach Polte *et al.* gliedern sich die Synthesen von metallischen Nanopartikeln in zwei Kategorien.[18, 20, 73] Synthesen der Kategorie I stellen die Vorläuferverbindungen für das Wachstum schneller zu Verfügung als diese verbraucht werden. Daher werden starke Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid benötigt. Bei Synthesen der Kategorie 2 ist die Monomerreduktion aufgrund der milden Reduktionsmittel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die daraus resultierenden Wachstumsmechanismen werden hier im Folgenden kurz vorgestellt.

Wachstumsmechanismus Kategorie 1

Für Synthesen der Kategorie 1 wurde von Polte *et al.* ein dreistufiger Mechanismus vorgeschlagen. Dieser basiert auf der Annahme, dass die einzeln vorliegenden Metallatome für das Partikelwachstum nach dem Start der Reaktion sofort zur Verfügung stehen. Diese Atome beginnen direkt mit der Agglomeration und bilden größere Atomverbände, welche im weiteren Verlauf zu größeren Partikeln koaleszieren. Ohne die Berücksichtigung der kolloidalen Stabilität würde dieser Prozess voranschreiten bis das Material aufgrund der Größe ausfällt. Dem entgegen steht die Aggregationsbarriere. Diese verhindert mit steigender Partikelgröße immer wahrscheinlicher das Zusammenwachsen der Partikel. Bei dieser Betrachtung des Partikelwachstums findet keine Ostwald-Reifung statt, da die Löslichkeit der einzelnen Atome im Lösungsmittel gegen null geht und somit der Auflösungsprozess sehr unwahrscheinlich wird. Aus diesen Grundlagen folgt, dass die finale Größenverteilung von der Aggregationsbarriere und daher von der kolloidal stabilen, minimalen Partikelgröße

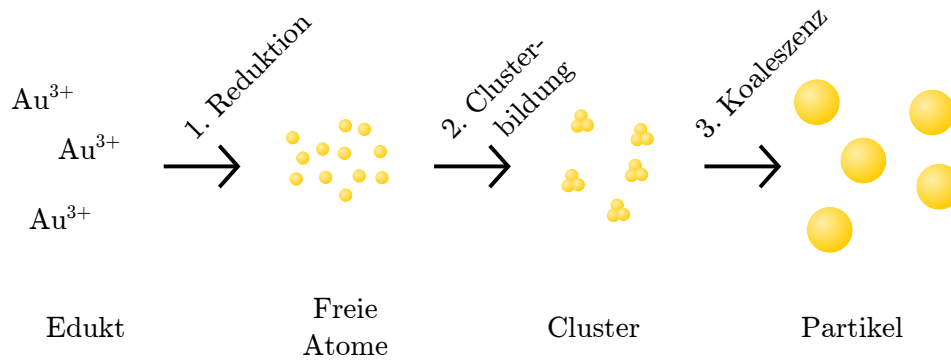


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Goldnanopartikelwachstums nach Kategorie 1 in drei Schritten. Verändert nach [73].

abhängt. Diese Partikelgröße beschreibt die Mindestgröße, bei der die Partikel nicht mehr aggregieren, da sie zu groß sind, um die Aggregationsbarriere zu überwinden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein dreistufiger Reaktionsmechanismus, welcher die Bildung von Goldnanopartikel nach Kategorie 1 beschreibt. Eine schematische Darstellung dieses Mechanismus ist in Abbildung 2.9 abgebildet. Die erste Stufe der Reaktion besteht in der Reduktion des Eduktes durch das zugegebene Reduktionsmittel. Dieser sehr schnelle Schritt stellt die Goldatome zur Verfügung, welche anschließend im zweiten Schritt zu kleinen Clustern aggregieren, bevor das Partikelwachstum im dritten Schritt durch Koaleszenz einsetzt, bis die finale Größe erreicht ist. Da dieser Prozess nur auf Koaleszenz beruht, kann die finale Größenverteilung basierend auf der Smoluchowski Kinetik bestimmt werden. Unter der Annahme, dass Koaleszenz nur zwischen Partikeln ähnlicher Größe stattfindet, führt dieser Mechanismus also zu einer symmetrischen Größenverteilung nahezu monodisperser Partikel.[18, 61]

Wachstumsmechanismus Kategorie 2

Kategorie 2 Reaktionen zeichnen sich im Vergleich zu Reaktionen der Kategorie 1 durch eine langsamere Reduktion des Eduktes aus. Daher findet die Reduktion zeitweise parallel zum Partikelwachstum statt. Für die bekannteste Goldnanopartikelsynthese nach Turkevich *et al.*[29] wurden mehrere unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen.[29, 74] Nach Ji *et al.*[28] beschreiben diese Mechanismen, welche auf dem klassischen Prinzip der Nukleation und Wachstum beruhen, jedoch nicht den tatsächlichen Reaktionsverlauf. Der bereits für die Kategorie 1 Synthesen beschriebene Mechanismus kann nach [32] für diese langsameren Reaktionen angepasst werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Reduktion parallel zum Wachstum abläuft, ergibt sich ein vierstufiger Mechanismus. Der erste Schritt besteht in der

schnellen Reduktion des Eduktes. Anders als bei Kategorie 1 Synthesen wird jedoch nicht der gesamte Vorrat reduziert. Es bilden sich analog zu Kategorie 1 kleine Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 2 nm. Der zweite Schritt beinhaltet die weitere Reduktion des Eduktes bei gleichzeitiger Koaleszenz der bestehenden Partikel, da diese noch nicht ausreichend stabilisiert sind. Dies führt zu einer Abnahme der Partikelkonzentration bei gleichzeitigem Anstieg des mittleren Radius. Im dritten Schritt bleibt die Partikelkonzentration konstant. Dennoch steigt der mittlere Radius weiter an. Das bedeutet, dass die Partikel durch Addition einzelner Atome an diese weiter wachsen. Im vierten Schritt wird der Rest des Eduktes reduziert, was zu einem Anstieg der Atomkonzentration führt und die Partikel zu ihrer finalen Größe wachsen lässt.[18] Dieser vierteilige Mechanismus beschreibt eine sogenannte *seeded-growth* Reaktion. Die im zweiten Schritt gebildeten Cluster und kleine Partikel dienen im weiteren Verlauf der Reaktion als Keim für das Wachstum durch Atomaddition an diese. Die finale Größenverteilung ergibt sich hierbei über die kolloidale Stabilität der *Seed*-Partikel nach dem zweiten Reaktionsschritt und ist unter anderem durch die beigefügte Menge des Reduktionsmittels beeinflussbar. Basierend auf der mittleren Größe dieser kleinen Partikel ergibt sich demnach die finale Größenverteilung der Goldnanopartikel.

2.5 Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit

Ausgehend von den in diesem Kapitel beschriebenen Sachverhalten sollte der Wachstumsmechanismus von Goldnanopartikeln in organischen Lösungsmitteln nach der Synthese von Gao *et al.* untersucht werden. Die Erklärung des beobachteten Partikelwachstums kann dabei nach den verschiedenen Theorien erfolgen und wird in Kapitel 4 ausführlich beschrieben und diskutiert. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt auf Basis von Transmissionselektronenmikroskopie, UV-Vis Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und verschiedenen computergestützten Berechnungen und Simulationen, die in Kapitel 3 vorgestellt werden und dient der Aufklärung des grundlegenden Wachstumsmechanismus dieser Reaktion.

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien

Die für die praktischen Arbeiten benötigten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Toluol	Sigma Aldrich	99 %
Ethanol	Sigma Aldrich	98 %
Methanol	Sigma Aldrich	98 %
Oleylamin	Sigma Aldrich	70 %
3-Mercaptopropionsäure	Sigma Aldrich	95 %
PEG2000-Mercaptoundecansäure	eigene	Herstellung
Tetrachlorgold(III)-Säure	Alfa Aesar	99.9 %
Salpetersäure	Sigma Aldrich	65 %
Salzsäure	Sigma Aldrich	37 %
Cer(IV)-Oxid	Sigma Aldrich	99.9 %
3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin	Sigma Aldrich	99.9 %

3.2 Methoden

3.2.1 Synthese von Goldnanopartikeln

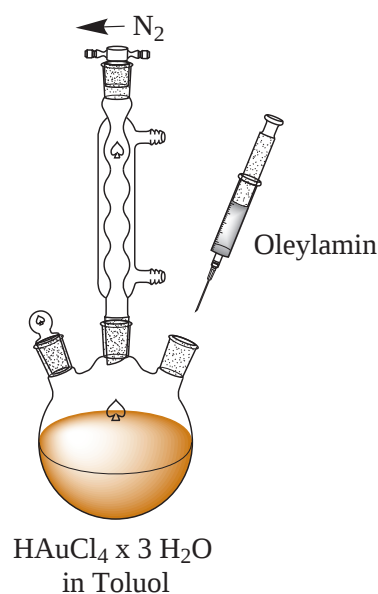


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur für die Synthese von Goldnanopartikeln nach [10].

Die Goldnanopartikelsynthese nach Gao *et al.* [10] verwendet Toluol als Lösungsmittel und Oleylamin als Reduktionsmittel und Ligand für die Stabilisierung der Partikel. Der Reaktionsaufbau für diese Synthese ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In einer typischen Synthese wurden 1.2 g Tetrachlorgold(III)Säure Trihydrat in 150 mL Toluol gelöst. Nach anschließender Zugabe von 15 mL Oleylamin wurde die Reaktionslösung anschließend für zwei Stunden unter kräftigem Rühren und Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Nach Beginn der Reaktion veränderte die Lösung die Farbe. Von einer tiefgelben Farbe zu Beginn, über eine farblose Lösung nach wenigen Minuten, zu einer dunkelroten Lösung sobald sich die Partikel gebildet hatten. Während dieser Zeit wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Zu diesem Zweck wurde eine Spritze zur Hälfte mit kaltem Toluol gefüllt, bevor aus der Lösung ein identisches Volumen durch ein Septum entnommen wurde. Während eine

Vielzahl von Synthesen durchgeführt wurde, beruhen die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse auf zwei auf diese Weise durchgeführten Synthesen, welche im Folgenden als Synthese 1 und 2 bezeichnet werden. Hierbei unterscheiden sich beide Synthesen lediglich durch die Anzahl der aus der Lösung entnommenen Proben.

Synthese 1

Bei der Durchführung von Synthese 1 wurden 1.2203 g (35.91 mmol) Tetrachloridogold(III)Säure Trihydrat in einem 250 mL Dreihalskolben mit 150 mL Toluol versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 15 mL Oleylamin. Während der Synthese wurden im Abstand von 10 Minuten 13 Proben mit einem Volumen von 5 mL aus der Lösung entnommen.

Synthese 2

Für Synthese 2 wurden 1.1998 g (35.31 mmol) Tetrachloridogoldsäure Trihydrat eingesetzt. Während der Reaktion wurden 121 Proben im Abstand von einer Minute entnommen. Das Probenvolumen betrug 1 mL.

3.2.2 UV-Vis Spektroskopie

Für die Akquisition der UV-Vis Spektren wurde ein Cary 5000 Spektrometer verwendet. Die Spektren wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 400 nm min^{-1} im Bereich von 300 nm bis 800 nm aufgenommen. Die Proben wurden in Abhängigkeit ihrer Ursprungsfärbung verdünnt, sodass die Optische Dichte einen Wert von 1 nicht überstieg. In den dargestellten Auftragungen wird teilweise die tatsächliche Extinktion vor der Verdünnung der Probe dargestellt.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die TEM-Aufnahmen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Jeol mit einer Beschleunigungsspannung von 100 keV verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden 20 μL der Probensubstanz ohne vorherige Aufreinigung in Toluol verdünnt, bis lediglich eine leichte Färbung des Lösungsmittels verblieb. Von diesen Proben wurde anschließend 5 μL auf ein TEM-Grid aufgetragen und unter Stickstofffluss getrocknet.

3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme (XRDs) wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), von der Beamline P02.1 erhalten. Die Proben wurden als Lösung in Glaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.3 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm vermessen. Die Synchrotron Wellenlänge betrug 0.2072 Å bei einem Detektorabstand von 380 mm. Die Auswertung erfolgte mit dem Program *fit2d* unter Zuhilfenahme eines Ceroxid Standards, welcher unter identischen Bedingungen vermessen wurde.

3.2.5 Elementaranalytik

Die Elementaranalytik dient der quantitativen Beantwortung der Fragestellung nach der Menge eines Elements in einer Probe. Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden der Mengenbestimmung von Gold verwendet. Neben Massen-

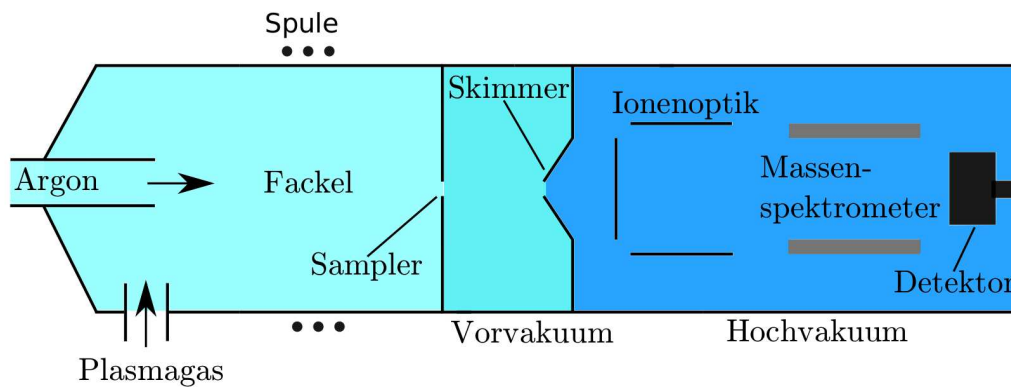


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma. Verändert nach [75].

spektrometrie und Atomabsorptionsspektrometrie wurde auch ein colorimetrischer Nachweis angewendet, um den Goldgehalt in bestimmten Fraktionen der Proben aus Synthese 1 zu untersuchen.

ICP-MS

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) verwendet, welches sich sowohl durch eine niedrige Nachweisgrenze von einigen ng/L als auch durch einen hohen linearen dynamischen Bereich von mehreren Größenordnungen auszeichnet. Die schematische Darstellung des ICP-MS ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die flüssige Probe wird zunächst zerstäubt und mittels des Trägergases Argon zum Plasma überführt. Das Plasma wird innerhalb eines Quarzrohres durch einen Hochfrequenzgenerator gebildet. Im Plasma wird der Gasstrom ionisiert und anschließend über den Sampler in die Vorvakuumstufe überführt. Anschließend erfolgt über den Skimmer die weitere Fokussierung des Probenstroms. Nach der Überführung ins Hochvakuum werden die neutralen Bestandteile des Gasstroms in der Ionenoptik entfernt. Im Massenspektrometer werden die Ionen nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis (m/z) getrennt und anschließend detektiert.[75, 76] Für die Analyse der Proben müssen diese eine Goldkonzentration zwischen 1 und 1000 µg/L aufweisen und sich in einer 12 %-igen Lösung aus Salpetersäure befinden. Da der Goldgehalt der Ausgangslösung der Synthese bei 2.1 g/L lag, konnten selbst Proben mit Toluol als Lösungsmittel ohne weitere Aufarbeitung in Salpetersäure verdünnt werden.

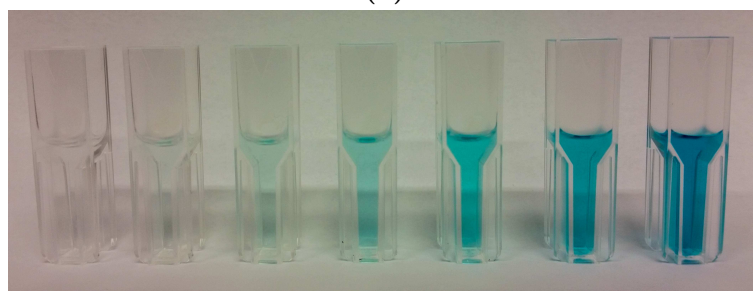
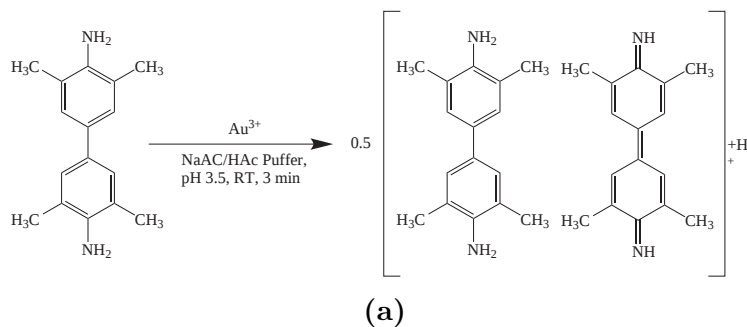


Abbildung 3.3: (a) bildet den Reaktionsverlauf der Goldreduktion und Ausbildung des Ladungstransfer-Komplexes ab. Verändert nach [77]. (b) zeigt die ansteigende Farbintensität einer Verdünnungsreihe mit Konzentrationen zwischen 1 und 40 mmol/L.

Colorimetrische Nachweise

Die colorimetrische Bestimmung von kleinen Goldmengen im Bereich zwischen 1 und 40 mmol/L beruht auf der Bildung eines Ladungstransfer-Komplexes.[77] Es zeigt sich, dass die Reduktion von Au^{3+} mit 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin (TMB) eine konzentrationsabhängige blaue Färbung der Lösung hervorruft. Diese beruht auf der Ausbildung eines Komplexes aus zwei TMB-Molekülen unter Abgabe von Elektronen. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 3.3a gezeigt. Abbildung 3.3b zeigt die Farbintensität der Lösung in Abhängigkeit der Goldkonzentration anhand einer Verdünnungsreihe mit bekannten Konzentrationen. In einem typischen Nachweis wurden 1 mL einer goldhaltigen Lösung mit 0.2 mL TMB-Lösung versetzt. Nach einer Wartezeit von drei Minuten wurde die Lösung mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Eine Absorptionsbande bei 654 nm gibt hierbei Auskunft über die Goldkonzentration. Die Herstellung der TMB-Lösung erfolgte nach Xia *et al.*[77]. Es wurde eine 2 mM TMB-Lösung in einem 4:1 Gemisch aus Ethanol und 1 M pH 3.5 Natriumacetat/Essigsäure-Puffer angesetzt.

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine Methode zur quantitativen und qualitativen Untersuchung von wässrigen Lösungen. Durch die Wechselwirkung der verschiedenen Atome in der Lösung mit einer ionisierenden Flamme entsteht das elementspezifische Linienspektrum, dessen Intensität im Vergleich zu einer Referenzlösung mit bekannter Analytkonzentration Informationen über die Konzentration in der Probe gibt. Das Graphitrohr dient der Überführung der Probe in die Flamme. Hierfür wird durch Anlegen einer Spannung die Leitfähigkeit des Graphitrohres genutzt, um die Probe zu erhitzen.[78] Alle mit dieser Methode untersuchten Substanzen wurden von der Zentralen Elementanalytik des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg untersucht.

3.3 Software

Im diesem Abschnitt sind die verschiedenen Programme und Skripte aufgeführt, welche im Laufe dieser Arbeit verwendet wurden, um die experimentellen Resultate quantitativ zu untermauern. Der jeweilige Absatz erklärt daher zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten Programme sowie eventuell durchgeführte Änderungen vor der eigentlichen Verwendung. Die verwendeten Programme und Skripte sind nach der in Kapitel 4 benötigten Reihenfolge sortiert.

3.3.1 Mie-Theorie

Die Mie-Theorie beschreibt die Wechselwirkung metallischer Kolloide mit einer einfallenden Lichtwelle. Mithilfe dieser Theorie ist es somit möglich die Interaktion der kolloidalen Partikel mit dieser Welle vorherzusagen und die Absorptionsspektren dieser Partikel zu berechnen. Dies beinhaltet dabei sowohl die Lage als auch die Intensität eines eventuell auftretenden Oberflächenplasmons. Für die Berechnung von Absorptionsspektren nach der Mie-Theorie wurde die MATLAB-Implementation von Guillaume Baffou verwendet.[46, 79, 80] Für den komplexen Goldbrechungsindex wurden die 1972 von Johnson und Christy gefundenen Werte übernommen.[81] Dieser Brechungsindex wurde anschließend nach dem Drude-Modell für kleinere Nanopartikel angepasst.[2, 82] Nach Gustav Mie können die Einzelbeiträge für die Extinktion, Streuung und Absorption nach den in 3.1 gezeigten Gleichungen bestimmt werden. Diese Gleichungen gelten für einen Partikel mit dem Radius von r_0 Nanometern mit der komplexen Permittivität $\epsilon = n^2$, der sich innerhalb eines Medi-

ums mit dem Brechungsindex n_m befindet. Dieser Partikel wird von einer planaren Lichtwelle der Wellenlänge λ_0 angestrahlt.[79]

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{Extinktion}} &= \frac{\lambda_0}{2\pi n_m^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \\ \sigma_{\text{Streuung}} &= \frac{\lambda_0}{2\pi n_m^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2)\end{aligned}\quad (3.1)$$

$$\sigma_{\text{Absorption}} = \sigma_{\text{Extinktion}} - \sigma_{\text{Streuung}}$$

Für a_j und b_j gilt hierbei folgende Abhängigkeit (siehe Gleichung 3.2) von den Ricatti-Bessel Funktionen in Gleichung 3.3 mit m als dimensionsloser Bruch der Brechungsindices vom Partikel und Umgebungsmedium, $v = kr_0$ sowie $w = mx$, wobei $k = 2n_m\pi/\lambda_0$ ist und die einfallende Welle beschreibt.

$$\begin{aligned}a_j &= \frac{m\psi_j(w)\psi'_j(v) - \psi_j(v)\psi'_j(w)}{m\psi_j(w)\xi'_j(v) - \xi_j(v)\psi'_j(w)} \\ b_j &= \frac{\psi_j(w)\psi'_j(v) - m\psi_j(v)\psi'_j(w)}{\psi_j(w)\xi'_j(v) - m\xi_j(v)\psi'_j(w)}\end{aligned}\quad (3.2)$$

$$\begin{aligned}\psi_j(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{j+\frac{1}{2}}(x) \\ \xi_j(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} [J_{j+\frac{1}{2}}(x) + iY_{j+\frac{1}{2}}(x)]\end{aligned}\quad (3.3)$$

Aufgrund der in MATLAB implementierten Lösungen für die Ricatti-Bessel-Funktionen lassen sich die in Gleichung 3.1 bestimmten Beiträge für eine gegebene Wellenlänge λ_0 bestimmen. Es ist somit möglich, Absorptionsspektren von Goldnanopartikeln auf Basis des komplexen Brechungsindex zu berechnen. Da dieser jedoch bei kleinen Partikelgrößen nach [2, 80, 82, 83] größenabhängig ist, muss eine Anpassung nach dem Drude-Modell erfolgen. Die Permittivität $\epsilon = n^2$ wird nach diesem Modell aufgeteilt in zwei Beiträge. Diese beschreiben einerseits den Beitrag der gebundenen Elektronen (B_1 und B_2) und andererseits den radiusabhängigen Beitrag der freien Elektronen ($A_1(r)$ und $A_2(r)$). Die Permittivität des Materials setzt sich somit wie folgt zusammen.

$$\epsilon(r) = (A_1(r) + B_1) + i(A_2(r) + B_2) \quad (3.4)$$

Die Beiträge A_1 und A_2 sind in Gleichung 3.5 angegeben. Diese hängen von der Plasma-Frequenz w_P und der Kollisionsfrequenz w_0 in Gleichung 3.6 ab. Bei T_s

handelt es sich um die statische Kollisionszeit von Gold ($3 \cdot 10^{-14}$ s nach [2]), N_e repräsentiert die Leitungselektronendichte, mit Elementarladung e .

$$\begin{aligned} A_1 &= 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + w_0^2} \\ A_2 &= \frac{w_p^2 w_0}{w(w^2 + w_0^2)} \end{aligned} \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned} w_0 &= T_s^{-1} \\ w_p &= \frac{4\pi N_e e^2}{m^*} \end{aligned} \tag{3.6}$$

In kleinen Nanopartikeln ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch die Einschränkung der Dimensionen behindert, sodass für eine korrekte Beschreibung der in Gleichung 3.6 angegebenen Frequenzen eine Korrektur der Kollisionszeit T_s nach Gleichung 3.7 vorgenommen werden muss ($v_{\text{Fermi}} = 1.409 \cdot 10^6$ s nach [2]). Auf Basis dieser Radiusabhängigkeit der Kollisionszeit kann der Beitrag der freien Elektronen zur Permittivität nach den oben genannten Gleichungen neu berechnet werden.

$$\begin{aligned} T_s(r) &= T_s + T_c \\ &\text{mit} \\ T_c &= r/v_{\text{Fermi}} \end{aligned} \tag{3.7}$$

Im Anschluss an die Korrektur des Beitrages für die freien Elektronen zum komplexen Brechungsindex kann dieser für kleine Partikelgrößen korrigiert werden.

3.3.2 DDSCAT

Eine Weitere Möglichkeit zur Berechnung von Absorptionsspektren bietet die Verwendung der *Discrete-Dipole Approximation* (DDA), wie sie im frei verfügbaren Programm DDSCAT von Draine und Flatau implementiert ist.[84] Die dafür notwendigen DDSCAT-Berechnungen wurden von Hoan Vu umgesetzt. Hierbei werden die einzelnen Goldnanopartikel durch Dipole angenähert, welche auf einem regelmäßig angeordneten Gitter platziert sind. Im Folgenden wird die einfallende elektromagnetische Welle berechnet, woraus sich an den einzelnen Punkten im Gitter sowohl die Absorption als auch die Streuung bestimmen lassen. Die materialspezifische Permittivität von Gold wurde von Johnson und Christy übernommen.[81] Für eine genauere Berechnung der UV-Vis Spektren bei kleinen Goldnanopartikeln wurde eine größenabhängige Korrektur der Permittivität nach dem Drude-Modell, wie in Abschnitt

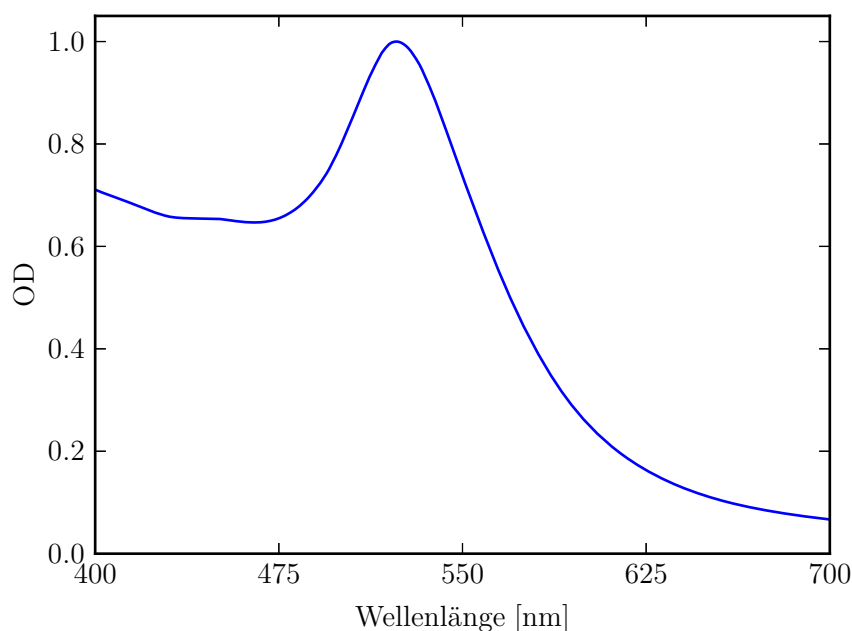


Abbildung 3.4: Berechnetes und normiertes Absorptionsspektrum eines Goldnanopartikels mit einem Durchmesser von 10 nm.

3.3.1 beschrieben, eingeführt.[2, 82] Hierbei wird die freie Weglänge der Elektronen hinsichtlich der Kollision mit den Partikelgrenzen korrigiert. Der zusätzliche Effekt der Oleylamin-Ligandenhülle wurde durch die Addition einer zusätzlichen Schale um den Goldpartikel ebenfalls berücksichtigt.[85] Die Schalendicke wurde mit einer Schichtdicke von 1 nm und einem Brechungsindex von $n_{\text{Schale}} = 1.1$ veranschlagt.[85] Der Brechungsindex des umgebenden Mediums wurde für Toluol mit $n_{\text{Toluol}} = 1.49$ angenommen. Die Normierung des Spektrums ist notwendig, da lediglich die Absorption eines Partikels berechnet wird, was zu sehr geringen Intensitäten führt. Bei einem Vergleich mit gemessenen Daten kann auf diese Weise jedoch ebenfalls auf die Konzentration der AuNPs rückgeschlossen werden. Abbildung 3.4 zeigt ein berechnetes und normiertes Absorptionsspektrum eines Goldnanopartikels mit einem Durchmesser von 10 nm und einer Oleylaminschale mit einer Schichtdicke von 1 nm in Toluol.

3.3.3 DISCUS Software Package

Die DISCUS Software Suite[86] setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. DISCUS ist das Kristallographie Frontend, welches für den Bau von Strukturen und die anschließende Berechnung des Pulverdiffraktogramms verwendet wird. KUPLOT gibt dem Nutzer innerhalb der Software-Suite die Möglichkeit, Daten auszuwerten und

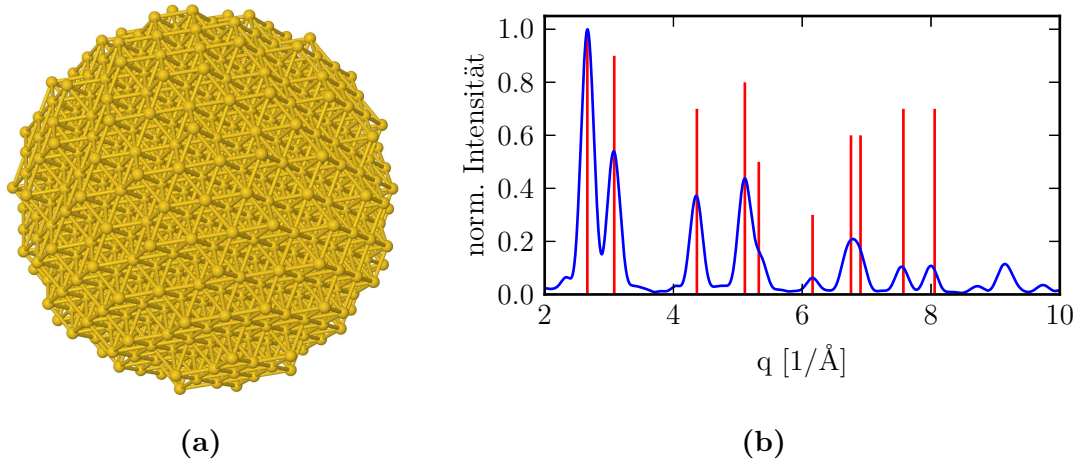


Abbildung 3.5: (a) simulierte Struktur eines 3 nm großen Goldnanopartikels. Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm ist zusammen mit dem Referenzdiffraktogramm des Bulkmaterials in (b) gezeigt.

graphisch darzustellen, während DIFFEV als Statistikbackend über einen evolutionären Algorithmus die Anpassung von Strukturen an Messdaten ermöglicht.[87] Für die Simulation eines Pulverdiffraktogramms muss zunächst eine 3D-Struktur erstellt werden.

Abbildung 3.5a zeigt einen Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm, welcher mit DISCUS erstellt wurde. In Abbildung 3.5b ist das mit DISCUS erhaltene Pulverdiffraktogramm zusammen mit der Goldreferenz[49] gezeigt. Die als sphärisch angenommenen Goldnanopartikel wurden auf Basis der Kristallparameter des Bulkmaterials aufgebaut. Gold besitzt eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur mit einem Gitterparameter $a = 4.0782 \text{ \AA}$. Der gezeigte AuNP besteht somit aus 887 Atomen und zeigt gemäß dieser geringen Atomanzahl breite Röntgenreflexe im Vergleich zu größeren Partikeln oder Bulkmaterial. Die Reflexbreite ergibt sich hierbei aus der Häufigkeit einzelner Atom-Atom-Abstände nach Gleichung 3.8.

$$I(h) = \sum_j f_j^2 + \sum_i \sum_{j, i \neq j} f_i f_j \frac{\sin(2\pi h r_{ij})}{2\pi h r_{ij}} \quad (3.8)$$

Hierbei wird die Intensität für den jeweiligen Punkt ($I(h)$) im reziproken Gitter aus der Summe über alle Atomformfaktoren (f_j) und den einzelnen Beiträgen der Atom-Atom-Paare bestimmt. Dieser Debye-Ansatz beruht auf der kinematischen Streuungstheorie und basiert auf der Berechnung des Strukturfaktors eines Modell-

Tabelle 3.2: Übersicht der Atomanzahl für Goldnanopartikel verschiedener Größen auf Basis der Kristallstruktur innerhalb der DISCUS Software Suite.

D [nm]	N_{Atom}	D [nm]	N_{Atom}	D [nm]	N_{Atom}	D [nm]	N_{Atom}
1	43	5	3925	9	22543	13	67963
2	249	6	6699	10	30885	14	84895
3	887	7	10641	11	41091	15	104181
4	1985	8	15707	12	53117	16	126431

kristalls nach Gleichung 3.9 mit f_i als Atomformfaktor in Abhängigkeit der Koordinate r_i am Endpunkt des Vektors $\mathbf{h}$ im reziproken Gitter.

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{i=1}^N f_i(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.9)$$

mit

$$I(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h}) F^*(\mathbf{h})$$

Bei der Simulation des Röntgendiffraktogramms eines größeren AuNPs kommen die einzelnen Atom-Atom-Abstände in der fcc-Struktur somit häufiger vor, wodurch Unregelmäßigkeiten in der Struktur statistisch weniger stark ins Gewicht fallen. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der Atommenge (N_{Atom}), die für AuNPs verschiedener Durchmesser (D) benötigt werden. Es ist zu erkennen, dass die Anzahl der Atome kubisch vom Radius des Partikels abhängt, wodurch bei sehr kleinen Partikeln eine Radiuszunahme von 1 nm einer Vervielfachung der Atomanzahl entspricht. Die in dieser Tabelle vorgestellten Zusammenhänge dienen im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Diskussionsgrundlage für die Beurteilung der Signalintensität verschiedener Methoden, denn diese ist proportional zur Anzahl der beteiligten Atome. Die Addition einer Atomlage verändert den Radius eines größeren Partikels nur unwesentlich, während sich die Streuintensität des Partikels vervielfacht.

3.3.4 Wachstumssimulationen

Basierend auf den in Kapitel 2 beschriebenen Wachstumsmechanismen wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Christian Strelow ein auf MATLAB basierender, numerischer Ansatz entwickelt, um das Partikelwachstum einer Reaktion zu berechnen.

Das Modell beruht auf zwei Elementarreaktionen, die in Gleichung 3.10 angegeben sind.



Mit diesen beiden Reaktionen können alle in Kapitel 2 beschriebenen Wachstumsmodelle verwirklicht werden. Die Wachstumsreaktion mit der Geschwindigkeit k_1 beschreibt hierbei sowohl Aggregation und Koaleszenz zweier Partikelspezies M mit i und j Atomen zu einem Partikel mit $l = i + j$ Atomen. Dies umfasst auch die Addition von einzelnen Atomen auf einen bereits bestehenden Partikel, falls i oder j eine Spezies mit nur einem Atom repräsentieren. Gleiches gilt für die Zerfallsreaktion, bei der ein einzelnes Atom M_1 einen bestehenden Partikel M_i mit der Geschwindigkeit k_2 verlässt und einen um ein Atom kleineren Partikel M_{i-1} zurücklässt. Dementsprechend entwickelt sich die Konzentration eines Partikels mit l Atomen nach Gleichung 3.11.

$$\frac{d[M_l]}{dt} = \sum_{i+j=l} k_1[M_i][M_j] - k_1[M_l][M_x] + k_2[M_{l+1}] - k_2[M_l] \quad (3.11)$$

Die einzelnen Terme in Gleichung 3.11 beschreiben, in Reihenfolge der Auflistung, folgende Vorgänge. Zunächst die Bildung eines Partikels mit l Atomen nach Gleichung 3.10 mit der Geschwindigkeit k_1 . Der zweite Term beschreibt den identischen Vorgang, jedoch wird in diesem Fall aus zwei Partikeln mit l beziehungsweise x Atomen ein Partikel mit $l + x$ Atomen gebildet, wodurch sich die Konzentration der Spezies M_l entsprechend verringert. Dieser Zusammenhang wiederholt sich entsprechend für den in Gleichung 3.10 beschriebenen Zerfallsprozess in den beiden verbliebenen Termen in Gleichung 3.11.

Der Verlauf einer solchen Wachstumsreaktion kann mittels einer numerischen Lösung dieser Differentialgleichungen für jeden Startpartikel bestimmt werden. Hierfür wird zunächst ein Besetzungsvektor v erstellt, welcher zu Beginn der Berechnungen die Startkonzentrationen für jeden Partikel mit 1 bis 110 000 Atomen enthält. Ein Partikel mit 110 000 Atomen ist nach der Struktursimulation aus Kapitel 3.3.3 etwa 15.4 nm groß und stellt somit die obere Grenze der erwarteten Partikelgrößen dar. Abbildung 3.6 zeigt das Ergebnis einer einfachen Simulation mit $k_1 = 0.01$ und $k_2 = 0$. Abbildung 3.6a zeigt die mittlere Partikelgröße im Verlauf der Berechnung, während Abbildung 3.6b die Partikelgrößenverteilungen an verschiedenen Zeitpunkten zeigt.

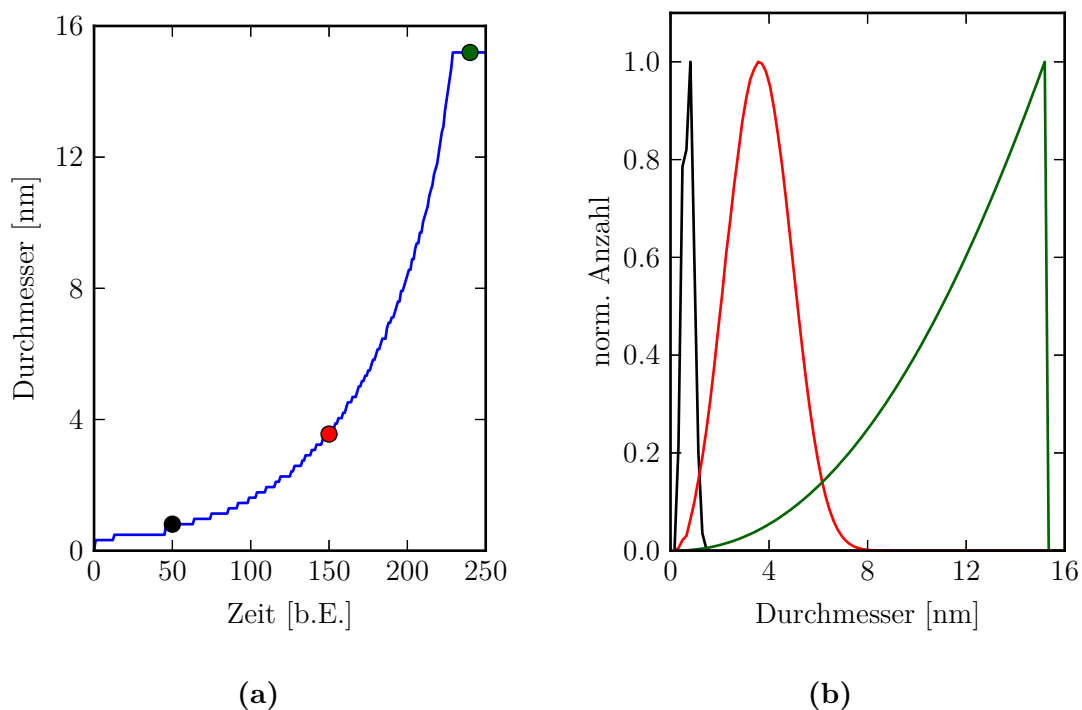


Abbildung 3.6: (a) zeigt die berechnete Goldnanopartikelgröße zu willkürlichen Zeiteinheiten. Die Berechnung erfolgte mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von $k_1 = 0.01$. (b) zeigt die korrespondierenden Größenverteilungen zu den in (a) kenntlich gemachten Zeitpunkten.

Die entsprechenden Zeitpunkte sind gleichmäßig über den Simulationszeitraum verteilt und in (a) kenntlich gemacht. Es ist zu erkennen, dass der Partikeldurchmesser im Verlauf der Simulation exponentiell ansteigt, bis die festgelegte Maximalgröße von 110000 Atomen pro Partikel erreicht ist. Sobald diese Grenze erreicht ist, werden die Partikel nicht mehr größer, sondern werden virtuell aus dem System entfernt, da sie den Rand des Simulationsgebietes erreicht haben. Dies erklärt somit auch die in Abbildung 3.6b in grün gezeigte Größenverteilung. Über den Verlauf der Simulation steigt die mittlere Größe der Partikel an, während die Partikelgrößenverteilungen immer breiter werden und sich in symmetrisch nach dem Smoluchowski Modell entwickeln, da die hier gezeigte Simulation keinen Auflösprozess zulässt ($k_2 = 0$). Da die hier vorgestellte Methodik über keinerlei Abbruchbedingungen verfügt, erreichen die wachsenden Partikel daher den maximal erlaubten Partikeldurchmesser und werden dementsprechend, wie bereits beschrieben, entfernt. Eine Abbruchkriterium wäre zum Beispiel das Einfügen einer maximalen Partikelgröße, die im Folgenden nach Polte *et al.*[18] das weitere Partikelwachstum auf Basis der kolloidalen Stabilität verhinderte.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beschreibt die Charakterisierung der Goldnanopartikel aus Synthese 1 und 2 mittels Elektronenmikroskopie und UV-Vis Spektroskopie sowie Röntgendiffraktion, in Kombination mit den bereits vorgestellten computergestützten Berechnungen und Simulationen.

4.1 Transmissionselektronenmikroskopie der Goldnanopartikel

Dieser Abschnitt beschreibt die Charakterisierung der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Goldteilchen zu verschiedenen Wachstumszeiten mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Abbildung 4.1 zeigt neben zwei TEM Aufnahmen der Partikel nach zweistündigem Wachstum auch die korrespondierenden Histogramme der Partikelgrößenverteilungen. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Synthesen Goldnanopartikel mit ähnlicher Größenverteilung entstanden sind. Die mittlere Größenverteilung beträgt bei der Synthese 1: 10.84 ± 1.41 nm und bei Synthese 2: 9.73 ± 2.42 nm. Die Anordnung der Nanopartikel in den TEM Aufnahmen scheint weder bei Synthese 1 noch bei Synthese 2 zufällig zu sein. So zeigt sich, dass sich kleinere Partikel eher am Rand finden lassen, während die größeren Partikel sich hauptsächlich in der Mitte befinden. Dies ist wahrscheinlich auf Eintrocknungseffekte bei der Probenvorbereitung zurückzuführen. Es ist hierbei zu beobachten, dass dieser Effekt bei Synthese 2 sehr viel ausgeprägter ist, da zumindest im unteren Teil des TEM Bildes von Synthese 1 eine Interkalation der kleinen Partikel zwischen den Großen beobachtet werden kann. Des Weiteren ist zumindest für die Partikelgrößenverteilung aus Synthese 1 (Abbildung 4.1b) erkennbar, dass sie der berechneten Größenverteilung einer Ostwald-Reifung gleicht. Es ist jedoch festzustellen, dass diese Beobachtung sich in Abbildung 4.1d für Synthese 2 trotz identischer Reaktionsbedingungen nicht wiederholt. Es lässt sich somit aus den TEM Bildern alleine nicht ermitteln, ob ein Wachstum durch Ostwald-Reifung stattfindet.

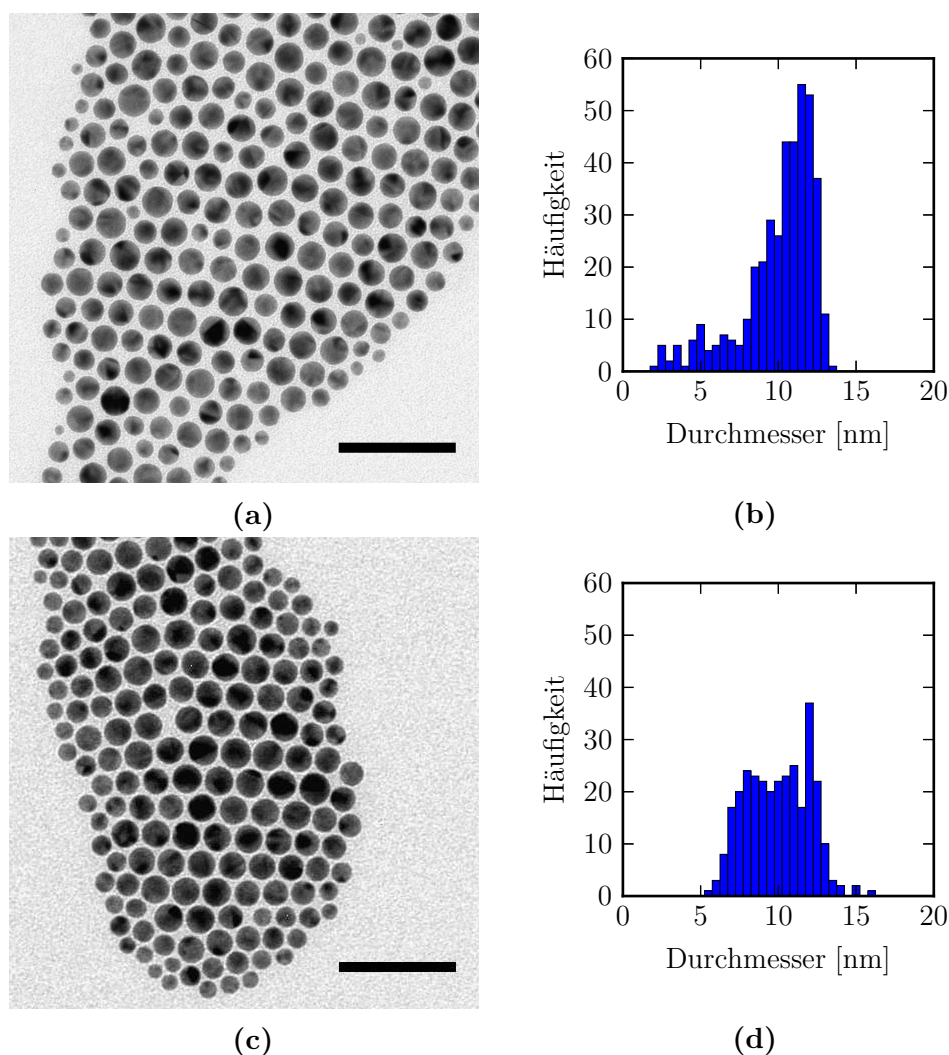


Abbildung 4.1: (a) zeigt ein TEM Bild der Goldnanopartikel aus Synthese 1 mit korrespondierender Größenverteilung in (b). Dies wiederholt sich in (c) und (d) für die Goldnanopartikel aus Synthese 2. In beiden Fällen ist das Endprodukt der Wachstumsreaktionen nach zwei Stunden gezeigt. Der Messbalken entspricht 50 nm.

Für die vollständige Untersuchung des Wachstumsmechanismus dieser Reaktion müssen neben dem Endprodukt, nach Abbruch der Reaktion, zusätzlich die Zwischenprodukte untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die während der Reaktion entnommenen Proben ebenfalls mikroskopisch untersucht. Abbildung 4.2 zeigt (a) - (c) TEM Aufnahmen aus Synthese 1 mit den korrespondierenden, farblich gekennzeichneten Größenverteilungen in (d). In Abbildung 4.2 (e) - (g) sind TEM Aufnahmen aus Synthese 2 zu vergleichbaren Zeitpunkten, wie die Aufnahmen aus (a) bis (c) gezeigt. Die entsprechenden Größenverteilungen sind ebenfalls farblich gekennzeichnet und in (d) dargestellt. In dunkelgrün, orange und lila sind AuNPs der Synthese 1 gezeigt, welche direkt nach Reaktionsstart, 50 min beziehungsweise

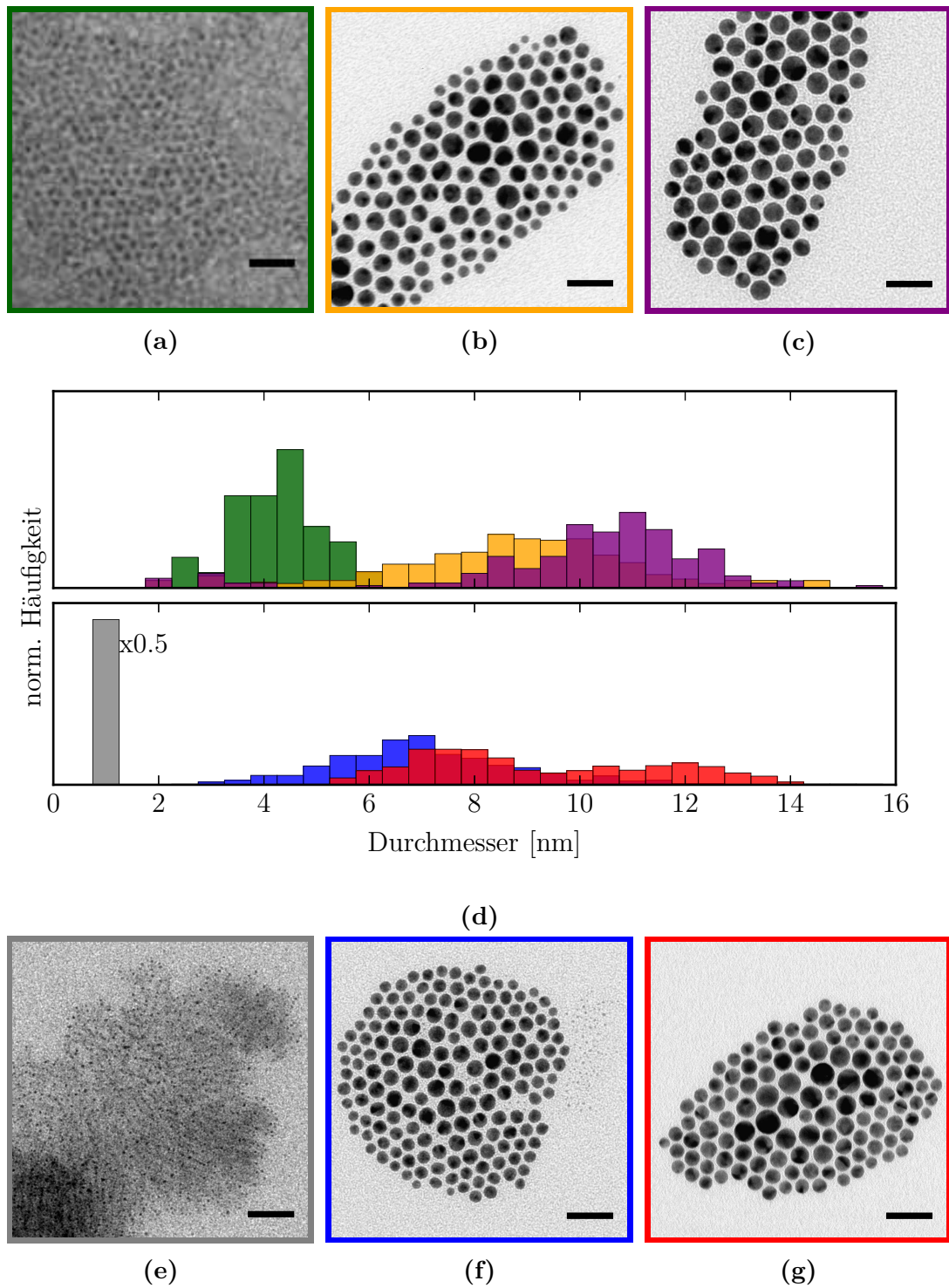


Abbildung 4.2: (a) - (c) zeigen TEM Aufnahmen aus Synthese 1 direkt nach Beginn (0 min), 50 min und 80 min. Entsprechend zeigen (e) - (g) TEM Aufnahmen aus Synthese 2 nach 5 min, 50 min und 80 min. Die farbigen Umrandungen der Abbildungen korrespondieren mit den Größenverteilung in (d). Der Messbalken entspricht 25 nm.

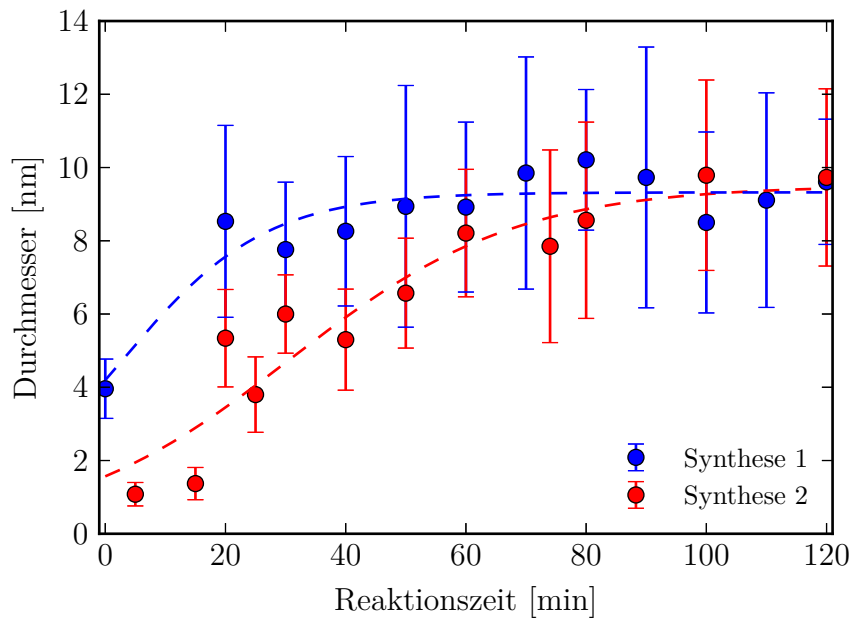


Abbildung 4.3: Darstellung der gemittelten mittleren Partikelgrößen aus zwei Auszählungen beider Synthesen gegen die Reaktionszeit. Die Fehlerbalken repräsentieren die gemittelte Standardabweichung der Gausskurven für den Fit der Größenverteilung. Die Trendlinien entsprechen einem Sättigungsverlauf nach Gleichung 4.1.

80 min entnommen wurden. Die Proben aus Synthese 2 entsprechen Zeitpunkten nach 5 min, 50 min und 80 min. Es zeigt sich, dass zwischen den beiden Reaktionen ein gravierender Unterschied besteht. Obwohl die finalen Partikelgrößen sich nicht stark voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 4.1), so ist doch offensichtlich, dass das Partikelwachstum bei Synthese 1 wesentlich schneller eingesetzt hat, als dies bei den Goldnanopartikeln der Synthese 2 der Fall war. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes ist in der folgenden Abbildung 4.3 die durchschnittliche mittlere Partikelgröße aus zwei verschiedenen Auszählungen beider Reaktionsverläufe gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die hinzugefügten Trendlinien entsprechen einer logistischen Verteilung mit Sättigungspunkt (siehe Gleichung 4.1), also der Annahme, dass das Wachstum der Partikel zu einem beliebigen Zeitpunkt stoppt, oder sehr langsam wird.[70] Eine derartiges Verhalten für die Entwicklung der Partikelgröße während der Reaktion spricht nach Buhro *et al.*[70] für einen Wachstumsverlauf, wie er durch das Prinzip von LaMer beschrieben wird, da nach Beginn der Reaktion eine Phase schnellen Wachstums einsetzt, welche jedoch nur eine kurze Zeitspanne anhält und ein klares Indiz für ein Partikelwachstum ist, welches auf Aggregation beruht.

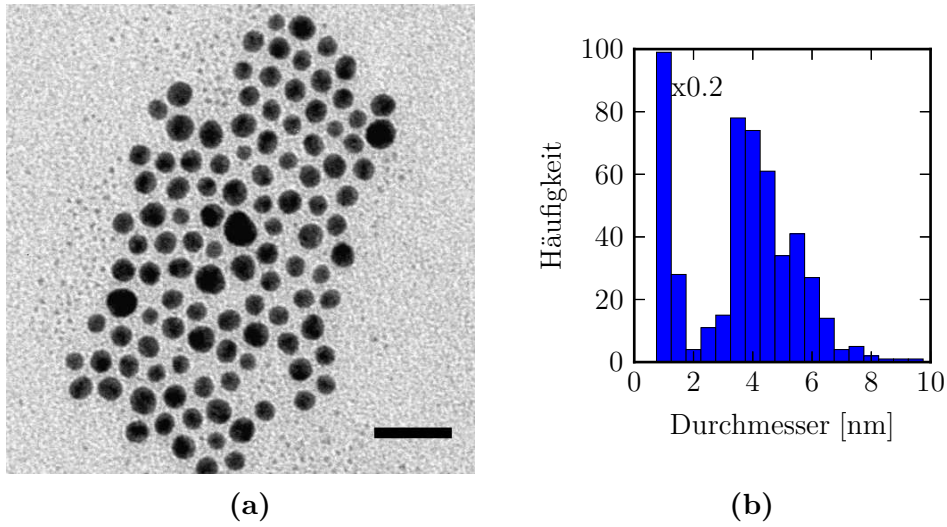


Abbildung 4.4: (a) zeigt eine TEM Aufnahme von Goldnanopartikel aus Synthese 2, welche eine bimodale Größenverteilung aufweisen. Das korrespondierende Histogramm der Partikelgrößenverteilung ist in (b) abgebildet. Der Messbalken entspricht 25 nm.

$$f(x) = \frac{g}{1 + de^{-cx}} \quad (4.1)$$

Abbildung 4.3 zeigt anhand der Sättigungskurven, dass Synthese 1 schneller ablief als Synthese 2. Es ist jedoch zu beachten, dass die Argumentation auf Basis der mittleren Partikelgröße kein komplettes Abbild der Reaktionen darstellt. Der mittlere Durchmesser der AuNPs zu einem festgelegten Zeitpunkt der Reaktion gibt immer nur eine grundlegende Information über den Verlauf der Reaktion an. Die Schwankungen dieser Größen sind daher nicht zwangsläufig ein Ausdruck schrumpfender Partikel, sondern können ebenfalls das Resultat einer bimodalen Größenverteilung darstellen.

Eine derartige bimodale Größenverteilung ist exemplarisch anhand einer TEM Aufnahme mit korrespondierendem Histogramm der Größenverteilung in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Partikel der gezeigten Größenverteilung entstammen einer Probe aus Synthese 2, welche nach 30 min entnommen wurde und deren mittlere Partikelgröße in Abbildung 4.3 als Ausreißer bezeichnet werden kann. Des Weiteren ist in Abbildung 4.3 zu beobachten, dass bei Synthese 1 zwischen 70 und 90 min die mittlere Größe der Partikel um etwa 1.5 nm ansteigt, bevor die Partikel anschließend im Mittel wieder kleiner werden. Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch bei Synthese 2 beobachten. Hier tritt dieses Phänomen zwischen 20 und 35 min auf. Diese Anstiege in der mittleren Partikelgröße sind entweder real auftretende Schwankungen in der Partikelgröße, oder sind wie bereits diskutiert auf unterschiedlich stark ausgeprägte

bimodale Größenverteilungen zurückzuführen, da diese einen starken Einfluss auf die hier gezeigte mittlere Partikelgröße haben. Sofern es sich um ein echtes Phänomen handelt, spricht es offensichtlich für eine teilweise Auflösung der Partikel während des Wachstums. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei den Abweichungen in Synthese 2 um echte Größenunterschiede handelt, ist jedoch sehr gering, da die Größenunterschiede zu extrem und unregelmäßig auftreten. Anders als bei Synthese 2 kann es sich bei den Größenunterschieden in Synthese 1 aufgrund ihrer Lage und Tendenz tatsächlich um einen echten Trend handeln. Dieser würde darauf hindeuten, dass sich die Partikel während der Synthese teilweise auflösen, was auf einen zumindest zum Teil auf Ostwald-Reifung beruhenden Mechanismus hindeutet und sich bereits in Abbildung 4.1b gezeigt hat.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Goldnanopartikel unterliegt einigen Einschränkungen. Einerseits ist es in Abhängigkeit des verwendeten Gerätes schwierig Strukturen im Bereich um 1 nm aufzulösen, sodass die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen unter Umständen nicht repräsentativ für die tatsächlich im Bildausschnitt vorhandenen Partikel sind und andererseits spiegelt der Aufnahmeprozess der Bilder einen bereits erfolgten Selektionsprozess wider, da bereits die Aufnahme der TEM Bilder auf der Auswahl eines Bildausschnittes beruht. Aus diesem Grund kann zu diesem Zeitpunkt keine eindeutige Aussage über den Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel getroffen werden. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Synthese unabhängig von ihrer Startgeschwindigkeit reproduzierbar Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 10 nm liefert. Die Differenz der mittleren Partikelgrößen zu Beginn der Reaktion ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Da die Reaktion durch Erhitzen zum Rückfluss initiiert wird, kann bereits ein Unterschied im Aufheizverhalten der Lösung zu einer Verzögerung oder Beschleunigung der Reaktion führen. Eine andere mögliche Ursache sind kleinste Veränderungen in der Zusammensetzung der Reaktionslösung. Ein zur ersten Synthese verändertes Mengenverhältnis könnte gravierende Folgen für die Reduktionschemie der Lösung aufweisen. Unabhängig von dieser kann jedoch basierend auf den in der Theorie vorgestellten Konzepten der Ostwald-Reifung und Koaleszenz nach Schmoluchowski davon ausgegangen werden, dass aufgrund der symmetrischen, breiten Größenverteilungen in Synthese 2 Koaleszenz Grundlage für das Partikelwachstum ist. Die weiteren Untersuchungen werden zeigen, ob die Größenverteilung der AuNPs aus Synthese 1 wirklich die Reifung der Partikelgröße durch Ostwald Reifung widerspiegelt, oder ob die Existenz kleinerer Partikel andere Ursachen hat. Es ist folglich schwierig zu diesem Zeitpunkt eine definierte Aussage über das Wachstumsverhalten der Partikel zu treffen, denn während sich die Größenverteilung der AuNPs für

Synthese 2 nach Gleichung 2.25 entwickelt, zeigt Synthese 1 ein anderes Verhalten. Die erhaltenen bimodalen Größenverteilungen, siehe Abbildung 4.4, weisen zusätzlich zum Koaleszenzprozess auch in Synthese 2 auf einen weiteren am Wachstum der Partikel beteiligten Prozess hin. Dies lässt auf einen mehrstufigen Mechanismus schließen, wie er exemplarisch in Abbildung 2.9 gezeigt ist.[18, 61, 71] Neben diesen Anhaltspunkten für den Ablauf der Wachstumsreaktion sind für die Aufklärung des Wachstumsmechanismus weitere Experimente notwendig. Die nächsten Abschnitte beschreiben daher die weiteren Versuchsreihen an den entnommenen AuNP-Proben.

4.2 UV-Vis Spektroskopie

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der optischen Spektroskopie von Synthese 1 und 2 vorgestellt. Die einzelnen UV-Vis Spektren gliedern sich in zwei Bereiche. Zunächst einen Bereich unterhalb einer Wellenlänge von 300 nm und einen Bereich zwischen 300 und 800 nm. Aufgrund des verwendeten Lösungsmittels kann der Bereich unterhalb von 300 nm jedoch nicht untersucht werden, da das Lösungsmittel Toluol unterhalb dieser Wellenlänge aufgrund der delokalisierten Elektronen im Ringsystem stark absorbiert. Es ist jedoch bekannt, dass die Tetrachlorgoldsäure dort einen Absorptionspeak aufweist, der direkt proportional zur verbliebenden Menge des Materials ist.[88] Die Position dieses Peaks verschiebt sich jedoch mit der chemischen Umgebung, sodass die genaue Position für dieses System nicht bekannt ist. Es verbleibt somit für die Untersuchung dieses Peaks lediglich die Betrachtung der Optischen Dichte bei 300 nm. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der Optischen Dichte bei 300 nm gegen die Reaktionszeit. Der Verlauf dieses Signals könnte wichtige Hinweise auf die Reduktionskinetik innerhalb der Lösung liefern. Es zeigt sich jedoch, dass die in Abbildung 4.5a dargestellten Einzelspektren aus Synthese 2 keinen Trend aufweisen. Dies wird in Abbildung 4.5b deutlich. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf der Optischen Dichte keiner klassischen Reduktionsordnung entspricht. Es kann somit also nicht auf die Reaktionsordnung der Reduktion geschlossen werden. Daher kann über den Verlauf der Reduktion des Eduktes keine endgültige Aussage erfolgen, da ohne Kenntnis der exakten Position des Peaks keine Anpassung eines Modells an diesen Peak erfolgen kann. Die Untersuchung der Peakschulter beschreibt ohne weitere Kenntnisse die Entwicklung des Signals jedoch nicht ausreichend genug. Ohne Aussagen über die Reduktionschemie des Eduktes zu treffen, kann dennoch das Wachstumsverhalten der Partikel anhand der SPR-Entwicklung oberhalb einer Wellenlänge von 300 nm begutachtet werden. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist die Position des Oberflächenplasmons abhängig von der Anzahl der beteilig-

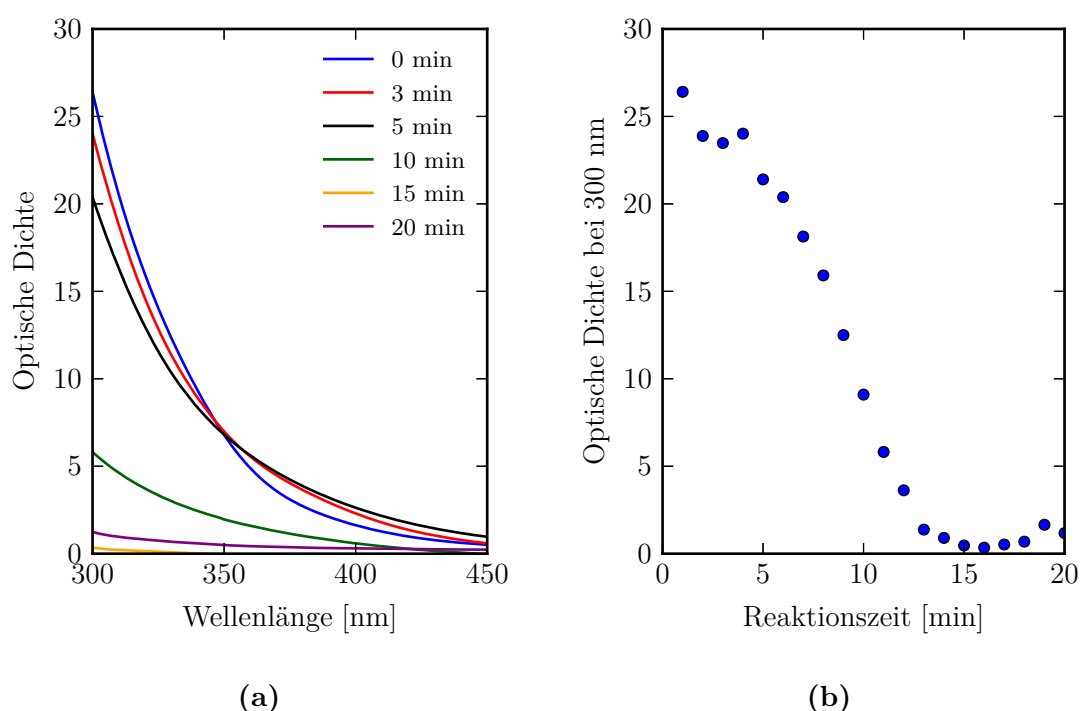


Abbildung 4.5: Entwicklung der Optischen Dichte bei 300 nm der Goldnanopartikel aus Synthese 2 gegen die Reaktionszeit. (a) zeigt einen Ausschnitt der Spektren zu Beginn der Reaktion, während in (b) die zeitliche Entwicklung des Signals dargestellt ist.

ten Atome und somit direkt proportional zur Partikelgröße. Es ist daher möglich, die Partikelgröße aus entsprechenden experimentellen Zusammenhängen für bereits charakterisierte Reaktionen zu bestimmen.[2, 33, 76] Die Korrelation zwischen Partikelgröße und der Position einer im UV-Vis Spektrum sichtbaren Bande beruht immer auf experimentell gefundenen Zusammenhängen. Ein entsprechender Zusammenhang für Goldnanopartikel wurde 2007 von Haiss *et al.*[2] für die Turkevich Methode veröffentlicht, während eine identische Korrelation zwischen Partikelgröße und Bandlückenenergie für IV-VI-Halbleiternanopartikel bereits 2003 von Peng *et al.* vorgestellt wurde.[89] Eine solche Korrelation ist jedoch für die Synthese von AuNPs nach Gao *et al.* aufgrund des Lösungsmittels nicht verfügbar, da die Verschiebung des Plasmons neben der Partikelgröße auch von der chemischen Umgebung und der Passivierung der Partikel abhängig ist. Die Auswirkung der chemischen Umgebung auf die Verschiebung des Oberflächenplasmons ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Diese Abbildung zeigt mehrere UV-Vis Spektren aus Synthese 1. Ein kleines Volumen der Proben wurde direkt nach der Entnahme aus der Reaktionslösung in eine 3 mL-Küvette überführt und in Abhängigkeit ihrer Färbung um einen Faktor zwischen 1/20 und 1/60 verdünnt. Um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurde dieser Verdünnungsfaktor vor Darstellung der Spektren entsprechend entfernt.

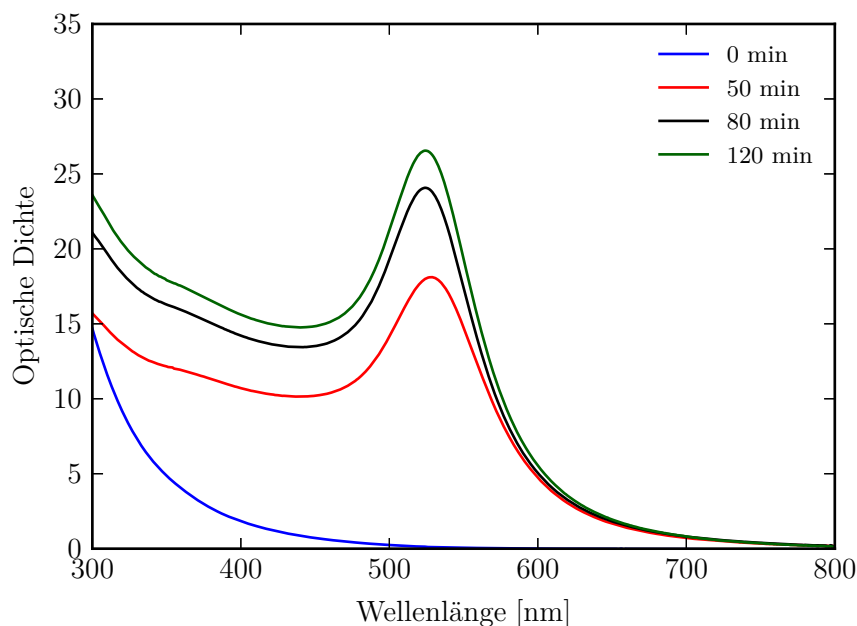


Abbildung 4.6: Verschiedene UV-Vis Spektren von Proben aus Synthese 1. Abgebildet sind die Spektren der in 4.1 gezeigten Proben mit den folgenden Partikelgrößen: 4.02 ± 0.81 nm bei 0 min (blau), 8.69 ± 1.82 nm bei 50 min (rot), 10.49 ± 1.37 nm nach 80 min (schwarz) sowie 10.84 ± 1.41 nm nach 120 min (grün).

Abbildung 4.6 zeigt UV-Vis Spektren aus Synthese 1 nach 0, 50, 80 und 120 min. Dies entspricht den Zeitpunkten, welche bereits in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurden. Es ist erkennbar, dass das in blau abgebildete Spektrum kein Oberflächenplasmon aufweist. Dies steht der mittleren Partikelgröße von 4.2 nm zu diesem Zeitpunkt entgegen, da nach der Theorie von Gustav Mie aus dem Jahre 1908 Nanopartikel ab einer Größe von etwa 2.5 nm ein solches Plasmon aufwiesen.[46, 79, 90] Ab dieser Größe sind genügend Elektronen im Partikel vorhanden, sodass eine elastische Streuung der einfallenden Strahlung möglich ist.

Die Tatsache, dass die mittlere Größe der Partikel zu diesem Zeitpunkt der Reaktion dem nicht Vorhandensein eines Oberflächenplasmons widerspricht, zeigt, dass Elektronenmikroskopie alleine nicht ausreicht, das Wachstumsverhalten der Partikel zu charakterisieren. Ein Grund hierfür ist, dass das TEM sehr kleine Strukturen nicht auflösen kann. Es ist somit durchaus möglich im TEM eine mittlere Partikelgröße von 4.2 nm zu erhalten, obwohl nur wenige Massenprozent des Goldes in diesen Partikeln gebunden sind, wodurch ein durch diese Partikel auftretendes Oberflächenplasmon in der Ensemblemessung nicht auftreten würde. Aus dem Verlauf des blauen UV-Vis Spektrums und der dazugehörigen Größenverteilung kann also geschlussfolgert wer-

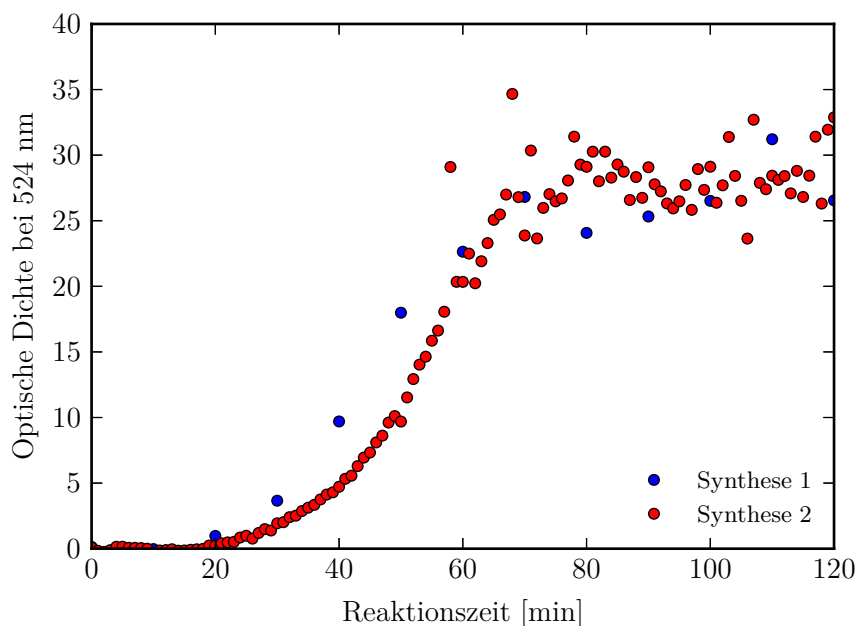


Abbildung 4.7: Zeitliche Entwicklung der Optischen Dichte bei 524 nm für Synthese 1 und 2.

den, dass der Anteil an derart großen Partikeln im Vergleich zur Gesamtgoldmenge sehr gering sein muss.

Auf Basis der drei verbliebenen, in Abbildung 4.6, gezeigten Spektren kann beobachtet werden, dass es keine Verschiebung des Oberflächenplasmons gibt. Es ist ersichtlich, dass die Position sich mit fortschreitender Reaktionszeit und wachsender Partikelgröße nicht verschiebt. Die bei dieser Synthese hergestellten Nanopartikel haben aufgrund der chemischen Umgebung das SPR bei 524 nm. Eine Korrelation der Partikelgröße mit der Position des SPR ist somit nicht möglich.

Dennoch kann anhand der Intensität des SPR bei 524 nm über den Verlauf der Wachstumsreaktionen eine Aussage über die Entwicklung der Partikel getroffen werden. Abbildung 4.7 zeigt, dass der Anstieg der Optischen Dichte bei Synthese 1 schneller einsetzt, als bei Synthese 2. Dies geschieht in Übereinstimmung mit den TEM Partikelgrößen aus Abbildung 4.3. Anders als bei den TEM Partikelgrößen ist der Anstieg für beide Synthesen wesentlich flacher und der Unterschied fällt deutlich geringer aus. Dieser Anstieg beginnt jeweils nach etwa 20 min Reaktionszeit und ist 20 Minuten später abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt erreicht die Plasmonenintensität ein Plateau und steigt nicht mehr an. Eventuelle Unregelmäßigkeiten im Vergleich zu umliegenden Proben sind dem Einfluss der Verdünnung geschuldet, da kleine Unregelmäßigkeiten im entnommenen Volumen im Vergleich zur Restfüllung der Spritze bereits zu Schwankungen in der Optischen Dichte führen.

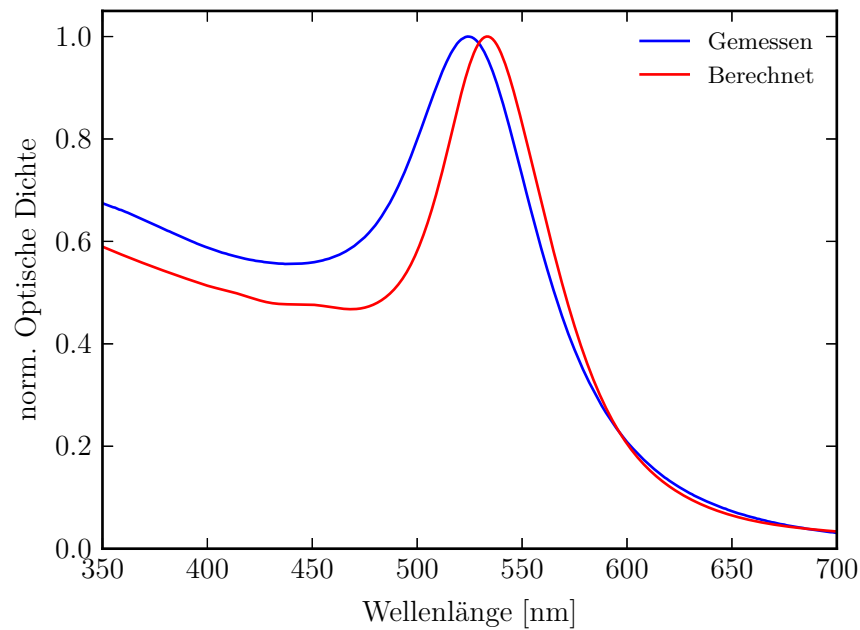


Abbildung 4.8: Vergleichende Darstellung der UV-Vis Spektren von AuNPs mit einem mittleren Durchmesser von 10.84 nm und einem auf Basis der Mie-Theorie berechnetem Spektrum von AuNPs mit einem Durchmesser von 10 nm.

Der hier dargestellte Kurvenverlauf ist vereinbar mit den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Größenverteilungen, denn die in diesem Abschnitt bisher vorgestellten Daten zeigen in Kombination mit den TEM Größenverteilungen, dass die Wachstumsreaktion der Goldnanopartikel an einem Punkt in der Reaktion beendet sein muss, sodass keine Veränderung in den optischen Spektren mehr festgestellt werden kann. Ob es sich bei diesem Mechanismus um einen mehrstufigen Prozess handelt, ist jedoch weiter unklar. Wie bereits vorgestellt, benötigt die Ausbildung eines Oberflächenplasmons eine Mindestanzahl an Elektronen, welche bei Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 2.5 nm erreicht sein soll. Es bleibt also weiterhin unklar, ob der Anstieg der Optischen Dichte bei 20 min in Abbildung 4.7 einem spontan einsetzenden Wachstum kleiner Ansammlung geschuldet ist, oder ob zu diesem Zeitpunkt lediglich die ersten kontinuierlich wachsenden Partikel die Mindestgröße erreicht haben. Ein Beispiel für diesen Sachverhalt stellt die 0 min Probe, mit einem mittleren Durchmesser von 4.2 nm, aus Synthese 1 dar. Es ist daher von enormer Bedeutung die Konzentration der optisch aktiven Partikel, also der Partikel, welche größer als 2.5 nm sind, zu bestimmen.

Auf Basis der Mie-Theorie kann die Absorption eines beliebigen Nanopartikels berechnet werden.[46, 79] Die beobachtete Intensität der Signale in UV-Vis Spektren ist nach dieser Theorie linear abhängig von der Anzahl an vorhanden Partikeln. Daher

ist es möglich, bei bekannter Absorption eines Partikels auf die Menge an Partikeln in einer Lösung rückzuschließen. Für die einfache Mie-Theorie gibt es jedoch Einschränkungen. So ist zum Beispiel die Berücksichtigung einer Ligandenschale nicht ohne weiteres implementierbar. Das Ergebnis dieser Einschränkung ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Abbildung 4.8 zeigt neben dem gemessenen UV-Vis Spektrum des Endproduktes aus Synthese 1, AuNPs mit einem mittleren Durchmesser von 10.84 nm, das Spektrum eines berechneten AuNPs in Toluol mit einem Durchmesser von 10.5 nm. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden beide Spektren normiert. Die Abbildung zeigt neben einer Diskrepanz der Positionen der Oberflächenplasmonen auch eine zweite Anregung der Partikel im berechneten Spektrum. Diese tritt bei einer Wellenlänge von etwa 450 nm auf. Die Verschiebung zwischen beiden Oberflächenplasmonen beträgt 10 nm. Das SPR der in Synthese 1 hergestellten AuNPs liegt, wie bereits beschrieben, bei 524 nm, während das SPR des berechneten Partikels bei 534 nm auftritt. Diese Verschiebung beruht auf der Abwesenheit der Ligandenhülle und kann nicht ohne Weiteres kompensiert werden, da sich die Implementierung einer Ligandenhülle in den Quellcode als schwierig erweist. Die zweite Anregung im berechneten Spektrum gehört einer höheren Ordnung an und ist in den experimentellen Daten nicht zu finden, da die Größenverteilung der Probe diese Anregung verdeckt. Aus diesem Sachverhalt ist zu erkennen, dass die einfache Mie-Theorie nicht ausreicht, die synthetisierten Goldnanopartikel ordentlich zu beschreiben. Die Diskrepanz kann auf Basis des verwendeten Ansatzes von Guillaume Baffou nicht verringert werden.[79]

Die Implementierung einer Ligandenhülle um die berechneten Goldnanopartikel erfolgte daher in DDSCAT. Diese Arbeit wurde von Hoan Vu, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, durchgeführt. Basierend auf dieser Methode wurden UV-Vis Spektren für verschiedenste Partikelgrößen berechnet. Eine Auswahl dieser Spektren ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Es sind Spektren für Partikelgrößen zwischen 2 und 20 nm gezeigt. Die Intensität der Oberflächenplasmonen ist normiert auf die Atommenge in den Partikeln, wobei ein 20 nm großer Partikel über 246 857 Atome verfügt, während der 2 nm große Partikel lediglich aus 250 Atomen besteht und das Spektrum des 2 nm großen Partikels somit 1000-fach vergrößert ist. Anhand der vier Spektren lässt sich erkennen, dass die Position des Oberflächenplasmons sich nicht wesentlich in Abhängigkeit der Größe ändern sollte. Des Weiteren ist erkennbar, dass alle Spektren eine identische Absorptionsbande zeigen, wie das in Abbildung 4.8 gezeigte mittels Mie-Theorie berechnete Spektrum. Das Maximum der Plasmonenbande bei den berechneten Spektren liegt ebenfalls bei 524 nm und stimmt somit mit den experimentellen Daten überein. Auf Basis der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Vor-

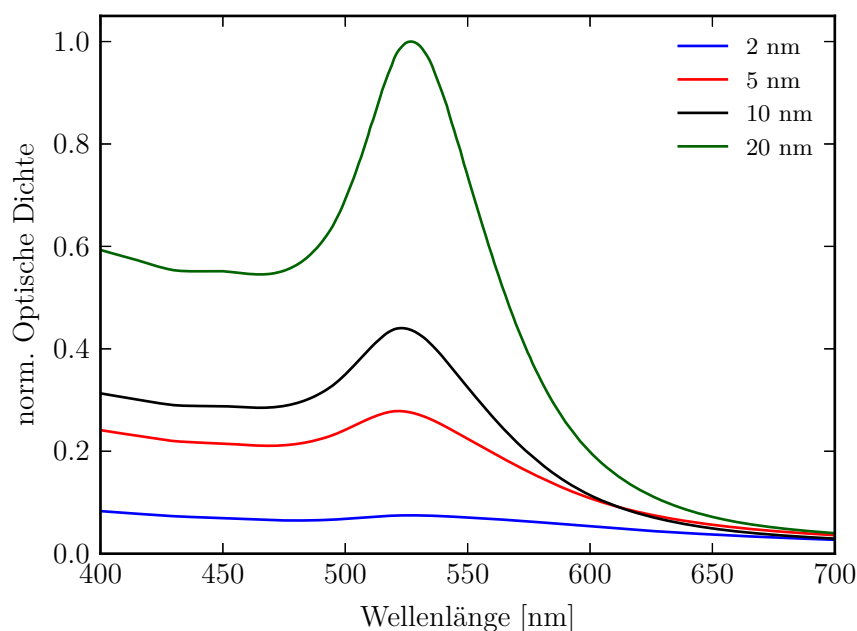


Abbildung 4.9: Berechnete UV-Vis Spektren für Goldnanopartikel verschiedener Größen. Alle Spektren sind über die Atomanzahl innerhalb der Partikel auf das Spektrum des 20 nm großen Partikels normiert.

gehensweise wurden im Anschluss die bereits vorgestellten TEM-Größenverteilungen verwendet, um zu diesen Verteilungen korrespondierende Spektren zu berechnen. Auf Basis der mittleren Partikelgröße und der Standardabweichung der Verteilung wurden Spektren von Partikeln unterschiedlicher Größen zunächst anhand der Gauss-Kurve gewichtet und anschließend summiert. Auf Basis der Größenverteilung der Partikel aus Synthese 1 nach 50 min mit einem mittleren Durchmesser von 8.69 ± 1.81 nm, welche in Abbildung 4.10a gezeigt ist, wurde das in Abbildung 4.10b dargestellte Spektrum berechnet. Ebenfalls abgebildet ist das experimentell bestimmte Spektrum dieser Probe. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden beide Spektren normiert. Es ist ersichtlich, dass das berechnete Spektrum sehr gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Lediglich kleine Unterschiede in der Stärke der Absorption unterhalb von 470 nm zeigen, dass die gemessene optische Dichte aufgrund der chemischen Umgebung eventuell eine Abschwächung erfährt. Auf Grundlage der hier vorgestellten Methodik wurden nun im weiteren Verlauf sämtliche Proben aus Synthese 1 mit berechneten Spektren, basierend auf der jeweiligen Größenverteilung, verglichen. Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, wird bei jeder Berechnung die Absorption eines Partikels berechnet. Unter der Prämisse, dass die gemessenen Absorptionsspektren eine Addition aller Einzelspektren im Ensemble darstellen, kann die Konzentration der Partikel in Lösung auf Basis der Absorption eines einzelnen

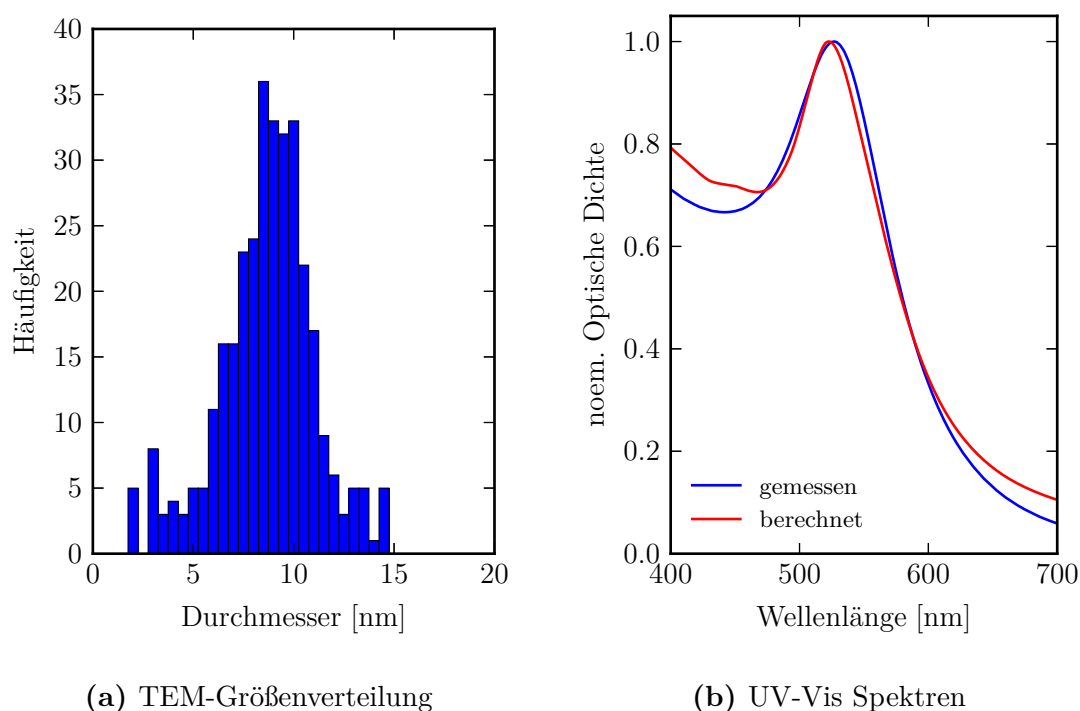


Abbildung 4.10: (a) zeigt die TEM-Größenverteilung der 50 min Probe aus Synthese 1 (8.69 ± 1.81 nm) auf deren Basis das in Abbildung (b) gezeigte Spektrum berechnet wurde.

Partikels bestimmt werden. Hierbei gibt es auf Basis der Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Spektren einen minimal und einen maximal plausiblen Wert für die berechnete Konzentration. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den angegebenen Fehlerbalken in den folgenden Abbildungen wider.

Abbildung 4.11 zeigt den Verlauf der mittleren Partikelgrößen für die Nanopartikel aus Synthese 1, wie er auch in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Zusätzlich sind die auf Basis dieser Methode berechneten korrespondierenden Partikelkonzentrationen abgebildet. Es zeigt sich, dass die Konzentration der Partikel stetig ansteigt. Schwankungen in den Partikelgrößen finden sich direkt in den berechneten Konzentrationen wieder, da die Konzentration direkt aus der Position und Intensität des Oberflächenplasmons bestimmt wird. Die Optische Dichte der Partikel ist proportional zur Anzahl der beteiligten Atome und somit kubisch proportional zur Partikelgröße. So besitzt ein 10 nm großer Goldnanopartikel nach Tabelle 3.2 etwa doppelt so viele Atome, wie ein 8 nm großer Goldnanopartikel. Eine derartige Schwankung der mittleren Partikelgröße führt aufgrund der gestiegenen Atomanzahl zu einer erhöhten Intensität der Absorptionsbande. Dieser Anstieg in der Intensität wird durch eine Reduktion der Partikelanzahl an die Höhe des optischen Signals angepasst, wie sie für Abbildung 4.10b diskutiert wurde. Entsprechend umgekehrt verhält sich

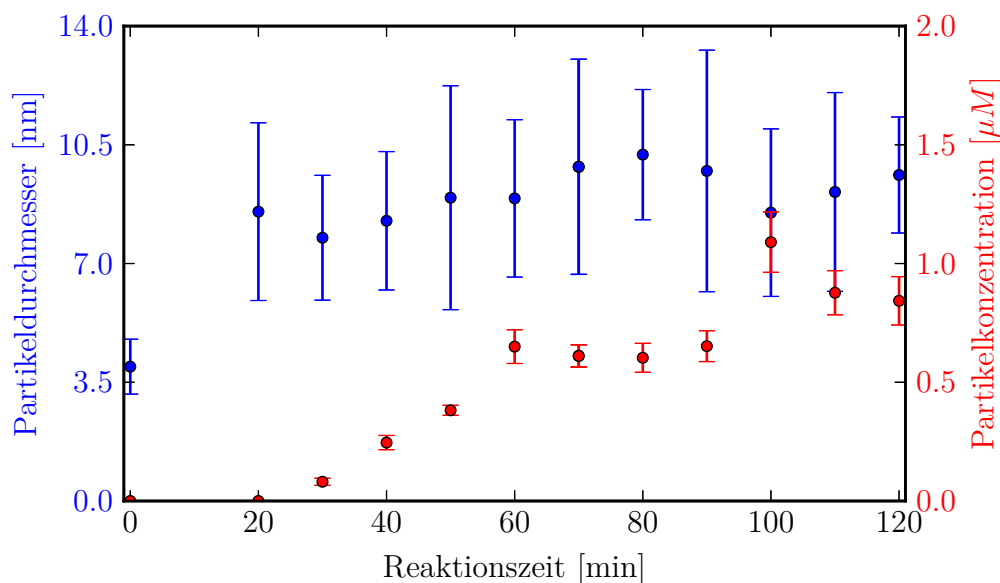


Abbildung 4.11: Berechnete Konzentration der Nanopartikel (rot) aus Synthese 1 in Abhängigkeit der in Abbildung 4.3 gezeigten Partikelgrößen, hier in blau dargestellt, über den Verlauf der zweistündigen Reaktion.

die berechnete Partikelkonzentration bei den anschließend wieder kleiner werdenden Partikeln.

In den berechneten Konzentrationen kann ein Trend festgestellt werden, der mit zunehmender Reaktionszeit eine regelmäßige Zunahme der Partikelkonzentration beschreibt. Unabhängig von den einzelnen Konzentrationen kann aus diesem Kurvenverlauf geschlussfolgert werden, dass die Anzahl der beteiligten Goldatome am optischen Signal des Oberflächenplasmons stetig zunimmt. Die wahrscheinlichste Ursache dieser Entwicklung ist in der Methodik der DDA-Berechnungen begründet. Für Partikelgrößen unterhalb von 2.5 nm kann keine Konzentrationsberechnung erfolgen, da diese keine Plasmonenbande aufweisen. Wenn also im Verlauf der Reaktion eine Massenverschiebung der eingesetzten Goldmenge zu größeren Partikeln erfolgt, so sind im Folgenden mehr Goldatome an den Streuprozessen beteiligt, wodurch der Eindruck entsteht, die Konzentration der Partikel würde stetig steigen. Unter der Annahme, dass kleine Partikel mit einem Durchmesser unterhalb dieser Größe aggregieren, nähme die tatsächliche Partikelkonzentration zum gewählten Zeitpunkt jedoch ab, während die Berechnung einen Anstieg der Konzentration zeigen würde. Ein ähnlicher Zusammenhang ergäbe sich, wenn freie Monomere auf bereits bestehende Partikel aufwüchsen. Da nun mehr Atome am Absorptionsprozess beteiligt sind, ohne dass sich der Durchmesser des betroffenen Partikels stark ändert, steigt die gemessene Absorption, was im Gegenzug durch einen Anstieg der Konzentration

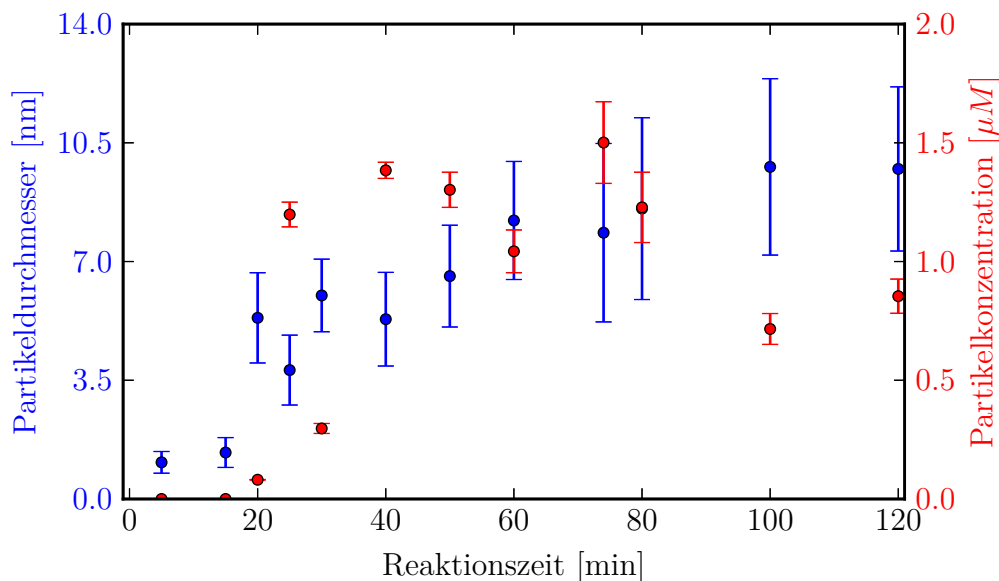


Abbildung 4.12: Berechnete Konzentration der Nanopartikel (rot) aus Synthese 2 in Abhängigkeit der in Abbildung 4.3 gezeigten Partikelgrößen, hier in blau dargestellt, über den Verlauf der zweistündigen Reaktion.

kompensiert würde. Eventuelle Aussagen über die tatsächliche Partikelkonzentration sind auf diese Weise somit jedoch schwer zu treffen, da das Auftreten des optischen Signals ab 2.5 nm eine künstliche Grenze in die Berechnung einführt, die mit dieser Methodik nicht überwunden werden kann. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.12 die berechneten Partikelkonzentrationen für Synthese 2.

Anders als für Synthese 1 ist für Synthese 2 kein eindeutiger Trend in den berechneten Konzentrationen ersichtlich. Ausgehend vom Reaktionstart zeigt sich, dass die berechnete Konzentration aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen, zum Beispiel bei 25 min, entsprechend dem bereits beschriebenen reziproken Zusammenhang zwischen der Anzahl der Atome in den Partikeln mit der berechneten Partikelkonzentration sehr hohe Werte annimmt. Ein identischer Trend tritt auch im späteren Verlauf der Reaktion auf als das Wachstum der Partikel nahezu stoppte. Anhand des Verlaufes der optischen Dichte des Oberflächenplasmons in Abbildung 4.7 ist abzulesen, dass es sich wahrscheinlich um eine Folge der Probenvorbereitung handelt. Eine identische Entwicklung des Kurvenverlaufs der berechneten Konzentrationen kann hier ebenfalls beobachtet werden. In diesem Fall sind die Schwankungen in der Intensität wesentlich ausgeprägter, sodass auf Basis der berechneten Konzentrationen keine Aussage über das Wachstum der Partikel aus Synthese 2 getroffen werden kann.

Aufgrund der uneindeutigen Trends in den berechneten Konzentrationen kann zur Untersuchung des Wachstumsmechanismus mittels optischer Spektroskopie keine eindeutige Schlussfolgerung getroffen werden. Es hat sich gezeigt, dass sich das Oberflächenplasmon ab einer Partikelgröße von 2.5 nm ausbildet, weshalb eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs für kleinere Partikel mit dieser Methode nicht zweifelsfrei möglich ist.[46] Anders als bei Synthesen von kolloidalen Metallnanopartikeln die in Wasser stattfinden, besteht auch kein Zusammenhang zwischen der Position des Oberflächenplasmons und der Größe, beziehungsweise der Konzentration der Partikel.[2, 76] Ein derartiger, auf experimentellen Daten beruhender Zusammenhang, wie er auch für IV-VI-Halbleitersysteme existiert, ist aufgrund der chemischen Umgebung der Partikel nicht zugänglich.[22, 89]

Somit können die berechneten Konzentrationen aufgrund der beschriebenen Umstände nicht ohne Zweifel als Basis einer Diskussion dienen. Schlussendlich kann jedoch festgehalten werden, dass zumindest die berechneten Spektren sehr gut mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Dies spricht für eine korrekte Beschreibung des Nanopartikelsystems auf Basis der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methodik. Auf dieser Grundlage bleibt festzuhalten, dass der Anteil der am Absorptionsprozess beteiligten Atome im Verlauf der Reaktion stetig steigt und somit die Menge der Goldatome in Partikeln unterhalb einer Größe von 2.5 nm während der Reaktion abnimmt. Ob dies jetzt - wie in Abbildung 4.11 gezeigt - zu einer Zunahme der Konzentration führt, muss mit weiteren Untersuchungen belegt werden.

Eine Methode dies zu untersuchen, ist die Röntgendiffraktion, da für diese keine künstliche Grenze in Form einer Mindestpartikelgröße existiert. Der folgende Abschnitt beschreibt daher die Untersuchung der Goldnanopartikel aus Synthese 2 mittels Röntgendiffraktometrie zur Strukturaufklärung und Untersuchung des Reaktionsverlaufs.

4.3 Röntgendiffraktion

Für die Untersuchung der Kristallstruktur der AuNPs wurden alle Proben aus Synthese 2, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, am DESY untersucht. Abbildung 4.13 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Endproduktes aus Synthese 2 zusammen mit den Positionen und Notation der Röntgenreflexe des Bulkmaterials und einem Diffraktogramm des Lösungsmittels Toluol. Es ist zu erkennen, dass die Nanopartikel am Ende der Reaktion die für Gold übliche kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur aufweisen. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die materialspezifischen Reflexe der Goldnanopartikel beinahe vom Signal des Lösungsmittels überlagert wer-

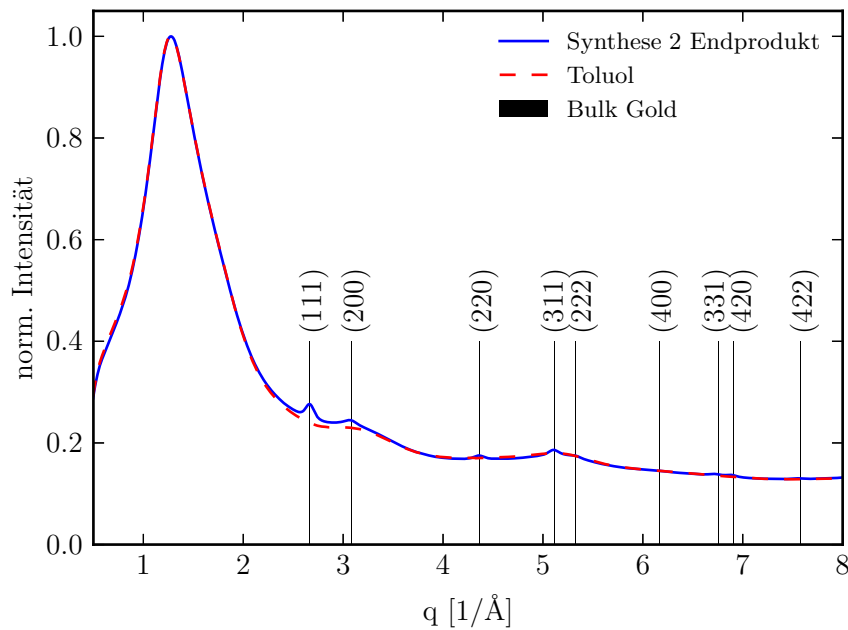


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramm des Endproduktes aus Synthese 2 nach 120 min in blau. Die Probe wurde als Lösung in Toluol (rot) vermessen und zeigt die typischen Röntgenreflexe des Bulkmaterials zusammen mit der Streuung des Toluols. Die Röntgenreflexe des Bulkmaterials sind zusätzlich in schwarz dargestellt.

den. Die maximale Intensität im Diffraktogramm zeigt sich bei etwa $1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Die Intensität an diesem Punkt wird alleine vom Lösungsmittel hervorgerufen, wie an dem ebenfalls dargestellten Diffraktogramm von Toluol ersichtlich wird. Gleiches gilt für die Schulter bei $3 \text{ \AA}^{-1}$, die von den ersten beiden Goldreflexen überlagert wird. Außerdem ist zu erkennen, dass die Diffraction des Lösungsmittels unter identischen Messbedingungen auch stärker sein kann als die der Probe im Lösungsmittel. Dies ist sehr gut zwischen 4 und 5 inversen Angstrom zu erkennen. Eine mögliche Ursache für diese Schwankungen in der Intensität ist die Verwendung von Kapillaren für die Messungen der Proben. Der Durchmesser der Kapillaren, wie auch ihre Wandstärke weisen kleinste Diskrepanzen auf, die zum einen zu einem Unterschied im verwendeten Probenvolumen führen und zum anderen unterschiedliche Streueffekte des Wandmaterials hervorrufen. Eine Weitere Ursache kann in der Positionierung der Kapillaren gefunden werden. Da die Kapillaren im Vergleich zum Röntgenstrahl sehr breit sind, konnte nicht gewährleistet werden, dass der Röntgenstrahl immer eine identische Menge Wandmaterial gleicher Krümmung bestrahlt. Dementsprechend schwierig ist die Subtraktion des Hintergrunds.

Abbildung 4.14a zeigt neben dem bereits in 4.13 gezeigten Röntgendiffraktogramm der AuNPs, ein skaliertes Diffraktogramm von Toluol sowie ein an mehrere Toluoldif-

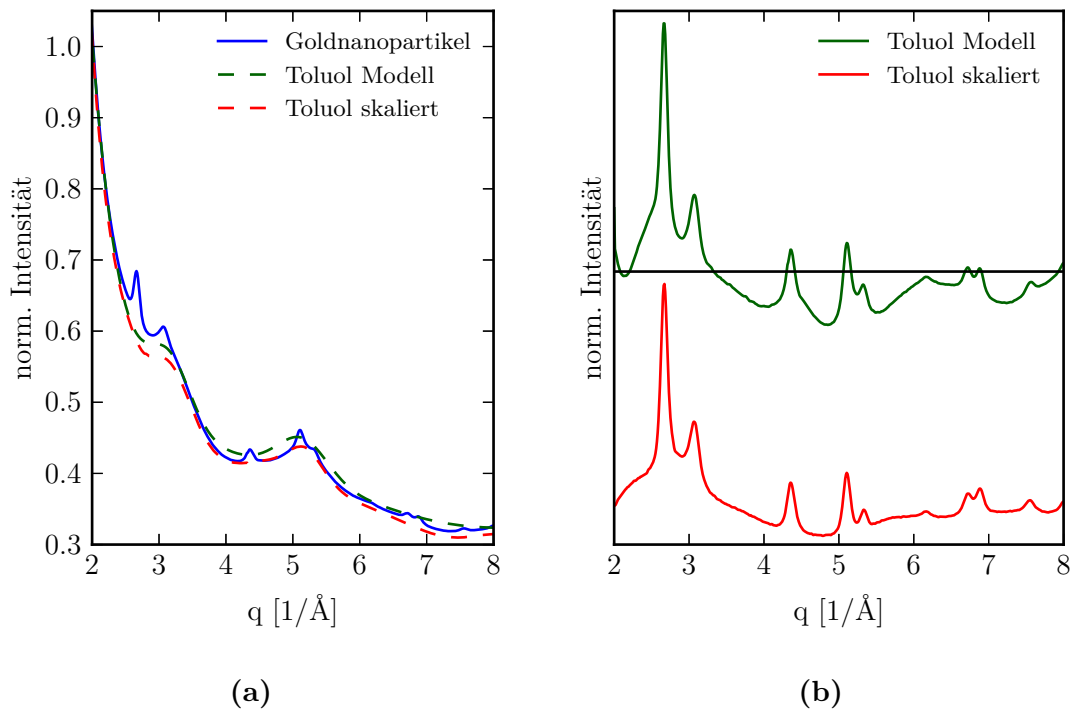


Abbildung 4.14: (a) bildet die in Abbildung 4.13 dargestellten Röntgendiffraktogramme von Toluol und Goldnanopartikeln nach 120 min Reaktionszeit erneut ab. (b) zeigt die zwei im Text beschriebenen Ansätze den Hintergrund abzuziehen. Die Hintergrundsubtraktion des skalierten Toluol-Signals ist in rot dargestellt, während die Subtraktion des auf Basis einer Anpassung beruhenden Hintergrundsignals des Toluols in grün gezeigt ist.

fraktogramme gefitteten Kurvenverlauf für die Röntgenstreuung des Lösungsmittels. Für diesen Fit wurde die Streukurve von mehreren Toluoldiffraktogrammen mit einer Funktion bestehend aus einem exponentiellen Zerfall und vier Gauß-Kurven angepasst. Bei dem skalierten Diffraktogramm von Toluol handelt es sich um das bereits in 4.13 gezeigte Diffraktogramm, welches so skaliert wurde, dass es an keinem Punkt eine höhere Intensität aufweist, als das Diffraktogramm der Goldnanopartikel. Abbildung 4.14b zeigt im Anschluss die zwei resultierenden hintergrundbefreiten Diffraktogramme der Goldnanopartikel. Es ist zu erkennen, dass beide Methoden ihre Vor- und Nachteile haben. Das in grün dargestellte Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.14b wurde mittels Subtraktion des modellierten Toluolhintergrundes von den Messergebnissen der Goldnanopartikel erhalten. Es fällt direkt auf, dass diese Methode, in Abhängigkeit der Intensität der Messdaten, Diffraktogramme mit negativer Intensität liefert. Anders verhält sich das Diffraktogramm auf Basis des skalierten Hintergrunds. Hier treten aufgrund der Skalierung keine negativen Intensitäten auf. Im Vergleich der beiden Diffraktogramme fällt jedoch auf, dass sich die Form der Kurven an einigen Stellen grundlegend unterscheidet. Vor allem im

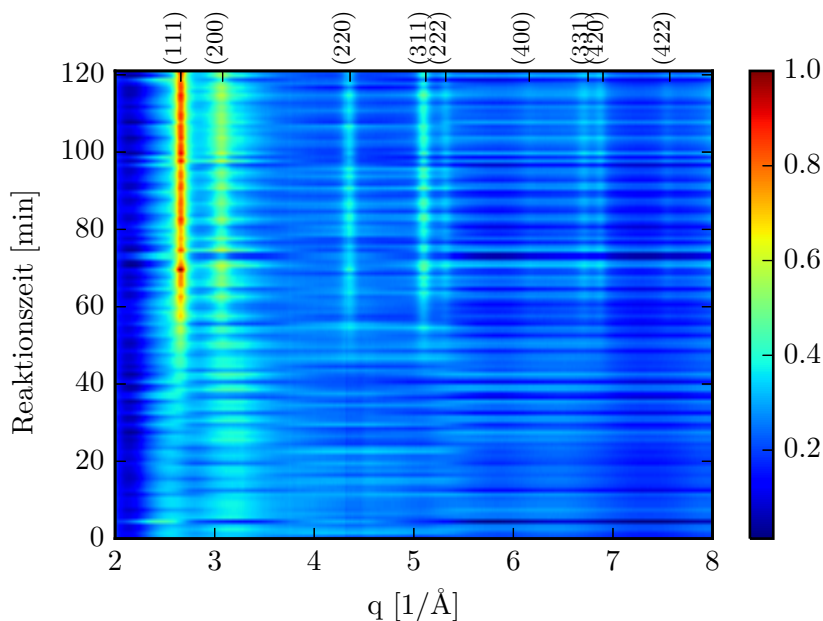


Abbildung 4.15: Zeitabhängige Entwicklung der Röntgenreflexe von Synthese 2. Es zeigt sich, dass sich einige Reflexe schneller ausbilden, als Andere, die bei höheren Werten von q liegen.

Bereich unterhalb des ersten Diffraktionsreflexes bei 2.66 inversen Angstrom treten Unterschiede in der Kurvenform auf, welche sich auf die Interpretation der Daten auswirken können. Für eine Vergleichbarkeit aller Diffraktogramme innerhalb von Synthese 2 wurde daher die Methode verwendet, welche physikalisch korrekte, d.h. positive, Intensitäten liefert. Alle Diffraktogramme, die in der Folge gezeigt werden, wurden daher durch eine Skalierung des Toluol-Hintergrundes erhalten.

Abbildung 4.15 zeigt die zeitabhängige Entwicklung der Streuintensität der Röntgenreflexe für die Nanopartikel aus Synthese 2. Es ist zu beobachten, dass sich zunächst der (111)-Reflex bei 2.66 Å^{-1} ausbildet. Bevor dieser jedoch offensichtlich hervortritt, kommt es im Bereich um 3 Å^{-1} zu einem Anstieg der Intensität, welcher den kleinen Goldnanopartikeln geschuldet ist, die noch nicht genug Atome aufweisen, um definierte Reflexe zu zeigen. Außerdem wird deutlich, dass sich die weiteren Reflexe teilweise zeitverzögert ausbilden. So bilden sich der (331) und (420)-Reflex im Vergleich zu den beiden Reflexen bei 4.5 Å^{-1} etwa 10 min später aus. Es zeigt sich aber auch, dass die Intensitäten der einzelnen Diffraktogramme teilweise sehr stark schwanken. So kann im Zeitrahmen zwischen 30 und 40 min ab etwa 4 inversen Angstrom eine regelmäßige Zu- und Abnahme der Streuintensität beobachtet werden. Dies ist der bereits zu Abbildung 4.14 diskutierten Methodik geschuldet, die bei der Subtraktion des Hintergrundes zur Anwendung kommt. Diese Schwankun-

gen können in kleinerem Ausmaß in allen Diffraktogrammen beobachtet werden, da die gemessene Intensität mit steigendem q -Wert abnimmt. Dies ist so auch in den vorangegangenen Abbildungen erkennbar und ist in der Geometrie der Beamline begründet.

Aufgrund des Plattendetektors werden außen liegende Diffraktionsringe breiter und verlieren somit an Intensität. Aus diesem Grund können im Vergleich mit den Literaturwerten für die kubisch flächenzentrierte Struktur von Gold nur die Positionen der Reflexe miteinander verglichen werden, da unterschiedliche Instrumente aufgrund ihrer Geometrien unterschiedliche Intensitäten liefern. Insgesamt kann jedoch anhand von Abbildung 4.15 festgestellt werden, dass sich im Verlauf der Reaktion einerseits die Anzahl der sichtbaren Reflexe erhöht, während andererseits die Intensität des (111)-Reflexes ein Plateau erreicht und sich somit analog zur optischen Dichte verhält. Das Maximum dieses Reflexes befindet sich bei 70 min, anschließend steigt die Streuintensität nicht weiter.

Der Verlauf dieser Intensitätszunahme des (111)-Reflexes sowie die Ausbildung des Plateaus zum Ende der Wachstumsreaktion ist in Abbildung 4.16a gezeigt. Es ist zu beobachten, dass dieser Anstieg, analog zu den optischen Spektren und mittleren Partikelgrößen, nach dem Start der Reaktion verzögert einsetzt. Die in Abbildung 4.16b dargestellten Diffraktogramme zeigen neben einer steigenden Streuintensität mit fortschreitender Reaktionszeit auch die Ausbildung von definierten Reflexen für die Goldnanopartikel. Die Position der Reflexe stimmt bei fortgeschrittener Reaktionszeit mit denen des Bulkmaterials überein. Eine deutlich sichtbare Verschiebung der ersten zwei Reflexe ist lediglich bei dem in blau dargestellten Diffraktogramm der Probe nach 5 min zu beobachten und deutet auf eine noch nicht gefestigte Kristallstruktur der Partikel hin.

Des Weiteren zeigt sich, dass die Reflexbreite mit steigender Reaktionszeit abnimmt. Dies ist ein Beweis für wachsende Partikel, da die Intensität eines einzelnen Röntgenreflexes direkt proportional zur Anzahl der entsprechenden Kristallebenen ist und somit direkt von der Partikelgröße abhängt. Das Diffraktogramm der Nanopartikel nach 5 min Wachstum deutet aufgrund der breiten Reflexe im Bereich von 2.5 bis $3 \text{ \AA}^{-1}$ also auf sehr kleine Partikel hin. Diese These wird gestützt von der deutlichen Abwesenheit der Reflexe im höheren Bereich des Streuvektors q . Die mittlere Partikelgröße dieser Probe beträgt 1.08 nm (siehe Abbildung 4.3). Ähnlich verhält es sich mit den Nanopartikeln nach einer Reaktionszeit von 50 min. Die mittlere Größe dieser Partikel beträgt 6.57 nm . Dementsprechend zeigen sich die (111) und (200) Reflexe deutlicher und die ersten Anzeichen für Reflexe höherer Ordnung sind erkennbar. Bei einer Partikelgröße von 8.56 nm nach 80 min Reaktionszeit, also be-

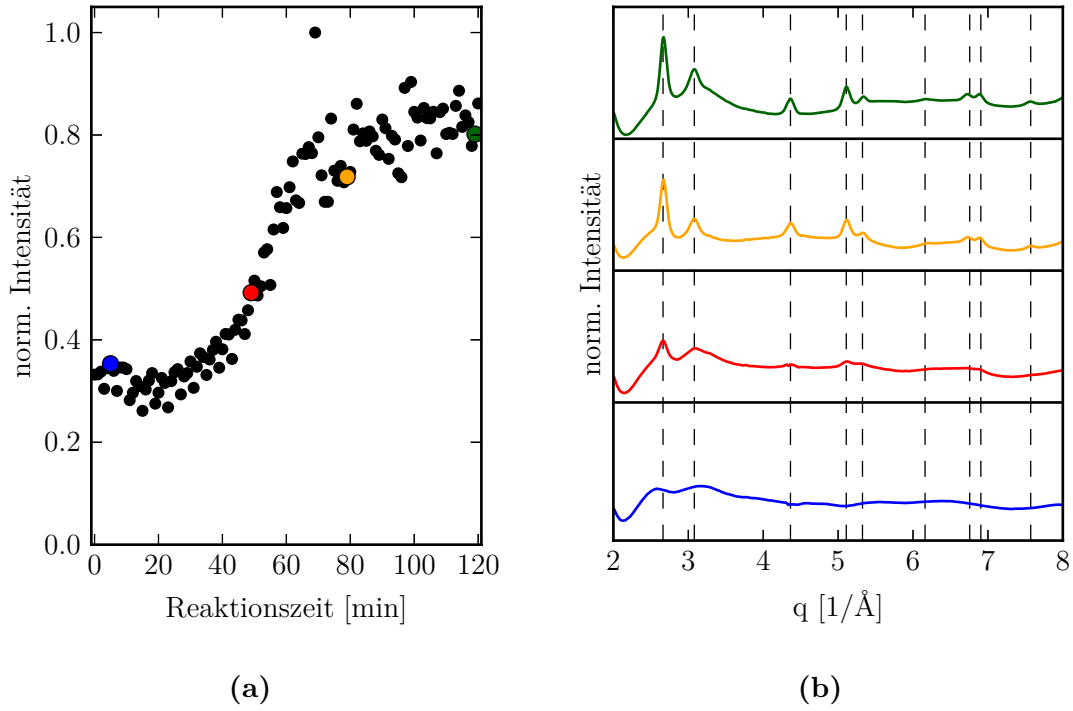


Abbildung 4.16: (a) zeigt die Entwicklung der Streuintensität des (111)-Reflexes bei $2.66 \text{ \AA}^{-1}$ während des Partikelwachstums. (b) zeigt vier verschiedene Röntgendiffraktogramme aus Synthese 2 sowie die Position der Röntgenreflexe des Bulkmaterials als gestrichelte Linien. Es handelt sich um die bereits diskutierten Zeitpunkte bei 5, 50, 80 und 120 Minuten Reaktionszeit. Die korrespondierenden Zeitpunkte sind in (a) kenntlich gemacht. Die Diffraktogramme wurden auf die Intensität der Goldnanopartikel am Maximum aus (a) normiert.

reits auf dem Plateau, welches in Abbildung 4.16a sichtbar ist, sind alle Reflexe des Bulkmaterials klar erkennbar. Gleiches gilt für das Endprodukt der Synthese nach 120 min. Nach der Debye-Scherrer Formel kann nach Gleichung 4.2 die Größe der Kristallite innerhalb dieser Partikel bestimmt werden.[91, 92]

$$\beta(2\Theta) = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos(\Theta)} \quad (4.2)$$

Die Reflexbreite wird von β beschrieben, K eine Konstante, welche die Geometrie der Probe beschreibt und Θ der Beugungswinkel. Bei $\langle D \rangle$ handelt es sich um die volumengewichtete Domänengröße der untersuchten Partikel. K nimmt häufig Werte zwischen 0.89 und 1 an. Wird bei der Analyse die Halbwertsbreite betrachtet, so muss K einen Wert von 0.94 annehmen.[93, 94] Die aus Gleichung 4.2 resultierenden Partikelgrößen für die in Abbildung 4.16b gezeigten Diffraktogramme sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu den aus den Diffraktogrammen bestimmten Domänengrößen sind zusätzlich die in Kapitel 4.1 aufgeführten Partikelgrößen aus

Tabelle 4.1: Mittlere Partikelgrößen aus TEM-Aufnahmen und Kristalldomänenengröße aus Diffraktogrammen nach Gleichung 4.2 am (111)-Reflex.

Reaktionszeit	5 min	50 min	80 min	120 min
TEM-Partikelgröße	1.08 nm	6.57 nm	8.56 nm	9.73 nm
xrd-Partikelgröße	1.13 nm	3.08 nm	8.17 nm	8.99 nm

den TEM-Aufnahmen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die durch Gleichung 4.2 erhaltenen Werte für die Kristalldomänenengröße einem ähnlichen Trend folgen wie auch die mittleren Partikelgrößen aus dem TEM. Die Domänenengröße der Partikel nach 50 Minuten zeigt, dass ein Agglomerationsvorgang stattgefunden haben könnte. Während die Partikel im TEM bereits Größen von etwa 7 nm aufweisen, sind die Kristalldomänen lediglich halb so groß. Ein genauerer Vergleich der gefundenen Partikelgrößen ist jedoch nicht möglich, da die beiden Größenangaben keinen identischen Sachverhalt widerspiegeln. Zum einen handelt es sich bei einer Partikelgröße, die durch TEM Aufnahmen erhalten wurde, um ein zahlengewichtetes Mittel aller Partikel, während es sich bei den Größen aus den Diffraktogrammen um volumengewichtete Größen handelt. Zum anderen handelt es sich bei $\langle D \rangle$ um die Domänenengröße der Nanopartikel, also lediglich um den kristallinen Bereich, während die Partikelgröße aus dem TEM auch amorphe oder polykristalline Teile der Kristalle beinhaltet. Die genaue Bestimmung der Partikelgröße aus den Röntgendiffraktogrammen gestaltet sich daher schwierig, sodass derartige Werte mit Vorsicht zu betrachten sind. Die aus den Diffraktogrammen der Goldnanopartikel aus Synthese 2 erhaltenen Kristallitgrößen sind in Abbildung 4.17 zusammen mit den aus der Elektronenmikroskopie erhaltenen Werten für die mittleren Partikelgrößen der Goldnanopartikel dargestellt. Anders als bei den im vorherigen Abschnitt gezeigten UV-Vis Spektren kann anhand der Röntgendiffraktogramme nachvollzogen werden, dass die Goldnanopartikel tatsächlich auf Basis eines zeitverzögerten Mechanismus wachsen. Es ist offensichtlich, dass die Partikelgrößen aus dem TEM zu Beginn der Reaktion die identischen Größen aufweisen, wie auch die Partikelgrößen aus dem XRD. Ab einem Zeitpunkt von etwa 20 min kommt es jedoch zu sichtbaren Unterschieden. Während die Partikel im TEM stetig größer werden, stagniert die Partikelgröße bei den Werten nach Debye-Scherrer. Aufgrund der bereits diskutierten Unterschiede der Größenbestimmung kann zu diesem Zeitpunkt davon ausgegangen werden, dass das Partikelwachstum auf einem Agglomerationsprozess beruht, der nach etwa 60 min abgeschlossen ist. Daraufhin werden die Partikel nur noch unwesentlich größer, was auf die Addition

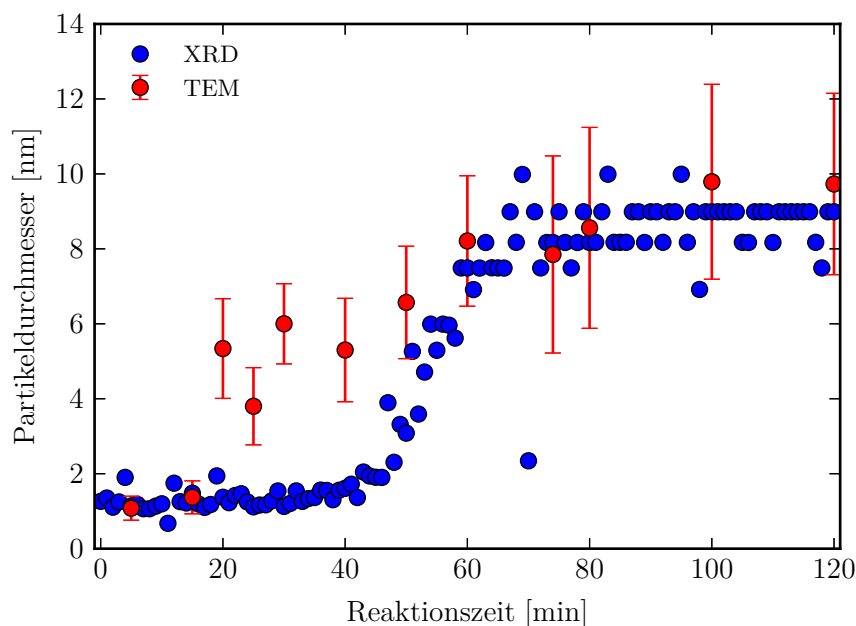


Abbildung 4.17: Partikelgrößen auf Basis von Gleichung 4.2 und korrespondierende Größen von den TEM-Aufnahmen.

von verbleibenden kleinen Partikeln oder Monomer aus der Lösung schließen lässt. Im Anschluss wurden mithilfe der DISCUS Software Suite Röntgendiffraktogramme für Goldnanopartikel berechnet, um die gemessenen Daten mit Diffraktogrammen zu vergleichen, die zu bestimmten Anteilen auch aus den Streubeiträgen kleiner Partikel aufgebaut waren.

Abbildung 4.18 zeigt eine Serie verschiedener auf diese Weise berechneter Röntgendiffraktogramme. Analog zu Abbildung 4.9 handelt es sich um sphärische Goldnanopartikel mit Durchmessern zwischen 2 und 20 nm. Um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurden die jeweiligen Röntgendiffraktogramme normiert. Wie auch bei den experimentellen Daten zeigt sich eine Abnahme der Reflexbreite mit steigender Partikelgröße. Während das Diffraktogramm der 20 nm großen Goldnanopartikel alle Reflexe des Bulkmaterials aufweist, kann mit sinkendem Partikeldurchmesser beobachtet werden, dass teilweise keine eindeutige Trennung mehrerer Reflexe stattfindet. So kann bereits zwischen einer Partikelgröße von 10 nm beobachtet werden, dass die Reflexe bei $7 \text{ \AA}^{-1}$ zu überlappen beginnen. Dieser Trend setzt sich fort bis auch Reflexe, deren Abstand zueinander sehr groß ist, bei einer Partikelgröße von 2 nm nur noch als einzelner Reflex erscheinen. In Abbildung 4.18 ist des Weiteren zu erkennen, dass die Position der Bulkreflexe mit steigendem Streuvektor q immer weniger mit den Positionen der berechneten Diffraktogramme übereinstimmt. Dies ist zumindest zum Teil Ursache der gekrümmten Oberfläche, da in der Simulation

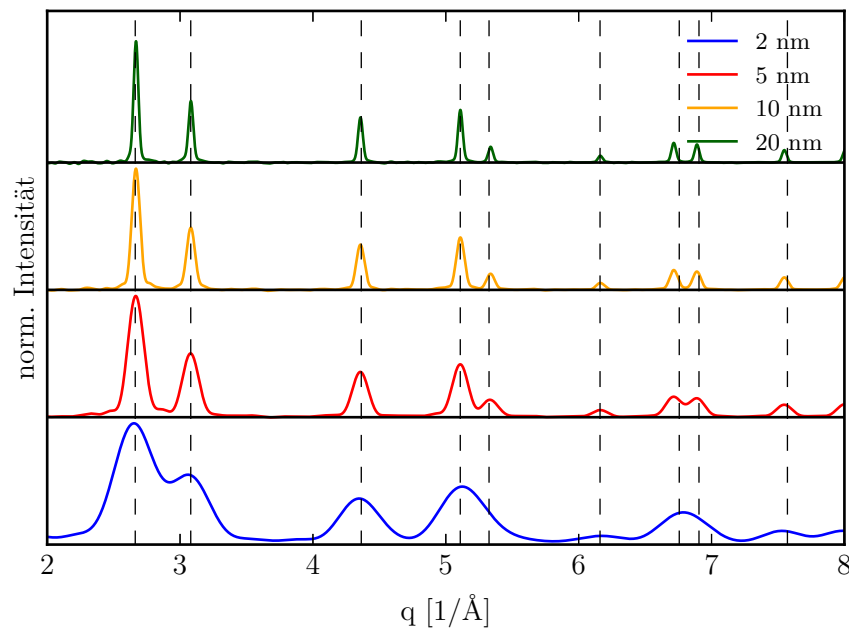


Abbildung 4.18: Auf Basis von Abschnitt 3.3.3 berechnete Röntgendiffraktogramme von Goldnanopartikeln zwischen 2 und 20 nm. Die Bulkspezifischen Reflexe der fcc-Struktur von Gold sind als gestrichelte Linien dargestellt.

der Diffraktogramme die entsprechenden Atomabstände an der Oberfläche verzerrt sind, sodass Reflexe, die über eine geringe Anzahl von Netzebenenscharen verfügen, verschoben erscheinen. Unter Zuhilfenahme mehrerer berechneter Röntgendiffraktogramme von Partikeln zwischen 0.5 und 20 nm kann analog zu der bereits in 4.2 vorgestellten Methodik ein Diffraktogramm berechnet werden, welches auf der in Abbildung 4.1d gezeigten Größenverteilung für Goldnanopartikel aus Synthese 2 beruht. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Größenverteilung der Partikel vor allem in der Basisbreite der Reflexe widerspiegelt. Der Grund für dieses Verhalten ist die stark unterschiedliche Streuintensität der unterschiedlichen Partikelgrößen.[93–96] Dies ist in Abbildung 4.19 anhand eines Diffraktogramms aus Synthese 2 gezeigt. Dieses Diffraktogramm wurde in einen Free-Liquid-Jet System aufgenommen, weswegen die Signalintensität im Vergleich zu den bisher gezeigten Diffraktogrammen, welche von Proben in Kapillaren erhalten wurden, niedriger ist.

Es zeigt sich, dass das auf Basis der TEM Größenverteilung aus Einzeldiffraktogrammen von Goldnanopartikeln erhaltene Diffraktogramm die gemessenen Daten nicht sehr gut widerspiegelt. Die diffuse Streuung, die das gemessene vom berechneten Spektrum unterscheidet, beruht zum einen auf der Umgebung der AuNPs und zum anderen auf eventuell noch in der Lösung vorhandener Spezies, welche im TEM aufgrund ihrer Größe nicht untersucht werden konnten. Eine Möglichkeit die-

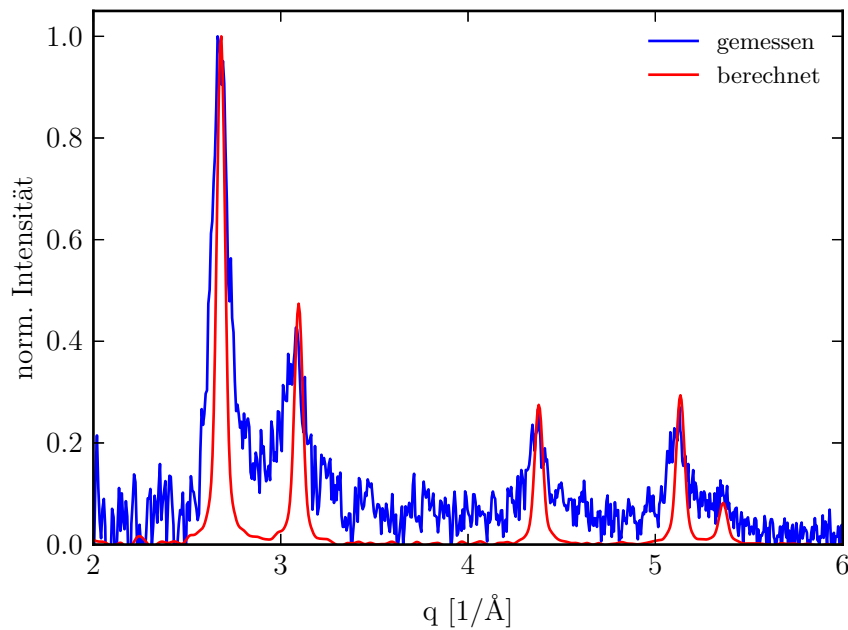


Abbildung 4.19: Auf Basis einer TEM Größenverteilung berechnetes Röntgendiffraktogramm von Goldnanopartikeln aus Synthese 2 nach 65 min.

se Diskrepanz zwischen den gemessenen und berechneten Daten zu verringern, ist die künstliche Addition von kleinen Goldnanopartikeln zum berechneten Diffraktogramm. Diese würden aufgrund ihrer geringen Größe wie in Abbildung 4.18 gezeigt, abhängig von der hinzugefügten Menge zur Reflexverbreiterung beitragen und so die Übereinstimmung erhöhen. Eine Verbreiterung der Reflexbreiten aufgrund der Messbedingungen kann hierbei ausgeschlossen werden, da ein zusätzlich untersuchter Cer(IV)-Oxid Standard unter identischen Bedingungen keine Verbreiterung aufwies. Das Diffraktogramm dieses Cer(IV)-Oxid Standards ist zum Vergleich in Abbildung 4.20 dargestellt. Aus der beobachteten Reflexbreite des Standards ist zu erkennen, dass die beobachtete Reflexverbreiterung der Goldnanopartikeldiffraktogramme alleine auf der Zusammensetzung der Probe beruht. Die statistische Auswertung eines Diffraktogramms bezüglich einer Größenverteilung gestaltet sich bereits als schwierig, wenn ein fein strukturiertes Pulver untersucht wurde.[95, 96] In diesem Fall wurden Lösungen der Partikel in Toluol vermessen, was die bereits gezeigten negativen Auswirkungen auf die Qualität der Daten hat.

Nichts desto trotz konnte auf Basis des in Abbildung 4.19 gezeigten Beispiels ein neues Diffraktogramm berechnet werden. Hierbei wurden künstlich etwa 137 000 2 nm große Nanopartikel hinzugefügt, um den Hintergrund der gemessenen Daten auszugleichen. Das Ergebnis eines solchen Versuchs ist beispielhaft in Abbildung 4.21 gezeigt.

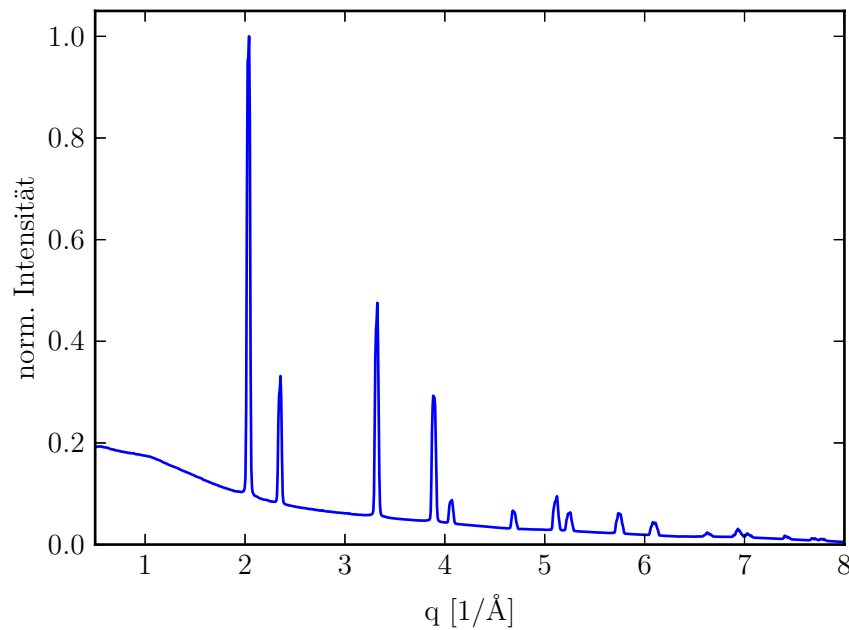


Abbildung 4.20: Diffraktogramm des Cer(IV)-Oxid Standards, welches unter identischen Messbedingungen erhalten wurde.

Es ist zu beobachten, dass die beiden Diffraktogramme sehr viel besser übereinstimmen als noch in Abbildung 4.19. Die Menge an kleinen Goldnanopartikeln mag sehr hoch erscheinen, doch unter Berücksichtigung der Goldatome pro Partikel sind 63 % aller Goldatome in diesen kleinen Partikeln gebunden. Dieses unrealistische Ergebnis zum Ende des Partikelwachstums zeigt, dass eine derartige Analyse von Nanostrukturen, bei denen die Diffraktogramme aus Lösungen erhalten wurden nicht durchführbar ist, da die diffusen Streubeiträge nicht nur durch kleine Partikel, sondern ebenfalls durch das Lösungsmittel zustande kommen. Unabhängig vom Ursprung dieser Beiträge wird die Gesamtheit der diffusen Streuung und Reflexverbreiterung durch kleine AuNPs ausgeglichen, worauf eine Überschätzung des Anteils und somit falsche Mengenverhältnisse folgen. Basierend auf diesen Ergebnissen kann demzufolge keine eindeutige Aussage über den Wachstumsmechanismus getroffen werden, da ein derart hoher Anteil von Goldatomen in Partikeln unter 2 nm zu diesem Zeitpunkt der Reaktion bedeutete, dass lediglich ein Bruchteil der Goldatome überhaupt reagieren und zu größeren Partikeln wüchse. Ausgehend von dieser Schlussfolgerung könnte somit nicht angenommen werden, dass das Partikelwachstum aufgrund fehlender Ausgangsmaterialien stoppt.

Um eine derartige Analyse glaubhaft durchführen zu können, müsste die Qualität der Daten dahingehend verbessert werden, dass Diffraktogramme aus Pulvern erhalten werden. Dies ist mit den Goldnanopartikeln aus dieser Synthese jedoch nicht

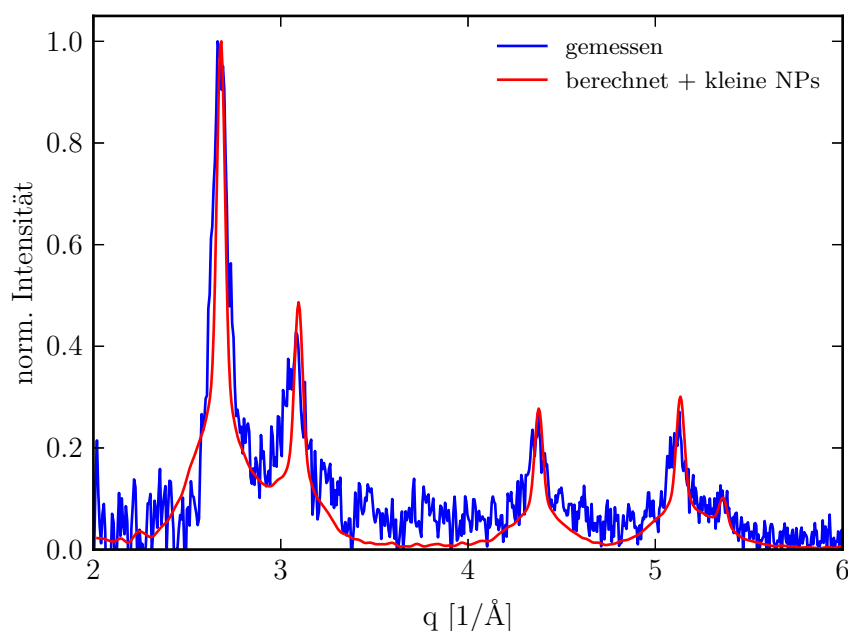


Abbildung 4.21: Auf Basis einer TEM Größenverteilung berechnetes Röntgendiffraktogramm von Goldnanopartikeln aus Synthese 2 nach 65 min mit 137 000 künstlich hinzugefügten Goldnanopartikeln eines Durchmessers von 2 nm.

möglich, da ein Entfernen des Lösungsmittels zur Ausbildung eines Goldspiegels am Gefäßrand führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bisher präsentierten Ergebnisse nicht ausreichen, um den Wachstumsmechanismus dieser Reaktion vollständig aufzuklären. Während die TEM Größenverteilungen zeigen, dass das Wachstum der Partikel in beiden Synthesen einer Sigmoidalfunktion gehorcht, kann anhand dieser TEM Aufnahmen nicht auf einen Mechanismus geschlossen werden. Erst anhand der korrespondierenden UV-Vis Spektren konnte festgestellt werden, dass die Partikel auf Basis eines mehrstufigen Mechanismus wachsen. Diese Aussage wird von den Diffraktogrammen in Lösung gestützt. Wie bereits diskutiert, kann die Debye-Scherrer Gleichung (Gleichung 4.2) für die Analyse der Kristallitgröße innerhalb von Strukturen verwendet werden. Da auch unter diesen Umständen die Effekte des Lösungsmittels zu einer Verbreiterung der Reflexe führen, kann keine Aussage über die tatsächliche Größe der Kristalldomänen erfolgen. Es ist jedoch möglich, einen Trend zu beobachten, da die Verbreiterung aufgrund des Lösungsmittels für alle Proben identisch ist. So kann, wie in Abbildung 4.16 gezeigt, nachgewiesen werden, dass die Partikelgrößen aus den TEM Größenverteilungen zu Beginn der Reaktion gegenüber der nach Gleichung 4.2 bestimmten Kristallitgröße vergrößert sind. Dies spricht ebenfalls für einen auf Koaleszenz beruhenden Wachstumsmechanismus, da

dies ein Indiz für eine in aggregierten Partikeln stattfindende Umlagerung der Atome ist. Für die Aufklärung des Wachstumsmechanismus dieser Reaktion ist es jedoch zwingend erforderlich, diese Vermutungen anhand von weiteren Experimenten zu beweisen. Zu diesem Zweck wurden die Partikel aus Synthese 1 im Folgenden mittels Elementaranalytik untersucht. Die Gesamtgoldmenge in den einzelnen Lösungen zu kennen, ist jedoch von geringer Bedeutung, da keine Unterscheidung zwischen den Partikelgrößen stattfindet. Eine Trennung der einzelnen Partikelgrößen ist daher von elementarer Bedeutung, um den Goldanteil der einzelnen Spezies an der Gesamtmenge zu analysieren. Die Trennung der verschiedenen Spezies ist im folgenden Abschnitt näher erläutert.

4.4 Trennung und Separation der Goldspezies

Für die Trennung von unterschiedlichen Partikelgrößen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lösung sind physikalische und chemische Methoden denkbar. Die chemische Trennung der Partikel nach ihrer Größe beruht auf einer Veränderung der chemischen Umgebung, zum Beispiel der stabilisierenden Liganden oder der Polarität des Lösungsmittels. Auf diese äußeren Einflüsse können Partikel verschiedener Größen unterschiedlich reagieren, sodass eine Trennung stattfindet. Physikalische Trennmethoden umfassen unter anderem Zentrifugation und Dialyse.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere Methoden der Partikeltrennung verwendet. Alle Experimente zur Separation der Partikel wurden an Synthese 1 durchgeführt und dienten als Vorbereitung für die Untersuchung der getrennten Spezies mittels Elementaranalytik, wie in Kapitel 3.2.5 vorgestellt. Eine vollständige und somit erfolgreiche Trennung der Partikelspezies konnte jedoch nur bei zwei dieser Methoden erreicht werden. Diese werden daher im Folgenden kurz vorgestellt.

4.4.1 Ultrazentrifugation

Die Trennung der Partikel konnte nach [97] durch Zentrifugation in einer Ultrazentrifuge (UZ) durchgeführt werden. Hierfür wurden 1.5 mL für sechs Stunden bei 120 000 g behandelt. Der Überstand wurde im Anschluss mittels ICP-MS untersucht.

4.4.2 Präzipitation größerer Goldnanopartikel

Eine weitere Möglichkeit größere Goldpartikel von der Lösung zu trennen, besteht in der Behandlung der Lösung mit einem 20-fachen Überschuss eines 1:1 Gemisches

von Ethanol (EtOH) und Methanol (MeOH). Dies führt zur Präzipitation der Goldnanopartikel und hinterlässt eine klare, farblose Lösung, die ebenfalls mittel ICP-MS untersucht wurde. Der Niederschlag konnte jedoch nicht untersucht werden, da bei der Fällung der Partikel kein Niederschlag entstand, sondern die Partikel einen Goldfilm am Glasrand bildeten.

4.5 Elementaranalytik

Dieser Abschnitt stellt die quantitativen Resultate der elementspezifischen Analyseverfahren vor. Die Analyse der Resultate der colorimetrischen Nachweisreaktion für Au^{3+} -Ionen mit TMB ist hierbei jedoch nicht aufgeführt, da die chemische Umgebung der Proben nach der Oxidation der Goldnanopartikel mit Königswasser eine quantitative Komplexbildung verhinderte und somit keine eindeutigen Resultate erhalten wurden. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse der AAS und ICP-MS Analyse aufgeführt.

4.5.1 Graphitrohr AAS

Die in Kapitel 4.4 beschriebenen Lösungen der Goldnanopartikel wurden nach erfolgter Trennung mittels Graphitrohr AAS analysiert. Die folgende Abbildung zeigt den gemittelten prozentualen Anteil der Gesamtgoldmenge, der in der AAS Analyse der Folgenden Gemische gefunden wurde. Die einzelnen Proben aus Synthese 1 wurden zunächst mit einem 1:1 Gemisch aus Ethanol und Methanol im zwanzigfachen Überschuss behandelt. Der Überstand der auf diese Weise gefällten Partikellösungen wurden anschließend untersucht. Für die Probe der Goldnanopartikel, welche direkt nach dem Beginn der Reaktion entnommen wurde (0 min), konnte aufgrund einer nach Abbruch der Reaktion erfolgten Agglomeration der Goldnanopartikel keine Trennung derselbigen durchgeführt werden. Die Darstellung der Goldmenge beginnt in Abbildung 4.22 daher bei 10 min. Es zeigt sich, dass die Goldmenge, welche in dieser Probe gefunden wurde, 84 % der ursprünglichen Menge Gold vor der Trennung entspricht. In allen darauf folgenden Proben wurden nur Bruchteile der Ausgangskonzentration detektiert, die maximal 3 % der ursprünglichen Menge entsprechen. Es gilt also, dass mit steigender Reaktionsdauer immer mehr Goldatome in Partikeln gebunden sind, welche durch die Behandlung mit dem Ethanol/Methanol-Gemisch aus der Lösung ausgefällt wurden. Da die zurückbleibende Lösung klar und farblos war, enthielt der Überstand zumindest keine Partikel mit einem Durchmesser größer als 2.5 nm. Inwiefern Partikel in Lösung verbleiben, die kleiner sind und somit kein

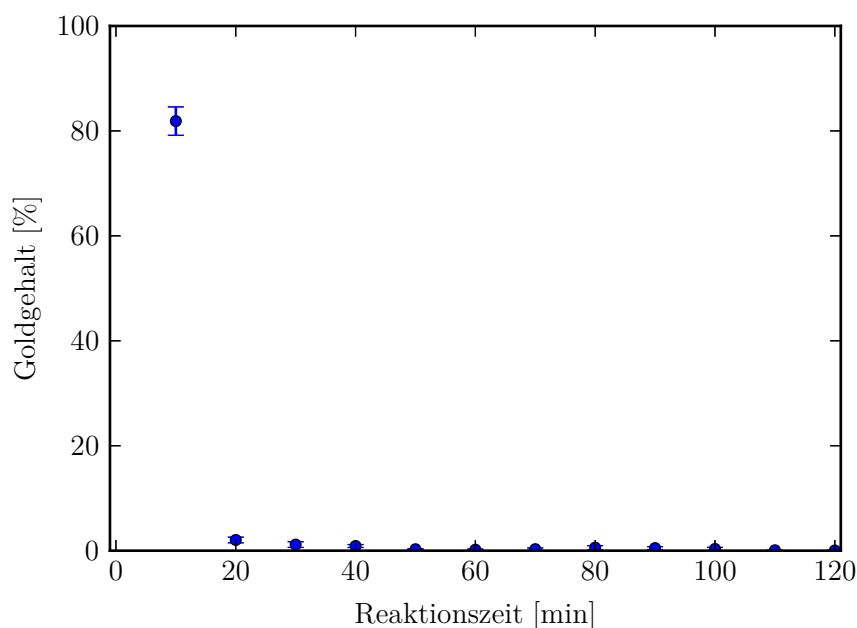


Abbildung 4.22: Goldgehalt der einzelnen Proben im Vergleich zu den unbehandelten Proben. Die Präzipitation der Partikel erfolgte mit einem 1:1 Gemisch von Ethanol und Methanol im zwanzigfachen Überschuss.

Plasmon besitzen, war mit dieser Trennmethode jedoch nicht festzustellen. Eine Änderung der Zusammensetzung für die Fällungslösung brachte keine abweichenden Ergebnisse. Reines Ethanol fällte die Partikel nicht aus der Lösung, und sobald die Zugabe von Methanol erfolgte, wurden alle Partikel ausgefällt. Dies verhinderte des Weiteren die Verwendung langkettiger Alkohole, da bereits Ethanol nicht ausreichte, um die Partikel von der Lösung zu separieren. Daher wurden diese Lösungen im Folgenden mittels ICP-MS untersucht.

Ein Nachteil dieser Analysemethode besteht jedoch in der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung. Dieses Analyseverfahren funktioniert problemlos, sofern wässrige Lösungen untersucht werden. Die Proben, welche benötigt werden, um den Goldgehalt vor der Behandlung der Proben mit dem Ethanol/Methanol-Gemisch zu ermitteln, befinden sich wie auch während der Synthese und Lagerung in Toluol. Dies kann zu einer unregelmäßigen Verdampfung der Probe im Graphitofen führen. Dies zeigt sich in Abweichungen der gefundenen Goldmengen. So wurden bei mehreren Proben von einer der in Abbildung 4.22 verwendeten Bestimmungen Abweichungen von bis zu 0.8 g/L festgestellt, was einer Abweichung von etwa 33% entspricht. Aus diesem Grund bleibt zu prüfen, ob die Resultate der Analyse durch weitere Analysen bestätigt werden.

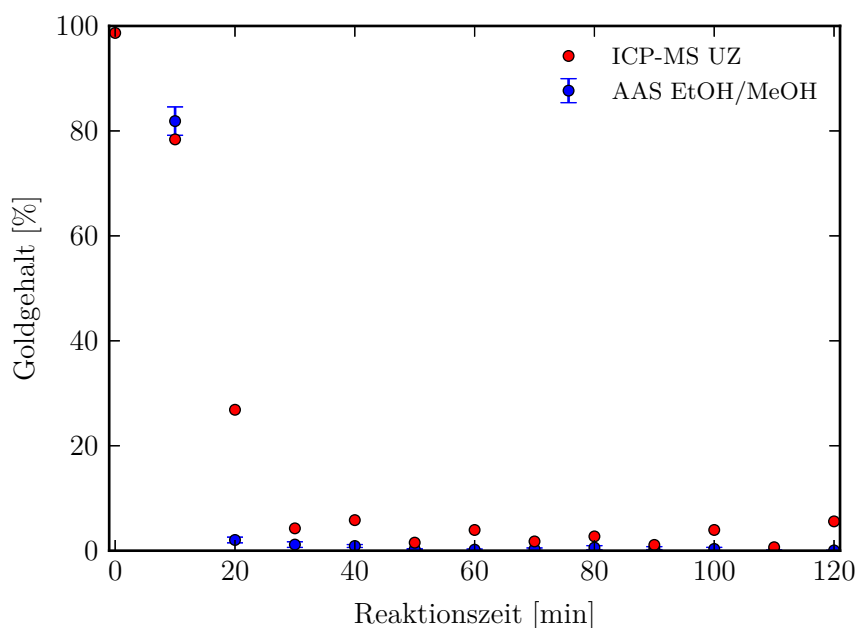


Abbildung 4.23: Ergebnis der ICP-MS Analyse der Goldnanopartikel nach Zentrifugation bei 120 000 g. Ebenfalls dargestellt ist das in Abbildung 4.22 gezeigte Resultat der AAS Analyse.

4.5.2 ICP-MS

Unter Berücksichtigung der bisherigen Resultate der separierten Goldnanopartikel kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel bereits kurz nach dem Beginn der Reaktion größer als 2.5 nm sind. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen der TEM Größenverteilungen und den UV-Vis Spektren der einzelnen Proben. Wie in Abbildung 4.16 gezeigt, steigt die Größe der kristallinen Domänen jedoch viel langsamer. Daher wurden die AuNPs nach [97] wie in 4.4.1 beschrieben mit einer Ultrazentrifuge von der Lösung getrennt. Der kritische Partikeldurchmesser, ab dem Partikel sich nicht in der Lösung halten können, liegt hier bei 0.5 nm. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus dem Graphitrohr AAS können also mindestens drei verschiedene Spezies unterschieden werden. Zum einen Monomere, Edukt und kleine Cluster mit einem Durchmesser kleiner als 0.5 nm und zum anderen Partikel mit einer Größe zwischen 0.5 und 2.5 nm, die zusammen mit den kleinen Partikeln im AAS erfasst wurden, sowie Partikel größer als 2.5 nm, welche mittels Elementaranalytik lediglich indirekt untersucht werden können, da sie - wie bereits beschrieben - einen Goldfilm am Glas bilden sobald sie ausgefällt werden.

Abbildung 4.23 zeigt die Resultate der ICP-MS Analyse der mittels Ultrazentrifuge getrennten Partikel zusammen mit den aus Abbildung 4.22 bekannten Ergebnissen

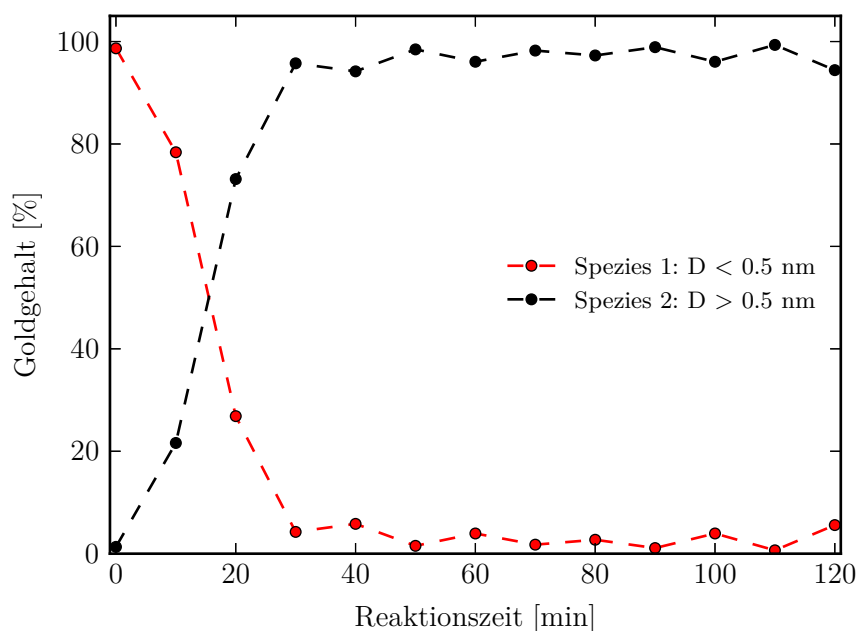


Abbildung 4.24: Darstellung der Goldmengen der zwei verschiedenen Spezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Spezies 1 umfasst Partikel mit einem Durchmesser unter 0.5 nm und wurde mit der UZ von den Partikeln der zweiten Spezies mit einem Durchmesser >2.5 nm getrennt. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden Linienverläufe hinzugefügt.

der AAS Analyse. Anders als bei der AAS Analyse konnte in diesem Fall die 0 min Probe untersucht werden, da die Agglomeration der Partikel durch die hohe Verdünnung in Verbindung mit der Salpetersäure aufgelöst wurde. Es ist zu beobachten, dass bei beiden Analysen ab einer Reaktionsdauer von 20 min sehr wenig Gold in den Überständen gefunden wurde. Die maximale Menge, die in diesem Bereich der Reaktion gefunden wurde, beträgt 6 % der Ursprungsmenge. Bei Reaktionszeiten unter 30 min kann beobachtet werden, dass sich die Ergebnisse der verschiedenen Trennungen unterschieden. Bei einer Reaktionszeit von 20 min wurden in der Probe, welche durch Zentrifugation getrennt und mittels ICP-MS untersucht wurde, noch etwa 26 % der Ausgangsgoldmenge gefunden, während nach dem Ausfällen der Partikel mit Ethanol und Methanol lediglich 2 % der Goldmenge in Lösung verblieben. Diese Resultate zeigen zum einen, dass zu diesem Zeitpunkt 74 % des Goldes in Partikeln gebunden sind, die größer sind, als 0.5 nm und zum anderen, dass auch Partikel durch das Ausfällen mit Ethanol und Methanol aus der Lösung entfernt werden, die kleiner sind als dieser Grenzwert. Daher gilt für die Probe bei 10 min, dass das gefundene Gold entweder in sehr kleinen Atomansammlungen gebunden ist oder quasi frei als Monomer oder unreduziertes Edukt in der Lösung verblieben

ist. Ausgehend von den Resultaten der ICP-MS Analyse wurde der Goldanteil der Partikel berechnet, der durch die Zentrifugation aus der Probe entfernt wurde. Der entsprechende Zusammenhang der prozentualen Goldanteile ist in Abbildung 4.24 für die zwei resultierenden Spezies dargestellt.

Die Aufteilung des Reaktionsverlaufes in die Existenz von zwei verschiedenen Spezies beschreibt den tatsächlichen Verlauf der Reaktion jedoch nicht ausreichend. Denn nach der Abtrennung der Partikel mit einem Durchmesser von unter 0.5 nm verbleibt eine Grenze, an der sich die Partikeleigenschaften grundlegend ändern. Partikel mit einer Größe oberhalb von 2.5 nm zeigen ein Oberflächenplasmon. Ausgehend von der in Abbildung 4.11 dargestellten berechneten Konzentration der Goldnanopartikel mit einer Größe oberhalb dieses Schwellenwertes wurde daher im Anschluss die Menge der gebundenen Goldatome bestimmt. Hierbei gilt, dass die resultierende Menge der in dieser dritten Spezies vorhandenen Goldatome rein rechnerisch bestimmt wurde und somit lediglich einen Trend abbildet, der auf den DDA Berechnungen von Hoan Vu basiert. Das Resultat dieser Aufteilung in drei Spezies ist in der folgenden Abbildung 4.25 anhand der gefundenen prozentualen Goldanteile der Ursprungsmenge dargestellt.

Die blaue Kurve repräsentiert die Ergebnisse der ICP-MS Analyse der Überstände aus Synthese 1 nach Zentrifugation bei 120 000 g. Die rote Kurve zeigt die berechnete Menge Gold, welche auf Basis der UV-Vis Spektren und DDSCAT Berechnungen in Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser über 2.5 nm gebunden ist. Ausgehend von der Gesamtmenge Gold, welche für die Reaktion eingesetzt wurde, kann dementsprechend die schwarze Kurve berechnet werden. Diese repräsentiert den prozentualen Anteil der Goldausgangsmenge, welcher in Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 0.5 und 2.5 nm gebunden ist.

Bereits in Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass diese Berechnung der Konzentration fehlerbehaftet ist und somit lediglich einen Trend abbilden kann. Dennoch ist klar erkennbar, dass sich die Menge der Goldatome in optisch aktiven Partikeln stetig erhöht. Zeitgleich verringert sich der daraus resultierende Anteil an Goldatomen in Spezies 3. Dieser Kurvenverlauf der drei Spezies in Abbildung 4.25 deutet erneut auf einen mehrstufigen Mechanismus hin. Während sich bereits nach 30 min kaum noch Gold in Spezies 1 befindet, ist der Mengenanteil in Spezies 2 immer noch sehr gering. Dementsprechend befindet sich ein Großteil des Goldes in Spezies 3, also in Partikeln, welche zu klein sind, um ein Oberflächenplasmon auszubilden und zu groß, um von der Ultrazentrifuge entfernt zu werden. Bei diesen handelt es sich um die aktive Spezies, die das Wachstum antreibt und die Agglomeration und Koaleszenz auslöst. Dies wird vor allem an Abbildung 4.17 deutlich.

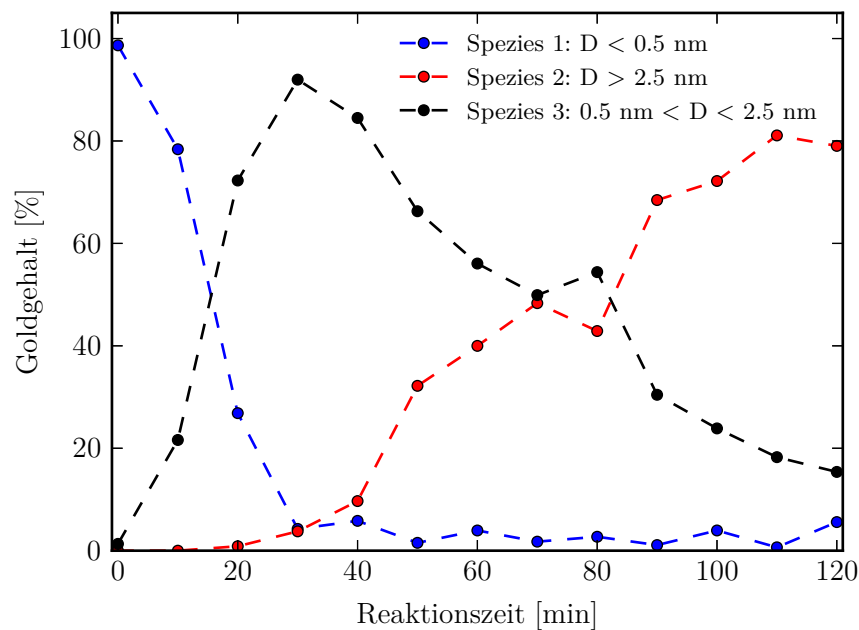


Abbildung 4.25: Darstellung der Goldmengen in drei Spezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Spezies 1 repräsentiert die Goldmenge, welche sich nach der Zentrifugation noch im Überstand befand. Spezies 2 repräsentiert die berechnete Goldmenge auf Basis der DDSCAT Berechnungen aus 4.2 für Partikel mit einem Durchmesser > 2.5 nm. Spezies 3 zeigt den verbliebenen Rest des Goldes und steht für Partikel größer 0.5 und kleiner als 2.5 nm. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden Linienverläufe hinzugefügt.

Für die Aufklärung des Mechanismus des Partikelwachstums ist es jedoch erforderlich Spezies 3 direkt nachzuweisen und nicht ausreichend, diese aus den Messresultaten von Spezies 1 und dem berechneten Trend für Spezies 2 zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden die Überstände der Proben, die mittels des Ethanol/Methanol-Gemisches separiert wurden nach der Bestimmung im AAS auch mittels ICP-MS untersucht. Abbildung 4.26 zeigt die Resultate dieser Analyse im Vergleich mit den Resultaten der bisherigen ICP-MS Experimenten sowie den AAS Ergebnissen der identischen EtOH/MeOH Proben.

Beim Vergleich der beiden Kurvenverläufe für die Separation der Partikel von der Lösung mittels des Ethanol/Methanol-Gemisches zeigt sich, dass die Analyse mittels ICP-MS Resultate liefert, welche sich von denen der AAS-Analyse unterscheiden. Während die gefundenen Goldmengen zum Beginn der Reaktion sich nur um wenige Prozent unterscheiden, detektiert das AAS bereits nach 20 min nur noch einige Prozent der Gesamtgoldmenge im Überstand. Zeitgleich liefert die Analyse mittels ICP-MS jedoch Resultate, die verdeutlichen, dass sich auch mit fortschreitender Reaktionsdauer noch größere Goldmengen im Überstand befinden. Dieser Unterschied wird vor allem bei Reaktionszeiten von bis zu 90 min deutlich. Im Vergleich zu den

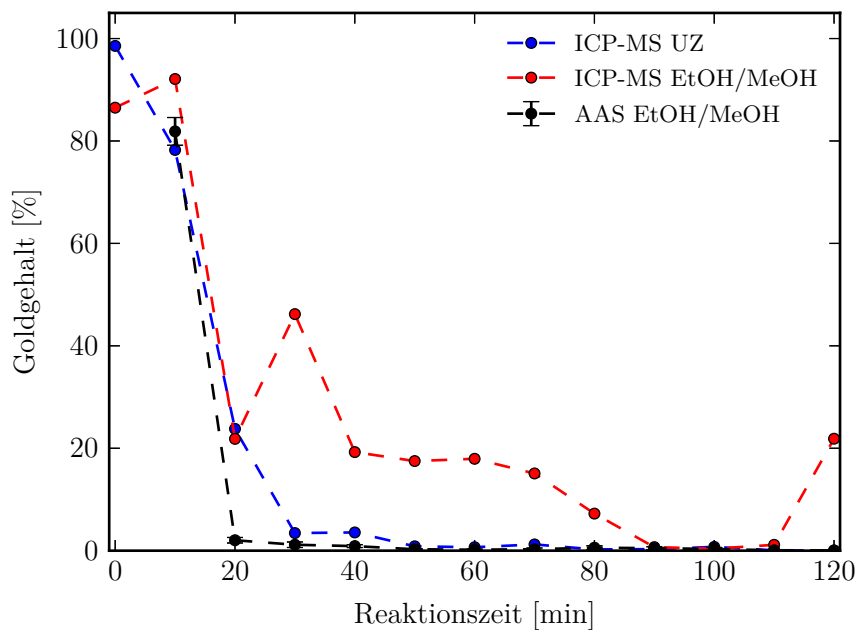


Abbildung 4.26: Resultate des ermittelten Goldgehaltes gegen die Reaktionszeit für die ICP-MS Analyse der Separation mittels UZ sowie EtOH/MeOH. Zusätzlich ist das AAS Resultat der EtOH/MeOH Separation gezeigt. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden Linienverläufe hinzugefügt.

in blau gezeigten Resultaten der Separation mittels Ultrazentrifuge ist zu erkennen, dass der Goldgehalt im Überstand deutlich langsamer abnimmt. Es zeigt sich somit zum einen, dass bereits nach 30 min keine Partikel mit einem Durchmesser unter 0.5 nm in der Lösung verbleiben und zum anderen, dass sich bis zu einer Reaktionsdauer von 90 min immer noch Partikel in der Lösung befinden, deren Durchmesser unter x nm, wobei $x \leq 2.5$ nm ist, liegt. Diese Grenze ergibt sich dabei aus der Diskussion der AAS Analyse, da bei dieser Trennung zwar ein klarer Überstand verbleibt, aber keine Möglichkeit besteht, die tatsächliche Grenze zu bestimmen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist das vergleichsweise schnelle Wachstum der kleinen Partikel zu einem Durchmesser jenseits des Grenzwertes für die Ultrazentrifuge. An diesem Punkt stoppt das anfängliche Partikelwachstum und es setzt die Agglomerations- und Koaleszenzphase ein, die sich ebenfalls in den bisherigen Ergebnissen widerspiegelt.

Der eindeutige Trend, welcher in den gefundenen Goldmengen der ICP-MS Analyse der EtOH/MeOH-Separation zu beobachten ist, zeigt jedoch zwei Unregelmäßigkeiten. Zum einen steigt die im Überstand gefundene Menge zum Ende der Reaktion wieder an, was für einen Auflöseprozess der Goldnanopartikel spräche und zum anderen ist ein ähnlicher Trend in der gefundenen Menge Gold auch bei 30 min Re-

aktionszeit erkennbar. Es handelt sich bei diesen beiden Ergebnissen entweder um einen echten Trend, oder um eine Unregelmäßigkeit in der Messung, welche weiter untersucht werden müsste. Aufgrund der beiden Proben bei 20 und 40 min kann zumindest bei der 30 min-Probe davon ausgegangen werden, dass es sich um einen Fehler in der Analyse handelt, da ein derartiger Auflöseprozess auch bei anderen Untersuchungsmethoden aufgefallen wäre. So hätte sich ein Auflöseprozess, bei dem innerhalb von 10 min 30 % der Gesamtgoldmenge wieder in Partikel unter 2.5 nm übergehen, auch eine drastische Veränderung der TEM-Partikelgrößenverteilung sowie der UV-Vis Spektren zur Folge. Gleiches gilt für das Endprodukt der Reaktion nach 120 min, welches ebenfalls entsprechende Auffälligkeiten in den Resultaten der anderen Methoden zeigte. Des Weiteren müsste sich ein entsprechender Auflöseprozess auch in den Proben zeigen, welche mittels Ultrazentrifuge getrennt wurden, da ein Zerfall von Goldnanopartikeln in kleinere Partikel im Vergleich zur Abspaltung einzelner Atome noch sehr viel unwahrscheinlicher ist.

Aus dem Vergleich der beiden ICP-MS Analysen ergibt sich somit Folgendes für die verschiedenen Spezies: Aus Abbildung 4.26 wird deutlich, dass zumindest drei verschiedene Spezies existieren. Spezies 1, wie sie in Abbildung 4.25 gezeigt ist, bleibt unverändert. Für Spezies 2 und 3 gilt jedoch, dass sich die Zuordnung verändert. Während Spezies 2 in Abbildung 4.25 noch die, auf Basis von DDSCAT-Berechnungen, in großen Partikeln gebundene Goldmenge repräsentierte, so handelt es sich nun um die Goldmenge, welche aus dem Überstand der Ethanol/Methanol Separation erhalten wurde. Die Grenzen für diese Spezies können jedoch nicht genau bestimmt werden, sodass für die obere Grenze des Partikeldurchmessers lediglich gilt, dass sie maximal einem Durchmesser von 2.5 nm entspricht. Anhand des Kurvenverlaufs von Spezies 1 und 2 in Abbildung 4.26 kann davon ausgegangen werden, dass Spezies 2 keine untere Grenze besitzt. Spezies 3 beschreibt somit die berechnete Goldmenge, welche in Partikeln oberhalb des Grenzdurchmessers von Spezies 2 gebunden ist. Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf der einzelnen Goldmengen, welche in den drei Spezies gebunden sind. Für die Trennung von Spezies 1 und 2 zu Beginn der Reaktion wurden die Werte angepasst. Für den Reaktionsstart gilt, dass in Spezies 1 98 % der Gesamtgoldmenge wieder erhalten wurde, während in Spezies 2, lediglich 86 % gefunden wurden. Da die untere Grenze für Spezies 2 nicht bekannt ist, aber größer sein sollte als 0.5 nm, wurde für diese Reaktionszeit der Wert für Spezies 1 unverändert verwendet. Bei einer Reaktionszeit von 10 min wurde der Anteil für Spezies 2 als Differenz der Goldmengen aus Spezies 2 und 1 berechnet, da der für Spezies 2 gefundene Wert, den für Spezies 1 überstieg und somit eine Aufteilung möglich war. Für die Reaktionszeit von 30 min wurde erneut die Differenz

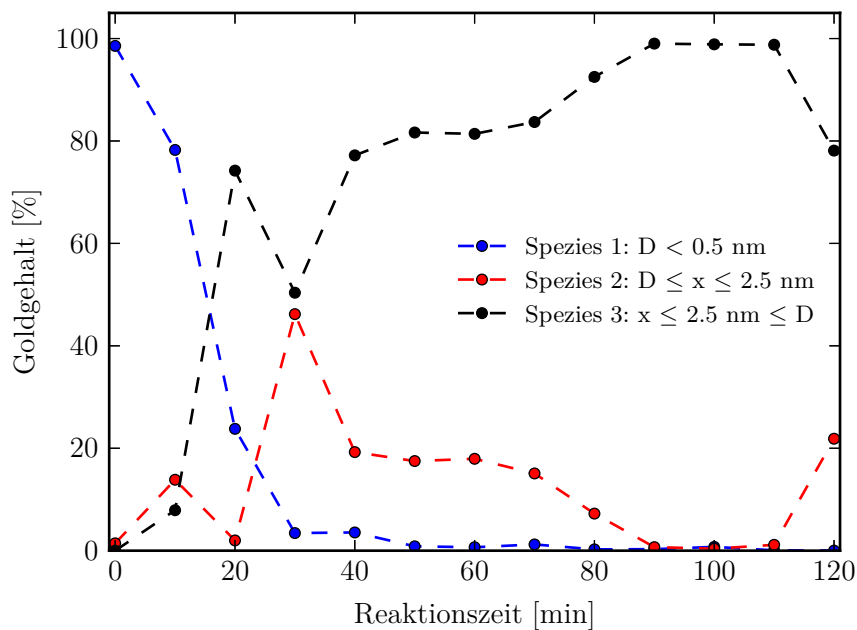


Abbildung 4.27: Zusammenfassung der gefundenen Goldmengen in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die aktualisierte Aufteilung in drei Spezies. Spezies 1 repräsentiert die Ergebnisse der Ultrazentrifuge, Spezies 2 die veränderte Zusammensetzung der Partikel mit einem Durchmesser kleiner als x nm, wobei $x \leq 2.5$ nm ist. Spezies 3 zeigt die verbliebene Goldmenge, die demzufolge in Partikeln mit einem Durchmesser größer x gebunden ist.

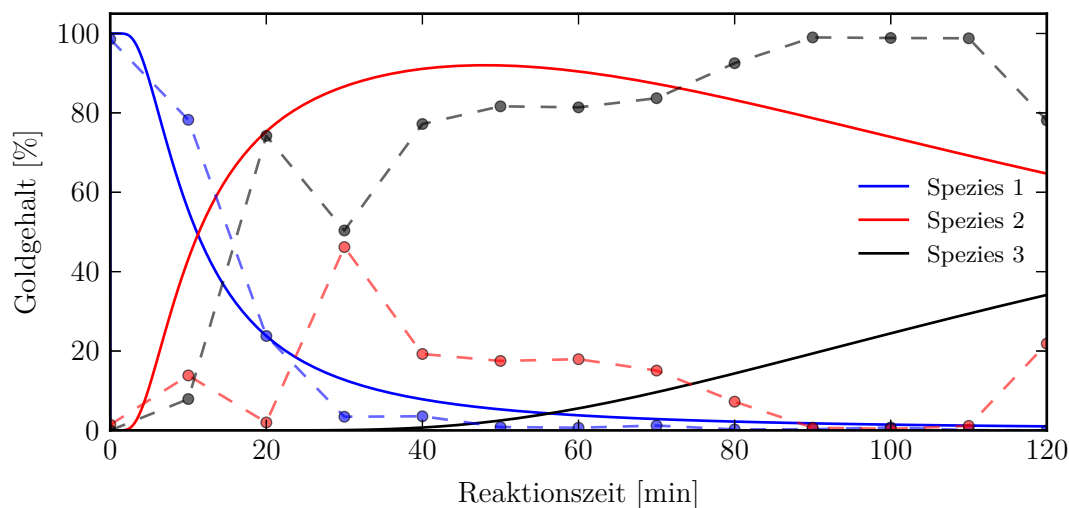
beider Werte verwendet, bevor die übrigen Werte im Verlauf der Reaktion unverändert blieben. Abbildung 4.27 zeigt unverändert, dass der Anteil der sehr kleinen Goldspezies schnell abnimmt bis diese nach etwa 30 min nicht mehr vorhanden sind. Zeitgleich steigt der Anteil des Goldes, welches in Spezies 2 gebunden ist, bis zu einem Maximum nach 30 min. Die Unregelmäßigkeit der Kurve bei 20 min beruht auf den ursprünglichen Messwerten und der Kombination mit den Resultaten aus Spezies 1. Nach einer Reaktionszeit von 30 min sinkt die Goldmenge in Spezies 2 ebenfalls und der Anteil der Partikel oberhalb eines Durchmessers von x nm steigt. Anhand der erhaltenen Goldmengen kann das bisherige Bild des Wachstumsmechanismus beibehalten werden. Nach einem anfänglich schnellen Wachstum beginnen die Partikel im Verlauf der Reaktion zu aggregieren und zu koaleszieren. Basierend auf Abbildung 4.27 geschieht dies jedoch wesentlich schneller als Abbildung 4.25 vermuten ließ. Die hier gezeigten Goldmengen passen des Weiteren besser zu den bereits vorgestellten Partikelgrößen und UV-Vis Spektren als der vergleichsweise langsame Verlauf in Abbildung 4.25, der auf den in Kapitel 4.2 berechneten Konzentrationen beruht. So kann zum Beispiel der schnelle Anstieg der beobachteten Partikelgröße für Synthese 1 in Abbildung 4.3 anhand der vorgestellten Analyseer-

gebnisse bestätigt werden. Es zeigt sich, dass die Agglomeration der Partikel sehr schnell stattfindet, während der folgende Koaleszenzschritt, also die Umlagerung der Atome zu einem einkristallinen Partikel, vergleichsweise langsam stattfindet. Dies erklärt ebenfalls den beobachteten Unterschied zwischen den TEM und UV-Vis Daten, da diese polykristallinen Partikel noch kein Plasmon besitzen.

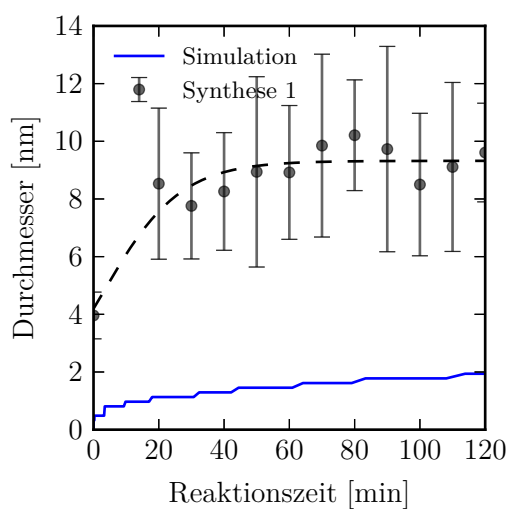
Ausgehend von diesem Wachstumsmodell für die Goldnanopartikel nach Gao *et al.*[10] wurden anschließend Wachstumssimulationen nach der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Systematik durchgeführt, um weitere Indizien für diesen Mechanismus zu erhalten.

4.6 Wachstumssimulation

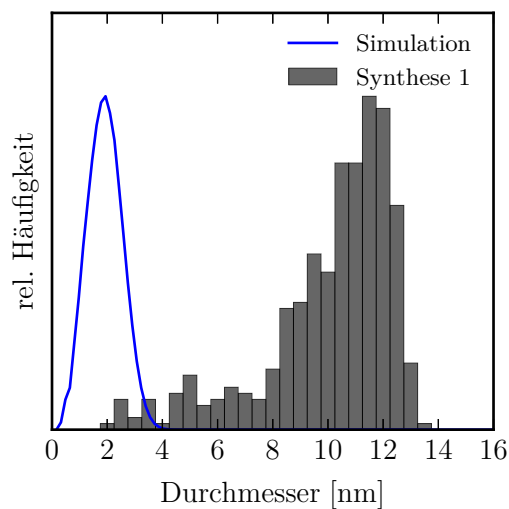
Dieser Abschnitt stellt die Resultate der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Simulationen des Partikelwachstums vor. Für die Simulation einer Wachstumsreaktion stehen somit zunächst lediglich zwei Parameter zur Verfügung: die Wachstumsrate (k_1) und die Zerfallsrate (k_2). Durch die Variation dieser beiden Parameter kann die Geschwindigkeit des Partikelwachstums in der Simulation beeinflusst werden sowie die Implementierung von Ostwald Reifung erfolgen. Die Zeitskala dieser Reaktionen ist unbestimmt, da sich die einzelnen Zeitschritte aus der Konzentrationsabnahme innerhalb des Besetzungsvektors v ergeben. Ein Zeitschritt endet, sobald sich innerhalb des Besetzungsvektors eine beliebige Konzentration um 10 % geändert hat. Für einen Vergleich von gemessenen Daten mit den Resultaten dieser Simulation ist demnach ein Referenzwert notwendig. Dieser Referenzwert für die Simulation kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Einerseits ist es möglich, den Referenzwert anhand der Partikelgröße zu definieren und andererseits kann der Verlauf der Goldmengen, wie zum Beispiel in Abbildung 4.27 gezeigt, verwendet werden. Die Wahl des Referenzwertes hat für den Fall, dass die Simulation den tatsächlichen Mechanismus passend beschreibt, keine Auswirkung, da beide Methoden ähnliche Ergebnisse lieferten. Da es jedoch für die simulierten Partikelgrenzen keine Obergrenze gibt, wird im Folgenden der Verlauf der Goldmengen für die drei bereits definierten Spezies als Referenzmethode verwendet. Abbildung 4.28 zeigt das Ergebnis einer Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1, sowie einer Zerfallsrate k_2 mit einem Wert von 0. Abbildung 4.28a zeigt den Verlauf der Goldmengen für die drei zuvor beschriebenen Spezies in der Lösung für eine Referenzumrechnung, bei der 120 min 2800 willkürlichen Zeiteinheiten entsprechen. Im Hintergrund ist der aus den experimentellen Daten erhaltene Verlauf der prozentualen Goldmengen für die drei Spezies aus Abbildung 4.27 dargestellt. In Abbildung 4.28b ist der korrespondie-



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.28: (a) zeigt den prozentualen Anteil der einzelnen Goldspezies an der Gesamtmenge Gold für eine Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0 im Vergleich zu den bereits in Abbildung 4.27 dargestellten experimentellen Daten der Elementaranalytik. (b) zeigt den Verlauf der Partikelgrößenentwicklung über den Verlauf der Simulation im Vergleich zur Entwicklung der Partikelgröße in Synthese 1. (c) stellt die Größenverteilung des Endproduktes aus Synthese 1 nach 120 min der simulierten Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt gegenüber.

rende Verlauf der mittleren Partikelgröße gegen die Reaktionszeit dargestellt. Zum Vergleich ist die Entwicklung der mittleren Partikelgröße der Goldnanopartikel aus Synthese 1 zusätzlich dargestellt. Abbildung 4.28c zeigt die Partikelgrößenverteilung der simulierten Goldnanopartikel nach 120 min im Vergleich mit der bereits in Abbildung 4.1b gezeigten Partikelgrößenverteilung der Goldnanopartikel aus Synthese 1.

Als Referenzwert für die Skalierung der Simulation auf eine reale Zeitskala wurde die prozentuale Goldmenge aus Spezies 1 nach 40 min verwendet. Diese Abbildung zeigt eindeutig, dass der tatsächliche Wachstumsmechanismus nicht ausreichend beschrieben ist. Es zeigt sich, dass Spezies 2 über den gesamten Verlauf der Simulation übermäßig vertreten ist, während die Partikel in Spezies 3 erst sehr spät, nach einer Reaktionszeit von etwa 50 min, beginnen zu wachsen. Ausgehend von Abbildung 4.28a gilt also, dass das Wachstum in Spezies 3 zu langsam stattfindet, da der Großteil des Goldes in Spezies 2 verbleibt. Die Beobachtung des langsamen Wachstums in 4.28a bestätigt sich in Abbildung 4.28b. In schwarz ist hier der Verlauf der Partikelgrößenentwicklung aus Synthese 1 gezeigt neben der die Entwicklung der mittleren Partikelgröße der Simulation in blau sehr langsam voranschreitet. Die mittlere Partikelgröße nach 120 min beträgt weniger als 2 nm und steht in keinem Vergleich zur Partikelgröße des Endproduktes aus Synthese 1 mit etwa 10 nm. Dies ist auch in (c) zu erkennen. Sowohl für Synthese 1 als auch für die erfolgte Simulation sind hier die finalen Partikelgrößenverteilungen nach 120 min abgebildet. Während die Größenverteilung der echten Goldnanopartikel vergleichsweise breit ist, handelt es sich bei der simulierten Größenverteilung beinahe um eine perfekte Gaussverteilung der einzelnen Partikelgrößen.

Ausgehend von der Darstellung der Goldmengen in Abbildung 4.28 ergeben sich in der Folge jedoch mehrere Probleme. Zunächst ist die Grenze zwischen Spezies 2 und 3 aufgrund der geringen Goldmengen experimentell nicht bestimmbar, sodass für die Simulationen in diesem Abschnitt eine Grenze von 2.5 nm angenommen wurde. Die Verschiebung dieser Grenze hat jedoch enorme Auswirkungen auf das Resultat der Simulationen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.29 dargestellt und zeigt die simulierten Goldmengen der identischen Simulation für die ursprüngliche Grenze zwischen den Spezies 2 und 3 von 2.5 nm und einer Grenze von 2 nm.

Der Unterschied in der Darstellung zeigt, dass alleine die Wahl der Grenze zwischen den einzelnen Spezies eine große Auswirkung auf die Resultate der Simulation hat. Da diese Grenze, wie bereits beschrieben, jedoch nicht experimentell bestimmt werden kann, wird für die verbleibenden Simulationen eine Grenze von 2.5 nm zwischen

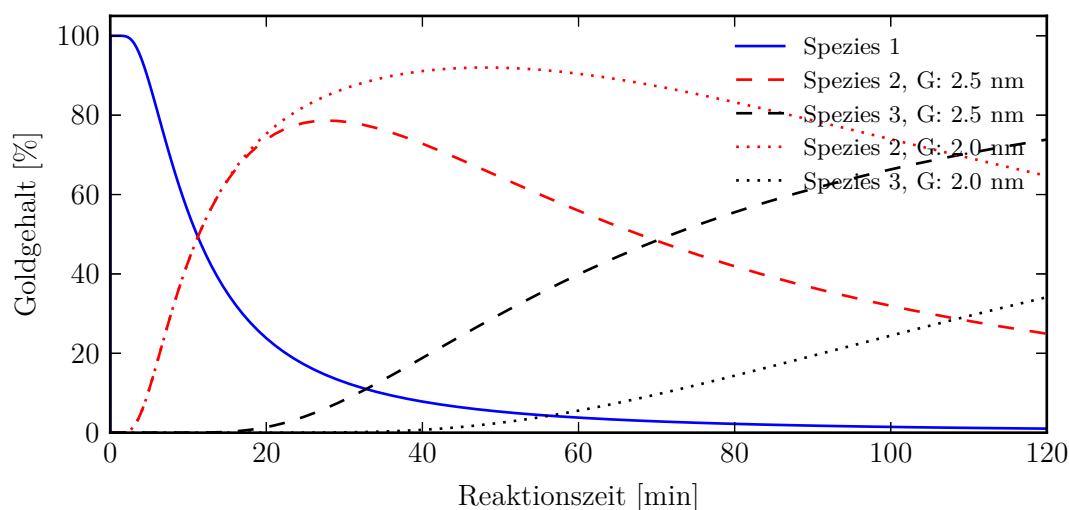
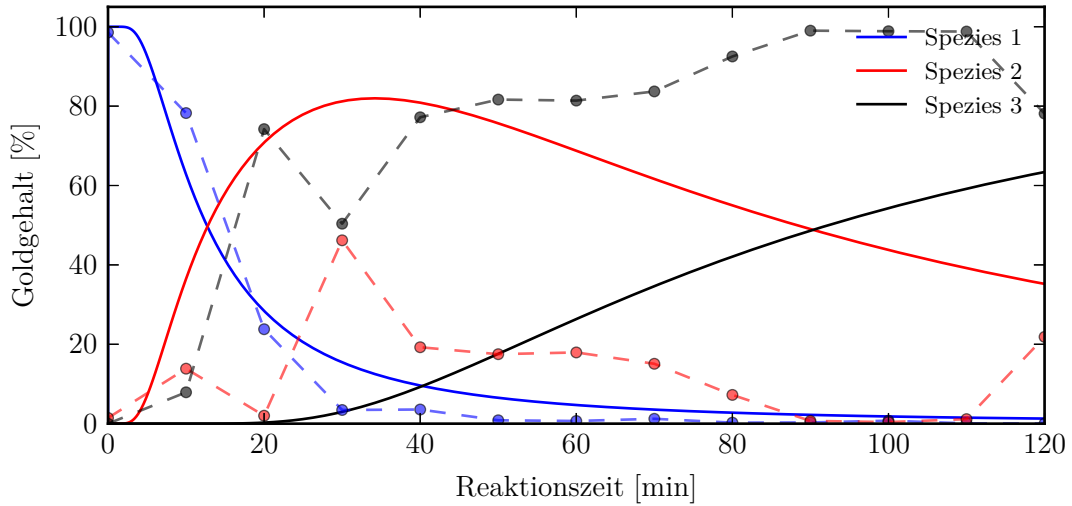


Abbildung 4.29: Vergleichende Darstellung der verschiedenen Grenzen zwischen Spezies 2 und 3 in einer Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0.

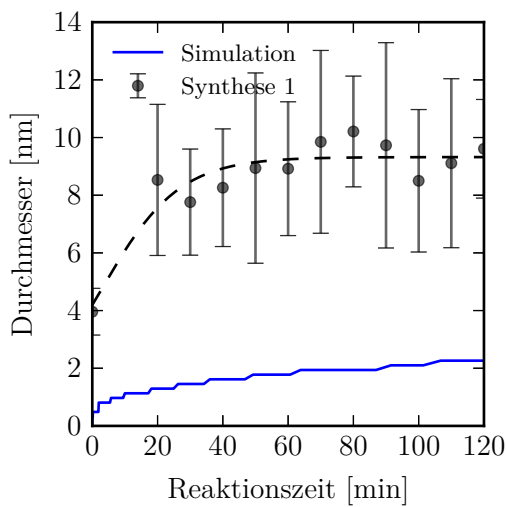
den beiden Spezies angenommen, da diese aufgrund der farblosen Probenlösungen zumindest optisch bestätigt werden kann.

Unabhängig von dieser Grenze entspricht die erhaltene Partikelgröße zum Reaktionsende nicht der tatsächlichen Partikelgröße aus Synthese 1. Eine Übereinstimmung der simulierten und experimentell erhaltenen Goldmengen mag durch die Wahl der Grenzen möglich sein, doch beschreibt dieser Sachverhalt alleine im Folgenden die Reaktion nicht zwangsläufig korrekt, da die erhaltenen Partikelgrößen nicht übereinstimmen. Entsprechend ist die Verwendung der finalen Partikelgröße als Kriterium für die Referenzierung der Simulation ebenso möglich. Das Resultat dieser Variante wäre ein wesentlich längerer Simulationszeitraum, der entsprechend den Verlauf der in Abbildung 4.28a gezeigten Goldmengen stauchen würde und daher aufgrund der Übersichtlichkeit zunächst nicht verwendet wird. Schlussendlich gilt, dass der Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel, welche nach Gao *et al.*[10] synthetisiert wurden, mit diesem einfachen Modell nicht korrekt beschrieben werden kann. Entsprechend der in Abbildung 4.28 zusammengefassten Simulation wurde diese erneut mit einer Zerfallsrate $k_2 = 0.01$ durchgeführt. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

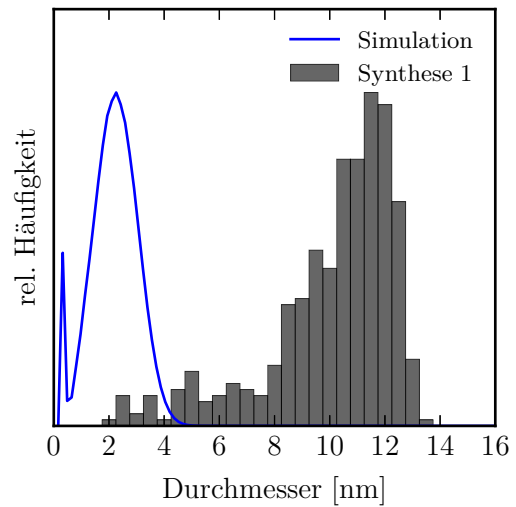
Es ist zu erkennen, dass die Implementierung des Auflöseprozesses zu einer Veränderung der einzelnen Goldmengen über den Simulationszeitraum geführt hat. Die Mengenverhältnisse ähneln sehr den in Abbildung 4.29 gezeigten Mengenverhältnissen für eine Grenze von 2 nm zwischen Spezies 2 und 3. Dies ist im direkten Mo-



(a)



(b)



(c)

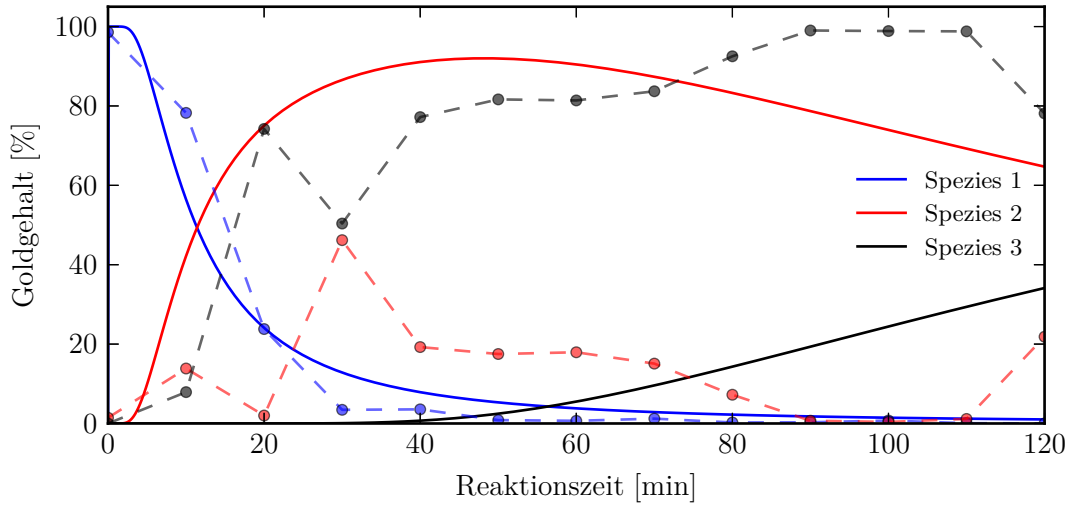
Abbildung 4.30: (a) zeigt den prozentualen Anteil der einzelnen Goldspezies an der Gesamtmenge Gold für eine Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0.01. (b) zeigt den Verlauf der Partikelgrößenentwicklung über den Verlauf der Simulation im Vergleich zur Entwicklung der Partikelgröße in Synthese 1. (c) stellt die Größenverteilung des Endproduktes aus Synthese 1 nach 120 min der simulierten Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt gegenüber.

nomerverbrauch durch die großen Partikel begründet, bei denen der Verlust eines Atoms weniger stark ins Gewicht fällt, als bei Spezies 2. Es zeigt sich jedoch, dass der zusätzliche Prozess den übermäßigen Anteil des Goldes in Spezies 2 nicht reduzieren konnte. In Abbildung 4.30b ist des Weiteren erkennbar, dass der Auflöseprozess keine direkte positive Auswirkung auf die mittlere Partikelgröße der Simulation hat. Die simulierten Goldnanopartikel wachsen auch nach der Integration des Auflöseprozesses nicht weiter als bis zu einer mittleren Größe von etwa 2.1 nm. Die finale Partikelgröße der simulierten Partikel ist in Abbildung 4.30c gezeigt und verdeutlicht, dass der zusätzliche Auflöseprozess das Wachstum der Partikel ebenfalls nicht ausreichend genug beschreibt, um entsprechend große Partikel zu erhalten. Außerdem ist erkennbar, dass sich durch den Auflöseprozess auch zum Ende der Reaktion noch Goldatome in Spezies 1 befinden, wodurch sich in der Theorie ein bimodale Verteilung ausbildet. Diese wäre im TEM aufgrund der Größe dieser Partikel erst bei zunehmender Partikelgröße erkennbar, da die Partikel in Spezies 1 zu klein sind. Des Weiteren verdeutlicht diese berechnete Größenverteilung nach 120 min, dass ein zusätzlicher Auflösungsprozess der Partikel während des Wachstums, wie im Theorieteil beschrieben zu einer Asymmetrie der Größenverteilung führt.

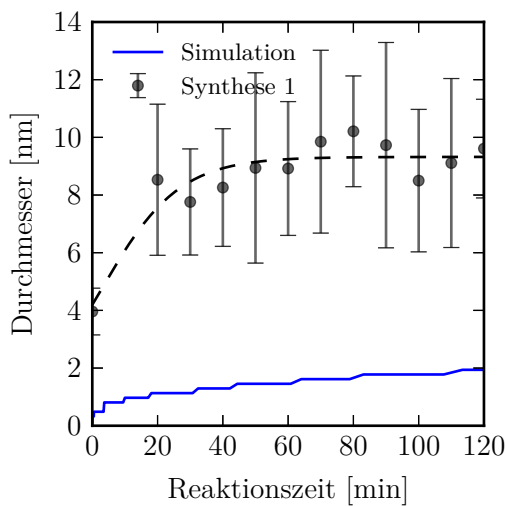
Auf Basis des in den Gleichung 3.10 vorgestellten Modells wird ersichtlich, dass für eine Anpassung des Modells an die gemessenen Daten zum einen mindestens zwei Reaktionsraten erforderlich sind und zum anderen, dass ein Auflösungsprozess über k_2 nicht zu diesen beiden Reaktionsraten hinzugezählt werden darf. Die Auflösung bestehender Goldnanopartikel ist nach Polte *et al.*[98] und Xia *et al.*[77] sehr unwahrscheinlich, weshalb das Modell entsprechend für andere Prozesse angepasst werden muss. Es ergeben sich im Folgenden verschiedene Möglichkeiten, die Simulation anzupassen: Analog zu dem in der Literatur vorgestellten Modell für die Reduktionschemie von Tetrachloridogoldsäure mit Oleylamin in Toluol wurde dementsprechend eine vorgelagerte Reduktionsreaktion in der Simulation implementiert.[99] Diese vorgelagerte Reduktionsreaktion des Eduktes E stellt der Wachstumsreaktion die benötigten Goldatome zur Verfügung. Aus den bekannten Gleichungen für das Modell ergibt sich somit folgende Erweiterung zu den in Gleichung 3.10:



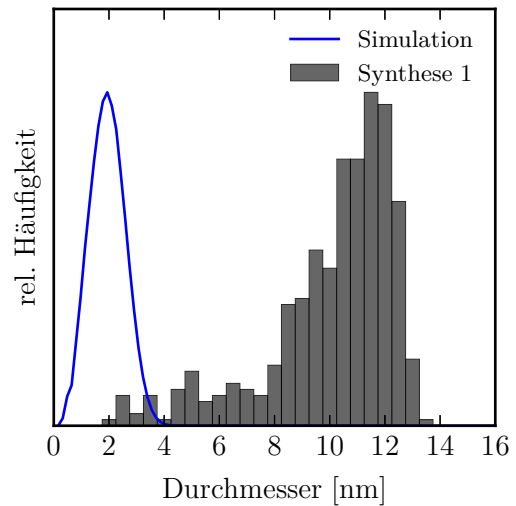
Das Resultat der Simulation mit vorgelagertem Reduktionsschritt ist in Abbildung 4.31 abgebildet. Es ist zu beobachten, dass die Entwicklung der in Spezies 1 ge-



(a)



(b)



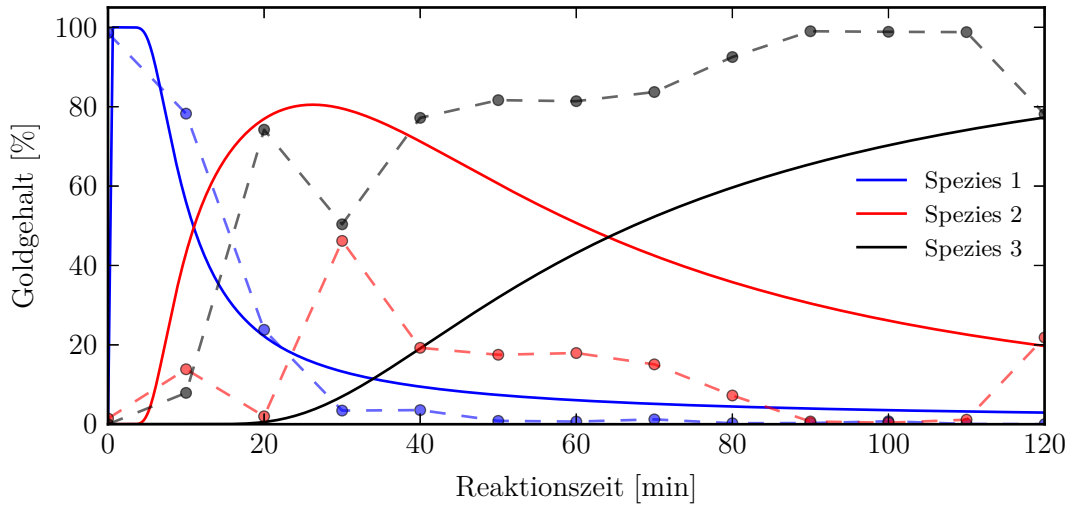
(c)

Abbildung 4.31: (a) zeigt den prozentualen Anteil der einzelnen Goldspezies an der Gesamtmenge Gold für eine Simulation mit vorgelagerter Reduktionsreaktion des Eduktes mit $k_{\text{Reduktion}} = 0.2$, einer Wachstumsrate k_1 von 0.1 und einer Zerfallsrate k_2 von 0. Im Hintergrund ist der Verlauf aus Abbildung 4.27 abgebildet. (b) zeigt die Entwicklung der mittleren Partikelgröße über den Verlauf der Simulation im Vergleich zur Entwicklung der mittleren Partikelgröße in Synthese 1. (c) stellt die Größenverteilung des Endproduktes aus Synthese 1 nach 120 min der simulierten Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt gegenüber.

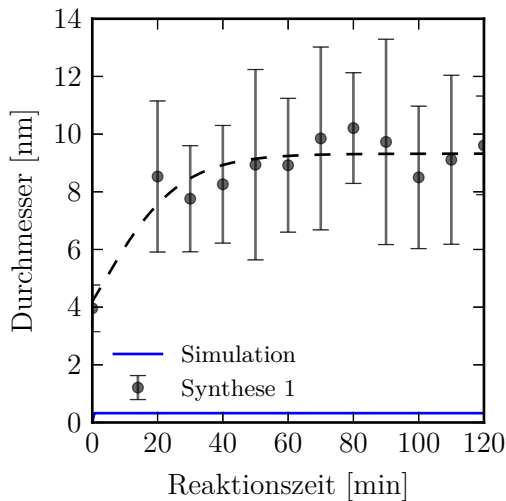
bundenen Goldmenge sich auch bei den geänderten Simulationsbedingungen und der Einführung eines vorgelagerten Reduktionsschrittes nicht verändert. Es ist erneut offensichtlich, dass die Menge Gold, welche in Spezies 2 gebunden ist, sehr viel größer ist, als dies bei den experimentell erhaltenen Daten der Fall zu sein scheint. Abbildung 4.31c zeigt erneut, dass die finale Partikelgröße bei nur etwa 2 nm liegt und erklärt somit den geringen Anteil des Goldes, welcher in Spezies 3 gebunden ist. Diese Reduktionsreaktion hat bei der gegebenen Geschwindigkeit der Reduktion, dem doppelten der Wachstumsgeschwindigkeit keinerlei Auswirkungen auf die Simulation. Dies ist im direkten Vergleich der Abbildungen 4.28 und 4.31 deutlich zu erkennen. Nichts desto trotz sollte eine Anpassung dieser Reaktionsraten zu einer Veränderung im Verlauf der Goldmengen in Abhängigkeit der Reaktionszeit führen. Ausgehend von der geringen Partikelgröße zum Ende der Simulation muss diese somit künstlich verlängert werden, um den Partikeln das weitere Wachstum zu ermöglichen. Dies spricht für eine viel langsamere vorgeschaltete Reduktionsreaktion und wurde im Folgenden untersucht. Das Verhältnis der gewählten Werte für $k_{\text{Reduktion}}$ und k_1 betrug $1/1000000$ und verdeutlicht somit den sehr langsamen Reduktionsschritt innerhalb der Simulation.

Als zusätzliche Erweiterung dieser Simulation wurde nach dem in 2 vorgestellten Prinzip der kolloidalen Stabilität eine maximale Agglomerationsgröße für die Partikel festgelegt. Diese wurde zunächst auf 7000 Atome festgesetzt. Dies entspricht nach Tabelle 3.2 einer Partikelgröße von etwa 6 nm. Ausgehend von dieser künstlich implementierten Grenze können die Partikel somit über Agglomeration maximal eine Größe von 14000 Atomen erreichen, was in etwa 7.5 nm entspricht. Sobald die Partikel diese Größe erreicht haben, findet das anschließende Wachstum lediglich über die Addition des in Lösung verbleibenden Monomers statt. Das Resultat dieser Simulation ist in Abbildung 4.32 dargestellt und zeigt, dass die Beschreibung des Wachstumsmechanismus mittels eines sehr langsamen Reduktionsschrittes möglich ist, sofern die Geschwindigkeit der Reduktion innerhalb der Simulation sehr langsam stattfindet.

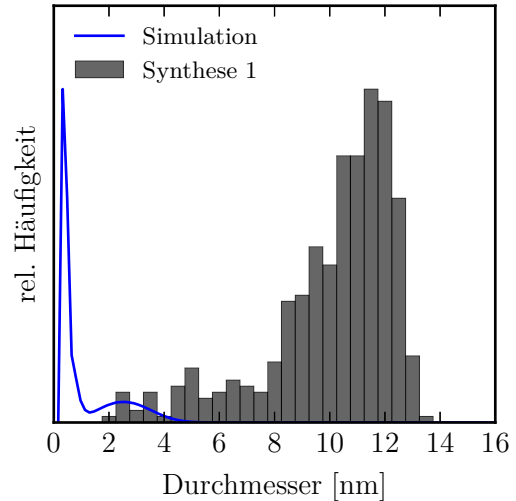
Wie in Abbildung 4.31 dargestellt, ist das Verhältnis der gewählten Reaktionsraten von großer Bedeutung. Im direkten Vergleich zwischen Abbildungen 4.31a und 4.32a fällt auf, dass der Mengenanteil des Goldes, welcher in Spezies 2 gebunden ist, in Abbildung 4.31a im Verlauf der Simulation auf über 90 % steigt, während der Anteil an Spezies 2 bei einer sehr langsamen Reduktion aufgrund der langsamen Bereitstellung der aktiven Spezies lediglich auf 80 % ansteigt. Es werden hierbei nur 1 % des verbleibenden Eduktes pro Zeitschritt zur Verfügung gestellt. Somit bildet sich über den Verlauf der Simulation eine bimodale Größenverteilung aus, denn während des



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.32: Resultate der Simulation mit vorgeschaltetem Reduktionsschritt und maximaler Partikelgröße von etwa 7.5 nm. (a) zeigt den prozentualen Anteil der einzelnen Goldspezies an der Gesamtmenge Gold für die Simulation mit vorgeschaltetem Reduktionsschritt und anschließendem schnellem Partikelwachstum durch Koagulation bis zu einer Größe von 7.5 nm mit $k_{\text{Reduktion}} = 0.01$ und $k_1 = 10000$. Im Hintergrund ist der Verlauf aus Abbildung 4.27 abgebildet. (b) zeigt die Entwicklung der am häufigsten vertretenen Partikelgröße über den Verlauf der Simulation im Vergleich zur Entwicklung der mittleren Partikelgröße in Synthese 1. (c) stellt die Größenverteilung des Endproduktes aus Synthese 1 nach 120 min der simulierten Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt gegenüber.

Partikelwachstums wird ständig Monomer nachgeliefert, was zur Ausbildung einer breiten Größenverteilung führt. Diese Entwicklung wird in Abbildung 4.32c verdeutlicht. Die maximale Partikelgröße liegt erneut zwischen 2 und 3 nm und verdeutlicht, dass die gewählte Reduktionsrate im Vergleich zur Wachstumsrate immer noch zu schnell ist. Aus der bimodalen Verteilung der Partikelgrößen resultiert auch die in Abbildung 4.32b gezeigte Entwicklung der Partikelgröße über die Simulationsdauer. Aufgrund der andauernden Reduktion des Eduktes sind über den Verlauf der Simulation somit vor allem viele kleine Goldnanopartikel vorhanden. Der Großteil der Partikel befindet sich also in Spezies 1, während zum Ende der Simulation die großen Goldnanopartikel in Spezies 3 ein Großteil der Goldmenge binden. Aus Abbildung 4.32 wird deutlich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Goldnanopartikel zu langsam abläuft. Die Wahl einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit würde ein schnelleres Wachstum der Partikel induzieren und dadurch die finale Partikelgröße der experimentell bestimmten Partikelgröße aus Synthese 1 annähern. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Resultaten der Simulation ist in Abbildung 4.32 nicht zu erkennen. Nichts desto trotz zeigt der deutliche Trend der Goldmengen in 4.32a, dass eine weitere Anpassung der Reaktionsraten zu einer fortschreitenden Abnahme des in Spezies 2 gebundenen Goldes führen wird, wodurch eine bessere Übereinstimmung mit den Daten aus Synthese 1 erreicht würde. Ein zusätzlicher Grund für die Abweichungen zwischen den Partikelgrößen des Experiments und der Simulation liegt darin begründet, dass die Simulation lediglich die Koaleszenz und Agglomeration von zwei Klassen innerhalb des Besetzungsvektors zulässt, während es im Experiment im Gegensatz dazu sehr wahrscheinlich ist, dass an jedem Koaleszenz- oder Agglomerationsvorgang mehrere Partikel beteiligt sind. Eine Umsetzung dieses Ansatzes ist jedoch aufgrund der dafür benötigten Rechenzeit mit dem aktuell verwendeten Modell nicht durchführbar.

Zusätzlich zu diesen Resultaten ist zu beachten, dass die Grenze für die einzelnen Spezies für die experimentell bestimmten Mengenverhältnisse zwischen Spezies 2 und 3 nicht eindeutig bestimmbar ist. Abbildung 4.29 hat jedoch gezeigt, dass die Bestimmung dieser Grenzen eine große Auswirkung auf die Verteilung des Goldes in den einzelnen Spezies hat. Da die Grenze zwischen Spezies 2 und 3 maximal bei 2.5 nm liegt und die Verringerung des Grenzdurchmessers zu einem höheren Anteil in Spezies 3 führt, kann somit gefolgert werden, dass der Wachstumsmechanismus in erster Näherung durch die gewählten Bedingungen ausreichend beschrieben ist, da die Mengenverhältnisse für die einzelnen Goldspezies dieser Simulation mit veränderten Grenzwerten für die Trennung zwischen Spezies 2, den Nanopartikeln mit einem Durchmesser unterhalb von etwa 2.5 nm, und den großen Partikeln aus Spe-

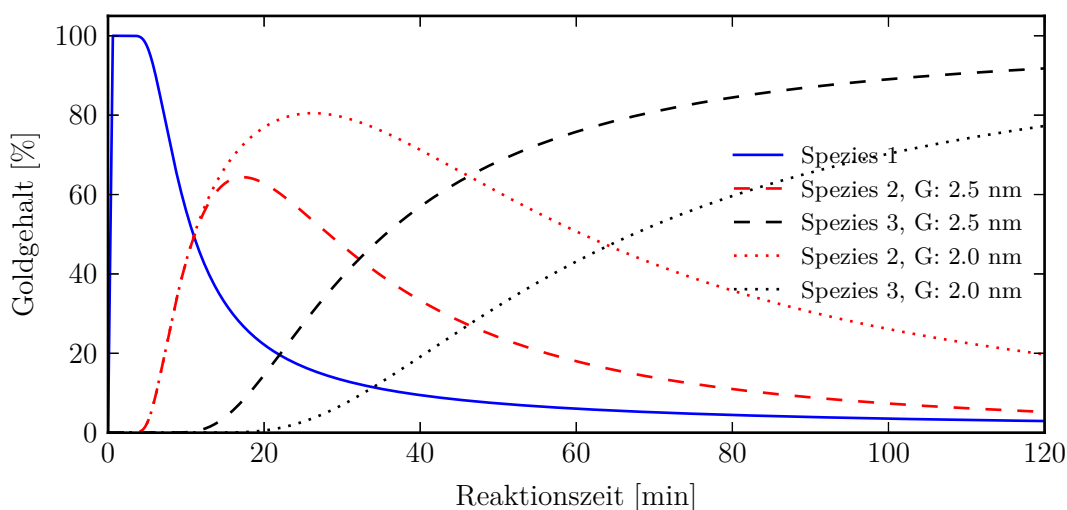


Abbildung 4.33: Vergleichende Darstellung der verschiedenen Grenzen zwischen Spezies 2 und 3 in einer Simulation mit einer Wachstumsrate k_1 von 10000 im Vergleich zur Reduktionsgeschwindigkeitsrate $k_{Reduktion} = 0.01$.

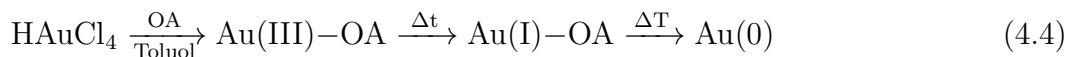
zies 3 den Verlauf der experimentellen Daten nachbilden. Dies ist in Abbildung 4.33 dargestellt

Es ist eindeutig zu erkennen, dass eine Veränderung der Grenze zwischen Spezies 2 und 3 eine Verringerung der Goldmenge in Spezies 2 zur Folge hat. Vieles spricht somit dafür, dass die tatsächliche Grenze zwischen diesen beiden Partikelspezies zwischen 2 und 2.5 nm liegt. Es ergibt sich somit basierend auf den vorgestellten Simulationsbedingungen das folgende Bild für den Mechanismus: Zu Beginn der Reaktion wird die Tetrachloridogoldsäure durch das Oleylamin (OA) reduziert und stellt die aktive Spezies für das Partikelwachstum zur Verfügung. Parallel zu dieser Reduktionsreaktion verläuft das Partikelwachstum basierend auf Agglomeration und Koaleszenz bis eine finale Partikelgröße von etwa 10 nm erreicht ist. Dieser vorgeschlagene Wachstumsmechanismus ist konform mit einem ersten Schema für die Reduktionschemie dieser Reaktion von Stanglmair *et al.*[99], die oleylaminstabilisierte Goldnanopartikel in Toluol mit einem Durchmesser von 9 nm als Basis einer *Seeded-Growth* Reaktion verwendeten.

4.7 Wachstumsmechanismus

Der Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel nach Gao *et al.*[10] konnte auf Basis der in diesem Kapitel vorgestellten Resultate von experimentellen Daten und den unterstützenden Simulationen aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass der von

[99] vorgeschlagene Reduktionsmechanismus des Eduktes mit Oleylamin mittels der durchgeführten Wachstumssimulationen nachgestellt werden konnte. Gleichung 4.4 zeigt diesen Reduktionsprozess nach [99].



Dieser langsame Reduktionsschritt ist mit der Einteilung von Wachstumsmechanismen für Goldnanopartikel nach Polte *et al.* vereinbar. Es handelt sich hierbei um einen Klasse 2 Wachstumsmechanismus, bei dem die Monomerverfügbarkeit die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion bestimmt.[18, 61, 73] Das Wachstum der Partikel auf Basis dieser Reduktionschemie mit anschließendem schnellen Partikelwachstum erklärt auch die bei Synthese 1 und 2 erhaltenen Größenverteilungen während und nach der Reaktion. In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass das Partikelwachstum in Synthese 1 schneller einsetzte, als dies bei Synthese 2 der Fall war. Die finale Größenverteilung in Synthese 1 zeigte hierbei in Abbildung 4.1b eine Charakteristik, wie sie auch bei Ostwald-Reifungsprozessen beobachtet werden kann.[25, 71, 100] Unter Annahme einer sehr langsamen Reduktion des Eduktes und anschließendem Wachstum durch Koagulation bilden sich jedoch auch während der Reaktion weiterhin kleinere Partikel, wodurch die Größenverteilung eine ähnliche Charakteristik aufwies. Die Asymmetrie der Größenverteilung kann hierbei nach dem Prinzip der kolloidalen Stabilität auf die Aggregationsbarriere zwischen den großen Partikeln zurückgeführt werden, welche die Koaleszenz der großen Goldnanopartikel verhindert. Die in Abbildung 4.1d gezeigte Größenverteilung des Endproduktes aus Synthese 2 zeigt im Vergleich zu 4.1b eine andere Charakteristik und verdeutlicht, dass bereits kleine Änderungen der Zusammensetzung in der Reaktionslösung eine Auswirkung auf die Wachstumsreaktion haben.[23, 35, 74, 99, 101, 102] Aus dem Unterschied der beiden Endprodukte kann ein Reifungsprozess der Partikel abgeleitet werden, bei der aus einer Größenverteilung wie in Synthese 1 durch weitere Koaleszenz der Partikel eine symmetrische Partikelgrößenverteilung entsteht. Ein Weiteres Indiz für einen agglomerationsbasierten Wachstumsmechanismus liefern die in Abbildung 4.3 gezeigten Entwicklungen der mittleren Partikelgrößen, wie sie aus dem TEM erhalten wurden. Die Tatsache, dass die Entwicklung dieser Größen mit einer Sättigungskinetik nach Buhro *et al.*[70] beschrieben werden kann, untermauert diese Beschreibung des Wachstumsmechanismus.

Diese Vermutung wird im Weiteren durch die Ergebnisse der UV-Vis Analyse bestätigt.[76, 88] Die Entwicklung des Signals für die verbliebene Menge des Goldeduktes konnte aufgrund der chemischen Umgebung wie in 4.2 beschrieben nicht untersucht

werden. Dennoch kann zumindest zwischen dem in Abbildung 4.5 gezeigten Verlauf des UV-Vis Signals bei einer Wellenlänge von 300 nm und dem simulierten Verlauf der Goldmenge in Spezies 1 in Abbildung 4.32a eine gewisse Ähnlichkeit festgestellt werden. Es gilt somit, dass der Reduktionsprozess des Eduktes in Synthese 1 mit einem Prozess erster Ordnung beschrieben werden könnte, welcher durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur in den ersten Minuten der Reaktion langsam und verzögert einsetzt.[99] Des Weiteren konnte bei der Untersuchung des lokalisierten Oberflächenplasmons der Goldnanopartikel aus Synthese 1 und 2 festgestellt werden, dass der Anteil der am Streuprozess teilnehmenden Goldatome über den Verlauf der Reaktion stetig steigt. Die Partikelkonzentration konnte jedoch nicht bestimmt werden, da die DDA Berechnungen lediglich Partikel berücksichtigen, welche über ein lokalisiertes Oberflächenplasmon verfügen, also größer sind, als 2.5 nm im Durchmesser.[2, 46]

Auf den langsamen Reduktionsprozess des Eduktes zu Beginn der Reaktion folgt anschließend ein schnelles Partikelwachstum durch Agglomeration und Koaleszenz der Partikel. Hierbei beschreibt Koaleszenz die direkte Anlagerung der einzelnen Nanopartikel mit identischer Orientierung der Kristallflächen, während Agglomeration den Vorgang der Zusammenlagerung mit anschließender Atomumlagerung zur Bildung einer gemeinsamen Kristalleinheit beschreibt. Diese Beobachtung wird durch die zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie bestätigt und zeigte in Abbildung 4.17 ein verzögertes Wachstum der Kristallitgrößen auf Basis der Debye-Scherrer-Gleichung. Während die TEM Partikelgröße bereits zu Beginn des Partikelwachstums schnell ansteigt, bleibt die mittlere Kristallitgröße während des Wachstums zunächst konstant bei etwa 2 nm, bis diese nach einer Reaktionszeit von 40 min ebenfalls ansteigt und die erfolgreiche Umlagerung der Atome in den Agglomeraten zur Ausbildung größerer Einkristalle anzeigt, deren Größe erneut konsistent mit der TEM Partikelgröße ist.

Das Wachstum von metallischen Nanopartikeln wird in der Literatur häufig mit einem Koaleszenzprozess begündet, doch zeigt diese Untersuchung, dass zumindest für die Synthese nach Gao *et al.* auch ein Agglomerationsvorgang zum Wachstum der Partikel führen kann.[10, 19, 73, 103] Weiterhin unklar bleibt jedoch, ob diese beiden Prozesse parallel stattfinden, oder ob bei dieser Reaktion lediglich Agglomeration stattfindet. Die Untersuchung der Turkevich Methode mittels *in-situ* Kleinwinkelstreuung von Polte *et al.* innerhalb eines Free-Liquid-Jets zeigte hierbei nach Beginn der Reaktion einen ähnlichen Trend für die Entwicklung der Partikelgröße, bei gleichzeitiger Abnahme der Partikelkonzentration.[98] Dieser Verlauf der Reak-

tion wurde mit einem Koaleszenzprozess beschrieben, schließt jedoch aufgrund der Datenlage einen Agglomerationsprozess nicht aus.

Es konnte somit gezeigt werden, dass klassische Konzepte des Partikelwachstums, wie zum Beispiel Ostwald-Reifung und das LaMer-Prinzip der Burstnukleation weder in der Lage sind die Entwicklung der Partikelgröße, noch die Entwicklung der Größenverteilung zu erklären, wobei zumindest die Beteiligung eines Reifungsprozesses am Ende der Reaktion nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Ob es sich hierbei jedoch um Ostwald Reifung handelt, kann angezweifelt werden, da die verbliebene Menge Gold in Spezies 1, also Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 0.5 nm für diesen Prozess höher sein müsste, um ein Reservoir für diesen Prozess zur Verfügung zu stellen.

Die Resultate der Elementaranalytik zeigen eindeutig die Existenz von drei verschiedenen Größenklassen während der Wachstumsreaktion. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass durch die Zentrifugation bei 120 000 g nach Hagendorfer *et al.*[97] Partikel mit einem Durchmesser unter 0.5 nm erfolgreich von den übrigen Partikeln separiert werden konnten. Entsprechend des vorgeschlagenen Mechanismus mit einem langsamen Reduktionsprozess zu Beginn nimmt die Goldmenge, und damit auch die Anzahl der kleinen Partikel, langsam mit der Zeit ab, bis nach etwa einem Drittel der Reaktionsdauer nur noch wenige Prozent Gold in dieser Spezies gebunden sind. Zeitgleich erhöht sich die Menge Gold, welche in Partikeln mit einem Durchmesser von maximal 2.5 nm gebunden ist, auf maximal 40 %. Diese Partikel bilden im weiteren Reaktionsverlauf die Grundlage für das fortschreitende Partikelwachstum durch Agglomeration und Koaleszenz, wodurch der Anteil an Gold in dieser Größenklasse ebenfalls wieder abnimmt, sodass zum Ende der Reaktion ein Großteil des Goldes in großen Goldnanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von etwa 10 nm gebunden ist. Dieser Reaktionsverlauf bestätigt sich im Folgenden auch in den Wachstumssimulationen, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurden, und das Bild des vorgeschlagenen Mechanismus stützen.

Schlussendlich ergibt sich somit für den Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel nach Gao *et al.* mit Oleylamin als Reduktionsmittel und Ligand in Toluol folgendes in Abbildung 4.34 dargestellte Schema der zwei stattfindenden Reaktionen von der Reduktion des Eduktes und dem Wachstum der Partikel.

Für die vollständige Untersuchung des Wachstumsmechanismus muss nun im Folgenden der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Verlauf der Reaktion untersucht werden. So bleibt zum Beispiel zu untersuchen, welcher Reaktionsparameter einen Einfluss auf die finale Partikelgröße hat. Erste Untersuchungen der

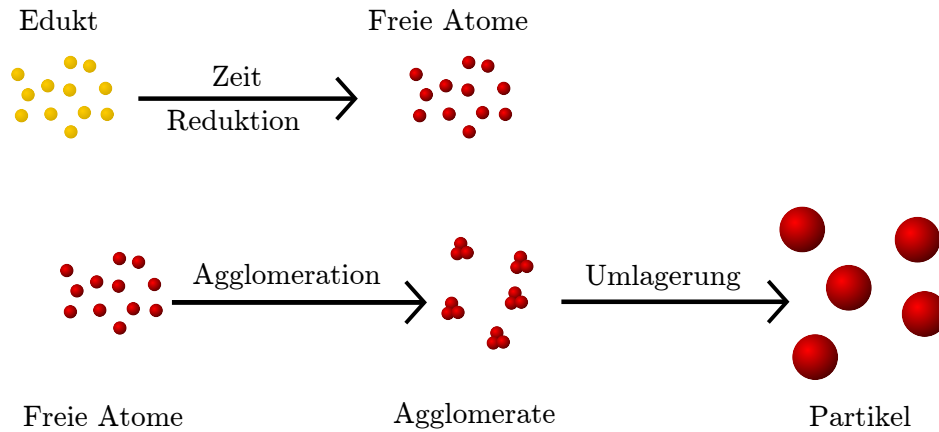


Abbildung 4.34: Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel nach Gao *et al.* in Toluol. Nach einem langsamen Reduktionsprozess des Eduktes zu Beginn der Reaktion bilden sich zunächst kleine Nanopartikel mit einem Durchmesser unter 0.5 nm, welche im folgenden hauptsächlich durch Agglomeration und anschließende Umlagerung der Atome wachsen, bis die finale Partikelgröße von etwa 10 nm erreicht ist.

Reaktionsparameter zeigten, dass eine Veränderung der Reaktionstemperatur zwar die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst, nicht jedoch die finale Partikelgröße.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde der Wachstumsmechanismus von Goldnanopartikeln in Toluol untersucht. Für die Synthese der Goldnanopartikel wurde die von Gao et al.[10] präsentierte Syntheseroute mit Oleylamin als Ligand und Reduktionsmittel verwendet. In zwei separaten Synthesen wurden zunächst Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 9.73 beziehungsweise 10.84 nm hergestellt. Während dieser zweistündigen Synthesen wurden in regelmäßigen Abständen Probenvolumina entnommen, welche im Anschluss *ex-situ* mittels verschiedener Analysemethoden untersucht wurden, um den Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel für diese Synthese aufzuklären.

Die Analyse der Proben mittels Elektronenmikroskopie zeigte, dass die Entwicklung der Partikelgrößen hierbei in beiden Fällen einer sigmoidalen Sättigungskurve folgte und Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung, nicht jedoch bei den finalen Partikelgrößen zeigte. Des Weiteren konnte die Entstehung von bimodalen und asymmetrischen Größenverteilungen innerhalb der Proben festgestellt werden, die zum Beispiel auf Ostwald-Reifung als Teil des Wachstumsprozesses hindeuteten.

Die anschließende Untersuchung der kolloidalen Partikellösungen mittels UV-Vis Spektroskopie zeigte eine Abnahme der Optischen Dichte bei einer Wellenlänge von 300 nm, welche sich direkt proportional zur Konzentrationsabnahme der Tetrachlorogoldsäure verhielt und somit den Reduktionsprozess des Eduktes widerspiegelte. Eine Klassifizierung der Reduktionskinetik war jedoch nicht möglich, da die Absorption des Toluol π -Systems eine direkte Untersuchung des Eduktsignals unterhalb von 300 nm verhinderte.

Die Intensität und Position der lokalisierten Oberflächenplasmonen, welche sich bei Partikelgrößen oberhalb von 2.5 nm ausbilden, zeigte eine ähnliche Tendenz, wie die aus dem TEM erhaltenen mittleren Partikelgrößen. Aufgrund der chemischen Umgebung blieb die typische größenabhängige Rotverschiebung des Plasmonensignals aus, sodass die Korrelation zwischen TEM-Partikelgröße und dem UV-Vis Signal über DDSCAT Berechnungen erfolgen musste, um die Konzentration der Partikel zu einem gegebenen Zeitpunkt zu erhalten. Die Berechnungen zeigten im Folgenden, dass die Konzentration der Partikel mit fortschreitender Reaktionsdauer stetig

stieg, ohne einen Maximalwert zu erreichen. Diese Entwicklung der Partikelkonzentration beruht auf der Tatsache, dass in den Berechnungen nur Partikel mit einem Durchmesser Oberflächenplasmon berücksichtigt wurden, wodurch der an den Absorptionsprozessen beteiligte Menge an Atomen im Verlauf der Reaktion anstieg, da dieses einen Durchmesser von 2.5 nm erfordert.

Die aus Synthese 2 entnommenen Proben wurden am DESY mittels Röntgendiffraktion untersucht. Es zeigte sich, dass die Halbwertsbreite des $\langle 111 \rangle$ Reflexes verzögert zum sigmoidalen Trend der TEM-Partikelgrößen entwickelte. Zeitverzögert zum Partikelwachstum, welches mittels TEM Mikroskopie beobachtet werden konnte, erfolgte somit ein Anstieg der Kristallitgröße, die in diesem Zusammenhang für einen Agglomerationsvorgang spricht. Für die Untersuchung dieser Agglomeration wurden die Partikel anschließend durch Ultrazentrifugation und Ausfällen mit Ethanol und Methanol nach ihrer Größe getrennt. Die Analyse der einzelnen Fraktionen durch ICP-Massenspektrometrie bestätigte nicht nur die Existenz mehrerer Partikelspezies in der Lösung, sondern durch die numerische Analyse der zugehörigen Wachstumssimulationen auch den Agglomerationsprozess während der Reaktion.

Der Wachstumsmechanismus der Goldnanopartikel nach Gao *et al.*[10] konnte somit mittels der Kombination mehrerer Analyseverfahren in Kombination mit computergestützten Simulationen aufgeklärt werden. Dieser beruht auf einem Agglomerationsprozess mit anschließender Umlagerung der Kristallstruktur, um Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm zu bilden. Der genaue Einfluss der einzelnen Parameter muss nun im Folgenden untersucht werden, um im Anschluss die Eigenschaften der Goldnanopartikel für spezielle Anforderung bereits während der Synthese zu beeinflussen.

6 Literatur

- (1) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293–346.
- (2) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. *Analytical chemistry* **2007**, *79*, 4215–21.
- (3) Huang, X.; El-Sayed, M. a. *Journal of Advanced Research* **2010**, *1*, 13–28.
- (4) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Whetten, R. L.; Vezmar, I. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3706–3712.
- (5) Seoudi, R. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2011**, *01*, 51–61.
- (6) Hashmi, a. S. K.; Hutchings, G. J. *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 8064–8105.
- (7) Prasad, B. L. V.; Stoeva, S. I.; Sorensen, C. M.; Zaikovski, V.; Klabunde, K. J. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10488–10489.
- (8) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 60–103.
- (9) Oxtoby, D. W. *Nature* **2000**, *406*, 464–465.
- (10) Shen, C.; Hui, C.; Yang, T.; Xiao, C.; Tian, J.; Bao, L.; Chen, S.; Ding, H.; Gao, H. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6939–6944.
- (11) Zhu, S.-Q.; Zhang, T.; Guo, X.-L.; Wang, Q.-L.; Liu, X.; Zhang, X.-Y. *Nanoscale research letters* **2012**, *7*, 613.
- (12) Eustis, S.; El-Sayed, M. a. *Chemical Society reviews* **2006**, *35*, 209–217.
- (13) Fang, C.; Shapter, J. G.; Voelcker, N. H.; Ellis, A. V. *RSC Advances* **2014**, *4*, 19502.
- (14) Li, J.-f.; Yang, Z.-l.; Ren, B.; Liu, G.-k.; Fang, P.-p.; Jiang, Y.-x.; Wu, D.-y.; Tian, Z.-q. *Langmuir* **2006**, *22*, 10372–10379.
- (15) Ghosh, S. K.; Pal, T. *Chemical reviews* **2007**, *107*, 4797–862.
- (16) Boisselier, E.; Astruc, D. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1759–1782.

- (17) Yeh, Y.-C.; Creran, B.; Rotello, V. M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1871–80.
- (18) Polte, J. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- (19) Wuithschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7052–7071.
- (20) Polte, J.; Tuae, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. *ACS nano* **2012**, *6*, 5791–802.
- (21) Engelbrekt, C.; Jensen, P. S.; Sørensen, K. H.; Ulstrup, J.; Zhang, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 11818–11828.
- (22) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (23) Alshammari, A. *Open Journal of Physical Chemistry* **2012**, *02*, 252–261.
- (24) Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 7036–7041.
- (25) Koerner, H.; MacCuspie, R. I.; Park, K.; Vaia, R. a. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 981–995.
- (26) Cacciuto, a.; Auer, S.; Frenkel, D. *Nature* **2004**, *428*, 404–406.
- (27) Mer, V. K. L. *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*, 1270–1277.
- (28) Ji, X.; Song, X.; Li, J.; Bai, Y.; Yang, W.; Peng, X. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13939–13948.
- (29) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- (30) Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1296–1301.
- (31) Pong, B. K.; Elim, H. I.; Chong, J. X.; Ji, W.; Trout, B. L.; Lee, J. Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6281–6287.
- (32) Polte, J.; Herder, M.; Erler, R.; Rolf, S.; Fischer, A.; Würth, C.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2463–9.
- (33) Wang, R.; Chen, K.; Ge, G. *Chinese Science Bulletin* **2014**, *59*, 1816–1821.
- (34) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2007**, *58*, 3–7.

-
- (35) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (36) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103–1170.
- (37) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (38) Hofmann, T. *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 24–35.
- (39) Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, 1. Aufl.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2002.
- (40) Atkins, P.; De Paula, J., *Physical Chemistry*, 4. Aufl.; Wiley VCH: 2006.
- (41) Derjaguin, B.; Landau, L. *Progress in Surface Science* **1993**, *43*, 30–59.
- (42) Chapman, D. L. *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, *25*, 475–481.
- (43) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 270–277.
- (44) El-Brolossy, T. a.; Abdallah, T.; Mohamed, M. B.; Abdallah, S.; Easawi, K.; Negm, S.; Talaat, H. *The European Physical Journal Special Topics* **2008**, *153*, 361–364.
- (45) Sönnichsen, C. Plasmons in metal nanostructures., Diss., München: München, 2001, S. 134.
- (46) Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377–445.
- (47) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145–181.
- (48) Edwards, P. P.; Thomas, J. M. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 5480–5486.
- (49) Swanson, H.; Tatge, E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1951**, *46*, 318.
- (50) Riedel; Janiak, *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter: 2007; Bd. 7.
- (51) Pyykkö, P. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 45–64.
- (52) Bohn, N. Analytische und mikroskopische Untersuchung der Interaktion von funktionalisierten Goldnanopartikeln mit dem Interleukin-6-Rezeptor., Diss., Hamburg, 2014.
- (53) Maier, S. A., *Plasmonics: Fundamentals and applications*, 2007, S. 1–223.
-

- (54) Novotny, L.; Hecht, B., *Principles of Nano-Optics*, 1., Cambridge, 2007.
- (55) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4630–4660.
- (56) Becker, R.; Döring, W. *Annalen der Physik* **1935**, *416* (8), 719–752.
- (57) Xiong, S.; Qi, W.; Cheng, Y.; Huang, B.; Wang, M.; Li, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10648–10651.
- (58) Shebzukhova, M. a.; Shebzukhov, a. a. *Physics of the Solid State* **2013**, *55*, 2381–2390.
- (59) Hamaker, H. *Physica* **1937**, *4*, 1058–1072.
- (60) Dzyaloshinskii, I. E.; Lifshitz, E. M.; Pitaevskii, L. P. *Soviet Physics Uspekhi* **1961**, *4*, 153–176.
- (61) Polte, J. *CrystEngComm - SI* **2015**, *17*, 6809–6830.
- (62) Janiak, C. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* **2013**, *68*, 1059–1089.
- (63) Bönnemann, H.; Richards, R. M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 2455–2480.
- (64) Kainz, Q. M.; Reiser, O. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 667–677.
- (65) Reiss, H. *The Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 482.
- (66) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12278–12285.
- (67) Yu, K. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1123–1132.
- (68) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5343–5344.
- (69) Privman, V. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2009**, *1161*, 508–525.
- (70) Wang, F.; Richards, V. N.; Shields, S. P.; Buhro, W. E. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 5–21.
- (71) Woehl, T. J.; Park, C.; Evans, J. E.; Arslan, I.; Ristenpart, W. D.; Browning, N. D. *Nano letters* **2014**, *14*, 373–8.
- (72) Smoluchowski, M. *Zeitschrift für Physik* **1916**, *17*, 557–585.
- (73) Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. *ACS nano* **2010**, *4*, 1076–82.

-
- (74) Frens, G. *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20–22.
- (75) Agilent Technologies, I. *ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Primer*; Techn. Ber.; 2005, S. 1–84.
- (76) Hendel, T.; Wuthschick, M.; Kettemann, F.; Birnbaum, A.; Rademann, K.; Polte, J. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 11115–11124.
- (77) Xia, X.; Zhang, J.; Sawall, T. *Anal. Methods* **2015**, *7*, 3671–3675.
- (78) Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 7.; W H Freeman & Co: 2007.
- (79) Baffou, G. Mie theory for metal nanoparticles., Marseille, 2012.
- (80) Doak, J.; Gupta, R.; Manivannan, K.; Ghosh, K.; Kahol, P. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2010**, *42*, 1605–1609.
- (81) Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Physical Review B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- (82) Granqvist, C. G.; Hunderi, O. *Physical Review B* **1977**, *16*, 3513–3534.
- (83) Granqvist, C. G.; Hunderi, O. *Solid State Communications* **1976**, *19*, 939–941.
- (84) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Journal of the Optical Society of America A* **1994**, *11*, 1491.
- (85) De la Presa, P.; Multigner, M.; de la Venta, J.; García, M. A.; Ruiz-González, M. L. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 123915.
- (86) Proffen, T.; Neder, R. B. **1997**, 171–175.
- (87) Redder, T. *Synthese und strukturelle Eigenschaften von CdTe-, CdSe- und CdTe/CdSe-Nanodrähten*; Techn. Ber.; University of Hamburg, 2012, S. 112.
- (88) King, S.; Massicot, J.; McDonagh, A. *Metals* **2015**, *5*, 1454–1461.
- (89) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2854–2860.
- (90) Ross, D. J.; Sigel, R. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2012**, *85*, 1–13.
- (91) Kotaidis, V. Ultraschnelles laserinduziertes Heizen und Schmelzen von Gold-Nanopartikeln., Diss., Konstanz, 2009.
- (92) Jensen, K. M. Ø. Watching Materials Form: Particle Formation and Growth in Hydrothermal Synthesis., Diss., Aarhus University, 2013.
- (93) Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L., *Powder Diffraction - Theory and Practice*; RCS Publishing: 2008.
-

- (94) Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterisation of Materials*; Springer: 2005.
- (95) Guerrero-Paz, J.; Jaramillo-Vigueras, D. *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 1195–1204.
- (96) Zhong, Y.; Ping, D.; Song, X.; Yin, F. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *476*, 113–117.
- (97) Hagendorfer, H.; Kaegi, R.; Parlinska, M. *Analytical ...* **2012**, *84*, 2678–2685.
- (98) Polte, J.; Erler, R.; Thünemann, A. F.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 9209–11.
- (99) Stanglmair, C.; Scheeler, S. P.; Pacholski, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 3633–3637.
- (100) Woehl, T. J.; Park, C.; Evans, J. E.; Arslan, I.; Ristenpart, W. D.; Browning, N. D. *Nano Letters* **2014**, *14*, 373–378.
- (101) Liao, H.-G.; Niu, K.; Zheng, H. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 11720.
- (102) Jana, N. R.; Peng, X. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14280–14281.
- (103) Zhang, J.; Lin, Z.; Lan, Y.; Ren, G.; Chen, D.; Huang, F.; Hong, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12981–12987.

Anhang

Sicherheit und Entsorgung

In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden Gefahrensymbolen, H- und P-Sätzen, sowie Hinweisen zur Entsorgung (E) aufgeführt. Der Entsorgungsschlüssel ist Tabelle 6.2 zu entnehmen.

Substanz	GHS	H-Sätze	P-Sätze	E
3-Mercaptopropionsäure		290-301-332-314	234-260-264-270-271-280	6
3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin	Kein gefährlicher Stoff nach GHS			4
Cer(IV)-Oxid	Kein gefährlicher Stoff nach GHS			4
Ethanol		225-319	210-240-305+351+338-403+233	1
Goldnanopartikel	Nicht vollständig untersuchter Stoff nach GHS			5
Königswasser		272-314		7
Methanol		225-331-311-301-370	210-233-280-302+352-304+340-308+310-403+235	1
Natriumhydroxid		290-314	280-301+330+331-305+351+338-308-310	8
Natriumhypochlorid		314-400-EUH031	260-280-303+361+353-304+340-310-305+351+338	9

Natriumthiosulfat	Kein gefährlicher Stoff nach GHS			4
Oleylamin		302-304-335-373-314-410	260-280-301+310-303+361+353-304+340-310-305+351+338	1
PEG2000-Mercaptoundecansäure	Nicht vollständig untersuchter Stoff nach GHS			4
Salpetersäure (65 %)		272-290-314-EUH071	280-301+330+331-304+340-305+351+338-310	2
Salzsäure (37 %)		290-314-335	260-280-303+361+353-304+340-310-305+351+338	3
Tetrachlorgold(III)säure Trihydrat		314-317	280-301+330+331-302+352-305+351+338	4
Toluol		225-361d-304-373-315-336	210-240-301+310+330-302+352-308+313-314-403+233	1

Tabelle 6.2: Entsorgungsschlüssel

Schlüssel	Entsorgung
1	halogenfreie organische Lösungsmittel
2	Andere Säuren - nitrathaltig
3	Andere Säuren - H_2SO_4 , HCl
4	In Wasser auflösen, dann siehe 3
5	Zur Rückgewinnung aufbewahren
6	Unter Rühren in Natriumhypochlorit-Lösung eintragen
7	Mit NaOH neutralisieren, dann siehe 8
8	Andere Basen
9	mit Wasser verdünnen, anschließend mit Natriumthiosulfat reduzieren, dann siehe 8

H-Sätze

H225:	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H272:	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H290:	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H301:	Giftig bei Verschlucken.
H302:	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304:	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H311:	Giftig bei Hautkontakt.
H314:	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315:	Verursacht Hautreizungen.
H317:	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H319:	Verursacht schwere Augenreizung.
H331:	Giftig bei Einatmen.
H332:	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H335:	Kann die Atemwege reizen.
H336:	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H361d:	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H370:	Schädigt die Augen.
H373:	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
H400:	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410:	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
EUH031:	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH071:	Wirkt ätzend auf die Atemwege.

P-Sätze

P210:	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P233:	Behälter dicht verschlossen halten.
P234:	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P240:	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P260:	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P264:	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
P270:	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271:	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P280:	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P301 + P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301 + P310 + P331:	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. Mund ausspülen.
P301 + P330 + P331:	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302 + P352:	BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303 + P361 + P353:	BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304 + P340:	BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P305 + P351 + P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P308 + P310:	BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P308 + P313:	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P310:	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

- P314: Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P403 + P233: Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235: Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

Danksagung

Das Gelingen dieser Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ich möchte daher diese Gelegenheit nutzen und einigen Menschen besonders danken.

- Prof. Dr. Alf Mews für die Möglichkeit das Liquid-Jet-System aufzubauen und den Wachstumsmechanismus dieser AuNPs zu untersuchen.
- Prof. Dr. Horst Weller für die Anfertigung des Zweitgutachtens.
- PD Dr. Christian Klinke für die Unterstützung als Co-Supervisor im CUI.
- Prof. Dr. Carmen Herrmann und Prof. Dr. Gabriel Bester für die Begutachtung der Disputation.
- Dr. Christian StreLOW für die Unterstützung in allen Fragen bezüglich der optischen Spektroskopie und den Simulationen des Partikelwachstums.
- Hoan Vu für die Simulation von Absorptionsspektren mit DDSCAT und die Hilfe bei den theoretischen Grundlagen.
- Meinen Masterstudenten Philip Harder und Phillip Witthöft für ihre Unterstützung meiner Projekte seit Beginn ihrer Masterarbeit und darüber hinaus.
- Dr. Stefanie Kietzmann fürs Zuhören und den Halbmarathon.
- Dr. Nadine Bohn für die Unterstützung am DESY und die dazugehörigen Fotos.
- Jan Flügge für die tatkräftige Unterstützung bei sämtlichen technischen/elektronischen Fragestellungen.
- meinen Praktikanten und Bachelorstudenten: Maximilian Britz, Sara Grunewald, Jannik Rebmann und Julia Nette für die großartige Unterstützung bei allen Projekten auf dem Weg zum Abschluss dieser Arbeit.
- Dennis Bonatz, Tim Hadler, Lisa Prisner, Monika Kobylinski und Elvira Kröger für die Unterstützung bei DESY Strahlzeiten, auch wenn diese am Wochenende stattfanden.
- Allen Mitgliedern des AK Mews, aktuellen wie auch ehemaligen, ich hatte viel Spaß mit euch.

- Meinen Freunden und meiner Familie, die mich immer uneingeschränkt unterstützt haben.
- und zu Guter Letzt meiner Frau Katharina für Ihre volle Unterstützung und das Verständnis vor allem im letzten Jahr.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 13.03.2017
(Datum)

(Unterschrift)

