

SELBSTORGANISATION VON NANOPARTIKELN AN FLÜSSIGEN GRENZFLÄCHEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors des Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
in Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

SERGEY KUTUZOV

geboren in Tashkent / Uzbekistan

Bayreuth, 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 2004 bis Oktober 2008 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Alexander Böker angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie / Chemie / Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung:	13.10.2008
Zulassung durch die Promotionskommission:	15.10.2008
Wissenschaftliches Kolloquium:	13.03.2009
Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Alex H. E. Müller

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Alexander Böker	Erstgutachter
Prof. Dr. Andreas Fery	Zweitgutachter
Prof. Dr. Mukundan Thelakkat	
Prof. Dr. Helmut G.Alt	Vorsitz

für Oleksandra

SUMMARY

The central aim of this work is the detailed investigation of the self-organization of colloidal cadmium selenide (CdSe) nanoparticles at liquid-liquid and liquid-air interfaces. To prevent the coagulation of the nanoparticles in solution, the CdSe cores were covered with stabilizing tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) ligands. The adsorption behaviors of spherical CdSe nanoparticles with diameters of 2.3 nm, 4.6 nm and 6.0 nm as well as rod-like particles with dimensions of (7 x 30) nm, (4 x 34) nm und (4 x 25) nm were considered. The kinetics of the self-assembly and the formation of the nanoparticle monolayer were experimentally followed and described on the basis of adsorption theory. The experimental part of this work includes the synthesis and characterization of the CdSe-TOPO-nanoparticles with different size and shape and the investigation of the adsorption process and kinetics at the liquid-liquid and liquid-air interfaces of nanoparticles of variable size, shape, ligand coverage, etc. Here the dependence of the adsorption kinetics on the size and shape of the nanoparticles, their concentration in bulk, and temperature reveals the key parameters. The detailed consideration of all factors promotes the development of a theoretical model based on the diffusion theory, which was suggested to describe the adsorption and co-adsorption kinetics at the liquid-liquid interface. According to this theory the effective diffusion coefficients for the early and late stages of nanoparticle adsorption were evaluated. A comparison of the estimated coefficients with the coefficients for free diffusion reveals an energy barrier for the particle adsorption at the late stages.

In addition, the analysis of the structure and the mechanical properties of the nanoparticle aggregates formed at the liquid interfaces were carried out. The properties of films from self-assembled nanoparticles are strongly dependent on the size and shape of the particles, the temperature and co-adsorption with other particles and were discussed in detail.

The interaction between the adsorbed nanoparticles leads to the build up of stable and elastic films (membranes) at the liquid-liquid interfaces. In addition, the formation of pores, randomly distributed in the membrane, was shown.

INHALTSVERZEICHNIS

1. GLIEDERUNG DER ARBEIT	1
2. EINFÜHRUNG	5
3. GRUNDLAGEN	9
3.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
3.1.1 STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON CADMIUMSELENID	9
3.1.2 NANOPARTIKEL AUS CADMIUMSELENID	10
3.1.3 KRISTALLSTRUKTUR UND ANISOTROPIE DER CdSe -NANOPARTIKEL.....	12
3.1.4 QUANTUM-CONFINEMENT	14
3.1.5 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON CdSe-NANOPARTIKELN.....	17
3.1.6 ADSORPTION VON NANOPARTIKELN AN FLÜSSIGEN PHASENGRENZEN	18
3.1.7 KINETISCHE ASPEKTE DER ADSORPTION VON NANOPARTIKELN	22
3.2 EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	28
3.2.1 SYNTHESE VON CdSe-TOPO-NANOPARTIKELN	28
3.2.2 UV-VIS-SPEKTROSKOPIE (UV-VIS).....	30
3.2.3 ZWEIDIMENSIONALE UV-VIS SPEKTROSKOPIE (2D UV-VIS).....	31
3.2.4 THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA).....	34
3.2.5 DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG (DLS) UND ζ -POTENTIAL.....	35
3.2.6 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM, HRTEM)	36
3.2.7 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM, KRYO-REM)	38

3.2.8	METHODE DES HÄNGENDEN TROPFENS	40
3.2.9	LANGMUIR-FILMWAAGEN ZUR UNTERSUCHUNG VON ZWEIDIMENSIONALEN FILMEN	43
3.2.10	RÖNTGEN-KLEINWINKELSTREUUNG UNTER STREIFENDEM EINFALL (GISAXS)	46
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
4.1	CHARAKTERISIERUNG DER CdSe-TOPO-NANOPARTIKEL	53
4.2	SELBSTORGANISATION VON NANOPARTIKELN AN DER TOLUOL/WASSER-GRENZFLÄCHE	66
4.2.1	UNTERSUCHUNGEN MITTELS ZWEIDIMENSIONALER UV-VIS-SPEKTROSKOPIE	66
4.2.2	EINFLUSS DER GRÖÖBE DER ADSORBIERENDEN NANOPARTIKEL	69
4.2.3	STRUKTUR DER GRENZFLÄCHIGEN FILMEN AUS CdSe-NANOPARTIKELN	74
4.2.4	EINFLUSS DER KONZENTRATION DER NANOPARTIKEL	86
4.2.5	Co-ADSORPTION VON CdSe-NANOPARTIKELN: KINETIK UND STRUKTURBILDUNG	103
4.2.6	EINFLUSS DER TEMPERATUR	111
4.3	LANGMUIR-FILME AUS CdSe-NANOPARTIKELN AN DER WASSER/LUFT-GRENZFLÄCHE	115
4.3.1	EINFLUSS DER PARTIKELGRÖÖBE AUF DIE FILMEIGENSCHAFTEN	115
4.3.2	EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE FILMEIGENSCHAFTEN	126
4.4	UNTERSUCHUNGEN DER ADSORPTIONSFILME MIT HILFE VON GISAXS	129
4.5	BEISPIELE VON ULTRADÜNNEN MEMBRANEN AUS CdSe-NANOPARTIKELN	136
5	ZUSAMMENFASSUNG	141
6	ANHANG	145
	I. ABBILDUNGSVERZEICHNIS	145
	II. TABELLENVERZEICHNIS	149
	III. AKRONYME UND BEZEICHNUNGEN	151
	IV. LITERATURVERZEICHNIS	153
	DANKSAGUNG	161

KAPITEL 1

GLIEDERUNG DER ARBEIT

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikeln an den Grenzflächen Luft/Wasser und Toluol/Wasser untersucht. Die durch spezifische Eigenschaften von Nanopartikeln auftretenden grenzflächigen Phänomene wurden dabei beschrieben und anhand der modernen Adsorptionstheorie erklärt.

Die für die Aufklärung des Adsorptionsverhaltens relevanten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nanoteilchen aus Cadmiumselenid wurden zuerst in Betracht gezogen. Der Ansatzpunkt dieser Arbeit ist daher die Beschreibung des verwendeten synthetischen Verfahrens zur Herstellung von CdSe-TOPO-Nanoteilchen und die Erforschung ihrer strukturellen, morphologischen und optischen Eigenschaften. Ebenfalls wurden bereits veröffentlichte Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen mit einbezogen, um das Verständnis der entdeckten Effekte zu vervollständigen.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit ist der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von isotrop-, und anisotrop-geformten CdSe-TOPO-Nanopartikeln an flüssigen Phasengrenzen gewidmet. Bisher es ist noch nicht gelungen, ein umfassendes theoretisches Modell zu entwickeln, das die Adsorption von Nanoteilchen an flüssigen Grenzflächen zu erklären vermag. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind ein weiterer Beitrag zu diesbezüglichen Bemühungen.

Ein besonderes Kapitel im Hinblick auf die kinetischen Untersuchungen der Adsorption von Nanoteilchen stellt die Erforschung der gemeinsamen Adsorption von Nanopartikeln unter-

schiedlicher Größen dar. Dabei wurde nicht nur die Adsorptionskinetik der adsorbierenden gemischten Nanopartikel erfasst, sondern auch die Strukturbildung der grenzflächigen Filme.

Nanopartikuläre Filme (Membranen), entstanden an den flüssigen Phasengrenzen aufgrund der Adsorption, wurden ebenfalls untersucht. Dabei wurde nicht nur der zeitliche Ablauf der Membranenbildung aufgeklärt, sondern auch strukturelle und mechanische Eigenschaften der resultierenden Filme. Hierbei wurden die Einflüsse der Partikelgröße, Temperatur und Co-Adsorption in die Diskussion mit einbezogen. Der Durchmesser der untersuchten sphärischen Nanoteilchen beträgt: 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm. Die stäbchenförmigen CdSe-Nanopartikel sind: (7 x 30) nm, (4 x 34) nm und (4 x 25) nm.

Zu den am häufigsten verwendeten Untersuchungsmethoden gehören die Methode des hängenden Tropfens zur Bestimmung der Grenzflächenspannung, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und das Langmuir-Blodgett-Verfahren (LB) zur Untersuchung der nanopartikulären Filme. Weitere Messmethoden sind: UV-VIS, REM, Kryo-REM, Röntgenkleinwinkelstreuung, TGA, und DLS.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Das **Kapitel 1** stellt eine Kurzfassung der Arbeit dar.
- Das **Kapitel 2** gibt eine Einführung in das Thema der vorliegenden Arbeit. Hierbei werden insbesondere denkbare Anwendungen von nanopartikulären Membranen in Medizin, Technik und Wirtschaft präsentiert.
- Das **Kapitel 3** stellt die theoretischen Grundlagen dar, die für vorliegende Arbeit relevant sind. Dazu zählen Kenntnisse aus der Festkörperphysik, Kristallographie, Thermodynamik und der Theorie der Adsorptionskinetik von Tensiden. Außerdem werden in diesem Kapitel die experimentellen Techniken vorgestellt, die im Rahmen der Untersuchungen verwendet worden sind. Dazu zählen sowohl konventionelle Meßmethoden, als auch ein selbstentwickelter Aufbau zur Untersuchung der Partikeladsorption an flüssigen Grenzflächen mit Hilfe von zweidimensionaler UV-VIS-Spektroskopie.
- Im **Kapitel 4** werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Hier werden vier Themen getrennt behandelt. Der erste Teil befasst sich explizit mit der Herstellung und Charakterisierung von CdSe-TOPO-Nanopartikeln. Der zweite Teil quantifiziert die Adsorption von CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Grenzfläche. Dabei werden die Einflüsse der Partikelgröße, der Form der Partikel, ih-

rer Volumenkonzentration und der Temperatur auf die Adsorptionskinetik erklärt. Zum Schluss legen die experimentellen Beobachtungen den Grundstein zur Adsorptionstheorie der Nanoteilchen an flüssigen Grenzflächen. Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit morphologischen Eigenschaften der nanopartikulären Filme an flüssig-flüssig Phasengrenzen im Hinblick auf die Bildungskinetik und die innere Struktur. Die vierte Thematik ist dem Adsorptionsverhalten der CdSe-TOPO-Nanopartikel an Luft/Wasser-Phasengrenzen gewidmet. Die Studien schließen auch Untersuchungen der sog. *Langmuir*-Filme aus Nanoteilchen ein. Im Mittelpunkt stehen hier vor allem folgenden Themen: der Bildungsmechanismus der Filme, die Aufklärung der Filmstruktur, Wechselwirkungen zwischen einzelnen Nanopartikeln im Film und die mechanische Stabilität der resultierenden Filme.

- Im **Kapitel 5** werden die Erkenntnisse, die sich aus dieser Arbeit ergeben, zusammengefasst.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zu ultradünnen Aggregaten aus Nanopartikeln sollen einen Beitrag zur möglichen praktischen Verwendung von nanopartikulären Gebilden in Medizin und Industrie leisten.

KAPITEL 2

EINFÜHRUNG

Die Nanotechnologie beinhaltet heutzutage viele wissenschaftliche und technologische Ansätze, die sich mit Strukturen in der Größenordnung von 1 nm bis 1000 nm befassen. Der heutige Boom der Nanotechnologie hat eine lange und spannende Geschichte. „Nanomaschinen“ existieren auf unserem Planeten seit ca. 3,9 Milliarden Jahren, als die ersten DNA-basierenden Lebewesen aufgekommen sind. Seit dieser Zeit wurden Energie, Wärme und Stoffe von lebendigen Zellen produziert, in denen zudem Informationen im Nanometermaßstab geschrieben und ausgelesen wurden. Die ganze Vielfalt der Organismen auf der Erde ist in einem Prozess der Selbstorganisation von lebendigen Nanomaschinen entstanden. Die Menschheit hat organische und anorganische nanostrukturierte Materialien seit jeher verwendet. Zu einigen der beeindruckendsten Beispielen gehört der Lycurgus Becher (römisches Reich, 4. Jahrhundert v. Chr.) Das Glas, aus dem der Becher hauptsächlich besteht, enthält Nanoteilchen aus Gold und Silber, die bei der Herstellung in der Schmelze als Farbzusatz unwissentlich beigemischt wurden^[1]. Je nach Beleuchtung beobachtet man ein beeindruckendes Wechselspiel der Farben (Abbildung 2.1). Dass Nanomaterialien den Menschen nicht bewusst waren, lag schlicht daran, dass es lange keine Technik gab, um die Objekte auf Nanometerskala abzubilden. Die Voraussetzung für die intensive Forschung im Gebiet der Nanostrukturen wurde erst am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts gegeben, als *Louis-Victor de Broglie* den Welle-Teilchen-Dualismus postulierte. Mit dieser Erkenntnis

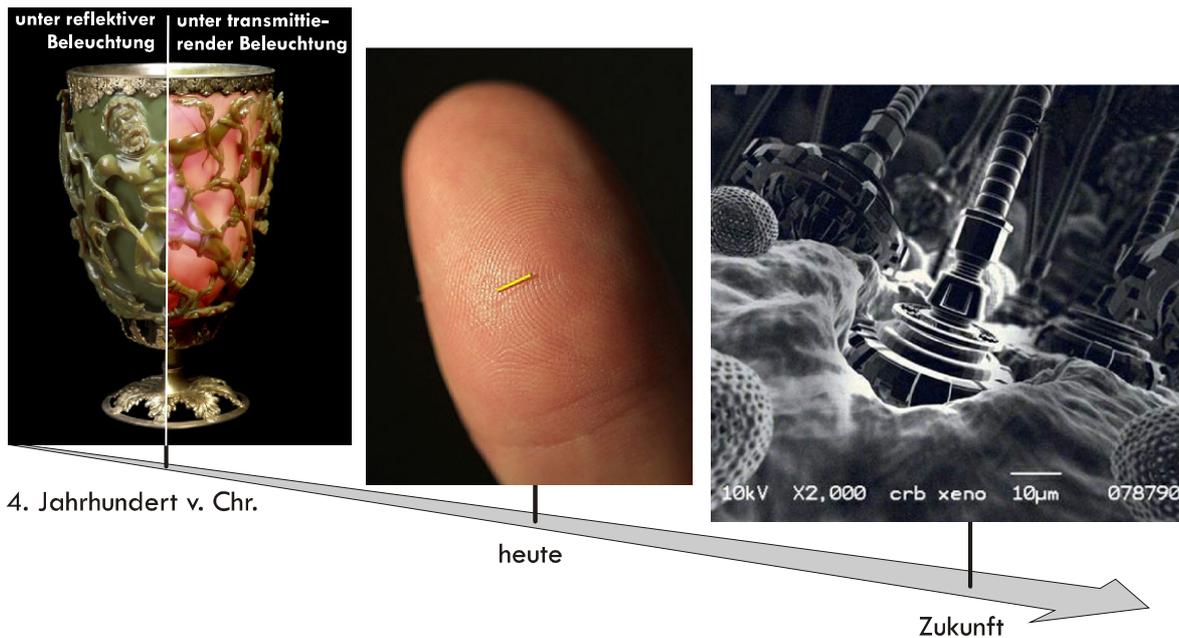


Abbildung 2.1: Verwendung von Nanomaterialien in der Vergangenheit, heute und in einer fernen Zukunft in Beispielen. Von links nach rechts: der Lycurgus Becher unter reflektiver und transmittierender Beleuchtung, der NanoDevice MEDIDUR™ der Firma pSlvida zur Behandlung von Seeschwächen, Nano-Implantate (imaginatives Bild).

war die Grundlage für die Erfindung des Elektronenmikroskops geschaffen (1931, E. Ruska, M. Knoll). Sowohl bei der Erforschung, als auch bei der Herstellung von Nanostrukturen kommt heute ein breites Spektrum unterschiedlicher Methoden zum Einsatz. Es können dabei zwei sinngemäß entgegengesetzte Vorgehensweisen genannt werden: die sog. „Top-DOWN“ - und „Bottom-UP“-Methoden. Mit „Top-DOWN“ bezeichnet man Methoden, die die Miniaturisierung von Makroobjekten vollziehen (Lithographie, Schreibverfahren mit Hilfe eines Elektronen- oder Ionenstrahls, Nanografting). Der technologische Stand der Mikrosystemtechnik bestimmt hier die Abmessungen der hergestellten Nanostrukturen. Der „Bottom-UP“-Prozess bietet allerdings einen einfachen, kostengünstigen und effektiven Zugang zu nanostrukturierten Materialien. Das Prinzip der „Bottom-UP“-Methode beruht auf der Selbstorganisation von molekularen- oder nanostrukturierten Bausteinen. Die dabei entstandenen Strukturen können die Abmessungen im Nano- bis Makrobereich besitzen. Als bekannteste Vertreter des „Bottom-UP“-Prozesses sind: selbstorganisierende kolloidale Kristalle, ultradünne Membranen, Nano-Drähte, Polymerfilme aber auch protein-basierte biologische Systeme. Die Halbleiterphysik, die physikalische Chemie und die Biologie sind hier

eng vereint und ermöglichen die Herstellung von passiven Nano-Maschinen. Einige davon finden heute ihre Anwendung in der Medizin: Krebstherapie^[2], Schwangerschaftstests^[3], Augenheilkunde (Abbildung 2.1). Doch trotz des fundierten Wissens über Selbstorganisation von Systemen, trotz des Könnens, einzelne Atome zu manipulieren oder Information im Nanometermaßstab zu speichern, liegt der gezielte Aufbau von makroskopischen, aktiv arbeitenden Nano-Maschinen noch in ferner Zukunft. Solche Maschinen sind in Abbildung 2.1 fantasievoll dargestellt.

Heutzutage sind die Strukturen aus selbstorganisierten organisch-anorganischen Nanoteilchen (1 nm – 100 nm) für viele praktische Anwendungen in verschiedensten Bereichen des täglichen Lebens interessant^[4•]. Dies ist einerseits den außergewöhnlichen elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel zu verdanken. Anorganischen Nanopartikel finden heute ihre Anwendung als *Fabry-Perot*-Eichmaß^[5], LED^[6] (engl.: light emitting diode), SET^[7] (engl.: single electron transistor), optische Marker bei der Diagnose oder Visualisierung^[8-10], Katalysatoren^[11], Sensoren^[12,13] Farbzusätze, Papierbeschichtung, UV-Absorber in Sonnenschutzcremes usw. Die selbstorganisierten Strukturen aus einzelnen Nanoteilchen besitzen weitere Eigenschaften, die erst durch den hohen Grad an Komplexität, dem kollektiven Verhalten der Nanoteilchen und der makroskopische Größe auftreten. Die ultradünnen nanopartikulären Membranen zählen zu dieser Klasse der Nanostrukturen und sind heute von großem technologischem Interesse. Die aktuelle Forschung sagt einige der folgenden Anwendungen der nanopartikulären Membranen hervor: als Schutzmantel oder Haut für Trägerkapseln^{[14•],[15•],[16•]}, Membran zur Bestimmung des osmotischen Drucks^[17], Membran zur Filtrierung oder Trennung^[18-20], als Speichermedium mit einer hohen Speicherdichte^[21•], photonische Kristalle für optische Anwendungen^[22], kratzfeste Lacke und einige andere.

Zur Herstellung von Filmen verwendet man kolloidale Lösungen von organisch-anorganischen Nanopartikeln, die sich im Prozess der spontanen Adsorption an der flüssigen Grenzfläche zwischen Wasser und Öl ansammeln und sich selbstorganisieren bis eine zweidimensionale nanopartikuläre Membran an der Phasengrenze entsteht^{[14•],[23•],[24]}. Die Hülle aus organischen Molekülen (Liganden) um jeden Nanopartikel verhindert ihre Koaleszenz. Die Wechselwirkung zwischen den nanopartikulären Bausteinen der Membran verleiht ihr eine gewisse Stabilität. Die Partikel lassen sich zusätzlich chemisch miteinander verbinden, d.h. vernetzen^[25]. Durch die Variation der Größe des anorganischen Kerns eines Partikels und der chemischen Struktur der organischen Hülle können die Membranen mit unter-

schiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Ebenso können poröse grenzflächige Strukturen aus unterschiedlichen gemischten Nanopartikeln hergestellt werden, die über eine vorbestimmte Porengröße und Porenverteilung (definiert als die zwischenpartikularen Lücken) verfügen^[26]. Die mechanischen Eigenschaften einer solchen Membran konnten dabei durch das Verhältnis der Mischung oder der Radien der Partikel voreingestellt werden.

Zu der Motivation dieser Arbeit gehören die systematische Untersuchung des kinetischen Ablaufs der Adsorption von Nanoteilchen an der flüssig-flüssig Grenzfläche, sowie die Entwicklung eines theoretischen Ansatzes für seine physikalische Beschreibung. Folgende Faktoren, die die Adsorptionskinetik der Nanopartikel beeinflussen, werden in Betracht gezogen: Temperatur, Größe der Partikel, Form der Partikel, Konzentration der Partikel, gemeinsame Adsorption aus der Mischung. Große Aufmerksamkeit wurde der Bildungsdynamik von nanopartikulären Filmen und ihrer inneren Struktur gewidmet. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit beinhaltet die Diskussion der mechanischen Eigenschaften der aufgrund der Adsorption entstandenen nanopartikulären Filme. Hier werden ebenso die Einflüsse von Temperatur, Partikelgröße und Partikelform berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit leisten daher einen Beitrag zur Herstellung und praktischen Anwendungen von nanopartikulären, ultradünnen Membranen.

KAPITEL 3

GRUNDLAGEN

3.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1.1 STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON CADMIUMSELENID

Die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel bestehen aus Cadmiumselenid (CdSe). Makroskopische CdSe-Kristalle treten in drei Modifikationen auf: einer metastabilen kubischen Zinkblendestruktur, einer kubischen NaCl-Struktur (wird erst ab einem Druck von 3 GPa beobachtet ^[27] und einer stabilen hexagonalen Wurtzitstruktur ^[28]. Die Wurtzitstruktur ist für eine kovalente Bindung energetisch günstig. In Abbildung 3.1 (a) sind die drei rhomboedrischen Einheitszellen gezeigt, die die hexagonale Elementarzelle von CdSe bilden (eine Einheitszelle ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet). Die Elementarzelle besteht sich aus hexagonal gepackten $\text{Se}^{\delta-}$ -Schichten in einer AB-Abfolge. Es entstehen zwei Tetraederlücken pro Atom, die Hälfte von denen mit Cd-Atomen besetzt ist. Dabei ist jedes Atom einer Komponente von je vier Atomen der jeweils anderen Komponente tetraedrisch umgeben (Abbildung 3.1 (a)). Die Bindung zum nächsten Nachbarn ist zwar kovalent, hat jedoch wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten einen ionischen Anteil von ca. 70% ^[29]. Im Volumen ist CdSe ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 1.74 \text{ eV}$ (bei 300 K ^[30-32]). Die 5s-Zustände des Cadmiums bilden das Leitungsband ^[33], während aus den 4p-Niveaus des Selens das Valenzband resultiert (Abbildung 3.1 (b)). Das Maximum des Valenzbandes befindet sich am Γ -Punkt ($k = 0$), genau wie das Minimum des Leitungsbandes. Das Leitungsband (5s-Orbitale) ist räumlich isotrop und ist dadurch nur zweifach durch den Spin des Elektrons entartet. Die 4p-Orbitale des Selens sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten ^{[34],[27]}. Der Gesamtdrehimpuls ist damit $J=(3/2, 1/2)$. Daher unterscheidet man zwischen drei Subbändern: das sog. „schwere Loch“ (heavy hole, $J =$

Durchmesser der Partikel lag im Bereich von 2,3 nm bis 6,0 nm. Die Schale besteht aus organischen Liganden, hier aus Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO), die über eine dipolare Wechselwirkung mit Cd-Atomen an der Oberfläche des CdSe-Kerns gebunden sind. Die Schale soll die sterische Repulsion zwischen den kolloidalen Partikeln in der Lösung ge-

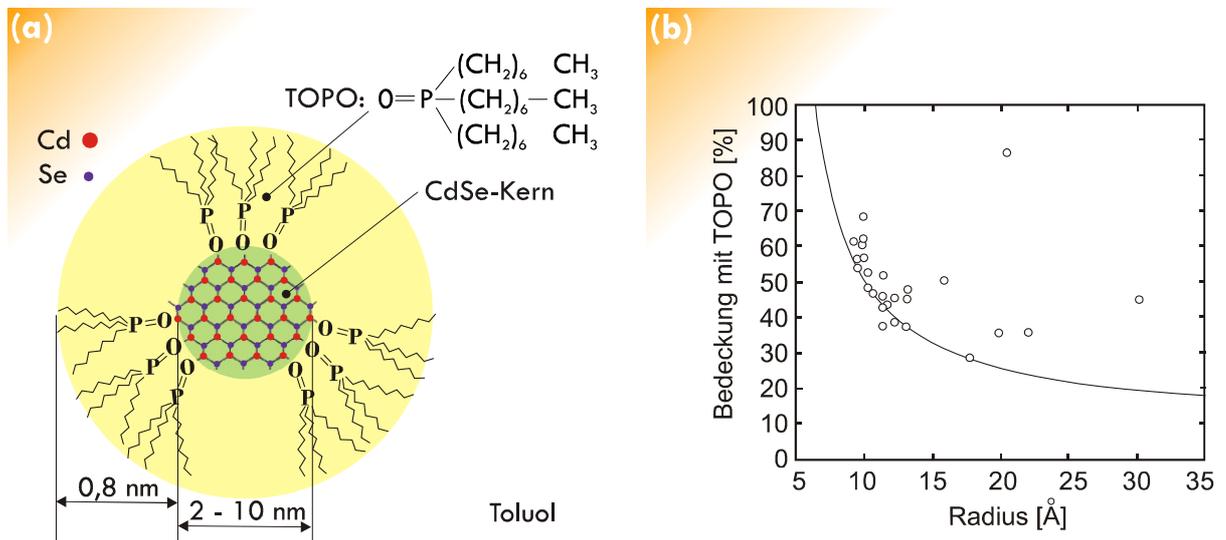


Abbildung 3.2: **(a)** Schematische Darstellung eines Kern-Schale CdSe-TOPO-Nanopartikels. Die Liganden binden sich an die Facetten, die aus Cd-Atomen bestehen. **(b)** Oberflächenbedeckung von CdSe Nanopartikeln mit TOPO in Abhängigkeit vom Partikelradius. Kleine Partikel sind dichter mit Liganden bedeckt (aus ^[40]).

währleisten und damit die Entstehung von Agglomeraten, d.h. das Ausfallen von Partikeln aus der Lösung, verhindern. Als Dispergierungsmedium für die CdSe-TOPO-Nanopartikel wurde ein organisches Lösungsmittel (Toluol) verwendet.

Die Bindung von TOPO Liganden erfolgt nur an den oberflächlichen Cadmium-Atomen durch die Wechselwirkung von Cd 4d und Cd 5s mit O 2s und O 2p Elektronen^[41]. Die Bindungsenergie des Phosphinoxids an unterschiedlichen Facetten des CdSe-Kristallits beträgt 0,66 eV -1,06 eV^[42], was deutlich oberhalb der thermischen Energie $k_B T$ (300 K) \approx 25 meV liegt.

Die Oberfläche des CdSe-Kerns besteht aus reinen Cadmium- oder Seleniumflächen (aufgrund der tetraedrischen Bindungssymmetrie, siehe den Kapitel 3.1.3). Unter der Voraussetzung, dass die TOPO-Liganden sich nur an die Cadmium-Atome binden, können die CdSe-Nanopartikel höchstens zu 50% ihrer gesamten Oberfläche passiviert sein^{[40],[43],[44]} (gilt unter Annahme, dass das Verhältnis Cd/Se 1/1 ist^[45]). Messungen mittels XPS oder TGA er-

geben allerdings eine Bedeckung, die immer kleiner ist als die „ideale“^{[40],[46],[47]}. Die Ursache dafür liegt vor allem in der Abstoßung zwischen benachbarten Alkanketten in einer TOPO-Schale^[42]. Im Falle von sehr kleinen CdSe-Nanopartikeln ist die Oberfläche stark gekrümmt und die sterische Repulsion zwischen Liganden findet nicht statt; nahezu jedes Cd-Atom wird mit TOPO bedeckt^[40,44] (Abbildung 3.2 (b)).

3.1.3 KRISTALLSTRUKTUR UND ANISOTROPIE DER CDSE -NANOPARTIKEL

CdSe-Nanokristalle wachsen bevorzugt in einem hexagonalen Prisma. Die Außenflächen des CdSe-Kristallits nennt man Facetten und bezeichnet sie mit Millerschen Indizes (hkl). Die Herausbildung von Oberflächenfacetten während der Synthese hängt von den Oberflächenenergien und der chemischen Reaktivität der unterschiedlichen Facetten ab. Das Verhältnis zwischen der Oberfläche eines Nanopartikels und einem Volumen ist im Vergleich zu makroskopischen Körpern sehr hoch. Die Oberflächenenergie des Nanokristallits ist daher ein bedeutender Beitrag zu der Gesamtenergie des Teilchens. Die Oberflächenenergie einer Facette kann anhand der Anzahl der ungesättigten Valenzen pro Einheitsfläche abgeschätzt werden. Auf der (001)- und (00 $\bar{1}$)-Netzebene (Ober- und Unterseite des Habitus, Abbildung 3.3 (a)) ist die Dichte an freien Valenzen am geringsten^[48]. Sie sind ein Bestandteil einer Atomsorte (Se oder Cd). Die obere (001)-Fläche besteht aus Cd δ^+ -Atomen und besitzt damit eine positive Partialladung. Die Se δ^- -terminierte (00 $\bar{1}$)-Facette weist der Cd δ^+ -Facette gegenüber eine negative Partialladung auf. Auf den seitlichen Ebenen (100) und ($\bar{1}$ 00) ist die Anzahl von Cd δ^+ - und Se δ^- -Atomen gleich, die Anzahl von ungesättigten Valenzen aber größer. Daraus ergeben sich netto ungeladene Oberflächen. Die CdSe-Nanokristalle zeigen zusätzliche schräge (101)-, ($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$)-, ($\bar{1}$ 01)- und (10 $\bar{1}$)- Facetten. Die Rekonstruktion dieser Flächen findet aufgrund der Tendenz statt, möglichst gekrümmte Kanten an den Facettenübergängen zu erzeugen. Dabei wird die Anzahl der ungesättigten Valenzen an den Kanten vermindert und ein möglichst kleines Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erreicht.

Die chemische Reaktivität wird im Wesentlichen von den stabilisierenden Liganden beeinflusst (TOPO, TOP, HPA, siehe das Kapitel 3.2.1). TOPO bindet sich dabei über den Sauerstoff an die freien Valenzen von Cd δ^+ -Atomen und reduziert somit deren Beitrag zu Oberflächenladung (Oberflächenenergie). Neben der (001)-Fläche, gelten die cadmium-

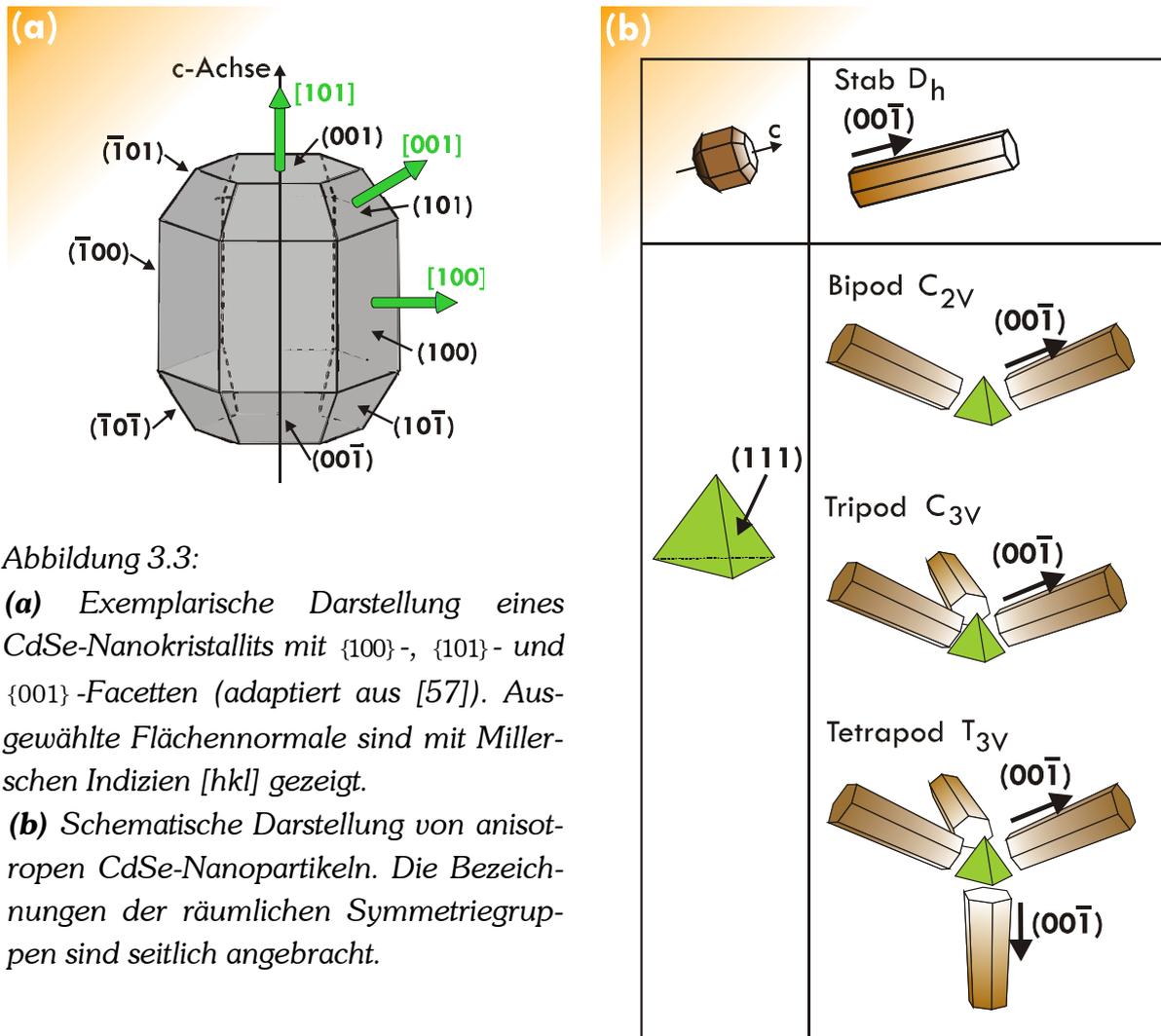


Abbildung 3.3:

(a) Exemplarische Darstellung eines CdSe-Nanokristallits mit $\{100\}$ -, $\{101\}$ - und $\{001\}$ -Facetten (adaptiert aus [57]). Ausgewählte Flächennormale sind mit Miller'schen Indizes $[hkl]$ gezeigt.

(b) Schematische Darstellung von anisotropen CdSe-Nanopartikeln. Die Bezeichnungen der räumlichen Symmetriegruppen sind seitlich angebracht.

terminierten $\{100\}$ -Flächen als mit den TOPO-Liganden belegt. Die selenteterminierte ($00\bar{1}$)-Unterseite des Kristalls ist aufgrund ihrer negativen Überschussladung nahezu TOPO-frei und ermöglicht daher die effektivste Bindung der neuen Cd-Atomen (Einzelheiten zur Synthese sind im Kapitel 3.2.1). Nach der Umladung erhält man eine positive Oberfläche mit $Cd^{\delta+}$ und drei ungesättigten Valenzen pro $Cd^{\delta+}$ -Atom. Aufgrund der sterischen Repulsion vermag die TOPO diese Valenzen nur ungenügend zu stabilisieren. Es werden daher weitere $Se^{\delta-}$ -Atome aus der Lösung aufgenommen. Rasch beginnt der Nanokristall in die $[00\bar{1}]$ -Richtung rasch zu wachsen (c-Achse). Es entsteht ein stäbchenförmiges CdSe-Nanopartikel mit Wurtzit-Struktur^[49•] (Abbildung 3.3 (b)).

Die Entstehung von asymmetrischen CdSe-Partikeln berührt unterschiedliche Wachstumsmechanismen^{[50],[51]}. Die kristalline Struktur des CdSe-Kerns, der als Basis für ein weiteres Wachstum gilt, spielt bei der Herausbildung eines Partikels eine bestimmende Rolle.

Somit zeigte *L. Manna*^[48], dass kompliziertere Formen der CdSe-Kristallite aus den CdSe-Kernen mit einer Zinkblendestruktur entstehen. Die atomaren Strukturen der $\{111\}$ -Facette der Zinkblendestruktur und (001)-Facette eines wurziten Armes sind identisch. Aufgrund der Anlagerung von Cadmium-Monomeren an $\{111\}$ -Flächen wachsen die wurziten Ärme den $[00\bar{1}]$ -kristallographischen Richtungen entlang (Abbildung 3.3).

Die anisotropen Nanopartikel unterscheiden sich von den sphärischen Partikeln nicht nur durch komplexere Morphologien, sondern auch durch eine breite Palette von neuen Eigenschaften, die die sphärischen Kristallite nicht aufweisen^{[52],[53]}. Bei der Photolumineszenz von Nanostäbchen treten beispielsweise Polarisierungseffekte auf^[54]. Die Stäbchen können ein elektrisches^[55] oder magnetisches^[56] Dipolmoment haben. Die Ursache dafür ist der Quantum-Confinement Effekt^[32]. Die Entstehung von einer neuen Dimension führt zur Änderung der Einschränkungsbedingungen für die Elektronen im Nanopartikel. Bekommt ein CdSe-Kristallit einen Zuwachs entlang einer kristallographischen c-Achse (parallel zum Se p_z Orbital), steigt die Energie der elektronischen Zustände in diesem Orbital gegenüber den Se $4p_x$ und Se $4p_y$ bis es zu einer Überlappung der Zustände kommt^[58]. Bei einer Lichtemission führt dies zu einem Übergang von der schwachen Polarisierung eines sphärischen Nanopartikels zu einer starken linearen Polarisierung von Nanostäbchen^[54].

3.1.4 QUANTUM-CONFINEMENT

Wenn ein Elektron in einem Halbleiter mit einer Anregungsenergie E_x in das Leitungsband angeregt wird, bleibt im Valenzband ein unbesetzter Zustand zurück, ein sog. Loch. Das Loch wird als Ladungsträger mit einer positiven Ladung und effektiven Masse m_h^* betrachtet. Aufgrund der coulombschen Wechselwirkung bildet sich meistens ein gebundener Zustand aus dem Elektron und dem Loch – das Exziton^[59]. Die Gestalt und die Energiezustände sind denen eines Wasserstoffatoms ähnlich. Das Exziton bewegt sich in einem Volumenkristall in allen drei Raumrichtungen und kann ein Kontinuum von energetischen Zuständen besetzen. Fällt das Elektron in den unbesetzten Zustand (Loch) zurück, spricht man von einer Rekombination. Die Bindungsenergie $E_b = E_g - E_x$ des Exzitons wird dabei freigesetzt (Abbildung 3.4). Der Bohrradius des Exzitons (oder Exzitonradius) ist durch die effektiven Massen eines Elektrons m_e^* und des Lochs m_h^* wie folgt gegeben

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}, \quad \mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}, \quad 3.1$$

$$a_e = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_e^* e^2}, \quad 3.2$$

$$a_h = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_h^* e^2}, \quad 3.3$$

wobei μ die reduzierte Masse eines Elektron-Loch Systems ist. Für kristallines CdSe beträgt die effektive Masse eines Elektrons und Lochs $m_e^* = 0,11 \cdot m_e$ und $m_h^* = 1,19 \cdot m_e$ ^[60] (oder $m_e^* = 0,15 \cdot m_e$ und $m_h^* = 0,45 \cdot m_e$ bei einer Temperatur von 1.8 K^[27]). Mit der Dielektrizi-

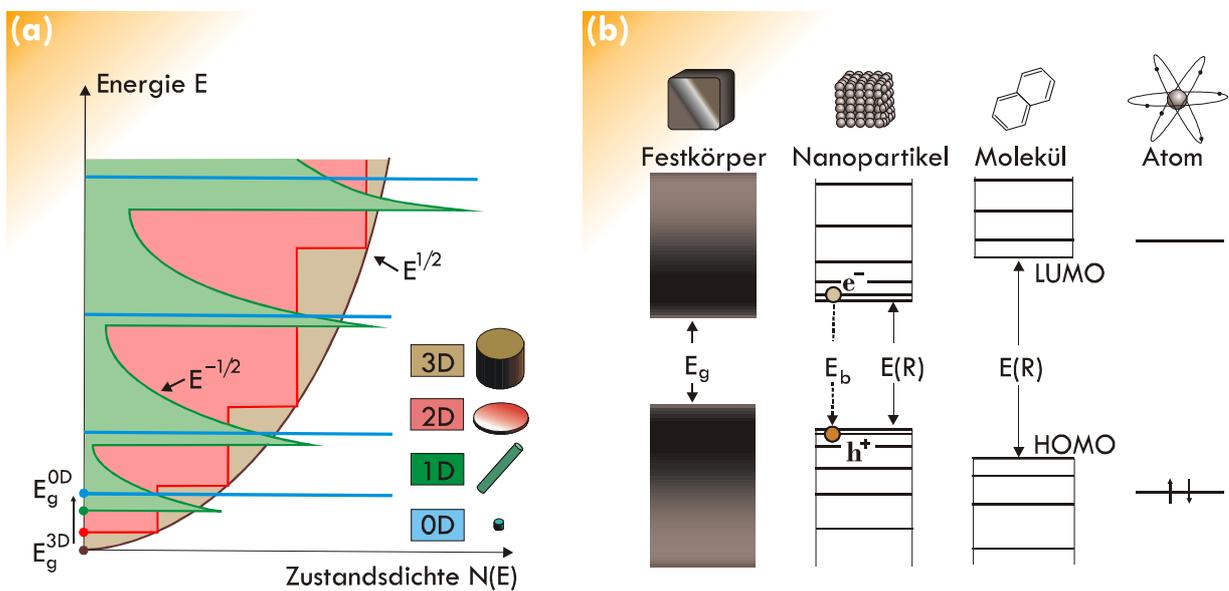


Abbildung 3.4: **(a)** Zustandsdichte $N(E)$ des Elektronengases in Abhängigkeit von der Energie E für Systeme unterschiedlicher Dimensionalität^[61, 65].

(b) Quantum-Confinement in niederdimensionalen Systemen. Zum einen entwickelt sich die kontinuierliche Ladungsträgerdichte im Festkörper zum diskreten Energiesatz im Fall eines Nanopartikels. Zum anderen nimmt die Breite der verbotenen Zone zu, d.h. von E_g zu größeren Werten $E_g(R)$ ^[66]

tätskonstante eines CdSe-Halbleiters $\epsilon = 9,4$ ^{[61],[62]} errechnet sich der Exzitonenradius von CdSe zu $a_B = 4,94 \text{ nm}$ ^[60,61,63]; die Radien für Elektronen bzw. Löcher betragen $a_e = 4,52 \text{ nm}$ bzw. $a_h = 0,42 \text{ nm}$. Das Ladungsträgerpaar ist daher über einige tausend Gitteratome delokalisiert. Dies ist ein sog. Wannier-Mott-Exziton. Die stark lokalisierten Paare bilden ein Frenkel-Exziton.

Wird die Dimensionalität des Kristalls reduziert, wird die laterale Beweglichkeit der exzi-

tonischen Ladungsträger eingeschränkt. Wenn die räumliche Einschränkung eine Größenordnung, die mit der de-Broglie Wellenlänge der Ladungsträger $\lambda_{e,h}^{\text{de-Broglie}} = h/\sqrt{2\pi m k_B T} \approx 4\text{nm}$ vergleichbar ist^[64] erreicht, wird der Ladungsträgerimpuls in dieser Richtung quantisiert. Eine effektive Subbandaufspaltung ($E_{i+1} - E_i > k_B T$) der exzitonen Energiezustände ist nur dann gewährleistet, wenn die räumliche Beweglichkeitseinschränkung des Exzitons in der Größenordnung ihres Bohrschen Radius liegt ($a_B = 4,94\text{ nm}$ für CdSe). Das ist ein wesentliches Merkmal des Quantum-Confinement Effektes. Dabei ändert sich die Verteilung der Zustandsdichte der Ladungsträger zunächst von einem wurzelförmigen (Volumenkristall) in einen treppenförmigen Verlauf (zweidimensionaler Film). Wird die Bewegungsmöglichkeit in einer weiteren Dimension eingeschränkt, so erhält man einen Quantendraht (auch als Nanostab bekannt), dessen Zustandsdichte einen inversen wurzelförmigen Verlauf aufweist. Ist die Bewegungsfreiheit der Elektronen und Löcher bei einem Quantenpunkt (oder einem Nanopartikel) in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt, ergeben sich quantisierte Zustände (Abbildung 3.4 (a)).

Eine weitere wichtige Folge des Quantum-Confinements ist die Anhebung der Energie des Grundzustandes des Exzitons mit Verkleinerung der Dimension des Kristalls^[67] (Abbildung 3.4 (b)). Im einem Modell der „starken Beschränkung“ (für $R \ll a_e$ und $R \ll a_h$) ist die Quantisierungsenergie der Ladungsträger deutlich stärker als die Coulomb-Wechselwirkung. Das Elektron und das Loch können daher als quasi unabhängige Teilchen angesehen werden, von denen jeder eine Quantisierung seiner Energiezustände erfährt^[68-70]. Einige Autoren^[71-74] haben diesen Fall mittels Variationsrechnung untersucht. Die Abhängigkeit des niederenergetischsten Übergangs ($1S_{3/2}1S_e$) (siehe Abbildung 3.1) von der Größe eines Kristallits wurde zuerst von *Louis Brus* (1984) analytisch berechnet. Die Anhebung des $1s$ Grundzustandes lässt sich wie folgt beschreiben:

$$E_{1s-1s^*} = E_g + E_{Q.-C.} + E_{Coul.} + E_{Polaris.} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon R} + \text{kleinere Terme.} \quad 3.4$$

Hier ist R der Radius eines sphärischen Partikels, μ die reduzierte Masse des Exzitons (siehe die Gleichung 3.1) und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Materials. Der erste Term in der Gleichung 3.4 steht für die Breite der verbotenen Zone E_g des Volumenhalbleiters^[75] ($E_g = 1,75\text{ eV}$). Der zweite Term ist proportional zu $1/R^2$ und beschreibt das Quantum-Confinement des Elektronen-Loch Paares aufgrund der räumlichen Einschränkung. Der dritte Term ist die Funktion von $1/R$ und stellt damit die Coulomb-Anziehung von Elektron und Loch dar. Die kleineren Terme ergeben sich aus der Polarisation des Kristallits und

können vernachlässigt werden (wurde später von Y. Kayanuma^[73] erweitert). Die Gleichung 3.4 beschreibt das Wachstum der Energielücke eines Halbleiters mit Verringerung der Größe im Nanometerbereich. Diese Schlussfolgerung ist die wichtigste Konsequenz des Beschränkungseffekts. Die Abbildung 3.4 (b) veranschaulicht die Folgen des Quantum-Confinements.

3.1.5 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON CDSE-NANOPARTIKELN

Als kristallines Volumenmaterial zeigt das CdSe eine Emission (bzw. Absorption) im sichtbaren Bereich^[72,76,77]. Aufgrund des Quantum-Confinements unterscheiden sich die optischen Eigenschaften eines Nanopartikels und die eines Volumenkristalls aus Cadmiumselenid^[78]. Die Absorption (bzw. Emission) eines Lichtquants im Halbleiter ist mit der Bindungsenergie des Exzitons E_b verbunden. E_b hängt von der Breite der Energielücke ab. Gemäß der Gleichung

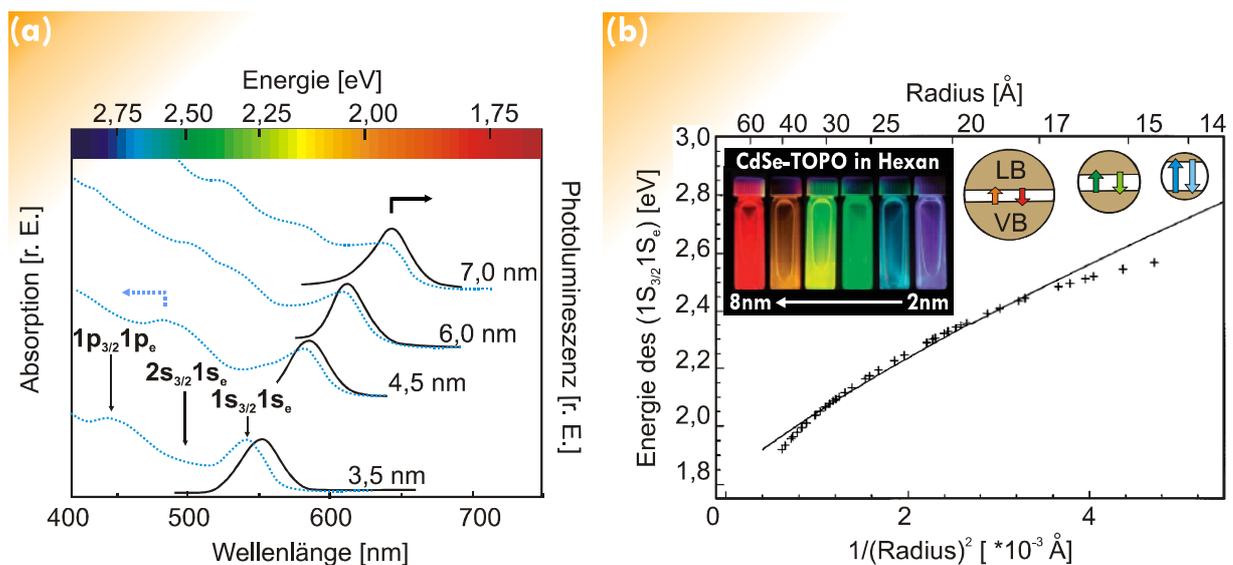


Abbildung 3.5: **(a)** Die Absorption (---) und Emission (—) von TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln in Toluol bei Raumtemperatur^[80]. Die dominierenden exzitonischen Übergänge sind gekennzeichnet. Die Stoke'sche-Verschiebung liegt in der Regel unter 0,1 eV^[79] (maximal 5 % von E_g). **(b)** Änderung der Energie des ersten exzitonischen Überganges ($1S_{3/2}1S_e$) mit dem Radius eines CdSe-Nanokristalls (aus [37]). Der allgemeine Trend der experimentellen Daten (+) wird gut mit der Brus-Formel 3.4 beschrieben. Oben links ist ein Foto von den im Hexan dispergierten CdSe-TOPO-Partikeln unter Anregung mit UV-Lampe^[6]. Der Durchmesser der Partikel variiert zwischen 2 nm und 8 nm.

chung 3.4 besteht eine $1/R^2$ -Abhängigkeit der E_g von der Partikelgröße^[71,79]. Man spricht in diesem Fall von der sog. „maßgeschneiderten Emission“ der Nanopartikel (Abbildung 3.5 (a) und (b)). Den spektralen Bereich der Emission (Absorption) kann man dabei durch die Wahl des Materials eines Partikels einstellen. Durch die Variation der Partikelgröße wird die Strahlungsemission zu niedrigen oder höheren Frequenzen verschoben.

3.1.6 ADSORPTION VON NANOPARTIKELN AN FLÜSSIGEN PHASENGRENZEN

Die Fähigkeit von Tensiden und einigen Polymeren zur Adsorption an flüssigen Grenzflächen ist lange bekannt. Diese oberflächenaktiven Substanzen wurden daher zur Stabilisierung von Emulsionen verwendet. Durch die experimentellen Arbeiten von *S. Pickering* und *W. Ramsden* anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurde gefunden, dass auch mikrometergroße kolloidale Partikel ein zu den Tensiden ähnliches Verhalten aufweisen und Emulsionen stabilisieren können^[81,82]. Emulsionen, die mit kolloidalen Teilchen stabilisiert wurden, werden daher als „Pickering-Emulsionen“ bekannt. Die erste theoretische Arbeit, die sich mit der Adsorption von homogenen Mikropartikeln befasst, wurde im Jahr 1980 von *P. Pierski* veröffentlicht. Der Trend der letzten Jahre ist die Verwendung von nanometergroßen Partikeln zur Stabilisierung von Wasser/Öl- oder Öl/Wasser-Emulsionen. Die experimentellen und theoretischen Studien in diesem Feld führen unter anderem auf die Arbeiten von *B. Binks*, *H. Möhwald*, *T.P. Russell* und *D. Weitz et al.* zurück^{[83,84•],[25,26,85]}. In diesem Kapitel werden daher die theoretischen Grundlagen und Modellvorstellungen zur Adsorption von chemisch homogenen Partikeln an flüssigen Grenzflächen beschrieben.

Man betrachtet eine flache Grenze zwischen den zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten: Öl und Wasser. Ein Partikel mit einer homogenen Oberfläche (Abbildung 3.6 (a)) befindet sich in einer öligen Phase. Die Gibbsche freie Energie des Systems, G_{AO} , beschreibt man dann als^[86•]:

$$G_{AO} = \gamma_{OW} A_{OW} + \gamma_{PO} A_P, \quad 3.5$$

wobei γ_{OW} , γ_{PO} die freien Energien (die Grenzflächenspannungen) der Oberflächen zwischen Öl und Wasser und zwischen Partikeln und Öl sind. Die A_{OW} und A_P repräsentieren die Kontaktflächen zwischen den jeweiligen Phasen, wobei man unter A_{OW} die gesamte ursprüngliche Grenzfläche zwischen Wasser und Öl versteht. Bei Anlagerung eines Partikels an die flüssige Grenze ändert sich die Gibbsche freie Energie zu

$$G_{OW}^{(I)} = \gamma_{OW} A_{OW}^{(I)} + \gamma_{PW} A_{PW} + \gamma_{PO} A_{PO} . \quad 3.6$$

Hierbei sind A_{PW} (A_{PO}) die Kontaktflächen Partikel/Wasser (Partikel/Öl) und γ_{PW} (γ_{PO}) die Energien der Partikel/Wasser-, und Partikel/Öl-Grenzflächen. Dabei fällt ein Teil von der ursprünglichen flüssigen Fläche weg: $A_E = A_{OW} - A_{OW}^{(I)}$. Mit der Youngschen Gleichung $(\gamma_{PO} - \gamma_{PW})/\gamma_{OW} = \cos \theta$ lässt sich die Änderung der Gibbsschen freien Energie, verursacht

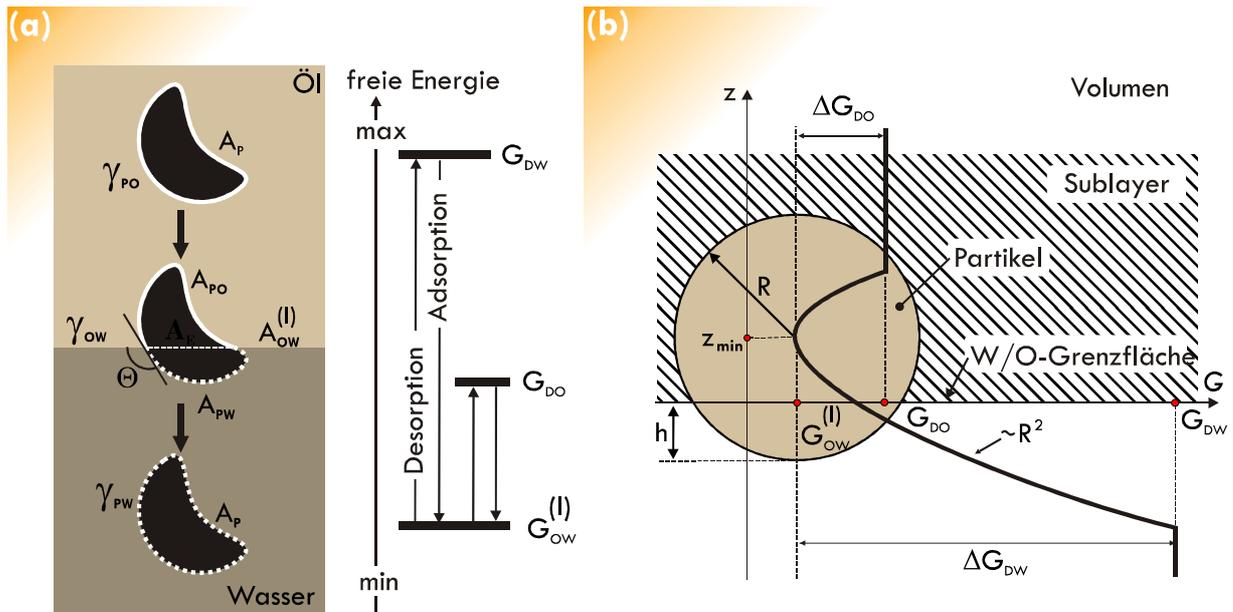


Abbildung 3.6: **(a)** Adsorption (Desorption) eines Partikels an der flüssigen Grenzfläche. Links ist die Änderung der Gibbsschen freien Energie (adaptiert aus [86•] und [87]).

(b) Energetisches Diagramm zur Erklärung des Energiegewinns bei der Anlagerung von sphärischen Partikel an eine Grenzfläche (adaptiert aus [88•]).

durch die Adsorption eines Partikels aus der öligen Phase an der flüssigen Phasengrenze, als folgender Ansatz beschreiben:

$$\Delta G_{AO} = \Delta G_{DO} = G_{OW}^{(I)} - G_{AO} = -\gamma_{OW} (A_E + A_{PW} \cos \theta) \quad 3.7$$

Die Energie der Adsorption ist negativ für alle Werte des Kontaktwinkels θ . Daher ist die Adsorption eines Teilchens an der Grenzfläche thermodynamisch nützlich für das System und läuft spontan ab.

Wenn ein Teilchen von der Grenzfläche ins Volumen zurückgeht, erhöht sich die freie Energie des Systems. Die Gleichung 3.7 mit dem positiven Vorzeichen gilt dann für die Desorption eines Partikels in der öligen Phase. Wenn ein Partikel in die wässrige Phase desorbiert,

ändert sich die freie Energie des Systems zu G_{DW} (mit A_P als die Partikeloberfläche):

$$G_{DW} = \gamma_{OW}A_{OW} + \gamma_{PW}A_P. \quad 3.8$$

Die gesamte Änderung der Energie ist damit

$$\Delta G_{DW} = G_{DW} - G_{OW}^{(I)} = \gamma_{OW}(A_E - A_{PO} \cos \theta). \quad 3.9$$

Diese Relation mit einem negativen Vorzeichen gilt für die Adsorption der Partikel aus Wasser auf der Grenzfläche. Die Gleichungen 3.7 und 3.9 lassen sich zu einer Gleichung vereinen:

$$\Delta G_{DO} = \Delta G_{DW} + \gamma_{OW}A_P \cos \theta \quad 3.10$$

Für ein hydrophobes Teilchen ($\cos \theta < 0$) gilt: $\Delta G_{DO} < \Delta G_{DW}$ (Abbildung 3.6 (a)). Es ist zu beachten, dass die Gleichungen 3.7, 3.9 und 3.10 keine Anforderungen an die Form der Partikel stellen. Die Gleichungen gelten für alle Partikel unter der Voraussetzung einer flachen flüssig-flüssig Grenzfläche vor und nach der Adsorption.

Nun betrachten wir ein massenloses, sphärisches, hydrophobes Partikel mit dem Radius R an der flüssigen Grenzfläche zwischen dem Wasser und dem Öl. Eine Seite des Partikels versinkt dabei im Wasser auf die Tiefe h . Die Grenzfläche teilt die Oberfläche des Partikels in zwei asymmetrische Halbsphären der Flächen A_{PW} und A_{PO} . Ein Teil der W/O-Fläche A_E fällt durch das adsorbierte Partikel weg^[83]. Damit ist

$$A_{PW} = 2\pi R^2(1 + \cos \theta) \quad 3.11$$

$$A_{PO} = 2\pi R^2(1 - \cos \theta) \quad 3.12$$

$$A_E = \pi R^2 \sin^2 \theta = \pi R^2(1 - \cos^2 \theta) \quad 3.13$$

Beim Einsetzen der Gleichungen 3.11 - 3.13 in die 3.7 und 3.9 lassen sich die Energien der Desorption des Partikels in die Öl-, und in die Wasserphasen zu folgenden Gleichung zusammenfassen^[89]:

$$\Delta G_{DW} = \gamma_{OW} \pi R^2(1 - \cos \theta)^2 \quad 3.14$$

$$\Delta G_{DO} = \gamma_{OW} \pi R^2(1 + \cos \theta)^2 \quad 3.15$$

Die Abbildung 3.6 (b) zeigt schematisch den quadratischen Verlauf der freien Energie eines Partikels bezüglich seiner Position zur Grenzfläche. Die freien Energien im Öl und im Wasser sind G_{DO} (Gleichung 3.5) und G_{DW} (Gleichung 3.8). Durch Adsorption minimiert das System seine Energie bis zum Wert $G_{OW}^{(I)}$. Wenn N Partikel an der Grenzfläche adsorbieren,

sinkt die freie Energie des Systems um $N \cdot G_{OW}^{(l)}$.

Mit der *Youngschen* Relation lässt sich die Gleichung 3.15 in vereinfachter Form umschreiben^[88*]:

$$\Delta E = \pm \frac{\pi R^2}{\gamma_{OW}} (\gamma_{OW} - (\gamma_{PW} - \gamma_{PO}))^2 \quad 3.16$$

Es ist zu beachten, dass das positive Vorzeichen für den Fall der Desorption gilt, das negative Vorzeichen hingegen für den Fall der Adsorption. Je größer also ein Partikel ist, desto größer ist der Energiegewinn bei der Adsorption.

Als Nächstes wird die thermodynamische Stabilität der CdSe-TOPO-Nanopartikel an der Wasser/Toluol-Grenzfläche ($\gamma_{OW} = 35,7 \text{ mN/m}$) betrachtet. Mit Gleichung 3.16 rechnet man die Desorptionsenergie der CdSe-TOPO-Nanopartikel bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) aus. Unter der Annahme, dass die Alkylketten die Oberfläche der TOPO-Schale bilden (siehe die Abbildung 3.2 (a)), gilt: $\gamma_{PO} = 15 \text{ mN/m}$ und $\gamma_{PW} = 40 \text{ mN/m}$ ^[84,90*]. Man erhält:

$$D = 2,3 \text{ nm}, |\Delta E| = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J} \approx 3,3 k_B T \quad 3.17$$

$$D = 4,6 \text{ nm}, |\Delta E| = 5,3 \cdot 10^{-20} \text{ J} \approx 13,5 k_B T \quad 3.18$$

$$D = 6,0 \text{ nm}, |\Delta E| = 9,1 \cdot 10^{-20} \text{ J} \approx 22,4 k_B T \quad 3.19$$

Die Energie der thermischen Schwankungen ist ausreichend, um ein bereits adsorbiertes Teilchen zurück ins Volumen desorbieren zu lassen. Beispielsweise wurde von *Y. Lin et al.*^[84*] gezeigt, dass die 1,6 nm großen CdSe-TOPO-Nanopartikel keine Grenzflächenaktivität aufweisen. Die Energie der Adsorption/Desorption eines 1,6 nm Partikels ist $\Delta E \approx 1 k_B T$. Solche kleinen Teilchen werden sich daher nicht an der Grenzfläche aufhalten. Es herrscht stattdessen ein ständiger Austausch von Partikeln zwischen der Grenzfläche und dem Volumen. Im Falle von Kapillarwellen, erfährt ein adsorbiertes Partikel harmonische Schwingungen senkrecht zur flüssigen Grenzfläche. Das Maximum der kinetischen Energie der Schwingungen beschreibt hier $\frac{1}{2}(m \cdot a^2 \cdot \omega^2)$. m ist die Masse des Partikels, a die Schwingungsamplitude und $\omega = 2\pi \nu$ ist die Kreisfrequenz. Unter der Annahme, dass ein CdSe-TOPO-Nanopartikel 2,3 nm groß ist und mit einer Frequenz von 200 Hz^[91] schwingt, ist eine Kapillarwelle mit der Amplitude von 20 nm notwendig, um die Desorptionsenergie von $3,3 k_B T$ zu erreichen und das Partikel zurück ins Volumen desorbieren zu lassen. Für 6 nm große CdSe-TOPO-Nanopartikel mit der Desorptionsenergie von $22 k_B T$ beträgt die Schwingungsamplitude ungefähr 13 nm. Damit ist eindeutig bewiesen, dass der Einfluss

der transversalen Kapillarwellen auf das Desorptionsverhalten der Nanopartikel infinitesimal klein ist.

3.1.7 KINETISCHE ASPEKTE DER ADSORPTION VON NANOPARTIKELN

Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Beispielen bekannt, die die Adsorption von Amphiphilen (Tensiden) an den flüssigen Phasengrenzen darstellen. Die Adsorptionskinetik von Tensiden wurde daher ausführlich betrachtet und in mehreren Modellen beschrieben. Über die Adsorption von homogenen Partikeln wurde aber vergleichsweise wenig berichtet^{[14•],[92•],[93]}. Zudem existiert keine theoretische Basis für eine quantitative Beschreibung des kinetischen Ablaufs der Adsorption von Partikeln. Daher wird die bereits existierende Theorie zur Adsorptionskinetik von Tensiden auf den Fall von Partikeln übertragen.

Im Jahr 1946 haben A. F. H. Ward und L. Tordai^{[94•],[95]} ein Modell der Adsorption von amphiphilen Molekülen entwickelt. Die Autoren arbeiteten die prinzipielle Vorstellung über den Verlauf der Adsorption aus. Es wird angenommen, dass die Moleküle in der Volumephase, getrieben von dem Konzentrationsgradienten in die unmittelbare Nähe der Phasengrenze, zuerst in eine sog. Sub-Schicht (auch Sublayer oder Subsurface) gebracht werden

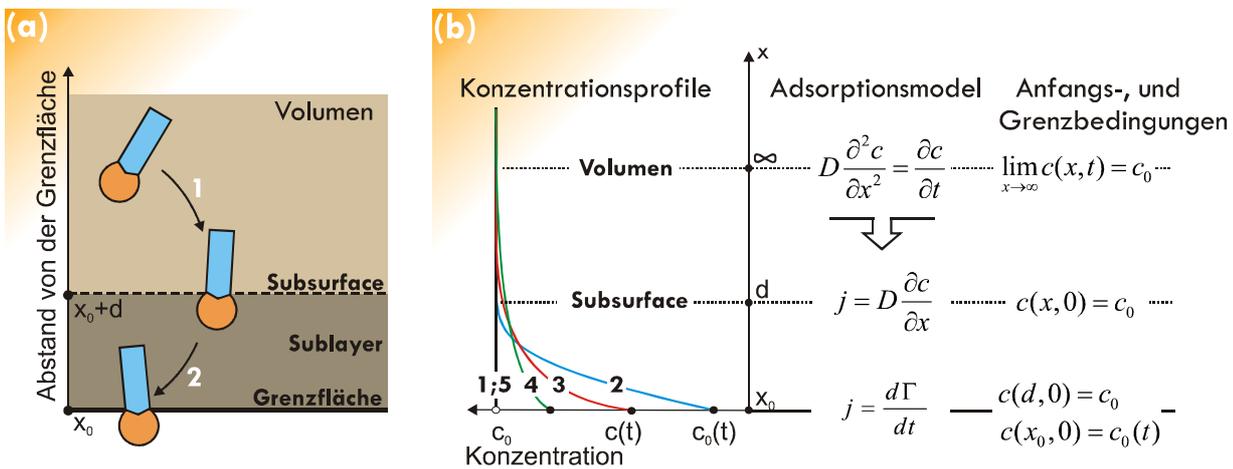


Abbildung 3.7: (a) Zweistufiger Verlauf der Adsorption eines Tensids an der flüssigen Phasengrenze (z – Abstand von Grenzfläche): 1 – Diffusion aus dem Volumen in den Sublayer, 2 – Transport aus dem Sublayer an die Grenzfläche. (b) Das Konzentrationsprofil senkrecht zur Grenzfläche. Die Gleichungen und Randbedingungen beschreiben die eindimensionale (konvektionslose) Diffusion im Modell von Ward und Tordai^[94,98].

(siehe die Abbildung 3.7 (a)). Als Sublayer bezeichnet man einen imaginären Bereich des Volumens, der an die Phasengrenze angrenzt. Die Position des Sublayers ist nicht fixiert. Seine Breite liegt in der Größenordnung der Abmessungen des Adsorptivs. Der Übergang von Molekülen aus dem Sublayer an die flüssige Grenzfläche erfolgt danach und zwar nach einem bestimmten Übergangsmechanismus^[96,97]. Man bezeichnet die Adsorption als diffusionskontrolliert, wenn die Diffusion in der Volumenphase geschwindigkeitsbestimmend ist und der Übergangsmechanismus aus dem Sublayer an der Grenzfläche vernachlässigt werden kann. In einem umgekehrten Fall spricht man von einer sog. kinetisch kontrollierten Adsorption. Wenn beide Prozesse mit ungefähr gleichen Raten verlaufen, bezeichnet man die Adsorption als diffusions- und kinetisch kontrolliert. Wenn die Adsorption diffusionskontrolliert ist und die flüssige Grenzfläche als flach und zeitunabhängig bezeichnet werden kann, lässt sich die freie Diffusion mit dem eindimensionalen *Fickschen* Diffusionsgesetz beschreiben:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}; x > x_0, t > 0 \quad 3.20$$

Die Lösung der Gleichung 3.20 gibt das Konzentrationsprofil $c(x, t)$ in jeden Zeitmoment der Adsorption wieder (schematisch dargestellt in Abbildung 3.7 (b)). Die Randbedingungen und Anfangsbedingungen lauten entsprechend^[99]

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c_0; t > 0, \quad 3.21$$

$$c(x, 0) = c_0; x > x_0, \quad 3.22$$

$$c(x_0, t) = c_0(t); t > 0. \quad 3.23$$

Der durch den Konzentrationsgradient zwischen der Subsurface und der Phasengrenze entstehende Fluss j führt zur Erhöhung der Bedeckung Γ an der flüssigen Grenzfläche. Unter der Voraussetzung, dass es während des gesamten Adsorptionsprozesses keine Potentialbarriere zwischen der Phasengrenze und dem Subsurface gibt und die *Stokes-Einsteinsche* Diffusion D_0 die einzige Triebkraft der Adsorption ist, gilt:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j = D_0 \frac{\partial c_s}{\partial x}; x > x_0, t > 0, \quad 3.24$$

Γ ist die oberflächliche Konzentration des Adsorbats an der Grenzfläche, c die Konzentration der Substanz in dem Sublayer, D der Diffusionskoeffizient, t die Zeit und x der Abstand von der Grenzfläche. Gemäß der Gleichung 3.24 lässt sich die allgemeine Lösung der Grenzflächenkonzentration $\Gamma(t)$ wie folgt darstellen^[94,97,100],

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{D_0}{\pi}} \left(c_0 \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} c_s(0, t - \tau) d\sqrt{\tau} \right). \quad 3.25$$

Die Transportgleichung von *Ward* und *Tordai* 3.25 kann nur mit Hilfe von numerischen Rechenmethoden gelöst werden.

Der kritische Punkt in der Theorie von *Ward* und *Tordai* ist die physikalische Bedeutung und die Berechnung der Konzentration $c_s(x,t)$ ^[101]. Üblicherweise wird sie mit der Subsurfacekonzentration $c_s(d,t)$ identifiziert. Sobald ein Gleichgewicht zwischen der Phasengrenze und dem Subsurface erreicht wird, kann man c_s und c_0 gleichsetzen^[102]. Unter dieser Voraussetzung ist die analytische Lösung der Gleichung 3.25 möglich.

Für den Grenzfall $t \rightarrow 0$ strebt das Integral in der Gleichung 3.25 gegen Null^[103-105]. Nach der Anwendung von der *Gibbschen* Gleichung

$$\Gamma = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_0} \quad 3.26$$

bekommt man für die „kurzzeitige“ Approximation^[106*]

$$\left. \frac{d\gamma}{dt^{1/2}} \right|_{t \rightarrow 0} = -2 \cdot R \cdot T \cdot c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}}, \quad t \rightarrow 0 \quad 3.27$$

Hierbei ist γ die Grenzflächenspannung, c_0 die Konzentration der Volumenphase, R die molare Gaskonstante, T die Temperatur und D der Diffusionskoeffizient. Der andere asymptotische Fall stellt die Adsorptionskinetik bei $t \rightarrow \infty$ dar. Zusammen mit der Gleichung 3.26 erhält man die Gleichung 3.28:

$$\left. \frac{d\gamma}{dt^{-1/2}} \right|_{t \rightarrow \infty} = \frac{R \cdot T \cdot \Gamma_\infty^2}{c_0} \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot D}}, \quad t \rightarrow \infty \quad 3.28$$

Damit lassen sich aus den dynamischen Messungen die Oberflächenkapazität Γ_∞ im Gleichgewichtszustand und die effektiven Diffusionskoeffizienten D (bzw. D^*) gewinnen. Wenn sich eine Abweichung des effektiven Diffusionskoeffizienten von dem *Stokes-Einsteinsche* Energien der D_0 zeigt, dann ist die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A für die Überwindung der Adsorptionsbarriere möglich (R_h ist der hydrodynamische Radius eines Moleküls oder eines Partikels, η ist die Viskosität des Lösungsmittels):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{mit} \quad D_0 = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot R_h}. \quad 3.29$$

Um das physikalische Modell der Adsorptionskinetik analytisch lösen zu können, ist die Relation zwischen der Oberflächenbedeckung Γ und der Konzentration der gelösten oberflächenaktiven Substanz im Volumen c_0 (bzw. in dem Sublayer c_s , siehe die Gleichung 3.24)

nötig. Dazu kann eine Vielfalt von isothermalen Zustandsgleichungen $\Gamma(c_s)$ eingesetzt werden^[107]. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen einer lokalisierten Adsorption (*Henry-, Langmuir-, Langmuir-Szyszkowski- oder Frumkin-Isotherme*) und einer delokalisierten Adsorption (*van der Waals – Isotherme*). Dem lokalisierten Modell wird die Annahme zugrunde gelegt, dass die flüssige Grenzfläche aus einer finiten Anzahl von lokalisierten Adsorptionsplätzen besteht (Abbildung 3.8). Damit ist die Adsorptionsrate proportional zur Konzentration des Adsorbats in der Nähe der Phasengrenze c_s und dem Anteil von unbesetzten Plätzen an

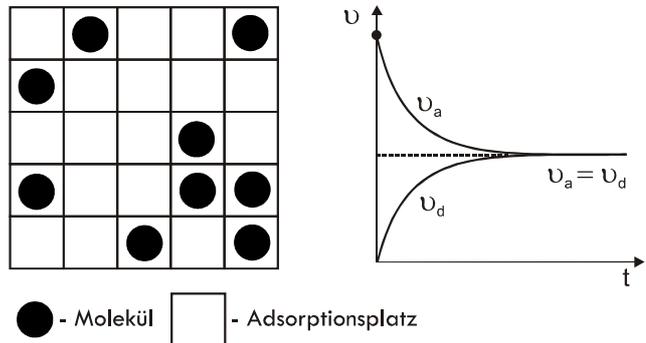


Abbildung 3.8:

Links: Das Langmuirsche Modell der lokalisierten Adsorption (schematisch nach E. Shchukin^[108*]).

Rechts: Die Adsorptions-, und Desorptionsraten setzen sich gleich sobald sich ein Gleichgewicht zwischen Grenzfläche und Sublayer einstellt.

der Phasengrenze. Die Desorptionsrate hängt von der Anzahl der bereits mit den Molekülen besetzten Plätze ab. Im *Langmuir-Modell* der lokalisierten Adsorption ist der Gleichgewichtszustand zwischen der Phasengrenze und dem Sublayer durch die Oberflächenbedeckung Γ und die Konzentration im Sublayer c_s gegeben. Im Gleichgewichtszustand bleibt die Bedeckung unverändert. Somit gilt:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c_s}{c_s + a_L} \quad 3.30$$

Hier ist Γ_{∞} die Oberflächenkapazität, a_L der sog. *Langmuir – Parameter* (die Volumenkonzentration bei der Hälfte der höchstmöglichen Bedeckung: $\frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$). Bei niedrigen Konzentrationen von Molekülen (bzw. Partikeln) kann die Lösung als „ideal“ betrachtet werden. Man kombiniert deswegen die Gleichungen 3.26 und 3.30 und erhält damit die Zustandsgleichung von *Langmuir-Szyszkowski* (Abbildung 3.9)^[109,110]:

$$\gamma = \gamma_0 - R \cdot T \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \ln \left(1 + \frac{c_s}{a_L} \right) \quad 3.31$$

Die Gleichung 3.31 kann nur für die Gleichgewichtszustände ($t \rightarrow \infty$) angewandt werden. Der Fit der experimentellen Ergebnisse $\gamma_{\infty}(c)$ liefert wertvolle Daten zur Beschreibung der Phasengrenze, wie die Grenzflächenkapazität Γ_{∞} und a_L . Die *Langmuir-Szyszkowski-*

Isotherme vernachlässigt allerdings die Rolle von wichtigen physikalischen Prozessen, die während der Adsorption an der flüssigen Grenzfläche auftreten. Zu diesen gehören die Rückdiffusion von der Grenzfläche ins Volumen, die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen an der Grenzfläche sowie die Aktivierungsenergie der Adsorption/Desorption. Das kinetische Modell von *Frumkin* schließt die oben genannten Faktoren mit ein und ist damit umfangreicher als das von *Langmuir*^[111].

Das *Frumkin*-Modell basiert auf dem Formalismus der „lokalisierten“ Adsorption, genauso wie das *Langmuir*-Modell. Bezeichnet man die Aktivierungsenergien der Adsorption (Desorption) als E_a (E_d), lässt sich die Gleichung 3.24 in folgende Form umschreiben:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \underbrace{\beta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot c_S (\Gamma_\infty - \Gamma)}_{\text{Adsorptionsfluss}} - \underbrace{\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right) \cdot \Gamma}_{\text{Desorptionsfluss}} \quad 3.32$$

wobei α und β präexponentielle Faktoren sind. Außerdem sind die Aktivierungsenergien E_a und E_d von der Bedeckung der flüssigen Grenzfläche abhängig^[112]. Man schreibt

$$\begin{aligned} E_a &= E_a^0 + \nu_a \cdot \Gamma, \\ E_d &= E_d^0 + \nu_d \cdot \Gamma \end{aligned} \quad 3.33$$

mit den Konstanten E_a^0 , E_d^0 , ν_a und ν_d . Sobald ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (Abbildung 3.8), gleicht die Bedeckung ihrem Maximalwert Γ :

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\Gamma_\infty \cdot c_S}{a_L \cdot \exp(k \cdot \Gamma / \Gamma_\infty) + c_S}, \text{ mit} \\ a_L &= \frac{\alpha \cdot \exp(-E_d^0 / R \cdot T)}{\beta \cdot \exp(-E_a^0 / R \cdot T)} = \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\beta}}, \\ k &= (\nu_a - \nu_d) \cdot \frac{\Gamma_\infty}{R \cdot T} \end{aligned} \quad 3.34$$

Die Gleichung 3.34 ist die *Frumkin*-Adsorptionsisotherme^{[113],[114],[115]}. Genauso wie die *Langmuir*-Isotherme (Gleichung 3.30) stellt die *Frumkin*-Isotherme eine Relation zwischen den Konzentrationen der Moleküle im Sublayer c_S und an der Grenzfläche $\Gamma(c_S)$ in einem Gleichgewichtszustand dar. Ist $\nu_a = \nu_d = k = 0$, so reduziert sich die isothermale Gleichung von *Frumkin* auf die Form von *Langmuir*.

Die Grenzflächenspannungen im Gleichgewicht $\gamma_\infty(c)$ können im Rahmen des *Frumkin*-Modells berechnet werden. Aus der Gleichung 3.34 ergibt sich mit Hilfe der *Gibbschen* Relation 3.26 die *Frumkin*-Isotherme, ausgedrückt in Termen der Oberflächenspannung γ (Abbildung 3.9)^[116]:

$$\gamma = \gamma_0 + \Gamma_\infty \cdot R \cdot T \left(\ln(1 - y) - \frac{1}{2} k \cdot y^2 \right), \quad 3.35$$

mit $y = \Gamma_\infty / \Gamma$ und γ_0 – die Oberflächenspannung der reinen Phasengrenze. Der Zusatzterm $\frac{1}{2} k \cdot y^2$ stellt die lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergien E_a , E_d von der Bedeckung Γ dar (Gleichungen 3.33). Anhand der Gleichungen 3.34 und 3.35 können die Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen $\gamma_\infty(c)$ gefittet werden. Als Fittparameter sind Grenzflächenkapazität Γ_∞ , Langmuir-Parameter a_L und die Gleichgewichtskonstante k zu betrachten. Streng genommen versagt die Gleichung 3.35 in einem unbalancierten Relaxationsprozess. Die DST-Kurven $\gamma(t)$ bei unterschiedlichen Konzentrationen c kann man trotzdem mit der oben genannten Gleichung berechnen. Dafür benötigt man allerdings die Funktion $\Gamma(t)$ als Lösung der Transportgleichung 3.25.

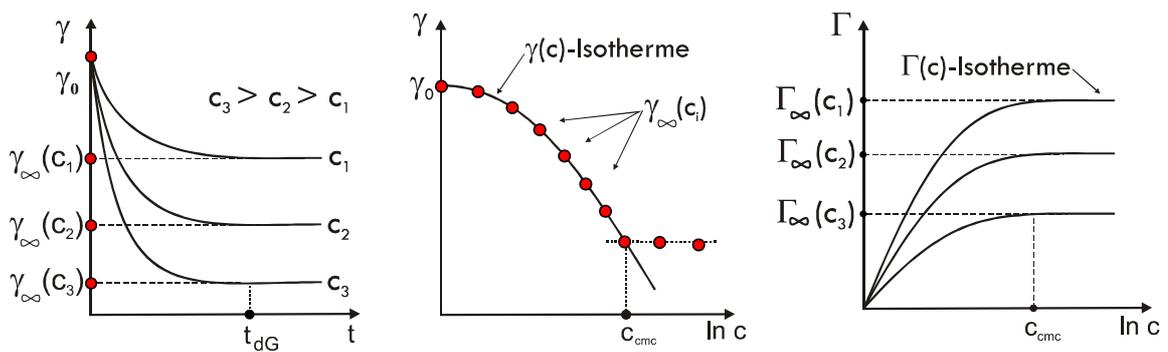


Abbildung 3.9: Eine schematische Darstellung der Funktionen $\gamma(t)$, $\gamma(c)$ und $\Gamma(c)$ zur Beschreibung des kinetischen Ablaufs der Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen^[108*] (Moleküle oder Partikel). Bezeichnungen: t_{dG} – Zeit, seit der das dynamische Gleichgewicht herrscht, c_{cmc} – kritische Konzentration der Mizellenbildung (engl.: critical micelle concentration, cmc).

Alle Kurven lassen sich sowohl experimentell als auch theoretisch ermitteln (siehe die Gleichungen 3.30, 3.31, 3.34 und 3.35).

3.2 EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

3.2.1 SYNTHESE VON CdSe-TOPO-NANOPARTIKELN

Die Methode zur Herstellung von kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikeln basiert auf der Pyrolyse von metallorganischen Verbindungen. Ursprünglich wurde dieses Verfahren 1993 von *Murray, Norris* und *Bawendi* entwickelt. Es handelte sich um eine Reaktion von Dimethylcadmium $\text{CH}_3\text{-Cd-CH}_3$ mit purem Selen in der Schmelze von Tri-n-octylphosphine/Tri-n-octylphosphinoxid (TOP/TOPO). Um die Nukleation und das Wachstum von CdSe-Nanokristalliten anzuregen, müsste die Temperatur der Reaktionsschmelze zwischen 250-300 °C liegen. Dabei wurden von *Murray et al.* CdSe-Nanokristallite synthetisiert, die sich durch einen hohen Grad von Kristallinität, niedrige Anzahl von Defekten und enge Größenverteilung (5-7%) auszeichneten^[117,118]. Die Quantenausbeute von CdSe-TOPO-Nanopartikeln wurde im Jahr 2000 von *X. Peng*^[50] bis zu 85% der Quantenausbeute von Rhodamin B durch die Zugabe der Hexylphosphonsäure $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_3$ (HPA) in die TOPO-Schmelze angehoben^[50,119]. Durch die Konzentration von HPA und etwas gesunkene Reaktionstemperatur (auf 220 °C) entstand die Möglichkeit, Größe, Form und Emission der CdSe-TOPO-Partikel zu kontrollieren^[120]. Der nächste Schritt zur Verbesserung des Syntheseverfahrens von CdSe-TOPO-Partikeln war der Verzicht auf die Verwendung von giftigem, teurem und explosivem Dimethylcadmium. Als Basis für die Synthese nahm *Z. Peng* das stabilere und kostengünstigere Cadmiumoxid CdO ^{[49*],[121],[122]}.

In Abbildung 3.10 ist das in dieser Arbeit verwendete Injektionsverfahren von *Z. Peng* schematisch dargestellt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden das Cadmiumoxid CdO , Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und die Hexylphosphonsäure HPA in einem 20 mL-Dreihalskolben vermischt. Danach wurde die Mischung bei 320 °C zum Schmelzen gebracht^[123]. Gleichzeitig, wurde bei Zimmertemperatur und unter der Stickstoffatmosphäre

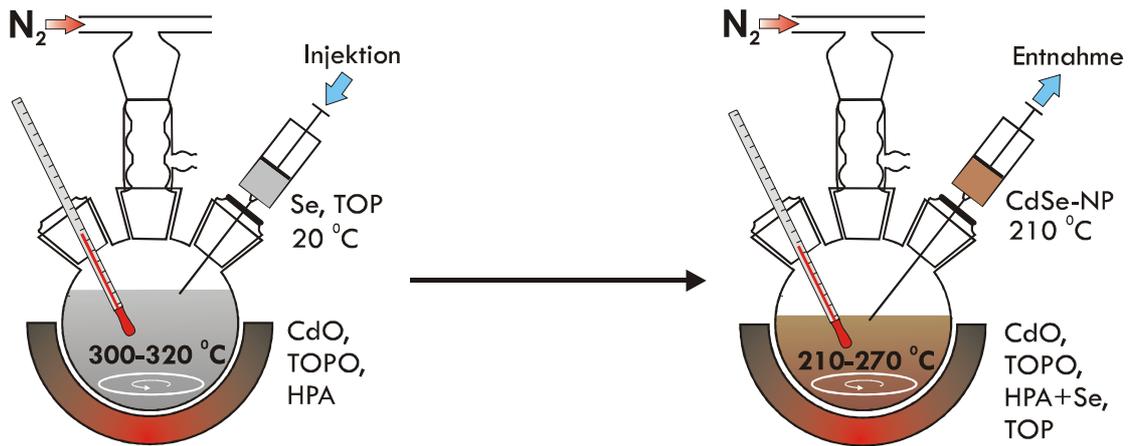


Abbildung 3.10: Das Verfahren der heißen Injektion (engl.: hot injection technique), entwickelt von Z. Peng, zur Synthese von CdSe-TOPO-Nanopartikeln.

Tabelle 3.1: Angaben zur Synthese von kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikeln.

Reaktanden	Hersteller, Reinheit	molare Masse [g/mol]	eingewogene Masse [g]
CdO	Sigma Aldrich, 99,99%	128,40	0,104
TOPO	Sigma Aldrich, 99%	386,64	7,553
HPA	Alfa Aesar, 97%	166,15	0,266
Se	Alfa Aesar, 99,999%	78,96	0,083
TOP	Alfa Aesar, 90%	370,64	3,930 (4,55 mL)

in einem anderen Kolben das Selenpulver in Tri-n-octylphosphin (TOP) gelöst. Unter ständigem Rühren wurde die fertige Lösung von Se und TOP schnell in die heiße Mischung von CdO, TOPO und HPA eingespritzt. Dabei sank die Temperatur bis auf ca. 270 °C. Ab diesem Moment beginnt die schlagartige Nukleation von CdSe-Kristalliten. Die Farbe der Mischung ändert sich sofort nach dem Einspritzen von klar zu schwachgrün, dann schwachgelb. Das weitere Wachstum der CdSe-TOPO-Nanopartikel wird durch die Änderung der Lösungsfarbe begleitet: von gelb nach orange, dann intensivrot und abschließend nach dunkelrot/tiefbraun. Bei unterschiedlichen Reaktionszeiten entnimmt man eine Probe von der Reaktionslösung und hält das Wachstum der Nanopartikel durch schockartige Kühlung in wasserfreiem Methanol (99%) (oder Hexan) an. Die Einzelheiten zur Synthese sind in der Tabelle 3.1 dargestellt.

Das Lösen in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, ermöglicht auch die Beseitigung von freien, nicht an die Nanopartikel gebundenen Liganden. Die mit TOPO passivierten CdSe-Partikel weisen hydrophobe Eigenschaften auf und fallen in Methanol aus. Die freien TOPO-Liganden, TOP und HPA lösen sich dagegen in Methanol. Nach 10-minütigen Zentrifugierung der Lösung bei 10000 rpm und 15 °C wird Methanol mit gelösten Liganden abgetrennt. Zurück bleibt eine feste Substanz, die die CdSe-TOPO-Nanopartikel beinhaltet. Den beschriebenen Vorgang kann man 3 - 4 Mal wiederholen. Zum Schluss löst man die feste Substanz in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Toluol (99,9%), auf. Die Partikelgrößenverteilung von CdSe-TOPO-Nanopartikeln kann durch die sog. gröbenselektive Ausfällung^[117,124] (engl.: size-selective precipitation) nachträglich optimiert werden.

3.2.2 UV-VIS-SPEKTROSKOPIE (UV-VIS)

Die von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängige Absorption/Emission von synthetisierten CdSe-TOPO-Nanopartikeln wurde im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich gemessen (siehe die Abbildung 3.5). Dafür wurde das Spektrophotometer Lambda 19 von der Firma Perkin Elmer im single-beam-Modus betrieben. Die Messlösung steht unter einem Strahl der Intensität I_0 . Am Detektor wird das durchgehende Licht der Intensität I gemessen. Die Anteile an Streulicht, Reflexion und Küvettenabsorption werden durch die Vergleichsmessung mit einer Küvette, die das pure Lösungsmittel enthält, korrigiert. Die Absorption A errechnet sich als Funktion der beiden Intensitäten I und I_0 : $A_\lambda = -\log_{10}(I/I_0)$. Für die Messungen wurden Küvetten der Firma „Hellma“ aus einem optischen Spezialglas mit einer Transmission von mehr als 80% (im Spektralbereich 320 – 2500 nm) verwendet. Die Messungen wurden bei der Raumtemperatur durchgeführt. Die Einzelheiten zu den UV-VIS-Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Unter Anwendung des *Lambert-Beerschen* Absorptionsgesetzes $A_\lambda = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$,

Tabelle 3.2: Grundeinstellungen der UV-VIS-Spektrometer-Messungen.

UV-VIS: Perkin Elmer, Lambda 19	
Spektralbereich, nm	300 – 600
Spaltbreite, nm	1
Abtastrate, nm/min	20
Temperatur, °C	25
Vergleichslösung	Toluol (99%)

des bekannten Strahlgangs $l = 95$ mm und des Extinktionskoeffizienten ε_λ , lässt sich die Konzentration c der CdSe-TOPO-Nanopartikel berechnen. Der molare Extinktionskoeffizient ε_λ , ist nach Untersuchungen von W. Yu^[125] von der Größe der CdSe-TOPO-Nanopartikel D abhängig: $\varepsilon_\lambda = 5857 \cdot D^{2,65}$.

3.2.3 ZWEIDIMENSIONALE UV-VIS SPEKTROSKOPIE (2D UV-VIS)

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Messung von zweidimensionalen UV-VIS-Spektren beschrieben. Er wurde während der Forschungsarbeit im Eigenbau zusammengebaut und ist nicht kommerziell erhältlich. Die Aufnahmen von zweidimensionalen Spektren dienen der Untersuchung der Diffusionseigenschaften der kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikel in einer Nähe der flüssigen Grenzfläche. Dabei nutzt man die Fähigkeit der CdSe-Kerne, Licht unter optischer Anregung auszustrahlen. Die Strahlungsintensitäten an unterschiedlichen Orten der kolloidalen Proben wurden daher registriert und die Rückschlüsse im Hinblick auf die Konzentration der Nanopartikel als Funktion des Abstandes von einer Öl/Wasser-Grenzfläche gezogen. Die zeitaufgelöste Messung ermöglicht die Untersuchung der kinetischen Effekte bei der Adsorption der Nanopartikel. Die Apparatur für die Messung schließt den Ar-Ionen-Laser, das Spiegelsystem, zwei Fokussierlinsen, ein einstufiges Spektrometer HR 320 der Firma *JOBIN YVON* und eine CCD-Kamera *Princeton Instruments* PIXIS 400B ein (Abbildung 3.11). Damit eine flüssige Phasengrenze untersucht werden kann, benötigt man eine Küvette (*HELMA*, optische Spezialglas). Ein Drittel des Gesamtvolumens der Küvette wurde mit Wasser (deionisiertes Wasser, Milli-Q Academic A10, Millipore, Eschborn) gefüllt. Darauf wurde die kolloidale Lösung von CdSe-Nanopartikeln in Toluol gegeben. Wichtig ist dabei zu beachten, dass eine möglichst flache, störungsfreie Phasengrenze zwischen Toluol und Wasser entsteht. Durch den polierten Boden der Küvette wurde von unten die Grenzfläche mit einem Laser-Strahl der Wellenlänge von $\lambda_{\text{EX}} = 488$ nm bestrahlt. Um den Strahl an der Grenzfläche zu fokussieren, wurde eine bi-konvexe Sammellinse mit einer niedrigen Apertur verwendet. Damit erzeugte man einen homogenen Lichtstrahl von 150 μm im Durchmesser, der senkrecht zu der Phasengrenze durch beide Flüssigkeiten verlief (Abbildung 3.11). Die lokale Erwärmung der Flüssigkeiten durch das Laserlicht wurde durch das Arbeiten bei niedrigen Intensitäten des Laserstrahls, typischerweise 1 mW, minimiert. Alle kolloidalen Nanopartikel, die sich in dem Fokus be-

finden, werden zur Lichtemission in allen Raumrichtungen angeregt (siehe das Kapitel 3.1.5). Der ausgestrahlte Lichtanteil wurde mit dem Objektiv unter 90° zum Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert. Mit Hilfe des Reflexionsgitters wurde das emittierte Licht spektral zerlegt und am Austrittsspalt gesammelt. Hinter diesem befindet sich ein CCD-Photosensor. Die Höhe des CCD-Chips beträgt 8 mm. Die 8 mm des fokussierenden Laserstrahls in der Probenküvette werden auf dem CCD-Chip 1:1 abgebildet. Die abgebildete Grenzfläche liegt genau in der Mitte des CCD-Chips. Stellt man das Spektrometer auf die Emissionswellenlänge der kolloidalen CdSe-Nanopartikel ein, bekommt man auf dem CCD-Sensor das Intensitätsprofil des emittierenden Lichts. Aufgrund der Grenzflächenaktivität der Nanoteilchen ändert sich die Konzentration der Partikel an der Phasengrenze. Mehr Teilchen an der Grenzfläche bedeutet mehr Intensität des emittierenden Lichts. Die Kinetik der Adsorption kann daher durch die sequentielle Aufnahme der Intensitätsverteilung in der Probe untersucht werden. Ein Intensitätsprofil, das mit einem CCD-Sensor aufgenommen werden kann, ist in der Abbildung 3.11 schematisch gezeigt. Im Wasser sollten sich während

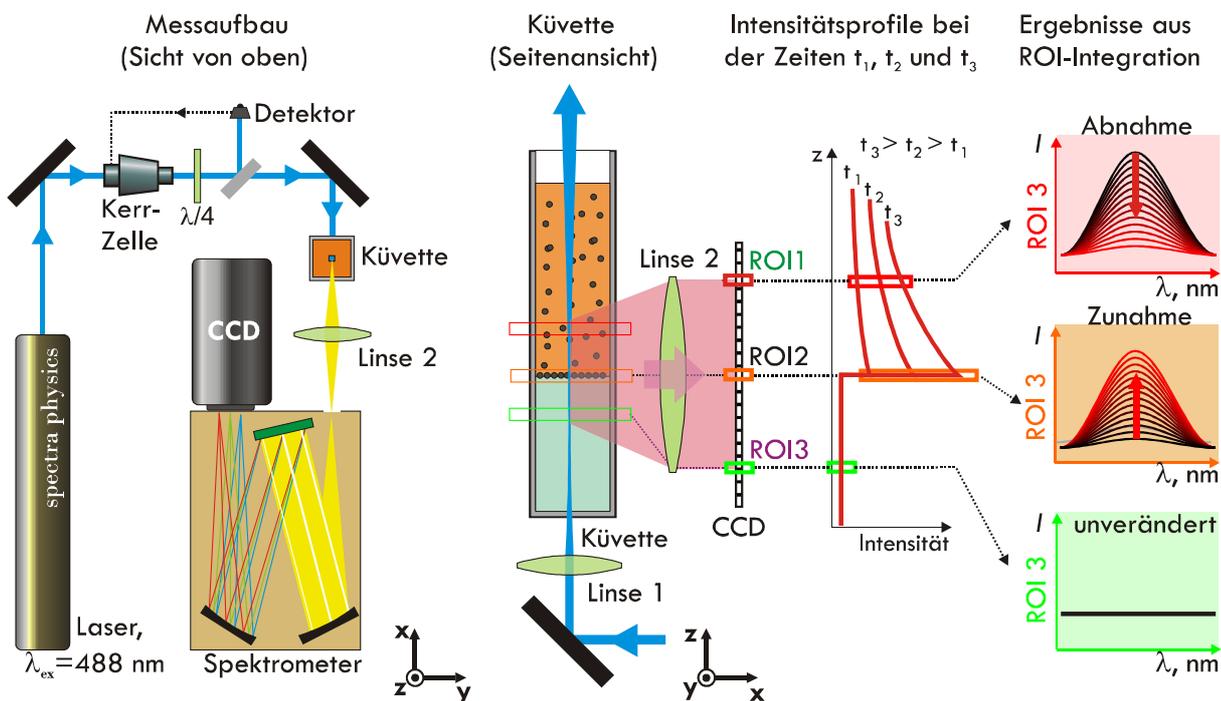


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von zweidimensionalen UV-VIS-Spektren. Die Kerr-Zelle dient als Polarisationsmodulator und hält die Intensität des einfallenden Strahles zeitlich unverändert. In der Mitte ist gezeigt, wie ein Intensitätsprofil zustande kommt. Rechts ist der Vorgang der Auswertung von aufgenommenen Intensitätsverteilungen schematisch dargestellt.

des gesamten Adsorptionsprozesses keine CdSe-Nanopartikel befinden. Deswegen ist die Intensität in diesem Bereich Null und sollte während der Adsorption unverändert bleiben. An der Phasengrenze zwischen Toluol und Wasser bilden sich Aggregate aus adsorbierten CdSe-Nanopartikeln. Daher sollte an diesem Ort die Intensität des emittierten Lichts steigen. Oberhalb der Grenzfläche kann die Intensität entweder ab- oder zunehmen, je nach der Wahl der ROIs. Die ROI (engl.: region of interest, ROI) ist ein in Pixel zu definierender Bereich des CCD-Sensors, innerhalb dessen die Integration der aufgenommenen Intensitätswerte erfolgt. In Abbildung 3.11 entsprechen ROI1, ROI2 und ROI3 den Volumenabschnitten in Toluol, an der Grenzfläche und im Wasser. Es ist zu erwarten, dass die integrierten Spektren eine zeitliche Entwicklung aufweisen: zunehmend an der Phasengrenze, konstant im Wasser und abnehmend/zunehmend in Toluol. Im tatsächlichen Experiment definiert man die ROIs dort, wo man die Intensitätsänderungen erwartet.

Damit eine hohe Zeitauflösung des kinetischen Ablaufs der Adsorption erreicht werden kann, ist eine schnelle Speicherung der Aufnahmen notwendig. Eine 2D-UV-VIS-Messung stellt daher sehr hohe Ansprüche an die Prozessorleistung und Speicherkapazität des Rechners. Damit die Leistungen der Hardware nicht überschritten werden, teilt man die Messung

Tabelle 3.3: Grundeinstellungen der 2D-UV-VIS-Messung. Das Zeitfenster zwischen den Teilmessungen beträgt 200 s.

2D-Spektroskopie: Laser SP 2016, PIXIS 400B, YOBIN YVON HR320			
Grundeinstellungen des Lasers und der CCD-Kamera			
Temperatur, °C	25	CCD-Feld, Pixel	1340 x 400
Anregung, nm	488	Pixelgröße, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	20 x 20
Intensität, mW	1	Breite der ROI, Pixel	8
Durchmesser des Fokuss, μm	150	Kühlung des CCD-Sensors, °C	-75
Messungsbezogene Einstellungen			
Partikeldurchmesser, nm	2,3	Teilmessung 1	Teilmessung 2
Emissionsmaximum, nm	618		
Konzentration, mol/L	$4,5 \cdot 10^{-5}$		
Anfangspixel der ROI1		82	
ROI2		153	
ROI3		392	
Belichtung (exposure), ms		300	
Datenabtastung (read-out), ms		284	
Verzögerung (Delay), s		0	2
Gesamtanzahl der Aufnahmen		50	150

in zwei Teile. Der erste Teil entspricht der Anfangszeit, zu der die Adsorption der Nanopartikel diffusionskontrolliert abläuft. Daher werden die Aufnahmen mit maximaler Geschwindigkeit durchgeführt. In der Folgezeit wird die Adsorption kinetisch kontrolliert und verläuft deutlich langsamer. Die Messung wurde daher angehalten, und die Einstellungen der CCD-Kamera geändert. Danach wurde die Messung weitergeführt. Im zweiten Teil vergeht eine sog. Wartezeit (Delay) zwischen zwei Aufnahmen. Durch die oben beschriebene Prozedur entsteht eine Zeitlücke, in der keine Messung möglich ist. (Abbildung 4.11 in Diskussion). Der entscheidende Vorteil der Methode besteht darin, dass die Informationen über die Verteilung der Nanopartikel waagrecht zu der Phasengrenze mit einer einzigen Digitalaufnahme des Intensitätsprofils gespeichert werden können. Bei der Auswertung kann man einen beliebigen Bereich auswählen und mehrere ROIs definieren. Eine zeitaufgelöste Messung der zweidimensionalen Spektren (Profile) reicht daher für eine umfangreiche Beschreibung des zu untersuchenden Systems aus. Für die Auswertung wurde ein selbsterstelltes *MATLAB*-Programm verwendet. Die Tabelle 3.3 enthält Details zu Messungen mit der zweidimensionalen UV-VIS Spektroskopie.

3.2.4 THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)

Die Zusammensetzung der Probe lässt sich in Massenanteilen mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse bestimmen.

Durch die Verdampfung von Toluol wird die kolloidale Lösung von Nanopartikeln zuerst in einen pulverigen Zustand gebracht. Die pulverige Masse wird in einen kleinen Tiegel aus einem feuerfesten Material untergebracht und auf einen Probenhalter einer Mikrowaage gestellt. Die Waage befindet sich in einem Ofen unter Stickstofffluss. Beim Erhitzen verliert die Probe aufgrund von Zersetzungsreaktionen und des Verdampfens ihrer Bestandteile an Masse. Flüchtige Zersetzungsprodukte werden im Stickstofffluss wegtransportiert. Die Massenänderung, die Temperatur und die Zeit werden dabei mit dem Rechner erfasst. Für bestimmte Stoffe sind die Gewichtsabnahmen und die entsprechenden Temperaturen spezifisch. Daraus können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden. Eine Gewichtszunahme der Probe mit der Temperatur bedeutet die Aufnahme von Reaktionspartnern aus der Umgebung. Dazu gehört z.B. die Oxidation. Tabelle 3.4 enthält Details zu den TGA-Messungen.

Tabelle 3.4: Grundeinstellungen der TGA-Messungen.

TGA: Mettler Toledo TGA/SDTA 851	
Temperaturbereich, °C	30 – 700
Heizrate, °C/min	10
Stickstofffluss (5.0) mL/min	60

3.2.5 DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG (DLS) UND ζ -POTENTIAL

Um den hydrodynamischen Radius von kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikeln in einer suspendierten Probe zu bestimmen, wird die Methode der dynamischen Lichtstreuung DLS angewandt. Die Nanopartikel in der Lösung werden als Streuzentren betrachtet, die das einfallende kohärente und monochromatische Laser-Licht nach dem *Rayleighschen* Prinzip in allen drei Raumrichtungen streuen. Das gestreute Licht interferiert miteinander. Aufgrund der *Brownschen* Bewegung der Partikel ändern sich die Abstände zwischen den Streuzentren, was zu Fluktuationen in der Streuintensität führt. Nimmt man diese Fluktuationen mit der Zeit auf, erhält man eine Information über die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel in der Lösung bewegen. Daraus lässt sich wiederum der *Stokes-Einsteinsche* Diffusionskoeffizient (siehe die Gleichung 3.29) ermitteln, aus dem sich weitere Größen, wie der hydrodynamische Radius des Partikels R_h , ableiten lassen. Die Grundeinstellungen zu den DLS-Messungen sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.5: Grundeinstellungen der DLS-Messungen.

DLS: Malvern Instruments, Zetasizer Nano ZS	
Temperatur, °C	25
Laserwellenlänge, nm	632,8
Detektorposition, °	90

Das Vorhandensein von statischer elektrischer Ladung auf CdSe-TOPO-Nanopartikeln kann mit der Messung des ζ -Potentials nachgewiesen werden. Wenn sich ein geladenes Teilchen mit einem Oberflächenpotential ψ_0 in einem Elektrolyt befindet, bildet sich laut dem klassischen Schichtenmodell eine elektrische Doppelschicht um das Teilchen aus. Diese kann man im Allgemeinen in zwei Bereiche unterteilen. Die innere Schicht besteht aus regelmäßig verteilten Gegenionen und besitzt ein Potential ψ_s - das Stern-Potential. In einem zweiten Bereich sind sowohl die Gegen-Ionen als auch die Co-Ionen, deren Verteilung

der Boltzman-Statistik gehorcht. Diese Schicht ist als diffuse Schicht bekannt. Im Gegensatz zu der Stern-Schicht ist die diffuse Schicht kein starres Gebilde; die Gegen-Ionen in diffuser Schicht sind frei beweglich und unterliegen einer Diffusion. Bei der Diffusionsbewegung eines Teilchens kommt es deshalb aufgrund von Reibungskräften zu einem teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht und dem Verlust an Gegen-Ionen. Das Teilchen bleibt nach außen hin nicht mehr neutral. Zwischen der Scherebene und dem Null-Potential im Unendlichen entsteht eine wirksame Potentialdifferenz. Das unter dem Einwirken eines äußeren elektrischen Feldes an der Scherebene messbare Potential ist als ζ -Potential definiert. Um nun die Aussagen über das ζ -Potential machen zu können, sind unterschiedliche Berechnungsformeln für die elektrophoretische Aktivität einzusetzen. Man unterscheidet zwischen der *Debye-Hückel*-Gleichung, die für kleine Partikel mit einer großen Doppelschicht gilt, und der *Helmholtz-Smolukhowski*-Gleichung für große Partikel mit einer kleinen Doppelschicht. Die messtechnische Erfassung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Teilchen erfolgt mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie^[126] (LDA). Die Lösung mit CdSe-TOPO-Nanopartikeln wird in eine Küvette mit zwei Elektroden gebracht. Man legt eine Potentialdifferenz von 10-150 V an die Elektroden und misst die Bewegung der Partikel. Die Messungen des ζ -Potentials werden in demselben Gerät, wie die DLS-Messungen, durchgeführt (siehe Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Grundeinstellungen der ζ -Potential-Messungen.

ζ-Potential: Malvern Instruments, Zetasizer Nano ZS	
Temperatur, °C	25
Laserwellenlänge, nm	632,8
Detektorposition, °	90
Spannung, V	50
Modell	Hückel/Smolukhowski

3.2.6 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM, HRTEM)

Die kristalline Struktur von CdSe Nanopartikeln, ihre Form und Größe sowie deren Anordnung in unterschiedlichen Formationen lassen sich mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) untersuchen. Die Auflösung eines Mikroskops, d.h. der minimale Abstand zwischen zwei Punkten, wenn sie noch getrennt erfasst werden können, hängt von

der Wellenlänge des von der Lichtquelle kommenden Lichts λ , dem Brechungsindex des Mediums n und dem halben Öffnungswinkel des Objektivs α ab:

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{NA}, \text{ numerische Apertur } NA = n \cdot \sin \alpha. \quad 3.36$$

Das TEM ist ein Mikroskop, das mit Elektronen als Lichtquelle betrieben wird. In einer Elektronenkanone werden die Elektronen thermisch aus einer Wolframkathode erzeugt und in Richtung einer um die Strahlachse liegenden Lochanode beschleunigt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV beträgt die de-Broglie Wellenlänge eines Elektrons $\lambda_e = 0,0042$ nm. Damit ist eine theoretische Auflösung von $d = 0,3$ nm gewährleistet. Das hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) wird mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben und kann eine Auflösung von weniger als $d = 0,19$ nm erreichen. Um den Elektronenstrahl fokussieren oder ablenken zu können werden magnetische Linsen verwendet. Das System aus magnetischen Linsen besteht aus einer Kondensorlinse, einer Kondensorblende, einer Objektivlinse, einer Objektivblende und einer Projektivlinse. Durch die Kondensorlinse und die Kondensorblende wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert und die Intensität des Strahls eingestellt. Die Objektivlinse sammelt die durch die Probe gegangenen Elektronen und leitet sie zur der Projektivlinse. Die Objektivblende adsorbiert die elastisch gestreuten Elektronen, die unter einem großen Winkel aus der Probe ausgehen, und ist damit für den Kontrast verantwortlich. Die Projektivlinse fokussiert den Elektronenstrahl auf den Leuchtschirm oder CCD-Kamera. Durch astigmatische und abberative Fehler der Linsen ist die real erreichbare Auflösung manchmal bis zum zehnfachen kleiner als die theoretisch berechneten Werte (Gleichung 3.36). Das Vakuum im ganzen Strahlengang und Probenkammer verhindert die Streuung von Elektronen an Gas-molekülen.

Tabelle 3.7: Grundeinstellungen der TEM-, und HRTEM-Messungen.

TEM: Zeiss CEM 902		HRTEM: Zeiss 922 Omega	
Beschleunigungsspannung, kv	80	Beschleunigungsspannung, kv	200
laterale Auflösung, nm	0,3	laterale Auflösung, nm	0,19

Die Aufnahmen der auf ein Grid aufgetragenen CdSe-TOPO-Nanopartikel wurden mit einem Mikroskop CEM902 (Zeiss, Jena) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und mit einem Mikroskop des Typs HRTEM Zeiss 922 Omega mit einer Beschleunigungsspannung 200 kV durchgeführt (Tabelle 3.7). Als Unterlage für das Probenmaterial wurden

sphärische, 3,5 mm breite, Kupfernetzchen mit 300 Zellen (horizontal und vertikal) verwendet (Plano, Wetzlar). Eine Seite von jedem Grid ist mit einer polykristallinen Kohlenstoff-Membran (ca. 30 nm dick) bedeckt, die als Trageschicht für die Nanopartikel dient (siehe Abbildung 3.14).

3.2.7 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM, KRYO-REM)

Im Gegensatz zu TEM als Ruhebildmethode, rastet ein fokussierter Primärelektronenstrahl über die Oberfläche einer leitenden Probe. Als Signal werden meist die durch den Primärelektronenbeschuss freigesetzten Sekundärelektronen (engl. secondary electrons, SE) oder rückgestreute Elektronen (engl.: backscattered electrons, BSE) mit Elektronendetektoren erfasst. Die momentane Position des Elektronenstrahls bestimmt des Pixel des zukünftigen Bildes. Der am Detektor registrierte Strom bestimmt den Intensitätswert des Pixels. Die niederenergetischen SE (< 50 eV) werden in einer Vielzahl unter einem weiten Winkel aus der Probe gestreut. Der sog. In-Lens-Detektor befindet sich direkt oberhalb der Probe im Inneren der Säule der Elektronkanone und erfasst die Sekundärelektronen mit einer Saugspannung. Damit ist die numerische Apertur des SE-Objektives hoch und eine hohe Auflösung möglich (Gleichung 3.36). Die an den Atomkernen elastisch reflektierten BSE bilden einen Strahl mit einem kleinen Öffnungswinkel. Dazu besitzen die rückgestreuten Elektronen nahezu die gleiche Energie, wie der Primärstrahl. Ein BSE-Detektor ist oberhalb des Objekts platziert und die Bildauflösung liegt je nach Primärenergie im Mikrometerbereich. Mit REM ist ebenfalls eine chemische Analyse von Oberflächen mittels der energiewahligen Röntgenspektroskopie (engl.: Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) in μ -Bereich der Probenoberfläche möglich. In dieser Arbeit wurden die Feldemissionsmikroskope Zeiss 1530 FESEM und das Rasterelektronenmikroskop Hitachi S-4800 verwendet (Tabelle 3.8).

Eine gefrorene Probe kann ebenfalls im REM untersucht werden. Um die Probe in einem gefrorenen Zustand zu halten, benutzt man kryogene Flüssigkeiten wie z.B. flüssigen Stickstoff (-196 °C), und kühlt damit nicht nur die Probe selbst (bei der Vorpräparation), sondern auch die Probenkammer während der Messung. Mittels Kryo-REM wurden die mit CdSe-TOPO-Nanopartikeln stabilisierten Wasser/Öl Emulsionen (Abbildung 3.12 (a)) abgebildet. Zur Präparation der Probe wurde die Emulsion zuerst in einen zylindrischen Probenhalter gebracht. Man lässt den Probenhalter in flüssigen Stickstoff fallen und bringt dadurch die

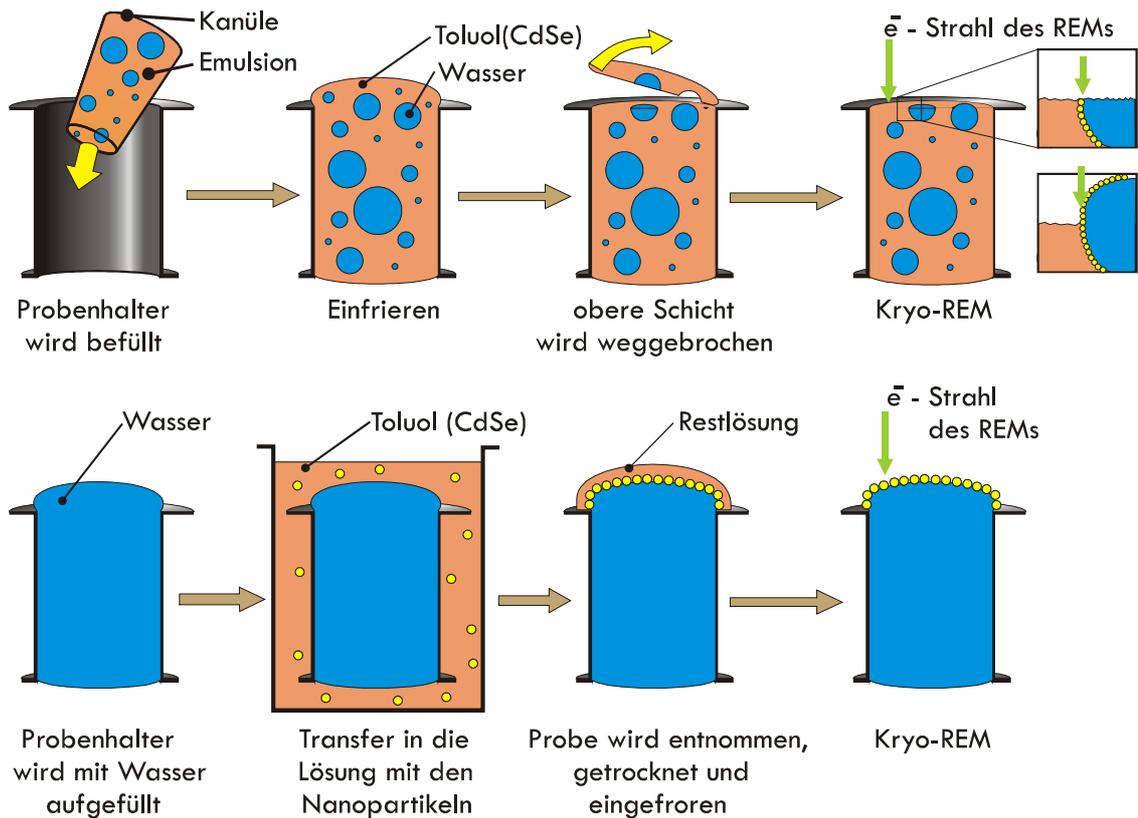


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Präparation der Proben für Untersuchungen mittels Kryo-REM. **(a)** Einfrieren der Wasser/Toluol (CdSe-TOPO) Emulsionen. **(b)** Einfrieren der Strukturen aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Grenzfläche zwischen Wasser und Toluol (CdSe-TOPO).

Emulsion zum schockartigen Einfrieren. Danach wurde die Probe in der Probenkammer des Kryo-REMs plaziert. Eiskristalle, die sich durch die Kondensation von Wasser aus der Umgebung bilden, lassen sich bei -90 °C innerhalb von 15 Minuten durch Sublimation entfernen. Neben den Emulsionen wurden auch Aggregate, die sich aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der flachen flüssigen Grenzfläche bilden, untersucht. Der Probenhalter wurde dafür mit einem reinen Wasser bis zum Rand gefüllt und in die Toluol-Lösung mit CdSe-NP eingesetzt (Abbildung 3.12 (b)). An der Phasengrenze zwischen Toluol und Wasser bildet sich mit der Zeit die Monolage aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln (siehe das Kapitel

Tabelle 3.8: Grundeinstellungen der REM-, und Kryo-REM Messungen.

REM: Zeiss FESEM 1530		Kryo-REM: Hitachi FESEM S-4800	
Beschleunigungsspannung, kV	100	Beschleunigungsspannung, kV	1-15
Probentemperatur, °C	25	Probentemperatur, °C	-196
laterale Auflösung, nm	0,3	laterale Auflösung, nm	1-2

3.1.6). Danach wurde den Probenhalter aus der CdSe-Lösung herausgeholt und schockartig eingefroren.

3.2.8 METHODE DES HÄNGENDEN TROPFENS

Experimentelle Methoden, die zu kinetischen Messungen der Grenzflächenspannung geeignet sind, können grundsätzlich in drei Gruppen untergeteilt werden^[102•]:

- 1) die Methoden, die sich auf einem hydrodynamischen Fluss basieren,
- 2) statische Methoden ohne konvektive Vorgängen,
- 3) Methoden mit oszillierenden flüssigen Oberflächen.

Die Methoden der ersten Gruppe (die Tropfenvolumenmethode, Methode des maximalen Drucks) sind für die Untersuchung der Adsorptionsprozesse im zeitlichen Bereich von Millisekunden bis einigen Sekunden tauglich. Die statischen Methoden (*Wilhelmy*-Methode, Ring-Methode, Methode des hängenden Tropfens) liefern exakte Ergebnisse im Bereich von Sekunden bis einigen Stunden. Die oszillierenden Techniken (Methode des oszillierenden Tropfens, *Lucassen*-Methode) sind für die Zeitskala von Millisekunden bis einigen Minuten nutzbar. Der Vorteil der statischen Methoden besteht darin, dass die Bewegung von oberflächenaktiven Molekülen im Volumen nur mit dem Diffusionsgesetz exakt beschrieben werden kann. Daher kann der *Ward* und *Tordai* Formalismus direkt an den Messdaten in Form von DST-Kurven angewendet werden (siehe die Abbildung 3.9). Die Diffusionskoeffizienten D und D' (Gleichungen 3.27, 3.28) können aus den entsprechenden Fits gewonnen werden.

In Abbildung 3.13 (a) ist das Tropfentensiometer OCA 20 der Firma Dataphysics, mit dem die Messungen mit dem hängenden Tropfen durchgeführt wurden, schematisch gezeigt. Der Wassertropfen wird mittels einer Spritze des Dosierungssystems in einer temperierten Toluol-Lösung, die CdSe-TOPO-Nanopartikel enthält, erzeugt und bleibt an der Spitze einer Kapillare hängen. Eine Halogenlampe strahlt den Tropfen an. Unmittelbar nach der Tropfenerzeugung beginnt die digitale Kamera mit einer Geschwindigkeit von bis zu 50 Bilder/s Bilder von dem Tropfen aufzunehmen. Aus der Tropfenkonturanalyse kann über die *Laplace*-Gleichung die Grenzflächenspannung berechnet werden. Der Messbereich der Grenzflächenspannung beträgt $(1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^3)$ mN/m mit einer Auflösung von 0,05 mN/m. Die *Laplace*-Gleichung verbindet die Krümmung des Tropfens mit der Druckdifferenz, die durch die Grenzfläche entsteht:

$$\gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P, \quad 3.37$$

wobei γ die Grenzflächenspannung ist, R_1 und R_2 die Radien der Krümmung in dem Punkt (x_i, z_i) sind, ΔP die Druckdifferenz ist (Abbildung 3.13 (b)). Die beiden Radien können nach dem Schema des Tropfenprofils erhalten werden: $1/R_1 = d\varphi/ds$ und $1/R_2 = \sin\varphi/x$. Unter Annahme, dass der Tropfen symmetrisch zur z -Achse ist und die Schwerkraft der einzige Einfluss auf den Tropfen ist, kann die Gleichung 3.37 durch folgende Differenzialgleichungen erster Ordnung ersetzt werden:

$$\frac{d\varphi}{ds} = 2 \cdot b + c - \frac{\sin\varphi}{x} \quad \text{mit, } c = \frac{(\Delta\rho) \cdot g}{\gamma} \quad 3.38$$

$$\frac{dx}{ds} = \cos\varphi, \quad 3.39$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin\varphi. \quad 3.40$$

Die Randbedingungen lauten: $d\varphi/ds = b$ bei $s = 0$, und $x(0) = z(0) = \varphi(0) = 0$. Somit kann für gegebene Werte von b und c die komplette Tropfenform berechnet werden. Als

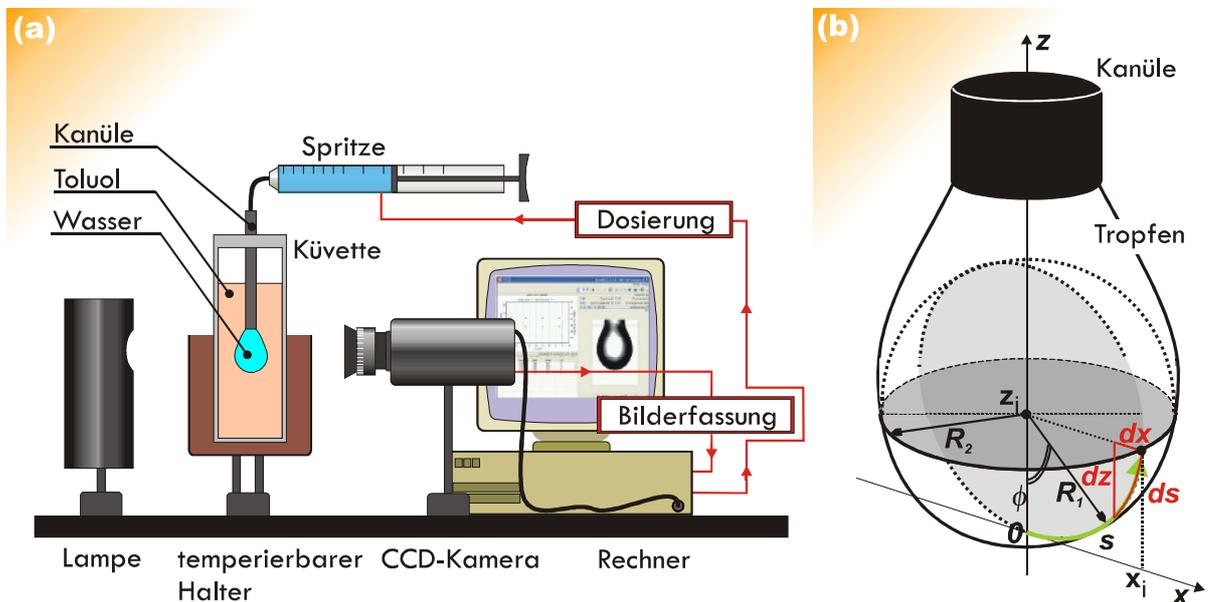


Abbildung 3.13: (a) Schematische Darstellung des Tropfentensimeters.

(b) Hängender Tropfen in orthogonalen Koordinaten (x, z) zur Berechnung der Grenzflächenspannung aus der Tropfenform. Bezeichnungen: φ – der Öffnungswinkel, s – die Bogenlänge, R_1 und R_2 – Hauptkrümmungsradien.

numerische Integrationsmethode wird die *Runge-Kutta*-Methode verwendet^[127].

Mit der Methode des hängenden Tropfens wurde die Adsorption von in Toluol gelösten 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm großen CdSe-TOPO Nanopartikeln an der Grenzflächen zwischen Toluol und Wasser (deionisiertes Wasser, Milli-Q Academic A10, Millipore, Eschborn) untersucht (siehe die Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: Grundeinstellungen der Tensiometer-Messungen.

DST: Dataphysics, Tensiometer OCA20	
Temperatur, °C	25 – 60
Phasengrenze	Toluol/Wasser
Tropfenvolumen, µL	10-18

Neben dem kinetischen Aspekt der Adsorption von CdSe-TOPO-Nanopartikeln ist die Anordnung der Partikel an der flüssigen Grenzfläche vom großen Interesse. Wie und welche Aggregate die CdSe-TOPO-Nanopartikel bilden, bleibt bis jetzt unklar. Bemerkenswert ist dabei die Methode zur Präparation von TEM-Proben zur Aufklärung der oben genannten Fragen: Zuerst werden mehrere Halter für die TEM-Grids gefertigt. Ein solcher Halter besteht aus einem gewickelten Lötzinn-Draht zwischen dessen zwei Spitzen ein TEM-Grid eingespannt ist (siehe Abbildung 3.14 (a)). Die obere Seite des TEM-Grids muss dabei mit einem Kohlefilm bedeckt sein. Man setzt ein kleines Wassertröpfchen (deionisiertes Wasser, Milli-Q Academic A10, Millipore, Eschborn) mit einem Volumen unter 1 µL auf die Oberfläche von allen TEM-Grids. Die zu untersuchende Lösung mit CdSe-Nanopartikeln wurde zuvor zwischen mehreren Küvetten verteilt. Eine Küvette stellt man in das Tensiometer und startet die DST-Messung. In die anderen führt man die TEM-Grids mit dem Wassertröpfchen, jedes in seine Küvette. Der Moment der Einführung und der Anfang der DST-Messung müssen zeitlich möglichst genau zusammenfallen. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit werden die Halter herausgenommen, langsam getrocknet (Abbildung 3.14 (b)) und anschließend mittels TEM untersucht. Durch die beschriebene präparative Methode sind zahlreiche Reihen von TEM-Proben entstanden, die die Bedeckung der flüssigen Grenzfläche zu unterschiedlichen Adsorptionszeiten abbildeten. Durch eine sorgfältige und vorsichtige Präparation wurden z.B. Trocknungsartefakte vollständig ausgeschlossen.

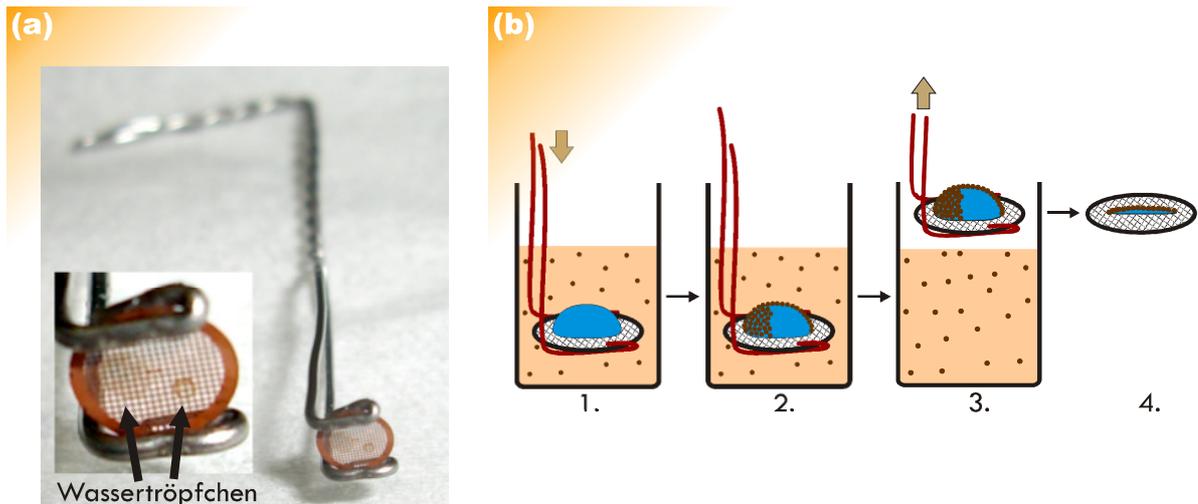


Abbildung 3.14: **(a)** Photographische Nahaufnahme eines bereits präparierten TEM-Grids, befestigt in einem selbstgemachten Halter aus Lötzinn-Draht. Die Flecken, die man auf der Oberfläche des Netzchens sieht, sind die Reste von getrockneten Wassertröpfchen mit den Aggregaten aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln an ihrer Oberfläche.

(b) Präparation der Proben für TEM-Untersuchungen. 1: der TEM-Probenhalter mit dem Wassertröpfchen wird in die Toluol-Lösung mit Nanopartikeln eingesetzt. 2: Nanopartikel adsorbieren an der Grenzfläche. 3: Das Grid wird aus der Lösung entnommen. 4: Die restlichen Flüssigkeiten werden an der Luft langsam verdunstet.

3.2.9 LANGMUIR-FILMWAAGEN ZUR UNTERSUCHUNG VON ZWEIDIMENSIONALEN FILMEN

Die Herstellung und detaillierte Untersuchung von zweidimensionalen monopartikulären Filmen aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Wasser/Luft Phasengrenze ist mit der Langmuir-Waage möglich. Im Wesentlichen besteht die Langmuirsche Waage aus einem flachen Trog, dessen innere Seite mit Teflon bedeckt ist. Der Trog wird mit Wasser (deionisiertes Wasser, Milli-Q Academic A10, Millipore, Eschborn) bis zum Rand aufgefüllt. Die Fläche zwischen einer beweglichen Barriere G_1 und der die Oberfläche berührenden Lamelle G_2 , die mit einem induktiven Wegaufnehmer M verbunden ist, wird als Arbeitsfläche A bezeichnet (Abbildung 3.15, (a)). Das Eindringen von Substanz auf die andere Seite der Lamelle verhindern zwei flexible Lamellen L aus Kunststoffolie. Mit einer gasdichten Spritze S werden die in Toluol gelösten CdSe-TOPO-Nanopartikel tropfenweise auf die Fläche A aufgebracht. Durch den Spreitvorgang werden die Partikel schnell und homogen auf der ganzen Arbeitsfläche verteilt. Der zweidimensionale Film aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln auf der

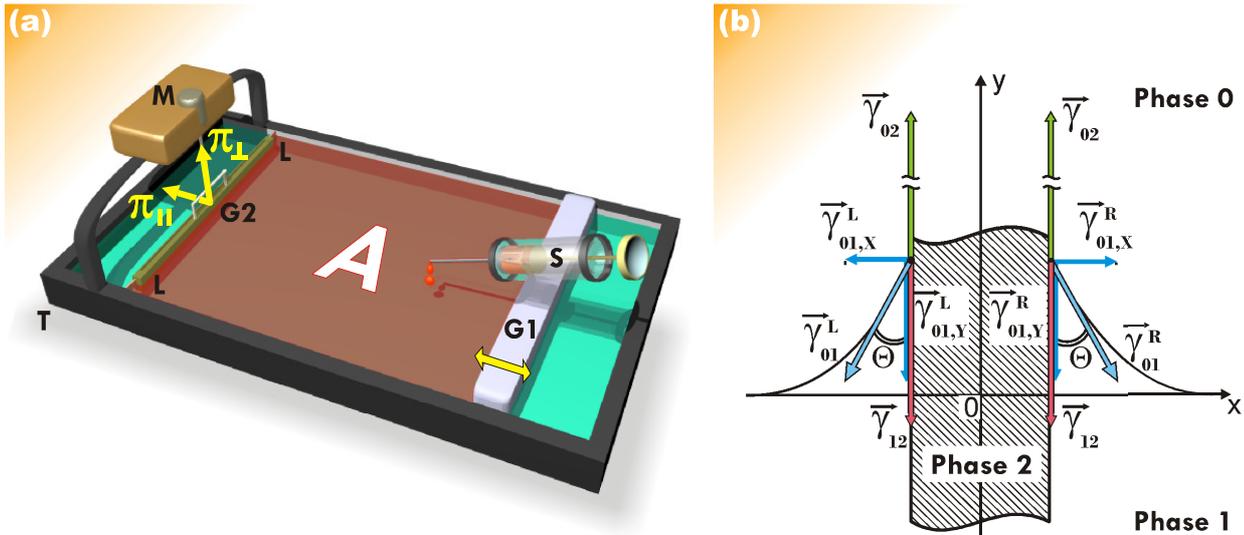


Abbildung 3.15: **(a)** Schematische Darstellung der Langmuir-Waage zur Untersuchung von zweidimensionalen Filmen. Die Fläche zur Aufbringen der zur untersuchenden Substanz ist mit A gekennzeichnet. **(b)** Die auf die Lamelle G_2 wirkenden Kräfte (schematische Darstellung).

Wasseroberfläche wird gebildet sobald das Lösungsmittel komplett verdampft ist. Zu Beginn ist der Film entspannt. Die Kompression des Films erfolgt durch langsame Verschiebung der Barriere G_1 . Mit dieser Bewegung wird der zweidimensionale Druck π an der Lamelle aufgenommen. So wird das sog. π -A Diagramm aufgenommen, das den thermodynamischen Zustand des zweidimensionalen Films in jedem Kompressionsstadium charakterisiert. Die Einzelheiten zu den Messungen mittels Langmuir-Waage sind in der Tabelle 3.10 zusammengestellt.

Tabelle 3.10: Grundeinstellungen der Messungen mit der Langmuir-Filmwaage.

Langmuir-Filmwaage: Lauda, FW-11	
Temperaturbereich, °C	25 – 60
Druckbereich, mN/m	0 – 75
Arbeitsfläche A, cm ²	927
Kompressionsrate, cm ² /min	60-90

Die physikalische Herkunft des Oberflächendruckes π wird in der Abbildung 3.15 (b) erklärt. Man bezeichnet das Wasser als Phase 1, Luft als Phase 0 und das Material der Lamelle als Phase 2. Von beiden Seiten der Lamelle wirken die Spannungen der Grenzflächen

Wasser/Luft ($\overline{\gamma_{01}}$), Wasser/Fest ($\overline{\gamma_{12}}$) und Luft/Fest ($\overline{\gamma_{02}}$). Unter der Voraussetzung, dass der Kontaktwinkel Θ links und rechts von der Platte gleich ist, sind die Grenzflächenspannungen ausbalanciert. Somit setzt man den Oberflächendruck auf Null. Sobald aber eine oberflächenaktive Substanz zwischen der Lamelle G_2 und der Barriere G_1 gespreitet wurde, wird die Grenzflächenspannung auf einer Seite herabgesetzt, beispielsweise die $\overline{\gamma_{01}^R}$. Dadurch überwiegt die Grenzflächenspannung $\overline{\gamma_{01}^L}$ des reinen Wassers. Dies führt dazu, dass der Druck π entsteht. Für die x - und y -Komponenten des Oberflächendruckes gilt also:

$$\begin{aligned}\overline{\pi}_x &= \pi_{II} = \gamma_{01,x}^L - \gamma_{01,x}^R \\ \overline{\pi}_y &= \pi_{\perp} = \gamma_{01,y}^L - \gamma_{01,y}^R\end{aligned}\quad 3.41$$

Das Material der Lamelle wird so gewählt, dass der Kontaktwinkel Θ entweder 0° oder 90° ist. Abhängig davon wird die eine oder andere Komponente des Oberflächendruckes bei der Messung genutzt. In *Abbildung 3.16* ist eine schematische Darstellung einer π -A-Isotherme, aufgenommen während der ständigen Kompression des zweidimensionalen grenzflächigen Films, gezeigt. Die Steigung der Isotherme in jedem Punkt entspricht der Kompressibilität C_T des Films.

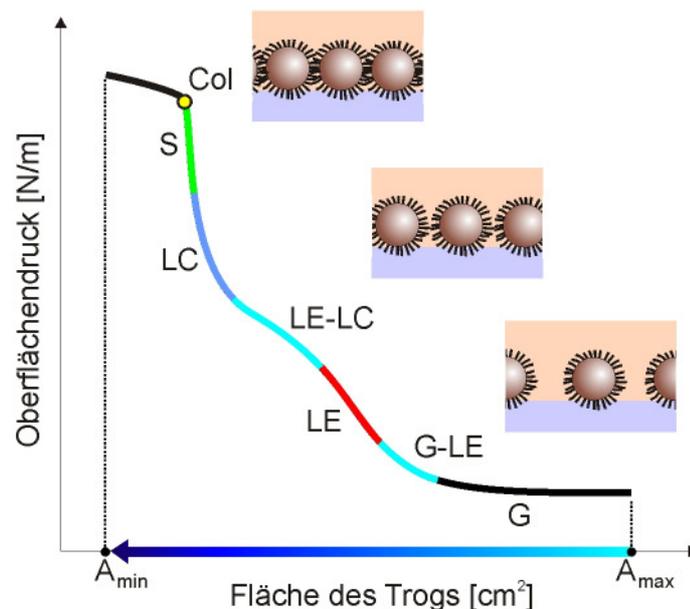


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung einer π -A-Isotherme^[128]. Die Bezeichnungen der zweidimensionalen Phasen: G - gasförmig, LE -flüssig expandiert, LC - flüssig kondensiert, S - fest, Col - Kollaps des Films, G-LE und LE-LC sind die entsprechenden Phasenübergänge.

3.2.10 RÖNTGEN-KLEINWINKELSTREUUNG UNTER STREIFENDEM EINFALL (GISAXS)

Die Streuung von Röntgen-Strahlung unter streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS) ist eine direkte Visualisierungsmethode die wertvolle Informationen über die chemische und laterale Beschaffenheit einer Filmprobe liefert. Die Methode wurde im Jahr 1989 von Joanna Levine etabliert^[129]. Sie vereinigt in sich zwei prinzipiell unterschiedliche Techniken: die Beugung unter streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Diffraction, GID) und die Kleinwinkelstreuung SAXS^[130] (engl.: Small Angle X-ray Scattering). Die Vorteile dieser Methoden sind:

- 1) zerstörungsfrei und schnell,
- 2) sehr kleine - durch den Primärstrahl einstellbare - Eindringtiefe in der Probenoberfläche,
- 3) die Eindringtiefe ist konstant,
- 4) eine große Fläche (bzw. das Volumen) der Probe wird untersucht.

Als Ergebnis bekommt man meist den Abstand d zwischen den äquidistanten Gitterebenen. Zu den Nachteilen der GISAXS gehört die Präparation der Proben. Die Probenoberfläche muss über mehrere Zentimeter flach sein, d.h. eine sehr niedrige Rauigkeit aufweisen. Eine sehr gute Kohärenz der Röntgen-Strahlung in der horizontalen sowie vertikalen Richtung ist ebenfalls für die GISAXS notwendig. Daher wird in der Regel für diese Technik Synchrotron-Strahlung mit einer Kohärenzlänge von mehr als 1 μm verwendet.

In Abbildung 3.17 (a) ist die Strahlgeometrie der GISAXS-Methode schematisch gezeigt. Die einfallende, senkrecht polarisierte Welle der Synchrotronstrahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft die Oberfläche der Probe unter dem streifenden Winkel α_i . Wenn α_i kleiner ist als der kritische Winkel α_c , breitet sich die gebrochene Welle (engl.: evanescent wave) mit dem Wellenvektor \vec{k}_{eva} quasi-parallel zur Oberfläche der Probe aus^[131]. Teilweise wird die Strahlung von der Probenoberfläche spiegelbildlich unter dem Winkel $\alpha_r = \alpha_i$ reflektiert. Dabei bleibt der Wellenvektor \vec{k}_r des reflektierenden Strahls in der Einfallsebene. Eine Interferenz aus einfallenden und reflektierenden Strahlen bei α_c bezeichnet man als *Yoneda-Peak* ^[132] (Abbildung 3.17 (b)). Jedoch tritt, aufgrund von lateralen Inhomogenitäten der Oberfläche zusätzlich der sog. diffuse Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: small angle x-ray scattering, SAXS) auf. Innerhalb der Einfallsebene (oder generell entlang des q_y - Schnittes,) bezeichnet man sie als Reflektivität. Die Reflektivität beschreibt die Korrelationen senkrecht zur Oberfläche: Elektronendichteverteilung, Höhe von Clustern auf der Oberfläche, Dicke

des Films, etc. Außerhalb der Einfallsebene fällt die Intensität der diffusen Streuung exponentiell ab (Abbildung 3.17 (b)). Sind periodische Strukturen an der Oberfläche vorhanden, tritt neben der Streuung auch Beugung auf (engl.: grazing incidence diffraction, GID). Der gebeugte Strahl besitzt einen Wellenvektor \vec{k}_f , dessen Ausrichtung durch den Winkel (α_f , 2θ) gegeben ist. Der Streuvektor \vec{q} charakterisiert die Änderung des Impulses der gestreuten Photonen: $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Die Komponenten des Streuvektors \vec{q} in kartesischen Koordinaten sind \vec{q}_x , \vec{q}_y und \vec{q}_z . Die Position σ_0 des GID-Peaks am Detektor lässt sich durch einen q_z – Schnitt ermitteln. σ_0 ist mit der Gitterperiode d_0 der geordneten Cluster wie folgt verbunden: $\sigma_0 = 2\pi/d_0$. Die Breite des Peaks σ hängt von der Größe des gesamten Cluster ab: $\sigma = 2\pi/d$. Die Relation σ_0/σ stellt folglich einen Zusammenhang zwischen der Fläche von geordneten Strukturen zur gesamten bestrahlten Fläche dar (Abbildung 3.17 (b), oben rechts). Ein Detektor, der in der y - z –Ebene liegt, nimmt die q_y -, und q_z - Komponenten der Streuvektoren auf und stellt sie als zweidimensionales Streumuster dar. Über die Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit Materie wurde in Pionierarbeiten von Compton und Allison berichtet^[133, 134]. Für eine Substanz mit der Massendichte ρ kann der isotrope Brechungsindex n für Photonen im Energiebereich $100 \text{ eV} < E < 10 \text{ keV}$ ($E = hc/\lambda$, mit λ –Wellenlänge, h – Plancksches Wirkungsquantum, c – Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) folgendermaßen angegeben werden^[135]:

$$n = 1 - \delta + i\beta ,$$

$$\text{Dispersionsanteil : } \delta = \lambda^2 \frac{r_e \cdot \rho}{2\pi} , \quad 3.42$$

$$\text{Absorptionsanteil : } \beta = \lambda \frac{N \cdot \sigma_a}{4\pi} = \frac{\lambda \cdot \mu}{4\pi}$$

Hier ist $r_e = 2,814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ der klassische Elektronenradius ($e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$), σ_a der Absorptionsquerschnitt, μ ist die lineares Photoabsorptionskoeffizient. Mit den typischen Werten von $\delta \sim 1 \cdot 10^{-7}$ und $\beta \sim 1 \cdot 10^{-10}$ ergibt sich für die Röntgenstrahlung ein Brechungsindex $n \approx 0,9995$. Üblicherweise wird der kritische Winkel der Totalreflexion α_c durch die Brechungsindizes des Mediums n und der Luft n_0 in der folgenden Form definiert:

$$\cos \alpha_c = \frac{n}{n_0} \quad 3.43$$

Es ergibt sich mit der Beziehung 3.42 wegen des kleinen Winkels α_c ($\alpha_c < 0,5^\circ$) durch die Vernachlässigung höherer Potenzglieder der Potenzreihenentwicklung der cos-Funktion fol-

gende einfache Beziehung zur Berechnung des Grenzwinkels der Totalreflexion im Vakuum (oder in der Luft) (kritischer Wellenvektor q_c):

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \cdot \rho}{\pi}}, \text{ oder } q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \alpha_c. \quad 3.44$$

Die Zahlenwerte für δ und β für ein sehr breites Spektrum von Substanzen und Strahlungsenergien findet man im Internet unter: http://henke.lbl.gov/optical_constants/. Der kritische Winkel der Phasengrenze Toluol/Wasser berechnet sich beispielsweise wie folgt:

$$q_c^{T/W} = \sqrt{(q_c^{W/L})^2 - (q_c^{T/L})^2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{(\sin \alpha_c^{W/L})^2 - (\sin \alpha_c^{T/L})^2} \quad 3.45$$

Die mit Indizes ^{W/L} oder ^{T/L} gekennzeichneten Größen können mit den Gleichungen aus 3.44 berechnet werden.

Die Eindringtiefe Λ des Röntgenstrahls in das Volumen der Probe ist durch den streifenden Winkel $\alpha_i > \alpha_c$ eindeutig gegeben. Die in das Medium eindringende Welle wird senkrecht zu der Oberfläche (in der z-Richtung) exponentiell gedämpft. Prinzipiell dringt der Strahl aber durch die ganze Probe hindurch. Je näher α_i und α_c zusammen kommen, desto schwächer wird der eindringende Strahl. Als Grenzwert vernachlässigbarer Absorption ($\beta = 0$) ergibt sich:

$$\lim_{\alpha_i \rightarrow \alpha_c} (z_0) = \Lambda = \frac{1}{\sqrt{(q_c)^2 - (q_i)^2}} = \frac{1}{\frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\sin^2 \alpha_c - \sin^2 \alpha_i}} \quad 3.46$$

Zur Berechnung von Λ ist die Gleichung 3.44 unbedingt zu beachten.

Die GISAXS – Versuche wurden an der Beamline ID B10 „Troika“ an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Der experimentelle Aufbau der beamline ist in Abbildung 3.18 schematisch dargestellt. Die durch die drei Undulatoren erzeugte Röntgenstrahlung wird mit dem Diamant-Doppelkristall (220) Monochromator spektral ausgewertet. Somit wurde die Spektrallinie von $E = 22,2 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,557 \text{ \AA}$) mit einer Genauigkeit von $\Delta E/E = 2,3 \cdot 10^{-5}$ selektiert. Der Strahl wird mit einem Spiegel auf die Probe fokussiert. Alternativ können dafür auch Refraktionslinsen aus Beryllium verwendet werden. Ein Deflektor aus einem Platin –, oder Germanium [111]– Einkristall lenkt den monochromatischen Röntgenstrahl zum Probenstisch ab. Die Abschwächung der Intensität erfolgt mit einem Attenuator – einem Satz aus 44 μm dicken Kupferfolien. Die Probe befindet sich auf einem Goniometer, das mit einem aktiven Dämpfungssystem ausgerüstet ist. Als Detektoren wurden eine zweidimensionale [1242 x 1152] Pixel CCD-Kamera (Princeton

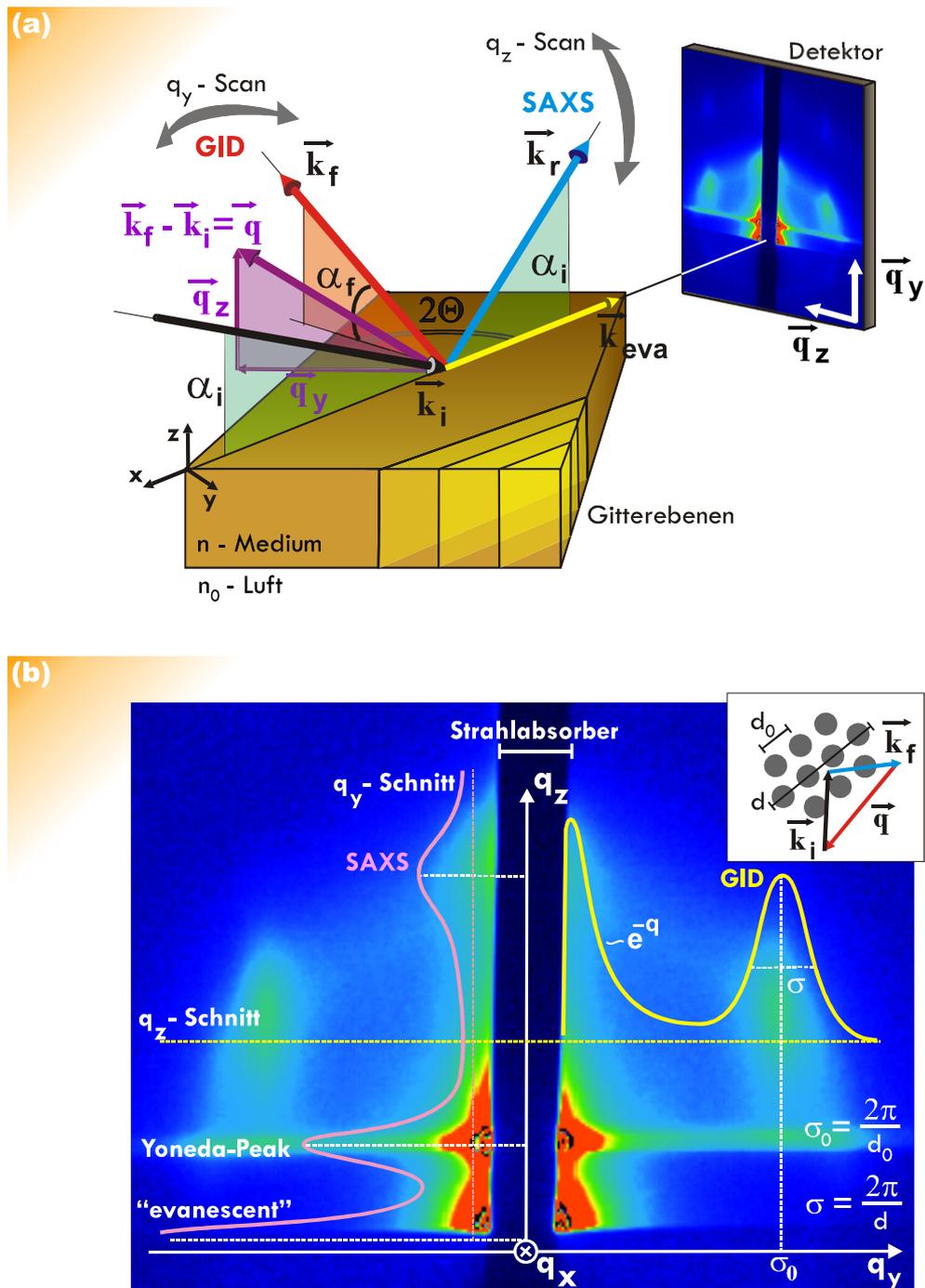


Abbildung 3.17: (a) Strahlgeometrie bei streifendem Einfall.

(b) Beispiel eines zweidimensionalen GISAXS-Streubildes. Die Intensitätsprofile bei $q_z = \text{const.}$ und $q_y = \text{const.}$ sind mit Linien schematisch dargestellt.

Instruments and Andor) oder ein eindimensionaler [1 x 1023] Pixel Lineardetektor MBRAUN verwendet. Die Aggregate aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Phasengrenze zwischen Toluol und reinem Wasser wurden bei der Raumtemperatur mittels GISAXS untersucht. Dafür wurde eine Zelle gebaut, in der eine flache Grenzfläche zwischen den beiden

Flüssigkeiten gewährleistet werden konnte. Ebenfalls wurden die CdSe-TOPO-Nanopartikel an der Phasengrenze Luft/Wasser in einer Langmuir-Blodgett-Filmwaage^[136] unter stetiger Kompression untersucht. Weitere Details zu den experimentellen Bedingungen der GISAXS-Messungen sind in Tabelle 3.11 zu finden.

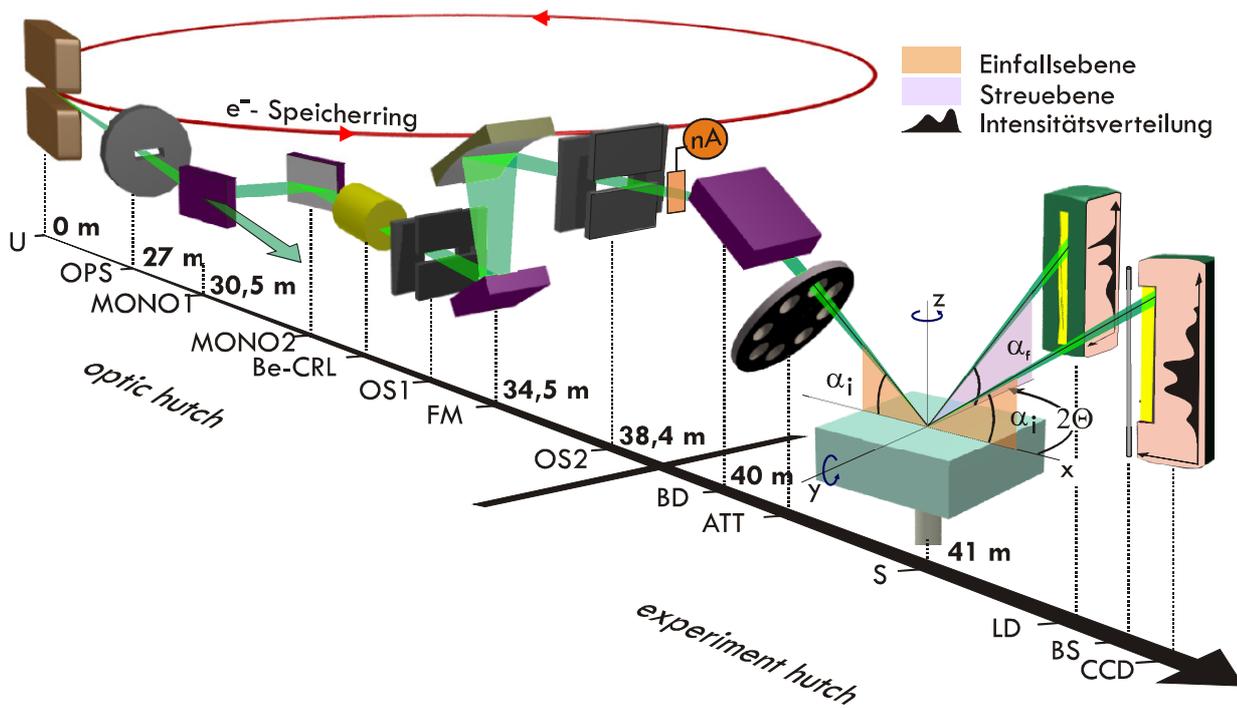


Abbildung 3.18: Skizze des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Totalreflexion.

U – Undulator, *OPS* – optische Hauptspalte, *MONO1/MONO2* – zweistufiger Monochromator, *Be-CRL* – Beryllium Linsensatz, *OC1/OS2* – optische Spalten, *FM* – fokussierende Spiegel, *BD* – Strahldeflektor, *ATT* – Intensitätsabschwächer, *S* – Probestisch, *BS* – Strahlabsorber, *LD* – Liniendetektor, *CCD* – Kamera.

Tabelle 3.11: Experimentelle Bedingungen der GISAXS-Messungen.

GISAXS, ID-B10 "TROÏKA", European Synchrotron Radiation Facility			
Photonenenergie, keV	22,2	Wellenlänge der Röntgenstrahlung, Å	0,557
Höhe und Breite des Strahls, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	10 x 15	Abstand vom Detektor zur Probe, m	41
Messungsbezogene Einstellungen			
Toluol/Wasser Grenzfläche		Luft/Wasser Grenzfläche (LB-Technik)	
kritische Werte, $\alpha_c (q_c)$	0,0215° (0,0084 Å ⁻¹)	kritische Werte, $\alpha_c (q_c)$	0,0559° (0,0220 Å ⁻¹)
Einfallwinkel α_i	0,018°	Einfallwinkel α_i	0,045°
Eindringtiefe Λ , nm	21,6	Eindringtiefe Λ , nm	7,7
Strahlabdruck, mm	31,83	Kompressionsrate, cm ² /min	3,23

KAPITEL 4

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 CHARAKTERISIERUNG DER CdSe-TOPO-NANOPARTIKEL

Die CdSe-TOPO-Nanopartikel wurden nach der im Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methode hergestellt. Die Ergebnisse der Charakterisierung der synthetisierten Nanopartikel sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Nach dem Einspritzen von Se- und TOP-Lösungen in die Schmelze aus CdO, TOPO und HPA sank die Temperatur der Mischung sofort von 320 °C auf 270 °C. Innerhalb von weiteren 230 s blieb die Temperatur nahezu konstant, bis die letzte Probe herausgenommen wurde. Die leichte Steigerung von 270 °C auf 277 °C lässt sich durch die sukzessive Reduzierung der Reaktionsmasse im Kolben bei der gleichen Wärmezufuhr erklären. Nach Entnahme aus dem Reaktionskolben wurde jede Probe (mit einem Volumen von ca. 1 mL) sofort mit Methanol versetzt, um das Wachstum der Nanopartikel zu stoppen. Nach weiterer Aufarbeitung (siehe das Kapitel 3.2.1) wurden die synthetisierten Partikel in Toluol gelöst und mit Hilfe des UV-VIS-Experiments untersucht.

In Abbildung 4.1 (a) sind photographische Aufnahmen der fertigen Toluol-Lösungen mit CdSe-TOPO-Nanopartikeln zu sehen. Die Partikel unterschiedlicher Größe emittieren Licht bei unterschiedlichen Wellenlängen (siehe das Kapitel 3.1.4). Daher weisen die Lösungen verschiedene Farben auf. Die Adsorptionsspektren der Nanopartikellösungen zeigen eine klare Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Größe der Nanopartikel.

In Abbildung 4.1 (b) sind die Adsorptionsspektren der CdSe-TOPO-Nanopartikel aus allen Proben zusammengestellt. Ein Ausschnitt zwischen 450 – 650 nm zeigt, dass der nieder-

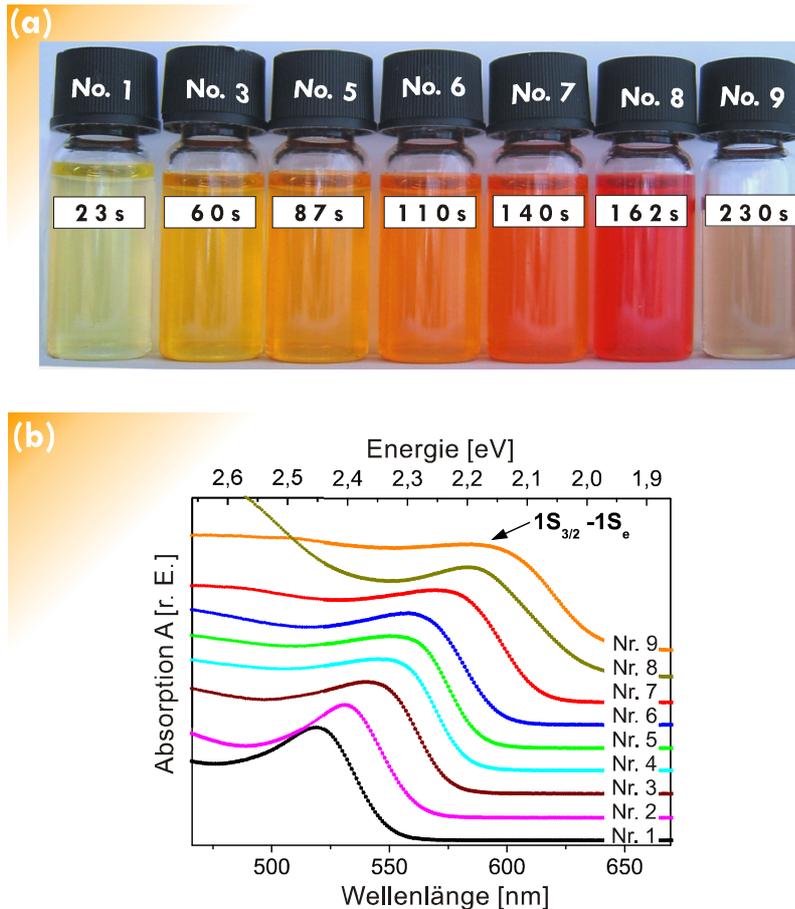


Abbildung 4.1: **(a)** Photographische Aufnahmen der synthetisierten CdSe-TOPO-Nanopartikel in Toluol, gekennzeichnet mit entsprechenden Probennummern und der jeweiligen Reaktionszeit. **(b)** Absorptionsspektren der CdSe-TOPO-Nanopartikel (siehe Tabelle 4.1). Zur besseren Übersicht sind die Spektren relativ zueinander verschoben.

energetischste Elektronenübergang ($1S_{3/2}1S_e$) in den CdSe-Partikeln bei immer höheren Energien mit steigender Synthesedauer stattfindet, d.h. mit der steigender Größe der Partikel. Mit Hilfe der Brus-Formel (Gleichung 3.4) lässt sich dieser Befund mit der Zunahme der Breite der verbotenen Zone E_g während des ständigen Wachstums der CdSe-Kristallite erklären.

Für die Untersuchung mit TEM wurden die Lösungen mit CdSe-TOPO-Nanopartikeln auf die TEM-Netzchen getropft und an der Luft langsam getrocknet. Die auf der Kohlenstoff-Membran des Netzchens abgeschiedenen CdSe-Nanopartikel werden mit Hilfe von TEM untersucht (Abbildung 4.2, Proben Nr. 1, 3, 5, 8, 9). Die Aufnahme (a) entspricht der Probe Nr. 1 und zeigt die Kristallite, die nach 23 s in dem Reaktionskolben entstanden sind (siehe auch die Tabelle 4.1). Der niedrige Kontrast der Aufnahmen lässt sich mit der geringen Kris-

Tabelle 4.1: Ergebnisse einer Synthese von CdSe-TOPO-Nanopartikeln mittels der Methode der „heißen Injektion“ von Z. Peng et al.^[49*]. Die Länge wurde als die Summe der Längen der einzelnen Partikelarme berechnet.

1) Nummer der Probe, **2)** Wachstumsdauer, [s], **3)** Temperatur bei der Entnahme der Probe, [°C], **4)** ($1S_{3/2}1S_e$)-Peak Position, [nm], **5)** Länge – Breite eines Partikels, [nm], **6)** Form der Partikel, Symmetrieklasse (Abbildung 4.2).

1)	2)	3)	4)	5)	6)
1	23	270	518,8	4,0 – 3,9	Kugel
2	42	270	530,8	-	
3	60	271	541,9	9,6 – 4,0	Stäbchen, $D_{\infty h}$
4	70	273	549,4	-	
5	87	273	552,5	17,3 – 4,1	Bipod, C_{2v}
6	110	275	558,3	-	
7	140	276	573,5	-	
8	162	276	584,6	20,6 – 4,3	Tripod, C_{3v}
9	230	277	589,8	32,1 – 4,6	Tetrapod, T_d

tallinität der Nanopartikel erklären. Ungebundene TOPO-Liganden (oder andere nichtausgewaschene Reaktanden) können den Kontrast der TEM-Aufnahmen negativ beeinflussen. Die Partikel in der Aufnahme (a) haben eine sphärische Form. Die digitale Analyse der Aufnahmen ergab eine Länge und eine Breite der Nanopartikel von $4,0 \text{ nm} \times 3,9 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite der Größenverteilung der Partikel von $\sim 1,4 \text{ nm}$. In der ersten Phase der Synthese findet also die Nukleation von CdSe-Keimen statt. Bei längeren Reaktionszeiten nehmen die Nanopartikel die Form eines Stäbchens an (Abbildung 4.2 (b)). Die axiale Länge der Nanostäbchen beträgt $9,6 \pm 1,0 \text{ nm}$, die Breite $4,0 \pm 1,0 \text{ nm}$. Bemerkenswert sind dabei die Wachstumsmechanismen der Entstehung von stäbchenförmigen CdSe Nanopartikeln. Ein Mechanismus basiert auf der kinetischen Theorie des Wachstums (engl.: kinetically overdriven growth regime), die von A. P. Alivisatos, X. Peng und L. Manna entwickelt wurde^{[49,50*],[48]}. Die andere basiert auf der thermodynamischen Theorie (engl.: thermodynamic growth regime), die von J.-I. Park, N. A. Kotov und C. Pacholski^[137-139] vorgestellt wurde (Abbildung 4.4). Beiden Theorien liegt die Annahme zugrunde, dass die Nanostäbchen sich

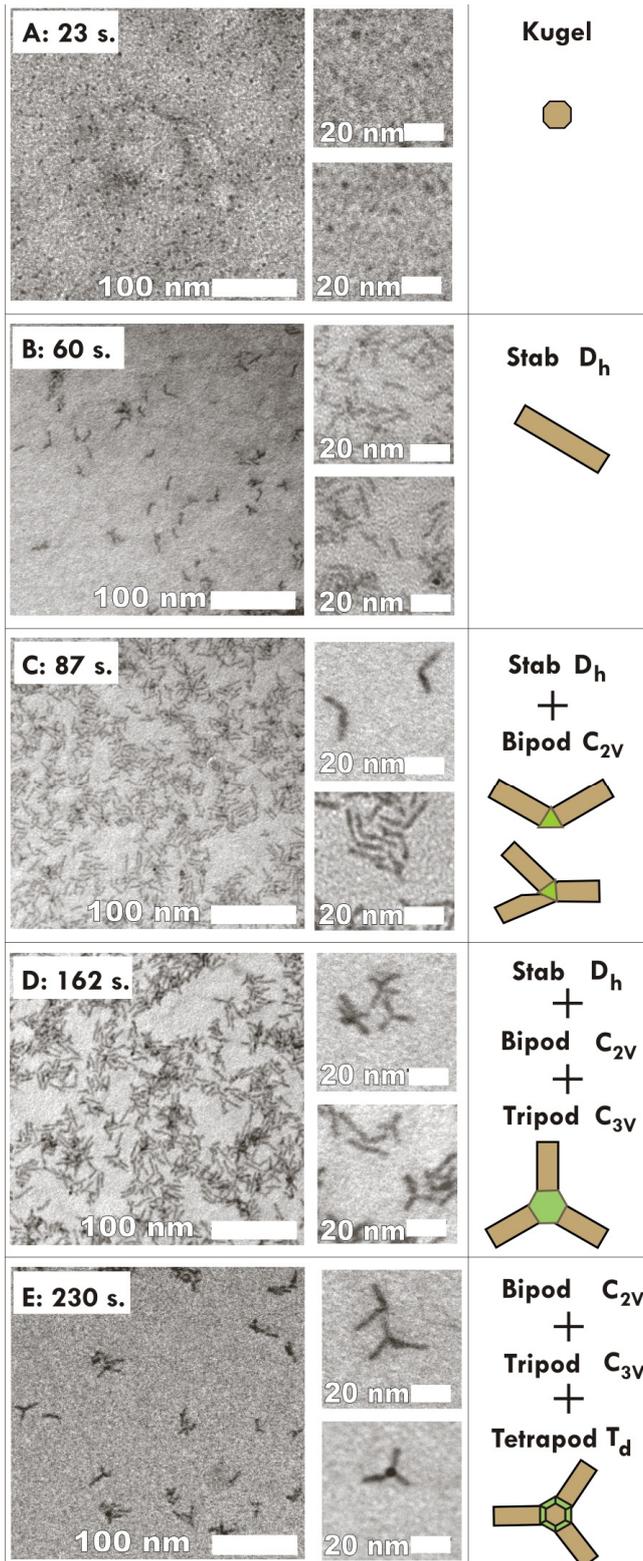


Abbildung 4.2:

(a)-(e) TEM-Aufnahmen der CdSe-TOPO-Nanopartikel aus der oben beschriebenen Synthese mit Angaben der Wachstumsdauer. Die Ausschnitte zeigen die Form der Partikel, die in der überwiegenden Zahl in den jeweiligen Proben vorliegen. Die schematischen Darstellungen der Partikel und die Symmetriegruppen, in welche die Partikel einzuordnen werden, sind seitlich angegeben.

aus den sphärischen Partikeln bilden.

Die kinetische Theorie besagt, dass in der mit den Cd^{2+} -Ionen übersättigten Reaktionslösung ein schnelles Wachstum entlang von bestimmten kristallographischen Richtungen stattfindet. Entscheidend dabei ist die selektive Bindung von HPA-, und TOPO-Moleküle an den

unterschiedlichen Facetten einer sphärischen CdSe-Nanopartikel. Die frei in der Reaktionslösung vorhandenen Cd^{2+} -Ionen können ebenfalls stabile Komplexe mit HPA-Molekülen aufbauen. Z.A. Peng zeigte, dass durch einen Überschuss von HPA ($c_{\text{HPA}} = 1,6 \text{ mmol/L}$, Tabelle 3.1) und aufgrund einer starken Bindung von HPA an Cadmium, die $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Facetten der CdSe-Nanopartikel aus dem Wachstumsprozess nahezu ausgeschlossen werden. Die Oberflächen $\{001\}$ und $\{00\bar{1}\}$ des wurziten CdSe sind dem gegenüber mit wenig HPA bedeckt und können weitere Cd-Atome aufnehmen^[42] (Abbildung 3.3 (a)). Die Wachstumsrate der Stäbchen ist in diesem Fall diffusionskontrolliert und hängt von der Konzentration der Cd^{2+} -Ionen in der Reaktionslösung ab. In früheren Stadien der Synthese, wenn die Konzentration von Cd^{2+} -HPA-Komplexen noch hoch ist ($c_{\text{CdO}} \approx 0,81 \text{ mmol/L}$), entsteht ein Fluss von Cd^{2+} zu den freien Facetten der sphärischen Kristallite. Angetrieben wird der Fluss durch die Differenz zwischen dem hohen chemischen Potential der Cd^{2+} -HPA-Komplexe und dem chemischen Potential der $\{001\}$ -Flächen des CdSe-Partikels. Man beobachtet daher ein rasches 1-D Wachstum eines Partikels entlang der c-Achse (kristallographisch bezeichnet als $[001]$ -, oder $[00\bar{1}]$ -Richtung (Abbildung 3.3 (a), Abbildung 4.4). In einer mit Cd^{2+} übersättigten Reaktionslösung wachsen dabei die stäbchenförmigen Nanokristallite mit großen Länge/Breite – Verhältnissen.

Obwohl die $\{001\}$ -Flächen parallel zu einander orientiert sind, unterscheiden sich laut den Untersuchungen von Manna^[48] die Geschwindigkeiten des Wachstums in der $[001]$ - und in der $[00\bar{1}]$ -Richtung des CdSe-Kristalls. Der Grund dafür liegt in der atomaren Beschaffenheit der entsprechenden Facetten. Auf der (001) -Fläche befinden sich die Cadmium-Atome mit einer ungesättigten Valenz pro $\text{Cd}^{\delta+}$ -Atom. Die $(00\bar{1})$ -Fläche enthält dagegen die $\text{Cd}^{\delta+}$ -Atome mit drei ungesättigten Valenzen pro Atom (Abbildung 4.3). In Anwesenheit von HPA/TOPO/TOP-Stabilisatoren können daher die freien Valenzen der (001) -Facette mit Liganden belegt werden. Die $(00\bar{1})$ -Facette bietet dagegen dreimal mehr Möglichkeiten für die Bindung von freien Liganden, Cd- oder Se-Atome aus der Reaktionslösung. Die $[00\bar{1}]$ -Richtung wird daher für das Wachstum von Nanostäbchen bevorzugt.

Im Laufe der Synthese sinkt die Konzentration von Cd^{2+} -Ionen in der Reaktionslösung. Pas-

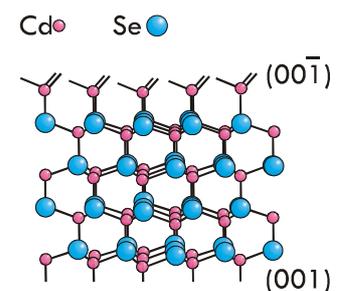


Abbildung 4.3:
Unterschiedliche atomaren
Aufbauten der (001) -, und
 $(00\bar{1})$ -Flächen.

siert dies bis zum einen bestimmten Grenzwert der Konzentration, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Volumen und $\{001\}$ -Adsorptionsfacetten des CdSe-Kristallits ein (nach *L. Manna* und *X. Peng*). Das diffusionskontrollierte Wachstum hört auf. Dennoch bleibt der Unterschied zwischen den chemischen Potentialen von „hochenergetischen“ (z.B. $(00\bar{1})$) und „niederenergetischen“ (z.B. (110)) Flächen des Kristallits bestehen. In diesem Fall wächst ein CdSe-Kristallit entsprechend dem Mechanismus des erneuten Lösens von $\text{Cd}^{\delta+}$ und der Re-Adsorption an den niederenergetischsten Seiten des CdSe-Partikels. Dieser Prozess ist einer sog. *Oswald-Reifung* ähnlich. Mit der Zeit führt ein solches Wachstum zur Um-

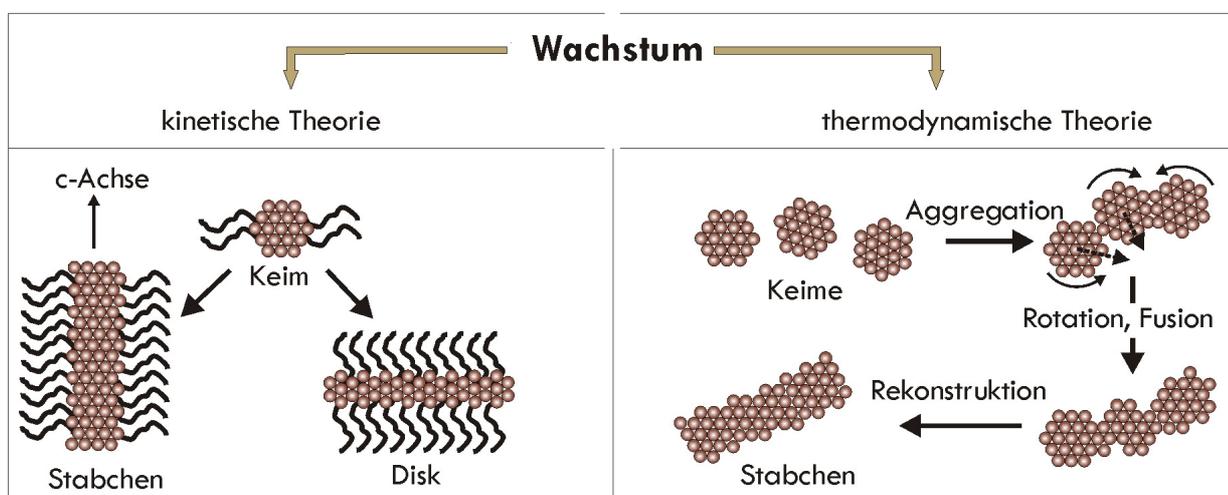


Abbildung 4.4: Schematische Übersicht der kinetischen und thermodynamischen Prozesse beim Wachstum von Nanostäbchen.

gestaltung der Form des Nanoteilchens (Stäbchen^[51], „Tränentröpfchen“^[48]).

Die thermodynamische Theorie vermittelt eine alternative Vorstellung über das Wachstum von Nanostäbchen. Aufgrund eines hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses besitzen die Nanopartikel sehr hohe chemische Potentiale (siehe das Kapitel 3.1.3). Durch die Aggregation von einzelnen Nanopartikeln mit der gleichzeitigen Eliminierung von den hochenergetischen Facetten kann die Gesamtenergie der Partikel herabgesetzt werden. Dieser Prozess wird bei Temperaturen im Bereich von 250°C - 300°C ermöglicht, sodass eine Fusion der Nanopartikel eintritt. Die CdSe-Kristallite besitzen, wie bereits angesprochen, zwei kristallographische Flächen mit einer hohen Oberflächenenergie ((001) und $(00\bar{1})$). Bei einer niedrigen Konzentration von Cd^{2+} -Ionen können die oben besprochenen Diffusionsprozesse vernachlässigt werden. Die CdSe-Kristallite können ungestört miteinander zusammenwachsen

(Abbildung 4.4). Die Fusion läuft an den $\{001\}$ -Facetten ab, so dass die Stäbchen entlang der kristallographische Richtung $[001]$ (bzw. $[00\bar{1}]$) wachsen. Somit entstehen nach einer Rekonstruktion der Oberfläche CdSe-Nanostäbchen mit einer kristallographischen Hauptachse c ^[140]. Ähnliche Beobachtungen haben C. Pacholski und N. A. Kotov bereits beim Wachstum von ZnO -, und CdTe - Nanopartikeln gemacht.

In Abbildung 4.2 (c) sind die CdSe-TOPO-Nanopartikel in einer gewinkelten Form zu sehen. Ein solche Form wird als Bipod bezeichnet und kann in die räumliche Symmetriegruppe C_{2v} eingeordnet werden^[141]. Neben den stäbchenförmigen Partikeln sind auch die Partikel mit der Y-Form auf den Bildern zu sehen. Die Gesamtlänge der Partikel ergibt sich aus der Summe der Längen der einzelnen Arme und beträgt $17,3 \pm 1,0$ nm. Die Breite eines Armes beträgt $4,1 \pm 1,0$ nm (siehe die Tabelle 4.1). Der Ursprung für die Bildung von gewinkelten Partikeln kann im Rahmen der kinetischen Theorie des Wachstums erklärt werden. Dabei ist anzunehmen, dass eine hohe Konzentration von Cd^{2+} -Ionen in der Reaktionslösung vorliegt und dass das Wachstum diffusionskontrolliert abläuft. Aus der Kristallographie ist bereits bekannt, dass eine schnell wachsende Kristallfläche oft durch eine langsam wachsende Fläche ersetzt werden kann. Die $(00\bar{1})$ -Facette des CdSe-Kristallits wird daher durch die äquivalente (101) -Facette ersetzt (nach L. Manna^[48]). Räumlich stehen beide Flächen unter einem Winkel von $\sim 135^\circ$ relativ zueinander. Hierdurch kann ein neuer Arm der Nanoteilchen entstehen^[121]. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten der obengenannten Facetten ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Nanopartikeln mit zwei gleichlangen Armen sehr klein. Die beiden Arme des CdSe-Nanopartikels sind aber, wie man in Abbildung 4.2 (c) deutlich sieht, gleich lang. Die Reaktionsaktivität der (101) -Facette ist niedriger als die der $(00\bar{1})$, wodurch das Wachstum in der $[101]$ -Richtung langsamer erfolgt. Der oben beschriebene Flächenwechsel verläuft daher eher kurzfristig und führt zur einer Verbreiterung der Teilchenform (so nach L. Manna^[48] das pfeilförmige CdSe-Nanopartikel).

Eine schlüssige Erklärung für die Entstehung von gewinkelten CdSe-Nanopartikeln basiert auf den HRTEM-Studien des kristallographischen Aufbaus von synthetisierten CdSe-Nanopartikeln. Die Studien haben gezeigt, dass der CdSe-Keim, der sich in der Mitte eines Partikels befindet, eine kubische Zinkblende-Struktur aufweist. Somit hat der CdSe-Keim eine pyramidale Form mit vier äußeren $\{111\}$ -Facetten (Abbildung 3.3). Die atomare Beschaffenheit der $\{111\}$ -Flächen des fcc-strukturierten Keimes und der $\{001\}$ -Flächen der hexagonalen (wurtziten) Arme ist identisch^[63]. Die Energien pro Atom an der $\{111\}$ - und der

{001}-Fläche des Keimes und des Armes unterscheiden sich von einander in weniger als 10 meV (laut C. Yeh^[142]). Daher können durch ein diffusionkontrolliertes Wachstum Arme mit Wurtzitstruktur aus einem fcc-Kern wachsen^{[141],[39,48*]}. So entstehen schließlich die Bipode (bzw. Tripode oder Tetrapode) aus Cadmiumselenid (Abbildung 3.3 (b)). Die Koexistenz von zwei (oder mehreren) kristallinen Strukturen in einem Festkörper bei gleicher Stöchiometrie bezeichnet man als Polytypismus. In Abbildung 4.5 sind ausgewählte HRTEM Aufnahmen von CdSe- und CdSe-Tripoden zu sehen. Die Pfeile und Beschriftungen heben die Existenzbereiche der jeweiligen kristallinen Strukturen hervor. Unten sind schematische

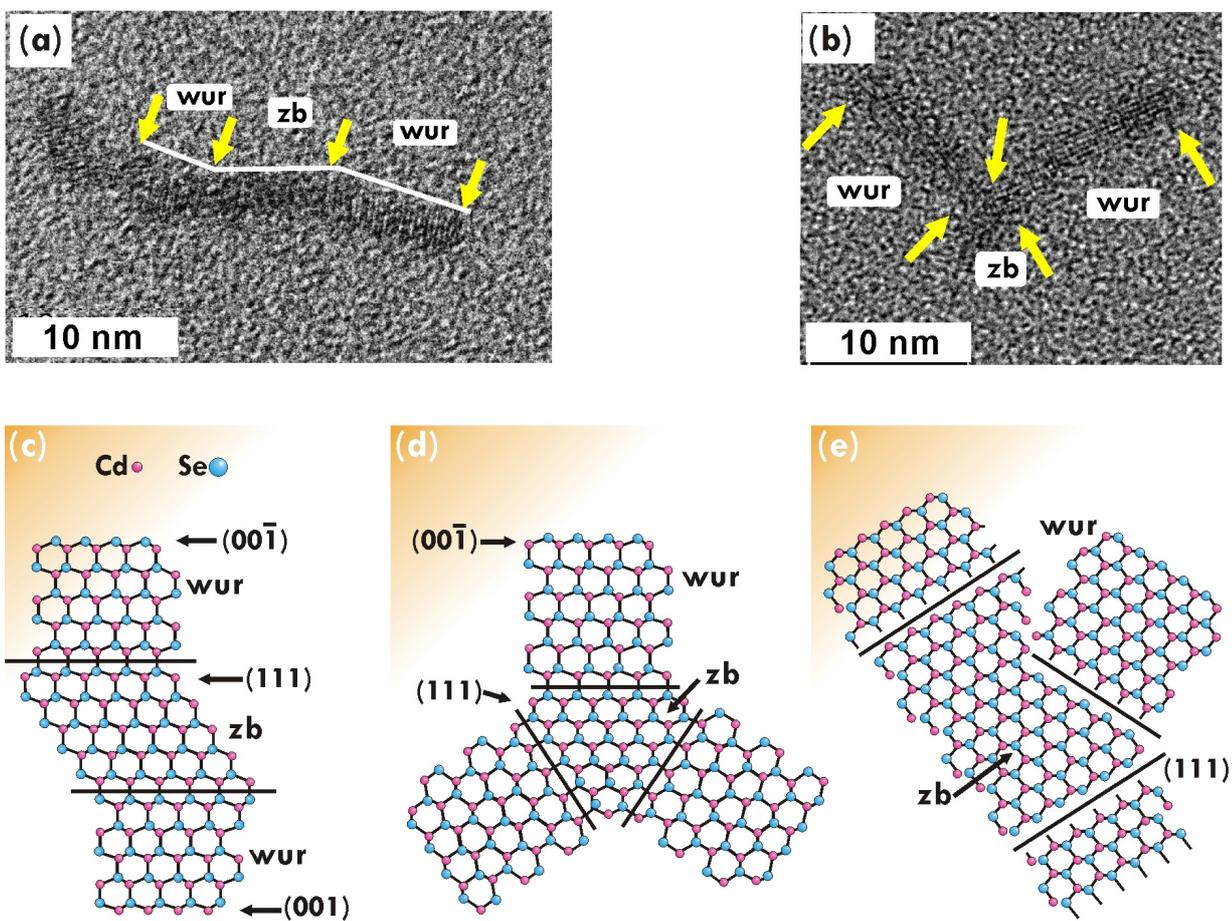


Abbildung 4.5: **(a)**, **(b)** HRTEM-Aufnahmen von einem CdSe-Nanostäbchen und einem CdSe-Bipod. Die Bereiche mit Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur sind mit Pfeilen markiert und der Bezeichnung „wur“ oder „zb“ gekennzeichnet (adaptiert aus^[48,63]).

(c)-**(e)** Polytypismus der CdSe-Nanopartikel schematisch dargestellt aus der (110)-Perspektive. Der CdSe-Kern besitzt eine kubische Struktur („Zinkblende“) und ist durch drei Linien ausgezeichnet. Die CdSe-Arme haben einen hexagonalen Aufbau (wurtzit).

Skizzen abgebildet, die den kristallinen Aufbau eines CdSe-Nanopartikels aus der (110)-Perspektive darstellen. In Abbildung 4.5 (a) ist u. a. die typische Biegung der CdSe-Nanostäbchen beim hexagonal/kubisch/hexagonal-Wechsel in die Kristallstruktur entlang der c -Achse erkennbar. Aus Abbildung 4.5 (c) geht hervor, wo die (001)-, und (111)-Facetten für diesen Fall miteinander verbunden sind. Auf eine ähnliche Weise können die Partikel mit zwei, drei oder vier Armen aber auch in der Y-Form entstehen^[63] (Abbildung 4.5 (b), (d) und (e), Abbildung 3.3).

In Abbildung 4.2 (d) und (e) sind nach ~ 162 s und ~ 230 s im Reaktionskolben entstandene CdSe-Nanopartikel dargestellt, die den Proben Nr. 8 und 9 entsprechen (Tabelle 4.1). Die Gesamtlänge eines Partikels berechnet man als die Summe aus den Längen der einzelnen Arme; diese beträgt $20,6 \pm 1,8$ nm für die Tripode und $32,1 \pm 1,8$ nm für die Tetrapoden. Die Breite eines Armes beträgt $4,3 \pm 1,0$ nm (Tripod) und $4,6 \pm 1,0$ nm (Tetrapod). Außerdem wurde eine geringe Anzahl von sphärischen und stäbchenförmigen Nanopartikeln in den jeweiligen Proben gefunden. Grundsätzlich zeigen aber die Aufnahmen, dass die Ausbeute von Tripoden und Tetrapoden sehr niedrig ist. Laut der Vermutung von *L. Manna*^[39] und *Q. Pang*^[143] liegt das an der Fähigkeit der HPA, aufgrund ihrer selektiven Bindung an den $\text{Cd}^{\delta+}$ -Atomen, die Entstehung und das Wachstum von Zinkblende-strukturierten Keimen hervorzurufen. Zu Beginn der Reaktion unterstützten die Protonen der HPA die Ausbeute der fcc-strukturierten Keime durch die Ausbildung von $\{110\}$ - und $\{111\}$ -CdSe-Flächen. Vermutlich werden die HPA-Stabilisatoren stärker an die $\{110\}$ -Facetten gebunden, so dass die wurziten Arme an den vier $\{111\}$ -Flächen weiterwachsen. Der Winkel zwischen den Armen beträgt dabei $\sim 120^\circ$, wie man in der Abbildung 4.2 (e) deutlich sehen kann.

Die Reaktionskinetik ist in Abbildung 4.6 dargestellt, wobei die Gesamtlänge der CdSe-Nanopartikel gegen die Reaktionsdauer aufgetragen wird. Die Daten für die Länge der Partikel basieren auf den TEM-Studien (Tabelle 4.1). Es kann eine gleichmäßige Zunahme der Länge mit der Reaktionszeit festgestellt werden. Der Anstieg der Temperatur um 7°C (von 270°C auf 277°C) entspricht der thermischen Energie von $0,56$ meV und ist damit im Vergleich zu den Eigenenergien der synthetisierten Nanopartikel sehr klein.

Fasst man die Ergebnisse aus den UV-VIS- und den TEM-Untersuchungen zusammen, so kann man einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Partikelemission (bzw. Absorption) feststellen. Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit der Absorptionsenergie von

den Partikelradii und veranschaulicht damit den Quanten-Confinement Effekt. Nach der Theorie ist die Bindungsenergie eines ($1S_{3/2}1S_e$)-Exzitons mit der Breite der verbotener Zone E_g verbunden (siehe das Kapitel 3.1.4). Mit Hilfe der Brus-Gleichung 3.4^[72] und der empirischen Relation $\varepsilon_\lambda = 5857 \cdot D^{2,65}$ von W. Yu^[125] lassen sich die experimentellen Abhän-

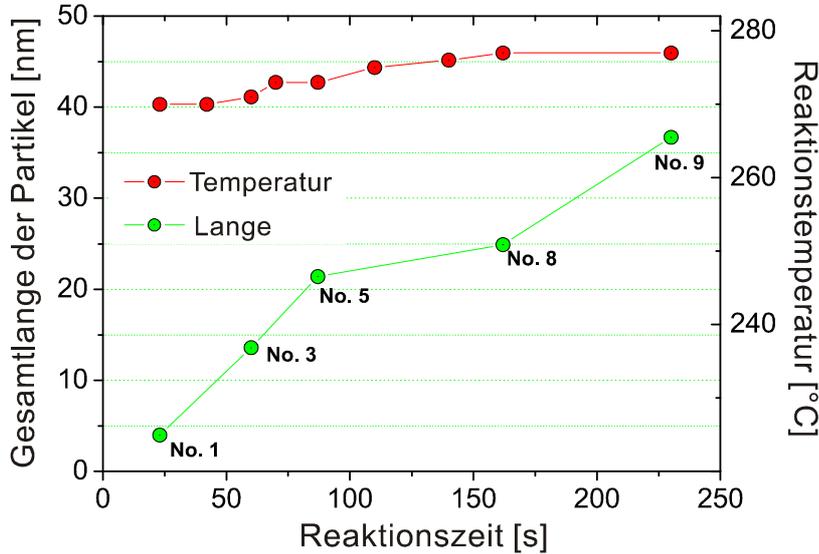


Abbildung 4.6: Gesamtlänge der CdSe-TOPO-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur.

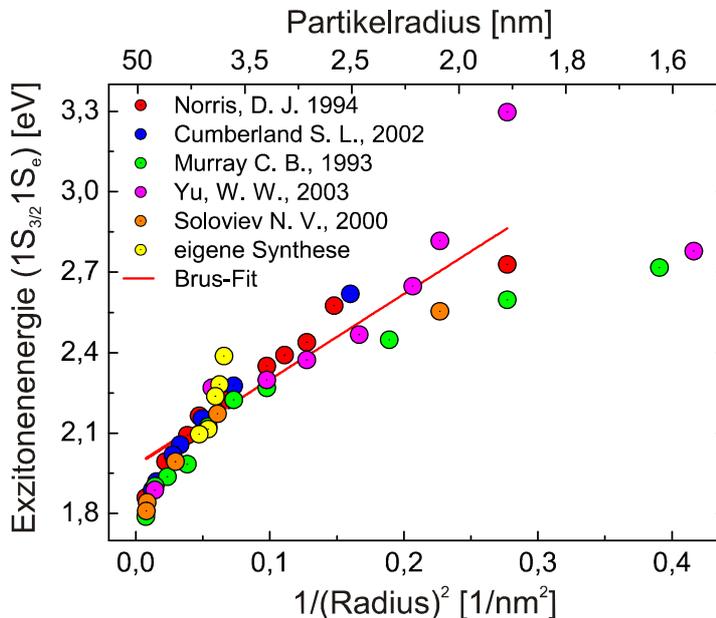


Abbildung 4.7: Energie der niederenergetischsten ($1S_{3/2}1S_e$)-Exzitonen in Abhängigkeit vom Durchmesser eines Armes der CdSe-TOPO-Nanopartikel. Die Kurvenanpassung basiert auf der Brus-Formel 3.4. Neben den eigenen Daten wurden ebenfalls bereits veröffentlichte Daten aufgetragen^{[144],[36],[125],[45,117]}.

gigkeiten $E(R)$ anpassen. Damit wurden die eigenen Daten und die aus publizierter Literatur verglichen. Der Korrelationskoeffizient lag dabei bei allen Anpassungskurven zwischen 0,93 und 0,97. Zur Vereinfachung ist in Abbildung 4.7 nur eine Anpassungskurve gezeigt. Eine gewisse Abweichung der eigenen Punkte vom Gesamttrend lässt sich vermutlich durch Oberflächendefekte der CdSe-Kerne erklären. Es ist bekannt, dass die Kristallstruktur von sehr kleinen Nanopartikeln aufgrund der großen Krümmung an der Oberfläche der Partikel gestört wird^[52]. An der Oberfläche der Nanopartikel entstehen also Kristalldefekte, die auf elektronische und phononische Eigenschaften des CdSe-Kerns einen großen Einfluss ausüben können. Bei kleinen CdSe-Nanopartikeln können daher die durch Defekte verursachten optischen Effekte über den Confinement-Effekt dominieren, was eine eindeutige Auswertung der Daten erschwert. Die Oberflächenbedeckung der hergestellten CdSe-Nanopartikel mit TOPO-Liganden wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt. Eine typische TGA-Kurve ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Ab ~ 183 °C beginnt die Probe an Masse zu verlieren. Bei ~ 344 °C sind 2,231 mg (48,3%) der Gesamtmasse der Probe zersetzt und mit dem Trägergas wegtransportiert. Die nächste Zersetzungsreaktion findet zwischen ~ 437 °C und ~ 530 °C statt. Dabei entweichen weitere 10,2% der Probenmasse. Übrig bleibt eine Substanz aus purem Cadmiumselenid (das letzte Plateau). Nach den Arbeiten von E. Foos^[47], J.-K. Lee^[46] findet zuerst die Zersetzung von freien und schwach an den CdSe-Partikeln gebundenen TOPO/TOP/HPA-Stabilisatoren statt (Abbildung 4.8, Be-

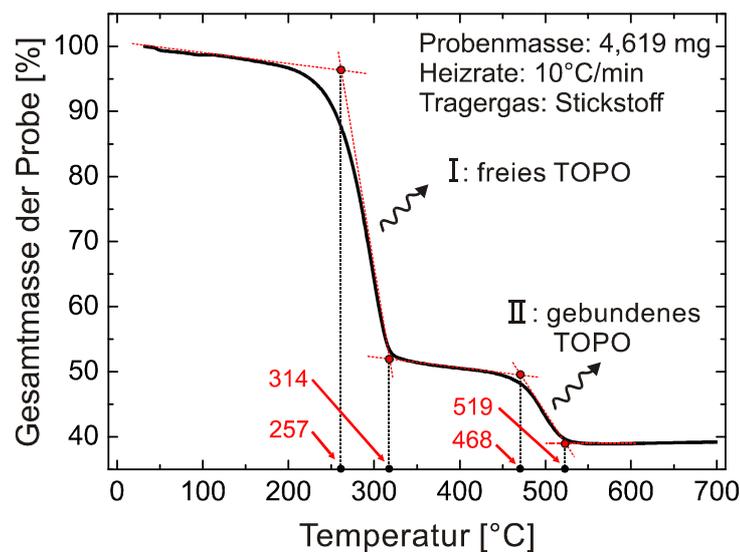


Abbildung 4.8: TGA-Messung von CdSe-TOPO-Nanopartikeln (die Kurve entspricht der Probe Nr. 3.). Die Bereiche, in denen die freie oder an die Nanopartikel gebundene TOPO-Liganden zersetzt werden, sind durch die sog. Onset-Temperaturen gekennzeichnet.

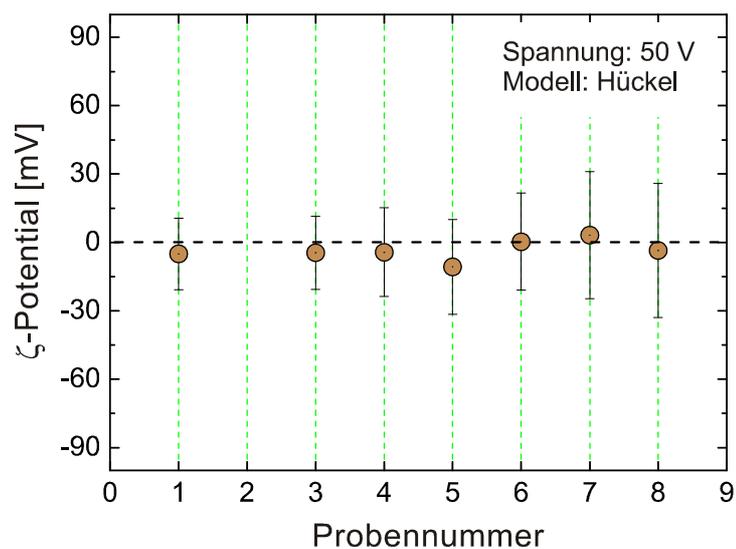
reich I). Die Schmelztemperatur der TOPO-Liganden liegt bei 328 °C und ist sehr nahe an der Temperatur, bei der der erste Massenverlust eintritt. Eine geringe Abweichung zwischen der Schmelztemperatur der TOPO und dem gemessenen Schmelzintervall kann durch die eventuelle Präsenz von TOP/HPA-Liganden erklärt werden^[46]. Die zweite Abbaustufe (Abbildung 4.8, Bereich II) ist auf den Zerfall von gebundenen Stabilisatoren (meist TOPO-Liganden) zurückzuführen. Aus dem Massenverlust - bezogen auf die Anzahl von gebundenen TOPO-Molekülen pro CdSe-Nanopartikel - ergibt sich der Bedeckungsgrad. Die Abschätzung der Anzahl von Cd^{δ+}-Atomen an der Oberfläche eines CdSe-Nanopartikels ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb wurde eine von *J.-K. Lee*^[46] vorgeschlagene Methode verwendet. Hierbei betrachtet man ein CdSe-Nanopartikel, das aus mehreren CdSe-Paaren gebaut ist. Die Bindungslänge des Paares Cd^{δ+}-Se^{δ-} von 2,62 Å erlaubt die Abschätzung ihres Eigenvolumens. Die gesamte Anzahl von CdSe-Paaren in einem Nanopartikel berechnet sich nach: $N_{\text{CdSe-Paaren}} = \frac{\text{Gesamtvolumen der Nanopartikel}}{\text{Eigenvolumen des CdSe-Paares}}$. Zieht man nun

die Bindungslänge 2,62 Å von dem Partikeldurchmesser ab, so bekommt man den Durchmesser eines imaginären Teilchens, in denen die Anzahl der CdSe-Paare auf die gleiche Weise ermittelt wird. Schließlich zieht man die Anzahl der CdSe-Paare in einem realen und einem imaginären Partikel von einander ab und bekommt dann die Anzahl der CdSe-Paare an der Oberfläche. Die Bedeckungen wurden für ausgewählte Proben der synthetisierten CdSe-Nanopartikel berechnet (Tabelle 4.2). Wie bereits aus den theoretischen Vorarbeiten erwartet, liegt die Bedeckung wegen der sterischen Hinderung der Alkylketten der TOPO-Liganden im Bereich von 40% und sinkt beim Übergang von kleinen zu großen Nanopartikeln (siehe Kapitel 3.1.2). Daher ist die sterische Repulsion von großen kolloidalen CdSe-Nanopartikeln teilweise geschwächt, wodurch die Partikel ausfallen können. Dies wurde durch eine langzeitige Beobachtung der Kolloide bestätigt.

Die statische Ladung der hergestellten CdSe-Nanopartikel lässt sich durch Bestimmung ihrer elektro-phoretischen Beweglichkeit ermitteln. In Abbildung 4.9 sind die aus der Beweglichkeit berechneten Werte des ζ-Potentials aufgelistet. Dabei wurde das *Hückel*-Modell der geladenen Kugeln verwendet. Unter Berücksichtigung der Messungsgenauigkeit konnten keine statischen Aufladungen bei den CdSe-TOPO-Nanopartikeln nachgewiesen werden. Dies erklärt schließlich auch die Beobachtung, daß schwach TOPO-stabilisierte Partikel nach längerer Lagerung ausfallen können.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der TGA-Messungen an den hergestellten CdSe-TOPO-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form.

Probe Form Länge l = Durchmesser d =	Nr. 1 Kugel 4,0 nm 3,9 nm	Nr. 3 Stab 9,6 nm 4,0 nm	Nr. 5 Bipod 17,3 nm 4,1 nm	Nr. 8 Tripod 20,6 nm 4,3 nm	Nr. 9 Tetrapod 32,1 nm 4,6 nm
Probengewicht [mg]	4,501	4,619	4,551	2,897	3,668
Massenverlust (gebundenes TOPO) [mg]	0,307	0,493	0,310	0,170	0,121
Massenverlust (gebundenes TOPO) [μmol]	0,795	1,276	0,804	0,441	0,314
CdSe-Rest [mg]	1,026	1,795	1,517	1,410	1,815
Stoffmenge CdSe-Rest [μmol]	5,363	9,382	7,929	7,369	9,486
Gesamtzahl von Cd-Atomen in einem NP	302	871	2004	2643	4592
Anzahl von Cd-Atomen an der Oberfläche eines NP	104	243	502	629	1028
Stoffmenge Cd-Atome an der Oberfläche eines NP [μmol]	1,843	2,620	1,987	1,754	2,123
Partikelbedeckung mit TOPO-Liganden [%]	41,6	48,7	40,3	25,1	14,8

Abbildung 4.9: ζ -Potential-Messungen an den CdSe-TOPO-Nanopartikeln.

4.2 SELBSTORGANISATION VON NANOPARTIKELN AN DER TOLUOL/WASSER-GRENZFLÄCHE

In diesem Kapitel wird die spontane Adsorption von CdSe-TOPO-Nanopartikeln an den Grenzflächen zwischen Wasser und Luft, aber auch zwischen Wasser und Toluol, detailliert beschrieben. Dabei wurde sowohl die Adsorptionskinetik der Selbstorganisation, als auch die Struktur der daraus entstandenen grenzflächigen Aggregate bestehend aus den Nanopartikeln, in den Mittelpunkt der Untersuchungen gestellt.

Sphärische und stäbchenförmige CdSe-TOPO-Nanopartikel wurden verwendet. Die Synthese der Partikel wurde gemäß dem im Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahren in den Arbeitsgruppen von *Prof. Todd Emrick*^[145*] (Polymer Science and Engineering, Amherst, USA) und *Dr. Liberato Manna*^[48,146*] (National Nanotechnology Lab of CNR-INFM, Lecce, Italien) durchgeführt. In der Tabelle 4.3 sind die Charakteristika verwendeten CdSe-TOPO-Nanopartikeln zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Daten zu den im Kapitel 4.2 verwendeten Nanopartikeln.

CdSe-TOPO-Nanopartikel		
Lösungsmittel	Toluol	Toluol
Form der Partikel	sphärisch	stäbchenförmig (Breite x Länge)
Partikeldurchmesser	2,3 nm, 4,6 nm, 6,0 nm	(7 x 30) nm, (4 x 34) nm, (4 x 25) nm
Statische Ladung	keine	keine

4.2.1 UNTERSUCHUNGEN MITTELS ZWEIDIMENSIONALER UV-VIS-SPEKTROSKOPIE

Die im Kapitel 3.2.3 beschriebene experimentelle Messungseinrichtung wurde für die Untersuchung der Adsorption von 2,3 nm großen CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Grenzfläche eingesetzt. In Abbildung 4.10 ist ein typisches Intensitätsprofil gezeigt. Dieses wurde z.B. eine Stunde nach dem Beginn des Adsorptionsexperimentes aufgenommen. Innerhalb dieser Zeit haben sich klare Konzentrationsunterschiede zwischen Volumen und Phasengrenze gebildet. Aufgrund der hohen Konzentration von Nanoteilchen an der Grenzfläche (ROI2) ist die Intensität des von dort emittierten Lichtes am höchsten.

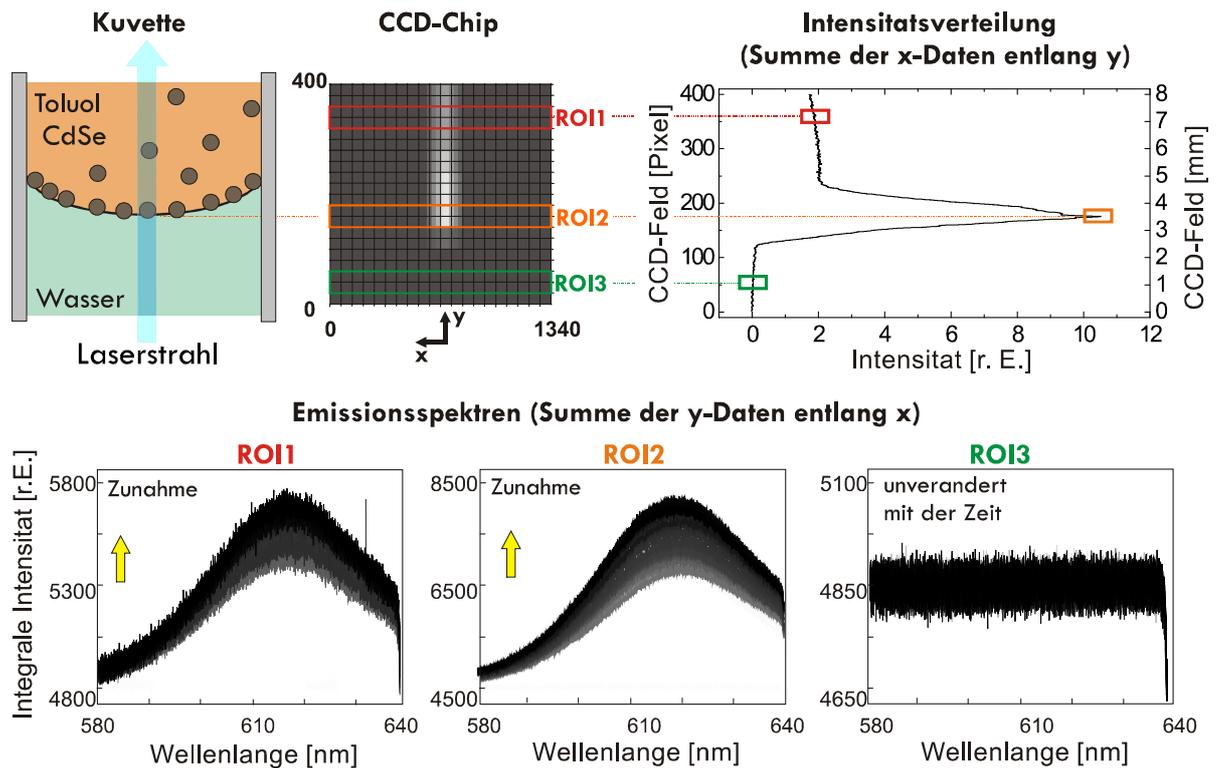


Abbildung 4.10: Eine typische Verteilung der Intensität des Emissionslichts von 2,3 nm großen CdSe-TOPO-Nanopartikeln bei 618 nm senkrecht zur flüssigen Phasengrenze. Das oben gezeigte Profil wurde eine Stunde nach dem Adsorptionsbeginn aufgenommen. Unten sind die Ergebnisse der Integration der Intensitätsprofile innerhalb von ROI1, ROI2 und ROI3 dargestellt. Die 200 Spektren sind mit Grautönen gekennzeichnet. Mit der Adsorptionszeit ändert sich der Ton von weiß zu schwarz.

Fernab der Grenzfläche (ROI1) entspricht die Emission der Volumen-Konzentration der Partikel. Bei 618 nm fehlt im Wasser (ROI3) jegliche Intensität.

In Abbildung 4.10 (unten) sind die berechneten Emissionsspektren der 2,3 nm Nanopartikel in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit dargestellt. Die Spektren sind durch die Summierung von Intensitätswerten aller Pixel innerhalb jeder ROI entlang der x-Achse zustande gekommen. Man sieht z.B., dass an der Phasengrenze (ROI2) die Intensität mit fortschreitender Adsorption ansteigt. Zum einen bestätigt dies, dass die CdSe-TOPO-Nanopartikel sich tatsächlich mit der Zeit an der flüssigen Grenzfläche anreichern. Zum anderen lässt sich durch diese Beobachtung eine Aussage über das Maß der Diffusionsfront der Teilchen innerhalb der Dispersion machen. Wenn man also die Zunahme der Intensität innerhalb des ROI2 beobachtet, muss sich die Front der Teilchenbewegung außerhalb dieses Bereiches befinden. Nach dem Kapitel 3.2.3 beträgt die Höhe eines ROIs acht Pixel. Ein Pixel ist 20 μm breit. Die Diffusionsfront erstreckt sich also oberhalb der flüssigen Phasengrenze für

mindestens 160 μm . Die ROI2 wurde, laut der theoretischen Beschreibung in Kapitel 3.2.2 als 71 Pixel unterhalb der ROI1 definiert. Das entspricht einem Abstand von 1420 μm . Innerhalb des ROI1 wurde ebenfalls eine Zunahme der Intensität festgestellt. Allerdings ist sie ungefähr fünfmal kleiner als die Zunahme an der Grenzfläche. Diese Differenz kann mit unterschiedlichen Mechanismen der Diffusion der Teilchen zusammenhängen. In der Nähe der Grenzfläche wird die freie Diffusion durch den Adsorptionsfluss der Partikel beschleunigt. In ROI3 findet man keine Änderungen der aufgenommenen Intensität. Dies deutet darauf hin, dass die CdSe-TOPO-Nanopartikel während der Adsorption nicht in die wässrige Phase übergehen.

Die Fläche unter jedem Spektrum in Abbildung 4.10 entspricht der Gesamtzahl von lichtemittierenden Nanopartikeln^[147]. Jedes Spektrum aus ROI2 wurde in dem Wellenlängenbe-

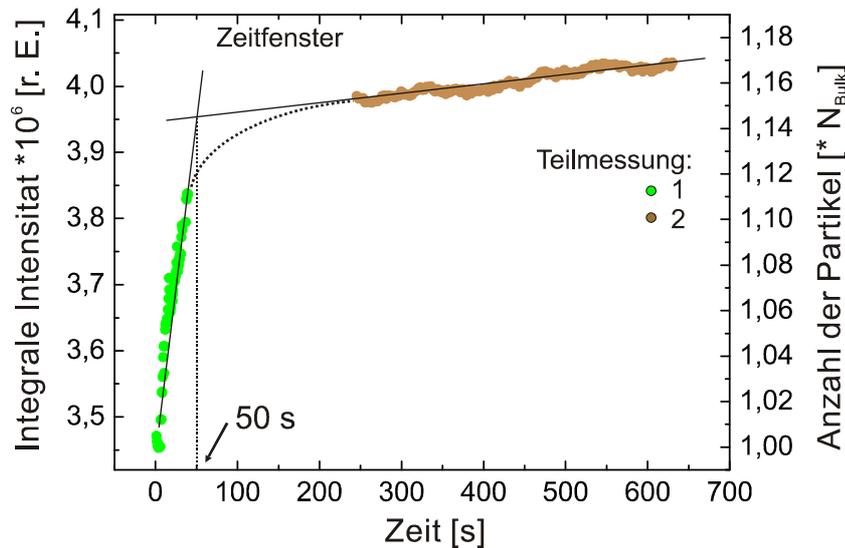


Abbildung 4.11: Adsorptionskinetik von 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Grenzfläche, aufgenommen mit Hilfe von 2D-UV-VIS Spektroskopie. Die Konzentration der Nanopartikel in Toluol: $c = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Die Punkte stellen die Ergebnisse der Integrierung der aus ROI2 berechneten Emissionsspektren dar. Die integrale Intensität ist zu der Anzahl von adsorbierten Nanoteilchen an der Grenzfläche proportional.

reich von 580 nm - 660 nm integriert. Die daraus entstandenen Werte wurden in relativen Einheiten gegen die Adsorptionszeit aufgetragen. In Abbildung 4.11 ist zu sehen, dass die Messung aus zwei Teilen bestand (bedingt durch die Umstellung von Kurzzeit- auf Langzeitmessung). In der Zwischenzeit, in der keine Messpunkte aufgenommen werden konnten, ist eine Interpolationskurve eingezeichnet. Zu Beginn der Adsorption steigt die Intensität

(bzw. die Anzahl der adsorbierten Nanopartikel) sehr schnell. Die Steigung der experimentellen Kurve ist im ersten Messungsteil am höchsten. Wie bereits aus den theoretischen Grundlagen zu erwarten ist, wird die Adsorption von Nanopartikeln an der frisch gebildeten Grenzfläche bei $t \rightarrow 0$ durch die freie Diffusion gegeben. In einem zweiten Teil der Messung weist die experimentelle $I(t)$ -Kurve eine kleinere Steigung auf. Die Anreicherung der Grenzfläche mit den Nanopartikeln erfolgt etwas langsamer, da die Adsorption nun diffusions- und kinetisch kontrolliert abläuft (siehe Kapitel 3.1.7). Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln in der Nähe der Phasengrenze muss dabei eine wichtige Rolle spielen (weitere Diskussion dazu in Kapitel 4.2.3). Die Normierung auf die N_{Bulk} Anzahl von Nanoteilchen im ROI2 ist auf der rechten Skala aufgetragen. Man stellt also eine Zunahme der Anzahl der adsorbierten Nanopartikeln von ca. 18% fest.

Die Überschneidung der Regressionsgeraden aus der Teilmessung 1 und 2 kennzeichnet die Geltungsbereiche der diffusions- und diffusions- und kinetisch kontrollierten Adsorptionsmechanismen. Der Wechsel zwischen den beiden erfolgt ca. 50 s nach dem Beginn des Adsorptionsexperimentes (Abbildung 4.11). Vergleicht man diese Zeit mit den Ergebnissen aus Untersuchungen der dynamischen Grenzflächenspannung, die im nächsten Kapitel und im Kapitel 4.2.4 (Konzentrationsabhängigkeit, die Serie von 2,3 nm Partikeln) vorgestellt werden, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest (siehe auch die Diskussion im Kapitel 4.2.3). In Abbildung 4.12 (a) ist z. B. in der oberen Ecke eine logarithmische Auftragung der dynamischen Grenzflächenspannung gegen die Zeit abgebildet. Für den Fall der 2,3 nm großen Nanopartikel dauert die erste Adsorptionsphase, die durch den ersten Bereich stetiger Steigung gegeben ist, ca. 200 s. Die Konzentration der CdSe-Nanopartikel in Toluol war hier allerdings 12 Mal kleiner als bei den Untersuchungen mittels der 2D-UV-VIS-Spektroskopie. Daher erwartet man einen kleineren Wert für die freie Diffusion der Teilchen in der niedriger konzentrierten Lösung. Folglich verläuft auch die Anreicherung der Partikel an der flüssigen Phasengrenze langsamer. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den beiden Experimenten überein.

4.2.2 EINFLUSS DER GRÖÖE DER ADSORBIERENDEN NANOPARTIKEL

Gemäß den Gleichungen 3.16 können die an der flüssigen Phasengrenze adsorbierten Nanopartikel die freie Energie der Grenzfläche herabsetzen. Für die experimentellen Studien des Adsorptionsverhaltens wurden daher CdSe-TOPO-Nanopartikel mit drei unter-

schiedlichen Kern-Durchmessern von 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm (siehe Tabelle 4.3) untersucht. Die Anordnung verlief an der Phasengrenze zwischen Toluol und Wasser bei der Raumtemperatur. Die molaren Konzentrationen der verwendeten nanopartikulären kolloidalen Lösungen wurden gleich gewählt: $c = (3,75 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ mol/L. Die Adsorptionskinetik wurde durch die Aufnahme von DST-Kurven erfasst und die Ergebnisse aus den drei DST-Messungen in Abbildung 4.12 (a) dargestellt.

Bei gleicher Konzentrationen der Nanopartikel und gleicher Temperatur sinkt die Spannung der Toluol/Wasser-Grenzfläche jeweils auf $\gamma_{\infty} = 21,8$ mN/m (6,0 nm), $\gamma_{\infty} = 23,8$ mN/m (4,6 nm) und $\gamma_{\infty} = 25,7$ mN/m (2,3 nm). Man sieht, dass die Herabsetzung der Grenzflächenspannung von der Partikelgröße abhängt, und zwar je größer die Partikel sind, desto größer ist der Effekt. Zunächst soll hier allerdings die typische Form der DST-Kurven erklärt werden. Zu Beginn der Adsorption ist die Phasengrenze noch nicht mit Nanopartikeln bedeckt. Daher entspricht die am Anfang gemessene Grenzflächenspannung derjenigen zwischen reinem Toluol und Wasser: $\gamma_{ow} = 35,7$ mN/m (Das Fehlen der ersten experimentellen Punkte in allen DST-Kurven in Abbildung 4.12 ist auf die Rechnerleistung und technische Eigenschaften des Tensiometers zurückzuführen, welches die Datenaufnahme zu Beginn verzögert). Im Laufe der Zeit führt jedoch die Adsorption von jedem einzelnen Nanopartikel zu einer Senkung der *Gibbschen* freien Energie der Phasengrenze um einen Betrag von ΔE (Gleichungen 3.16 - 3.19). Wenn also N Nanopartikel an der Grenzfläche adsorbieren, wird die Grenzflächenenergie um $N \cdot \Delta E$ verringert. Die Senkung der Grenzflächenspannung ist also mit der Anzahl von adsorbierten Nanopartikeln direkt verbunden. Schließlich führt die Adsorption zur Entstehung eines zweidimensionalen grenzflächigen Films aus Nanoteilchen. Die Dichte des Films (Bedeckung), definiert als die Zahl der Partikel pro Flächeneinheit, hängt von der Relation zwischen Adsorptions- und Desorptionsraten ab. Sobald beide Raten gleich sind, herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Phasengrenze und dem Volumen. Das Wort „dynamisch“ bedeutet, dass im Gleichgewicht zwischen der Phasengrenze und dem Volumen ein ständiger Austausch von Nanopartikeln stattfindet, d.h. die Anzahl von adsorbierten Teilchen pro Zeitintervall wird von der Anzahl der desorbierten Teilchen kompensiert. Dabei kommt die DST-Kurve zu einem Plateau mit der Grenzflächenspannung γ_{∞} . Der beschriebene Prozess liefert allerdings eine etwas vereinfachte Darstellung über die Adsorption von Nanopartikeln an flüssigen Grenzflächen. Streng genommen wird die Adsorption von mehreren zusätzlichen Faktoren beeinflusst, wie der Wechselwirkung zwischen einzelnen Nanopartikeln, der Krümmung der Phasengrenze, der Energie-

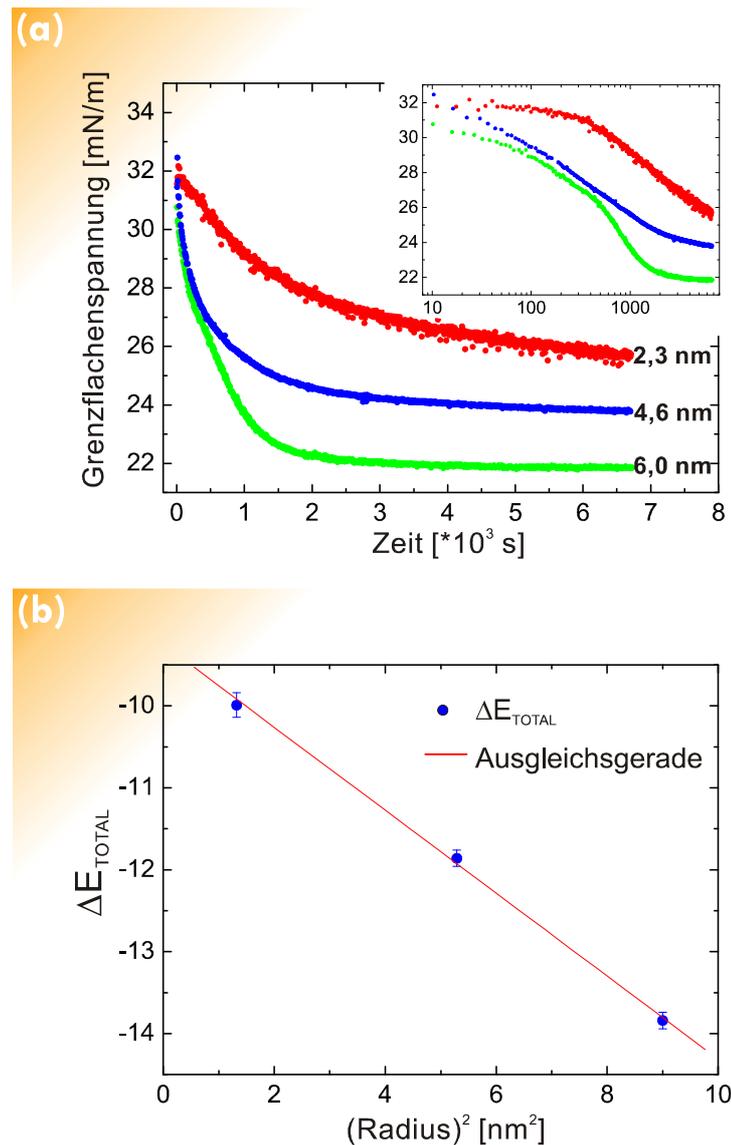


Abbildung 4.12: **(a)** Dynamische Grenzflächenspannung gegen die Zeit während der Adsorption von 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Phasengrenze bei Raumtemperatur. Oben rechts ist die logarithmische Auftragung der Daten gezeigt. Die Konzentration von allen Partikeln: $c = (3,75 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ mol/L. **(b)** Der Energiegewinn $\Delta E_{TOTAL} = \gamma_{\infty} - \gamma_{OW}$ der Phasengrenze vs. Partikelradius R^2 (siehe Gleichung 3.16).

barriere für die Adsorption in der Nähe von Grenzfläche, usw. All diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Die Tatsache, dass die 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel in der Lage sind, die ursprünglich hohe Grenzflächenspannung stärker als die 4,6 nm, oder 2,3 nm Partikel herabzusetzen, bedeutet, dass im Zustand des dynamischen Gleichgewichts ein Film aus 6,0 nm Nanopartikeln insgesamt mehr Fläche der flüssigen Phasengrenze bedeckt. Aufgrund der hohen De-

sorptionsenergie von $\sim 22,4 k_B T$ werden sich die 6,0 nm Nanopartikel länger an der Grenzfläche aufhalten (die grenzflächige „Lebensdauer“ ist hoch). Die Desorptionsrate von großen Nanopartikeln ist daher spürbar kleiner als beispielsweise die der 2,3 nm großen Partikeln. Somit können sich mehr große Nanopartikel an der Grenzfläche ansammeln, bevor es zu einem Ausgleich von Adsorptions-, und Desorptionsrate kommt. Anders gesehen, können aber die 2,3 nm großen Nanopartikel die Grenzfläche dichter belegen und damit einen höheren Energiegewinn gewährleisten. Solche kleinen Partikel können jedoch leichter ins Volumen zurück versetzt werden ($\Delta E(2.3 \text{ nm}) \sim 3,3 k_B T$). Statistisch gesehen passieren solche Anregungen bei der Raumtemperatur sehr oft. Das dynamische Gleichgewicht zwischen der Phasengrenze und dem Volumen wird im Fall der 2,3 nm Nanopartikel also früher eintreten, ohne ein hohes Maß der Bedeckung der flüssigen Grenze zu erreichen. Damit ist die Grenzflächenspannung im dynamischen Gleichgewicht vergleichsweise hoch: $\gamma_\infty(2,3 \text{ nm}) = 25,7 \text{ mN/m}$. Das Verhalten von 4,6 nm Nanopartikeln ist dem von 6,0 nm, oder 2,3 nm Partikeln ähnlich, jedoch liegt die Fähigkeit zum effektiven Herabsetzen der Toluol/Wasser-Grenzflächenenergie zwischen den beiden Extremfällen (siehe die Abbildung 4.12 (a)). Die logarithmische Auftragung in der oberen Ecke des Graphen zeigt, dass die Senkung der Grenzflächenspannung mit der Zeit nicht stetig verläuft. Eine DST-Kurve der 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel besteht zum Beispiel aus drei Bereichen mit unterschiedlichen Steigungen. Die mit diesem Effekt verbundenen Adsorptionsmechanismen werden im Kapitel 4.2.3 diskutiert.

Es ist zu beachten, dass aufgrund der Existenz der Desorption der Nanopartikel von der Grenzfläche, eine 100%-ige Bedeckung streng genommen nie erreicht werden kann (unter Berücksichtigung des geometrischen Füllfaktors). Die experimentell beobachteten Filme aus CdSe-Nanopartikeln weisen allerdings immer eine etwas höhere Dichte auf, als theoretisch erwartet. Die Erklärung dafür liegt in der anziehenden Wechselwirkung zwischen den einzelnen - bereits an der Phasengrenze adsorbierten - Nanopartikeln (Kapitel 4.2.3). Die Tatsache, dass es einen Kraftaustausch zwischen den adsorbierten Nanoteilchen (oder auch zwischen den Nanoteilchen und der Grenzfläche) gibt, erfordert eine entscheidende Korrektur im thermodynamischen Modell der Adsorption. Nur unter der Annahme, dass die Nanoteilchen an der Grenzfläche untereinander wechselwirken, kann man das Fehlen eines Plateaus bei der Adsorption von allen Nanopartikeln erklären. In der logarithmischen Auftragung in Abbildung 4.12 (a) sieht man, dass die grenzflächigen Strukturen aus 6,0 nm, und 4,6 nm Nanopartikeln nach 3000 s und 4000 s den Zustand des Quasi-Gleichgewichts mit

dem Volumen erreichen. Bei der Adsorption von 2,3 nm Teilchen der gleichen Konzentration wird ein solcher Zustand selbst nach 7000 s nicht erreicht. In früheren Studien (siehe das Kapitel 3.1.2 und Ergebnisse aus TGA-Messungen im Kapitel 4.1) wurde bereits gezeigt, dass die Dichte der TOPO-Schale mit der Größe der Nanopartikel abnimmt. Die sterische Abschirmung durch die Liganden-Schalen kann also bei den großen Nanopartikeln nachlassen. Die 6,0 nm, und 4,6 nm Nanopartikel werden mehr für die gegenseitige Wechselwirkung mit einander anfällig, besonders im dynamischen Gleichgewicht, wo sie an der Phasengrenze dicht beieinander platziert sind. Die Wechselwirkung kann einerseits einen elektrostatischen Ursprung aufgrund der statischen Ladungen an manchen CdSe-Facetten haben (siehe das Kapitel 3.1.3), andererseits, nach *H. Jaeger*^[148*], können die van der Waals-Kräfte zwischen den stabilisierenden TOPO-Liganden von unterschiedlichen Nanopartikeln miteinander in Wechselwirkung treten. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Nanoteilchen ist ebenfalls nicht auszuschließen^[55]. Den gleichen Wechselwirkungseffekt zwischen adsorbierten Nanoteilchen können, nach *A. Kralchevsky*^[149] auch die Kapillarkräfte hervorrufen. Im Allgemeinen zwingen die zwischen den Partikeln wirkenden Kräfte die CdSe-TOPO-Nanopartikel, sich gegenseitig anzuziehen (oder mit den Alkylketten der TOPO-Schalen sich aneinander zu „verhaken“). Dadurch wird der natürliche thermodynamische Mechanismus der ungestörten Desorption beeinflusst und die Desorptionsrate wird etwas gesenkt. Daher werden aus großen Nanopartikeln dichte und stabile Aggregate an der Phasengrenze gebildet, was in dieser Arbeit experimentell mehrmals bestätigt wurde. Die 2,3 nm Nanopartikel besitzen jedoch eine kompakte TOPO-Schale. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei aufeinander treffende 2,3 nm Teilchen miteinander in eine Wechselwirkung treten, ist viel geringer. Jedoch ist sie nicht gleich Null. Obwohl aufgrund der hohen Mobilität der kleinen Nanopartikel die flüssige Phasengrenze schnell mit dem Adsorptiv gesättigt werden kann, verbleiben im Durchschnitt weniger Teilchen an der Grenzfläche dauerhaft. Die hohe Rate der thermodynamischen Desorption sorgt für eine hohe Zahl der von der Grenzfläche abwandernden Partikeln. Im Vergleich zu der Aktivierungsenergie der Desorption ist die Energie der potenziellen Wechselwirkung zwischen kleinen CdSe-Nanopartikeln sehr klein. Der Mechanismus des „Haftens“ kann nur über längere Adsorptionszeiten zur Entstehung von stabilen grenzflächigen Filmen führen. 7000 s nach dem Beginn der Messung verbleibt also der Film aus 2,3 nm Nanopartikeln immer noch im Prozess der Restrukturierung und Umgestaltung aufgrund der dominierenden Rolle der Desorption. Die Einzelheiten zur inneren Struktur der grenzflächigen Filme aus Nanopartikeln werden im

Kapitel 4.2.3 diskutiert.

Der durch die Adsorption verursachte Energiegewinn pro Partikel ΔE steht, gemäß der *Pieranski*-Gleichung 3.9, in einer quadratischen Abhängigkeit vom Partikelradius R . Doch in einem realen System kann die Abnahme der Grenzflächenenergie nicht nur durch die Adsorption von Partikeln verursacht werden. Die an den CdSe-Nanopartikeln nicht gebundenen TOPO-Liganden, die in jeder Lösung vorhanden sind, weisen amphiphile Eigenschaften auf und sind damit grenzflächenaktiv. Ihre Adsorption an der flüssigen Grenzfläche kann zu einer zusätzlichen Senkung der Oberflächenspannung führen und somit die Auswertung von DST-Kurven erschweren. Um die beiden Effekte voneinander zu trennen, wurde der gesamte Energiegewinn im dynamischen Gleichgewicht $\Delta E_{TOTAL} = N \cdot \Delta E = \gamma_{\infty}(R) - \gamma_{OW}$ gegen das Quadrat der Partikelradien R^2 aufgetragen. In Abbildung 4.12 (b) ist die entsprechende graphische Auftragung zu sehen. Die experimentellen Punkte lassen sich mit einer Gerade fitten. Der Korrelationskoeffizient betrug dabei -0,999. Damit ist eindeutig bewiesen, dass die Senkung der experimentellen DST-Kurve nur durch die Adsorption von Nanopartikel, und durch keine anderen zusätzlichen Einwirkungen verursacht wurde.

4.2.3 STRUKTUR DER GRENZFLÄCHIGEN FILMEN AUS CDSE-NANOPARTIKELN

In diesem Abschnitt werden die Entstehungsdynamik und die Struktur von nanopartikulären Filmen beschrieben. Dafür wurden die an der Grenzfläche entstehenden Aggregate nach unterschiedlichen Adsorptionszeiten auf TEM-Probenhalter übertragen und mittels Elektronenmikroskopie abgebildet. Die genaue Beschreibung der Probenpräparation ist im Kapitel 3.2.8 gegeben (siehe auch die Abbildung 3.14).

Die DST-Kurve, aufgenommen während der Adsorption von 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln, ist in Abbildung 4.13 (a) gezeigt. Die Buchstaben oberhalb der DST-Kurve markieren die Zeitpunkte, zu denen die TEM-Proben hergestellt wurden und stimmen mit den Bezeichnungen in Abbildung 4.13 (b) überein. Die Kurvenform ähnelt der in Abbildung 4.12 (a) gezeigten Kurve. Innerhalb der ersten etwa 7000 s nimmt die Grenzflächenspannung ab und erreicht ein Plateau beim Wert von $\gamma_{\infty}(6 \text{ nm}) = (24,9 \pm 0,1) \text{ mN/m}$. Die logarithmische Auftragung zeigt, dass die Adsorption in drei Regimen erfolgt. Im ersten Regime bleibt die Grenzflächenspannung verhältnismäßig konstant und nahe am Wert der reinen Phasengrenze. Im zweiten Regime nimmt die Grenzflächenspannung rasch ab. Im dritten Bereich wird die Senkung der DST-Kurve fortgesetzt, allerdings mit wesentlich kleinerer

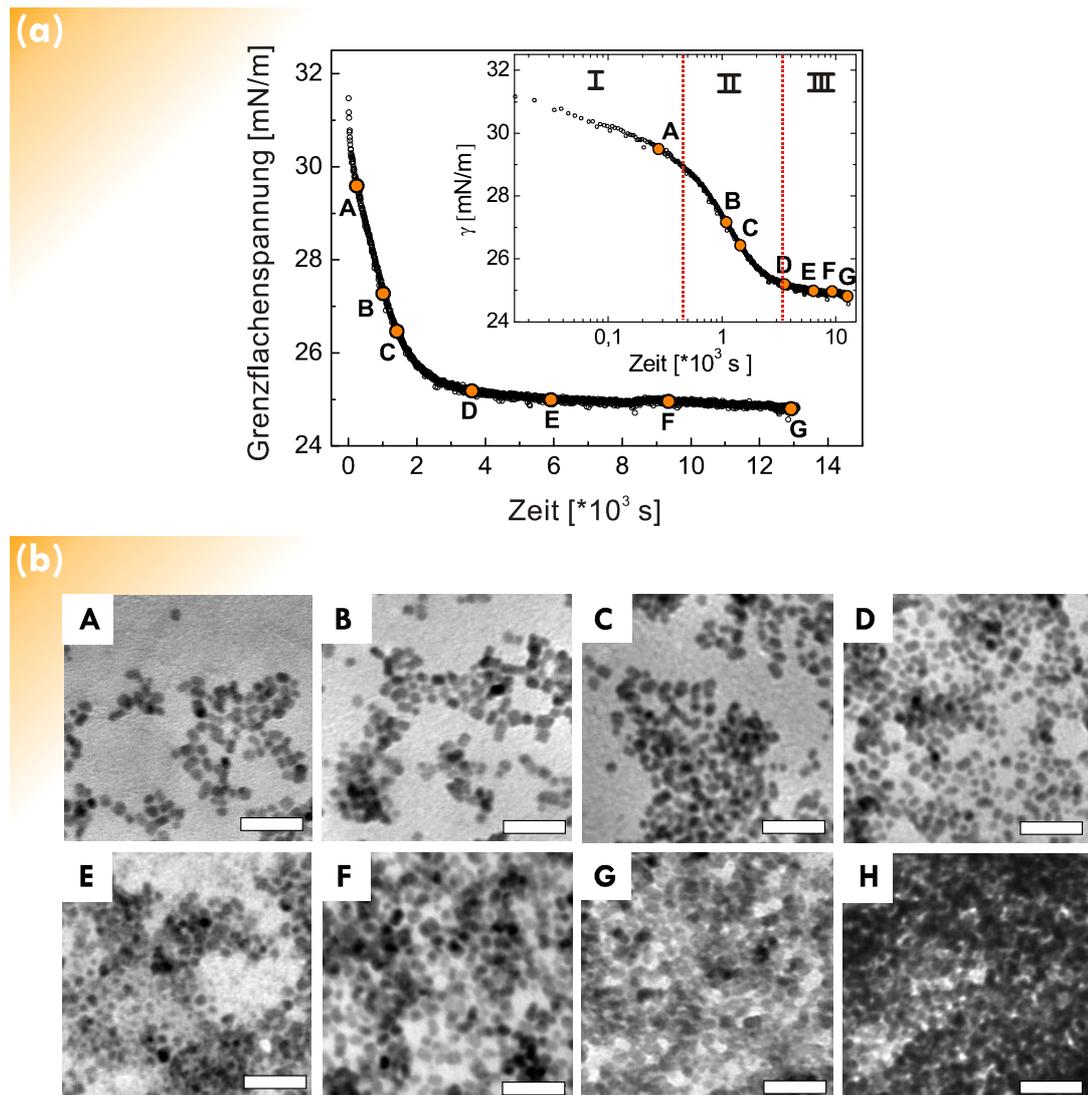


Abbildung 4.13: **(a)** Änderung der Grenzflächenspannung vs. Zeit während der Adsorption von 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Phasengrenze bei Raumtemperatur. Die Konzentration beträgt $c = 1,58 \cdot 10^{-6}$ mol/L. **(b)** Serie von TEM-Aufnahmen der entstandenen grenzflächigen Aggregate aus Nanopartikeln; A: 250 s, B: 1000 s, C: 1400 s, D: 3600 s, E: 5900 s, F: 9400 s, G: 12900 s, H: 45 Std. Skalierungsbalcken entspricht 40 nm.

Steigung. Dem Adsorptionsverhalten nach ähneln sich an dieser Stelle Nanoteilchen und Tenside (oder Proteine). Es ist bekannt, dass die Adsorption von Tensiden und Proteinen an den flüssigen Phasengrenzen auch in drei Regimen erfolgt^[150-152]. Diese Beobachtung wird in der o.g. Literatur auf folgende Weise erklärt: Innerhalb des ersten Adsorptionsbereiches wird das Verhalten der Tenside in der Nähe der Phasengrenze durch die *Stokesche* Diffusion bestimmt. Außerdem spielt im ersten Adsorptionsregime die chemische

Affinität der Moleküle an der Grenzfläche eine wesentliche Rolle. Ist die Lösung verdünnt, gelangen die aktiven Moleküle rasch aus dem Volumen zu der flüssigen Phasengrenze ohne sich im Subsurface-Bereich aufzuhalten. Dies führt zu einer schnellen Anreicherung der Grenzfläche mit dem Adsorptiv. Untersuchungen der Adsorptionskinetik von Tensiden mit Hilfe von Ellipsometrie und radioaktiven Markern haben gezeigt, dass die Oberflächenkonzentration von Molekülen während des gesamten Adsorptionsprozess kontinuierlich zunimmt. Das bedeutet, dass die Moleküle, trotz ihrer Anwesenheit an der flüssigen Phasengrenze, nicht zur Senkung der Grenzflächenenergie beitragen. Im Fall von Proteinen haben *C. J. Beverung et al.* deren „anomales Adsorptionsverhalten“ mit konformativen Änderungen in der Proteinstruktur an der Phasengrenze erklärt^[151]. Im zweiten Adsorptionsregime erfolgt fast die gesamte Senkung der Grenzflächenspannung. Dazu tragen zwei Adsorptionsmechanismen bei. Der erste Mechanismus ist die Reorientierung und Restrukturierung von Tensiden an der Grenzfläche. Daraus folgt die Freisetzung von unbedeckten Flächen der Phasengrenze. Diese werden von anderen adsorbierten Molekülen genutzt, ihre konformative Prozesse zu realisieren. Dieser Prozess erinnert an die zweidimensionale Entfaltung eines Grenzflächenfilms und spielt eine dominierende Rolle im zweiten Adsorptionsregime. Die zeitliche Dauer des zweiten Regimes ist daher ein Maß für die Flexibilität der grenzflächigen Gebilde gegenüber strukturellen Umgestaltungen. Der andere Adsorptionsmechanismus ist die Adsorption von neuen Molekülen aus dem Volumen an die freigesetzten Flächen. Die beiden Adsorptionsmechanismen tragen gemeinsam dazu bei, dass die *Gibbsche* freie Energie der flüssigen Grenzfläche sehr schnell herabgesetzt wird. Das dritte Adsorptionsregime beginnt, wenn ein viskoelastischer Film aus adsorbierten Molekülen gebildet wird. Der Mechanismus der Restrukturierung aus dem zweiten Regime verliert seine führende Rolle. Neben ihm übernimmt ein anderer Adsorptionsprozess: die Verdichtung des oberflächigen Films durch die Adsorption/Desorption von Molekülen eine gleichberechtigte Rolle. Im dritten Adsorptionsregime erreicht die Monolage aus Tensiden ihre maximale Dichte. Darüber hinaus kann im dritten Adsorptionsregime ein mehrlagiger Film aus adsorbierten Molekülen entstehen.

In unseren Experimenten mit CdSe-Nanopartikeln ist der Existenzbereich des ersten Adsorptionsregimes mit der römischen Zahl I markiert (Abbildung 4.13 (a)). Die Geltungsdauer des Regimes I entspricht ungefähr den ersten 300 s der Messung. Rückschlüsse auf die Verteilung der Nanoteilchen zur unterschiedlichen Adsorptionszeiten kann man aus TEM-Studien ziehen. In Abbildung 4.13 (b) sind repräsentative Ausschnitte aus TEM-Aufnahmen

gezeigt. Der Ausschnitt **A** präsentiert Nanopartikelaggregate, die innerhalb von 250 s an der Phasengrenze entstanden sind. Die erste TEM-Aufnahme ist damit dem ersten Adsorptionsbereich zuzurechnen. In der Abbildung **A** sieht man einzelne, separierte Nanopartikel. Die meisten bilden aber kleine Agglomerate. Diese Beobachtung bekräftigt die Vermutung der Existenz einer Wechselwirkung zwischen den CdSe-TOPO-Nanopartikeln (siehe das vorherige Kapitel). Die digitale Bildanalyse eines größeren Bildausschnitts zur selben Zeit ergibt eine Bedeckung der Bildfläche mit Nanoteilchen von 18,6%. Dieser Wert ist sehr hoch, unter Berücksichtigung, dass 18,6% der flüssigen Fläche innerhalb von nur 250 s (nur 2% von der gesamten Experimentdauer) besetzt wurde. Der Mechanismus der Adsorption von Nanopartikel ist also demjenigen von den grenzflächenaktiven Molekülen ähnlich (rasche Oberflächenbedeckung und kleiner Oberflächenspannungseffekt). Die dominierende Triebkraft ist die freie Diffusion der Teilchen aus dem Sublayer zur unbedeckten Toluol/Wasser-Phasengrenze. Die Partikel werden dabei sofort durch die flüssige Grenze aufgenommen. Die nächsten Aufnahmen **B** und **C** in Abbildung 4.13 (b) dokumentieren den Stand des grenzflächigen Films jeweils 1000 s bzw. 1400 s nach Beginn der DST-Messung und sind dem zweiten Adsorptionsregime zuzuordnen. Auf den Bildern **B** - **C** kann das Wachstum von Clustern aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln verfolgt werden. Die Grenzflächenbedeckung nimmt weiter zu, allerdings etwas langsamer: 33,2% **B** und 43,6% **C**. Die Cluster werden nicht nur größer, sondern auch kompakter (Aufnahme **C**), was für eine gewisse Flexibilität der Nanopartikel an der Phasengrenze spricht. Die Untersuchungen mittels FLIP/FRAP (siehe *Y. Lin et al.*^[153*]) und mittels DLS (präsentiert von *F. Reincke et al.*^[154]) haben allerdings gezeigt, dass die laterale Diffusion der Nanopartikel entlang der flüssigen Grenzfläche um vier Größenordnungen langsamer ist, als die Diffusion im Volumen. Man sollte daher beachten, dass die strukturelle Umgestaltung der nanopartikulären Aggregate immer ein Bestandteil des Adsorptionsvorganges ist. Die Diffusion entlang der flüssigen Grenzfläche spielt daher bei der Entstehung von grenzflächigen Filmen eine sekundäre Rolle. Die führende Rolle im zweiten Adsorptionsregime wird daher von der diffusionskontrollierten Adsorption der Nanopartikel aus dem Volumen übernommen. Der Unterschied zu dem Regime I besteht darin, dass die flüssige Grenzfläche immer weniger freie Adsorptionsplätze für die ankommenden Partikel bietet. Man sollte also mit mehr Wechselwirkung zwischen den CdSe-TOPO-Nanopartikeln in der Nähe der Phasengrenze rechnen (dazu mehr im Kapitel 4.2.4). Im weiteren Verlauf der Adsorption werden die getrennten nanopartikulären Cluster zusammenwachsen. Diesen Fall veranschaulicht die TEM-Aufnahme **D**, wo die Anordnung

aus CdSe-Nanopartikel einem ungeordneten Netzwerk ähnelt (Regime III). Solche Strukturen werden innerhalb einer Stunde an der Phasengrenze gebildet. Die Oberflächenbedeckung beträgt dabei 55,3%. Die nächste Aufnahme **E** zeigt den Film aus Nanopartikeln, der die flüssige Fläche zu 64,2% bedeckt. Im Vergleich mit der Aufnahme **D** ist also eine Zunahme von fast 9% festzustellen. Zeitlich gesehen, wurden dafür aber fast 1,5 Std benötigt. Das gestattet einen Rückschluss auf die zunehmende Rolle der interpartikulären Wechselwirkungen im oberflächigen Film. Diese führen zur Entstehung von starken wechselseitigen Beziehungen zwischen den adsorbierten Nanopartikeln. Die strukturelle Transformation des Films erfolgt nun viel langsamer als im Regime II. Es ist nicht auszuschließen, dass gerade in diesem Adsorptionsstadium die Schicht aus CdSe-Nanopartikeln ihre mechanische Stabilität erhält (dazu detailliert im Kapitel 4.3). Die Aufnahmen **F** und **G** gehören zum letzten Adsorptionsregime und wurden jeweils 2 Std. 40 min. bzw. 3 Std 30 min. nach dem Beginn der Adsorption aufgenommen. Die beiden TEM-Bilder zeigen eine fast vollständige Membran aus Nanoteilchen, gekennzeichnet durch Bedeckungen von 78,7% und 91,6%. An manchen Stellen haben sich Nanopartikel in zwei oder mehr Schichten adsorbiert (Bild **F**). Solche Ansammlungen sind vermutlich durch die Probenpräparation entstanden (siehe das Kapitel 3.2.8), denn auf dem nächsten Bild **G** sind sie nicht mehr vorhanden. Zum Bildungsmechanismus der Membran im letzten Adsorptionsstadium tragen die Verdichtung des Films durch die Reorganisation der Partikel und das Adsorptions-, Desorptionsverhalten der Nanopartikel in der Nähe von der Grenzfläche bei. Durch die laterale Diffusion oder Desorption der Partikel werden kurzfristig kleine Flächen freigesetzt. Diese werden für eine weitere Umstrukturierung des Films oder für die Aufnahme von neuen Partikeln aus dem Volumen genutzt. Die letzte Aufnahme **H** zeigt den Film aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln, der innerhalb von 14 Std. an der Grenzfläche zwischen Toluol und Wasser entstanden ist. Die Oberflächenbedeckung ist nah zu 100%. Die Membran besteht aus mehreren Lagen. In den späteren Untersuchungen haben sich solche nanopartikuläre Strukturen als reißfest, elastisch und permeabel erwiesen. Über die mechanischen Eigenschaften der Membranen aus CdSe-Nanopartikel wird im Kapitel 4.3 berichtet.

Untersuchungen der Adsorptionsfilme aus 6,0 nm großen Nanopartikeln mit Hilfe des Kryorems sollten die bereits aus TEM-Studien bekannten Morphologien der nanopartikulären Aggregate (siehe Abbildung 4.13 (b)) quasi *in-situ* zeigen, um etwaige Trocknungseffekte vollends auszuschließen. Bei der Vorbereitung der Probe für das Kryorems sollten sie

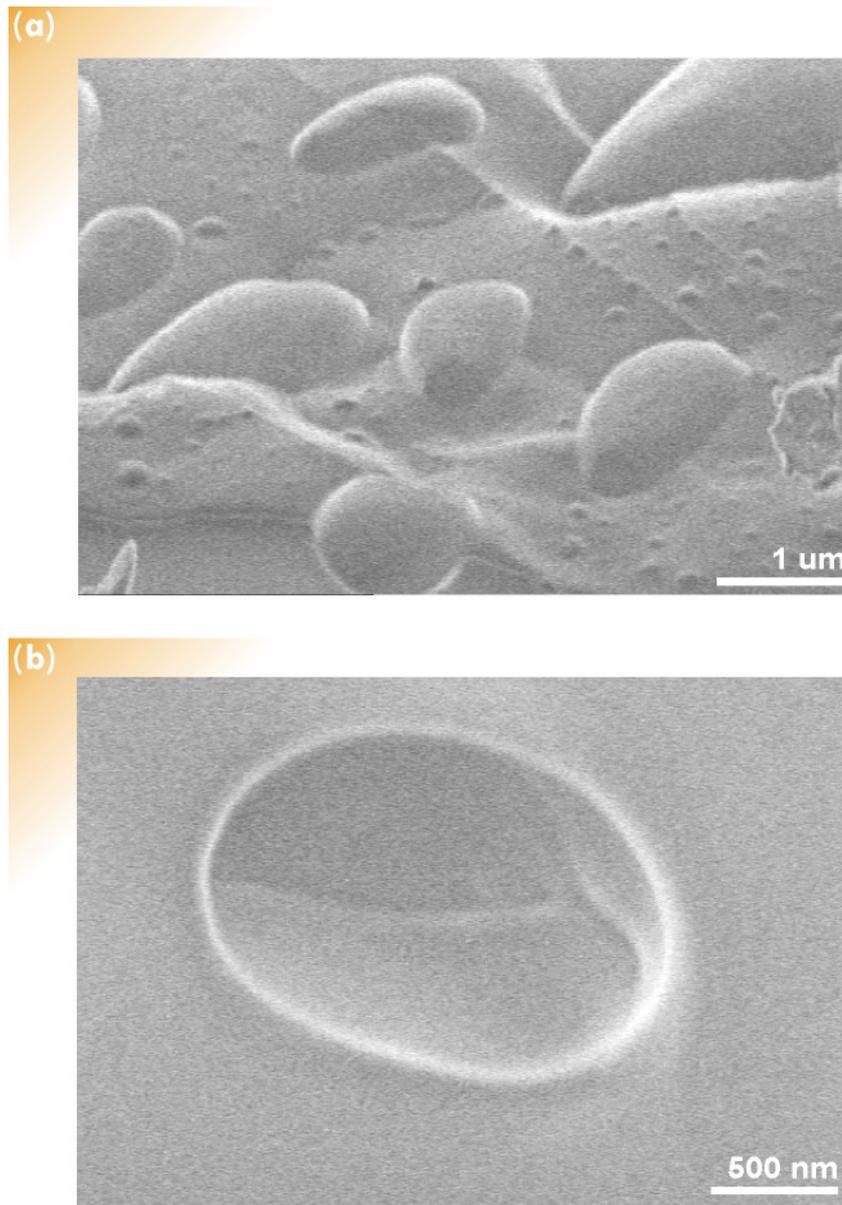


Abbildung 4.14: Kryo-REM Aufnahmen einer mit 6,0 nm großen CdSe-Nanopartikeln stabilisierten Pickering-Emulsion. Die Adsorptionszeit der Partikel beträgt ca. 120 min. Die Präparation der Probe entspricht der Abbildung 3.12 (a) gezeigten Methode.

(a) Wasser/Toluol-Emulsion

(b) Glyzerin/Toluol-Emulsion.

schockartig eingefroren werden (siehe Kapitel 3.2.7). Im Gegensatz zur Probenpräparation bei TEM bringt dies viele Vorteile, z.B. gestattet dies einen Blick in die ungestörte und artefaktfreie Anordnung von Nanoteilchen an der Phasengrenze. In Abbildung 4.14 ist eine Kryo-REM Aufnahme einer gefrorenen Pickering-Emulsion dargestellt. In Abbildung (a) sieht man viele Wasser-Tröpfchen die in die Außenphase aus Toluol mit 6,0 nm großen CdSe-Nanopartikeln eingebettet sind. Um den Effekt der thermischen Ausdehnung beim

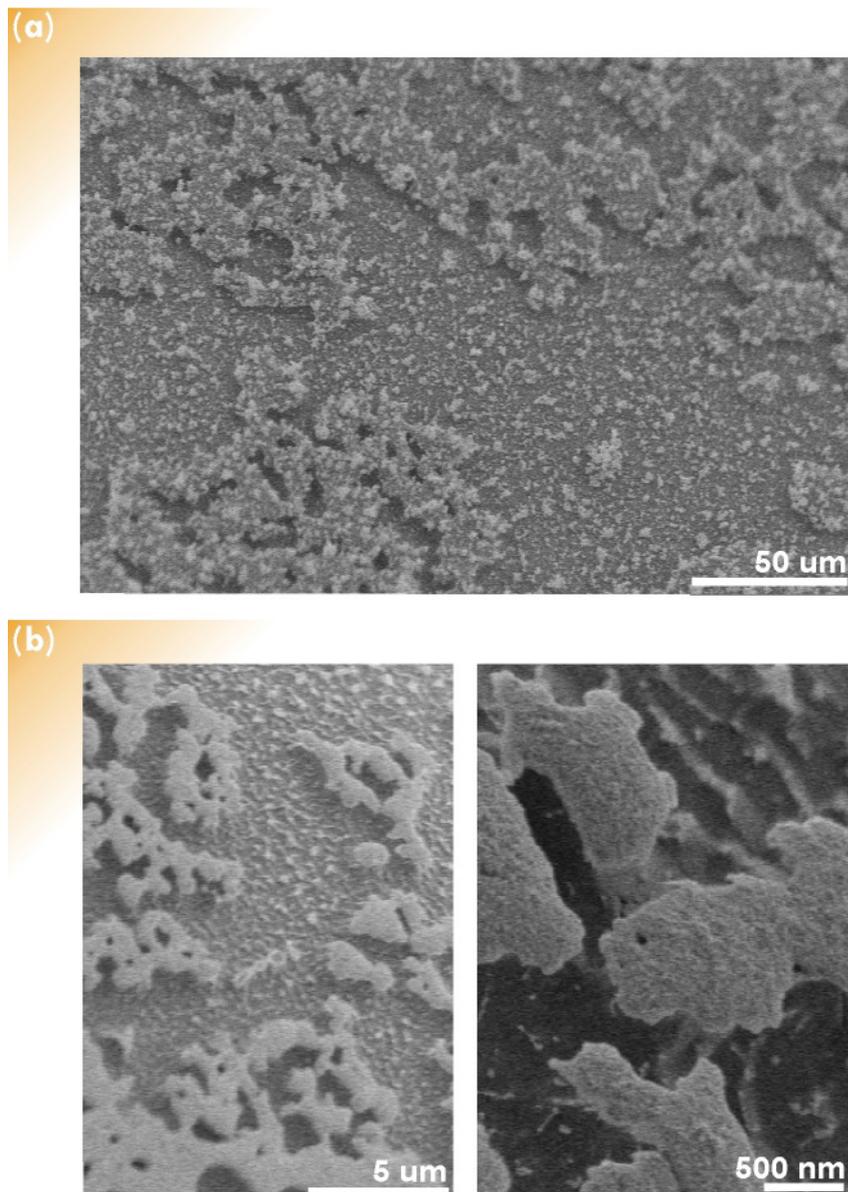


Abbildung 4.15: Kryo-REM Aufnahmen einer Toluol/Wasser-Grenzfläche mit adsorbierten 6,0 nm CdSe-Nanopartikeln. Die Adsorptionszeit der Partikel beträgt ca. 60 min. Die Präparation der Probe entspricht der Abbildung 3.12 (b).

(a) Probenoberfläche

(b) Die gleiche Probe nach dem Sublimieren innerhalb von 15 min bei $T = -90^{\circ}\text{C}$.

Frieren zu minimieren und den Kontrast der REM-Aufnahmen zu erhöhen, wurde in einem weiteren Experiment Glycerin anstelle von Wasser verwendet (Abbildung 4.14 (b)). Einzelne Nanopartikel auf der Oberfläche der Tropfen konnten mit dieser Methode leider nicht aufgelöst werden. Wurde die Probe nach der in Abbildung 3.12 (b) beschriebenen Bruch-Methode hergestellt, konnten die Nanopartikel mit dem Bruch entfernt werden. Eine eingefrorene Wasser-Oberfläche mit adsorbierten 6,0 nm Nanopartikeln ist in Abbildung 4.15

dargestellt. Gemäß der Adsorptionszeit von ca. 60 min, lassen sich die Kryo-REM Aufnahmen mit den TEM-Aufnahmen **D** und **E** der Abbildung 4.13 (b) vergleichen. Die Kryo-REM Aufnahmen weisen die Existenz von verschiedenen nanopartikulären Agglomeraten nach. Sie sind 2 - 3 μm groß und nahezu homogen über die ganze Probenfläche verteilt. Die viel kleineren, heller erscheinenden Aggregate auf den Inseln, die man in Abbildung (a) erkennt, sind Eiskristalle. Sie lassen sich bei -90°C entfernen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.15 (b) dargestellt, wo die übriggebliebenen nanopartikulären Gebilde zu sehen sind. Somit ist die Bildung von Agglomeraten aus adsorbierten CdSe-TOPO-Nanopartikeln, wie zunächst in Abbildung 4.13 (b) gezeigt, mit einer alternativen, artefaktfreien Abbildungsmethode bestätigt worden.

Als Nächstes wurden die Strukturen der grenzflächigen Filme aus anisotropen CdSe-TOPO-Nanopartikel untersucht. Dafür wurden CdSe-TOPO-Nanostäbchen mit einer mittleren Breite von 7 nm und mittleren Länge von 30 nm verwendet (siehe Tabelle 4.3). Die bei der Adsorption von Nanostäbchen aufgenommene DST-Kurve ist in Abbildung 4.16 (a) dargestellt. Die Form der Kurve ist grundsätzlich derjenigen in Abbildung 4.13 (a) ähnlich. Oben rechts ist eine logarithmische Auftragung gezeigt. In Abbildung sind wieder die drei Adsorptionsregime gekennzeichnet.

Im Laufe der Adsorption von Nanostäbchen nimmt die Grenzflächenspannung vom Anfangswert $\gamma_{o/w} = 35,7\text{ mN/m}$ ab. Nach 11700 s stellt sich ein Zustand des quasistatischen dynamischen Gleichgewichts zwischen der Phasengrenze und Volumen ein. Die Grenzflächenspannung bleibt dabei bei einem Wert $\gamma_\infty = 27,1\text{ mN/m}$ nahezu unverändert. Streng betrachtet wird bei der Adsorption von Nanostäbchen das Plateau im DST-Verlauf nicht erreicht, deswegen wird der Begriff „quasistatisch“ verwendet. Ein weiterer Unterschied zur Adsorption von isotropen Nanopartikeln (Abbildung 4.13 (a)) besteht darin, dass vor dem Erreichen des dynamischen Gleichgewichts die DST-Kurve einen Anstieg aufweist. Dieses Verhalten wurde mehrmals, auch bei CdSe-Nanostäbchen mit anderen Abmessungen, bestätigt. Die Ursache dafür ist in den vermuteten strukturellen Veränderungen im nanopartikulären Film an der Phasengrenze zu suchen. Um dies aufzuklären, wurde der Aufbau der Filme zu unterschiedlichen Adsorptionszeiten mittels TEM untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 (b) zu sehen. Genauso wie in der Abbildung 4.13, stimmen die Bezeichnung durch Buchstaben mit denen, die unterhalb der DST-Kurve angebracht sind, überein. Der Ausschnitt aus der TEM-Aufnahme **A** in Abbildung 4.16 (b) zeigt die innerhalb der ersten 100 s an der Toluol/Wasser-Grenzfläche adsorbierten Nanostäbchen. An der

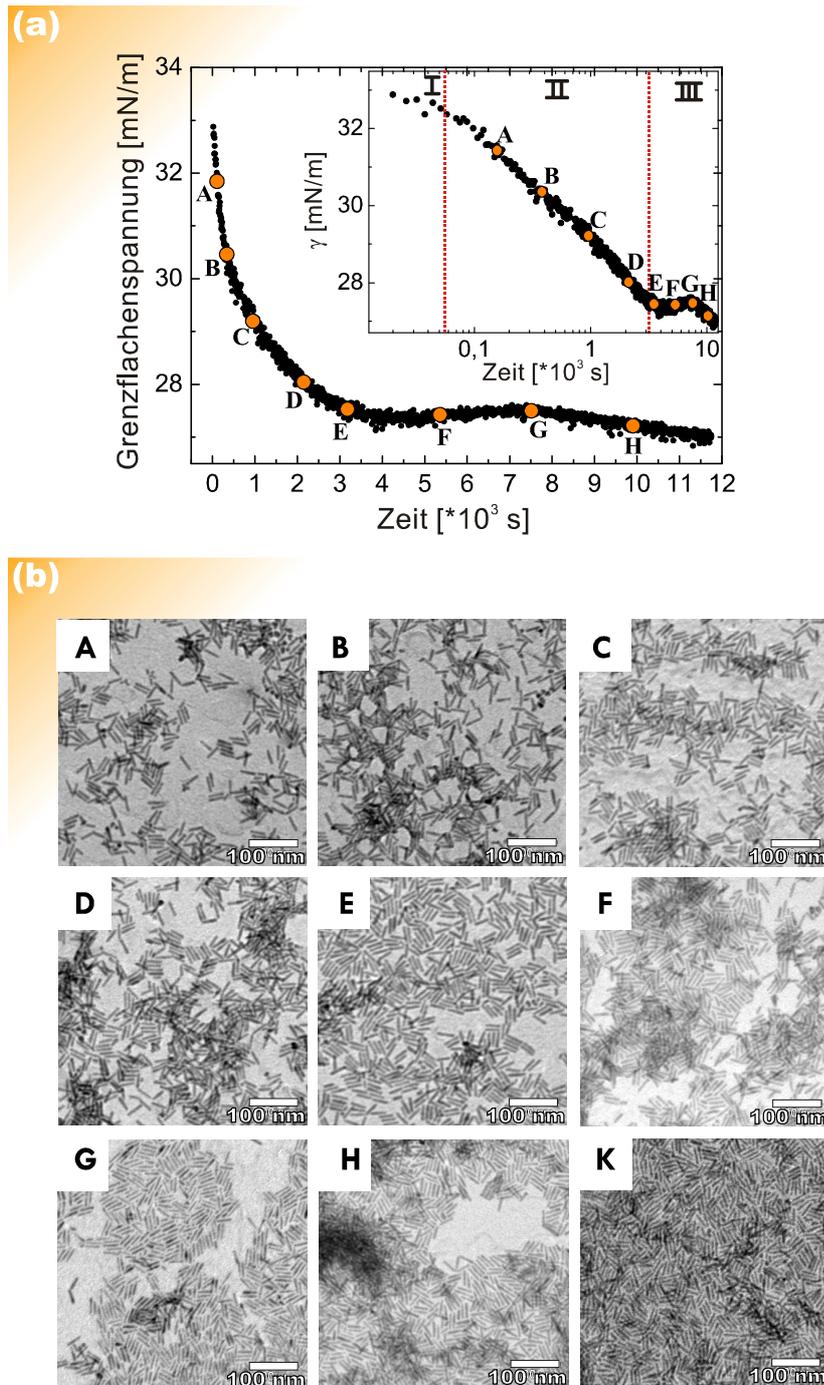


Abbildung 4.16: **(a)** Grenzflächenspannung vs. Zeit bei der Adsorption von CdSe-TOPO-Nanostäbchen (7×30) nm an der Toluol/Wasser-Phasengrenze bei Raumtemperatur.

Die Konzentration der Nanopartikel: $c = 2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

(b) Serie aus TEM-Aufnahmen der entstandenen grenzflächigen Aggregaten aus Nanopartikeln Skalierungsbalken entspricht 100 nm.

Die Adsorptionszeiten: A: 100 s, B: 300 s, C: 950 s, D: 2150 s, E: 3300 s, F: 5400 s, G: 7500 s, H: 9900 s, K: ~ 14 Std.

logarithmischen Auftragung der Adsorptionskinetik in Abbildung 4.16 (a) ist abzulesen, dass der Präparationsmoment der ersten TEM-Probe sehr nah am Bereich des Adsorptionsregimes I liegt. Die Bedeckung der Phasengrenze beträgt dabei 37,1%. Dieser Wert erscheint auf den ersten Anblick sehr hoch. Ein einzelnes (7 x 30) nm-Nanostäbchen bedeckt etwa sechs Mal mehr Fläche der Phasengrenze, als ein sphärisches 6 nm Teilchen. Rechnet man nun aus der Bedeckung die Anzahl der Nanostäbchen an der Grenzfläche zurück, stellt man fest, dass im Vergleich zur Adsorption von sphärischen Nanopartikeln (Abbildung 4.13 (b), Aufnahme **A**) viel weniger Nanostäbchen an der Grenzfläche vorhanden sind (Abbildung 4.16 (b), Aufnahme **A**). Die Erklärung dafür liegt in der freien Diffusion der Nanostäbchen im Volumen, welche bekanntlich eine entscheidende Rolle zu Beginn der Adsorption spielt. Der geschätzte *Stokes-Einsteinsche* Diffusionskoeffizient der Stäbchen ist mindestens um eine Größenordnung niedriger, als im Fall der sphärischen 6 nm-Nanoteilchen^[155]. Demzufolge wird die Anreicherung der Phasengrenze durch Nanostäbchen grundsätzlich langsamer verlaufen. Im Gegensatz zu den 6 nm CdSe-Nanopartikeln besitzen aber die Stäbchen, aufgrund ihrer Größe, eine höhere Desorptionsenergie. Mit der modifizierten *Pieranski-Gleichung* 3.16 aus^[86*] und^[156*] berechnet sich diese zu etwa $1800 k_B T$. Bei Raumtemperatur liegt also die Desorptionsrate von (7 x 30) nm-Nanostäbchen achtzig Mal niedriger, als bei den sphärischen 6,0 nm Nanopartikel (siehe Gleichung 3.19). Daher kann die ursprünglich leere Phasengrenze effektiver mit den Stäbchen bedeckt werden. Dies hat ein schnelles Erreichen einer hohen Oberflächenbedeckung innerhalb von kurzer Zeit zur Folge.

Dennoch erschöpfen sich die Unterschiede zwischen Adsorptionsverhalten von verwendeten isotropen und anisotropen CdSe-TOPO-Nanopartikeln nicht durch ihren Größenunterschied. Die Form der Nanopartikel spielt im Mechanismus der Filmbildung eine entscheidende Rolle. Nachstehend werden daher die konformativen Änderungen des sich mit der Adsorptionszeit ständig verdichtenden nanopartikulären Films verfolgt (Abbildung 4.16 (b), Aufnahmen **A-K**). In TEM-Aufnahme **A** sieht man, dass die Nanostäbchen relativ homogen auf der ganzen Bildfläche verteilt sind. Die meisten davon sind einzelne Partikel. Doch einige Teilchen werden Bestandteil von kleinen Domänen mit jeweils 3-4 Nanopartikeln. Die Domänen werden aufgrund der anziehenden Wechselwirkung zwischen den Stäbchen oder den herrschenden Kapillarkräften an der flüssigen Phasengrenze gebildet. Somit weisen die CdSe-Nanostäbchen innerhalb jeder Domäne eine Vorzugsorientierung auf, die mit ihrer kristallographischen Hauptachse *c* übereinstimmt (Abbildung 4.4). Die mikroskopische Struktur des daraus resultierenden nanopartikulären Films ähnelt daher der nematischen

Phase eines Flüssigkristalls. Unter Berücksichtigung, dass eine gewisse Anzahl von geordneten Domänen aus Nanostäbchen an der Phasengrenze existiert, könnte man hier den Begriff „quasi-nematische“ Phase verwenden. Die Ähnlichkeit mit der nematischen Phase besteht auch darin, dass es keinerlei Positionsfernordnung innerhalb des oberflächigen Films auftritt. Es kann kein Richtungs-Einheitsvektor, bezüglich dessen die Nanopartikel eine Orientierungsordnung aufweisen, definiert werden. Im Laufe der Zeit nimmt die Anzahl der an der flüssigen Grenzfläche adsorbierten Nanostäbchen ständig zu. In TEM-Aufnahme **B** (300 s) ist eine nahezu homogene Verteilung der Partikel festzustellen. Die Bedeckung der flüssigen Grenzfläche ergibt sich zu 39%. Dabei ist die Anzahl von Domänen etwas angestiegen. Die Größe der Domänen hat sich allerdings nicht geändert. Im Durchschnitt besitzen die Nanostäbchen keine bevorzugte Ausrichtung. Die zu späteren Zeitpunkten aufgenommenen TEM-Bilder **C** (nach 950 s) und **D** (nach 2150 s) zeigen, dass sich aus einzelnen Stäbchen und Domänen oberflächige Cluster gebildet haben. Die Struktur der Cluster ist unregelmäßig und undicht. Daher sind die Umgrenzungslinien der entstandenen Formationen unscharf. Der Bedeckungsgrad der flüssigen Phasengrenze steigt von 53% (**C**) auf 69% (**D**). An manchen Stellen hat sich eine zweite Lage aus Nanostäbchen gebildet. 3300 s nach Beginn des Adsorptionsexperiments erreicht die Bedeckung einen Wert von 80% der Gesamtfläche (Aufnahme **E**). Die partikulären Cluster haben ihre maximale Größe erreicht und sind jetzt zusammengewachsen. Im TEM-Ausschnitt **E** sieht man, dass nahezu die gesamte flüssige Fläche homogen mit den Nanostäbchen belegt ist. Allerdings, aufgrund des „quasi-nematischen“ strukturellen Aufbaus des oberflächigen Films, bleiben viele leere Flächen zurück. Die Größe, Form und die Verteilung dieser Räume behindern die bisher diffusionskontrollierte Anlagerung von neuen Nanostäbchen. Um zur Phasengrenze zu gelangen, müssen die Partikel nun mit anderen Partikeln stoßen um ihre Orientierung an die Lücken anzupassen. Der Mechanismus der diffusionskontrollierten Adsorption überlässt also seine führende Rolle dem langsameren Mechanismus der kinetisch kontrollierten Adsorption. Die zunehmende Rolle der wechselseitigen Beziehungen zwischen den Nanostäbchen in der Nähe der Grenzfläche führt zur Restrukturierung der grenzflächigen Aggregate.

Das TEM-Bild **F**, aufgenommen 5400 s nach Adsorptionsbeginn, zeigt, dass die Aggregate aus Nanostäbchen eine höhere Dichte, im Vergleich mit der in der Aufnahme **E**, aufweisen. Dieser Zustand, getrieben von der Minimierung der freien Energie der Phasengrenze, wird durch ein Zusammenrücken der Nanostäbchen und Domänen an der Grenzfläche erreicht. Die Eigenfläche der nanopartikulären Cluster nimmt ab. Die Folge dieses Prozesses ist die

Freisetzung von unbedeckten Toluol/Wasser-Flächen. Die digitale Analyse der TEM-Aufnahme **F** ergibt eine Bedeckung von 78%. Dies ist sehr nah an der Bedeckung, berechnet aus der Aufnahme **E**. Keine Zunahme der Grenzflächenbedeckung von **F** nach **E** kann als Zeichen des Rückkehrs der Toluol/Wasser-Phasengrenze in den ursprünglichen Zustand hoher Energie betrachtet werden. Die DST-Kurve wechselt daher ihre Dynamik (Abbildung 4.16 (a)). Bemerkenswert dabei ist auch der kinetische Aspekt der Restrukturierung des nanopartikulären Films. Augenscheinlich ändern die Nanostäbchen ihre Position an der Phasengrenze sehr langsam. Fast die Hälfte von der gesamten Adsorptionszeit (von Zustand **E** bis zu Zustand **F**) wurde dafür benötigt, um die ersten sichtbaren strukturellen Veränderungen zu initiieren. Nach Messungen von *Y. Lin et al.* ^[153*] ist die laterale Diffusion der Nanopartikel, die den Mechanismus der Restrukturierung unterstützt, vier Größenordnungen kleiner als die Volumen-Diffusion.

Die Anordnung der Partikel in TEM-Aufnahme **G** (7500 s) deutet auf eine Fortsetzung des Umgestaltungs- und Verdichtungsprozesses in der grenzflächigen Membran. Man sieht Aggregate aus dichtgepackten Domänen. Eine Ausrichtung der Domänen tritt nicht auf. Innerhalb der Aggregate sind keine freien Flächen vorhanden. Die Lücken sind groß geworden und trennen die gebildeten, dichten nanopartikulären Strukturen von einander. Die effektive Oberflächenbedeckung nimmt ab und beträgt im Fall **G** 74%. Dies beeinflusst die Energie der Grenzfläche, welche aufgrund der Bedeckungsabnahme zunimmt. In Abbildung 4.16 (a) steigt damit die DST-Kurve und erreicht im Punkt G ihren Höhepunkt. Daraus lässt sich schließen, dass die Restrukturierung des grenzflächigen Films ihre Endphase erreicht hat.

Aus der Literatur sind einige Fälle der Selbstorganisation von Nanostäbchen in flüssigen Medien bekannt. Dabei wurde die Bildung von Domänen aus einzelnen Nanostäbchen beobachtet. Ebenfalls wurden bei zweidimensionalen nanopartikulären Formationen die Übergänge von isotropischer in die nematische und smektische Phasen registriert. In diesen Beispielen wurden äußere Einflüsse auf den nanopartikulären Filmen ausgeübt, um diese Strukturänderungen hervorzurufen. Dazu zählen die Kompression des Films in einem *Langmuir-Blodgett-Trog* ^[157], Einfluss durch äußere elektrische ^[158,159] oder magnetische ^[160] Felder, sowie Kapillarkräfte beim langsamen Trocknen der Nanopartikellösung ^{[156*],[161]}. Der Grund, warum sich in unserem Fall keine geordnete Phase bei der Adsorption von CdSe-Nanostäbchen gebildet hat, liegt daher vermutlich am Triebkraftmangel.

Die TEM-Aufnahme **H** zeigt die flüssige Phasengrenze, die nach 9900 s des Adsorptionsprozesses zu 86% mit den CdSe-Nanostäbchen belegt ist. Der strukturelle Zustand des Films

lässt vermuten, dass die im Abschnitt **G** entstandenen oberflächigen Inseln aus Nanostäbchen zusammen gewachsen sind. Die Mechanismen dieses Wachstums ähneln denjenigen, die bei der Adsorption von isotropen CdSe-Nanopartikeln zur kompletten Belegung der flüssigen Phasengrenze führen (Adsorption von 6 nm Nanopartikeln).

Abbildung **K** entspricht der TEM-Probe nach 14-stündiger Adsorption der Nanostäbchen. Man sieht einen Ausschnitt der flüssigen Grenzfläche, die zu 100% mit der monopartikulären Membran aus CdSe-Nanostäbchen bedeckt ist. Die mikroskopische Struktur des Films kann als „quasi-nematische“ Phase bezeichnet werden.

4.2.4 EINFLUSS DER KONZENTRATION DER NANOPARTIKEL

In den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 wurden die zweidimensionale Spektroskopie und die Methode des hängenden Tropfens für die Untersuchung der Adsorption von kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikel angewandt. Bei der Diskussion der Ergebnisse wurden Aussagen über die Kinetik der Adsorptionsprozesse gemacht. Zum Beispiel wurde, am Ende des Kapitels 4.2.1 darauf hingewiesen, dass die 2,3 nm Nanopartikel bei unterschiedlichen Volumen-Konzentrationen ein unterschiedliches kinetisches Verhalten an der flüssigen Grenzfläche aufweisen (siehe Seite 69). Dieser Einfluss der Konzentration der kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikel auf ihr Adsorptionsverhalten wird in diesem Kapitel erläutert.

Für die erste Messung der dynamischen Grenzflächenspannung wurde eine kolloidale Lösung mit sphärischen 2,3 nm großen CdSe-TOPO-Nanopartikeln der Konzentration $c = 4,49 \cdot 10^{-4}$ mol/L verwendet. Danach wurde dieselbe Lösung zweifach verdünnt und für eine neue Messung genommen. Auf diese Weise entstand eine Serie von neuen DST-Kurven, die in Abbildung 4.17 (a) dargestellt sind. Ebenso wurde die Grenzflächenaktivität von 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens vermessen (Abbildung 4.18). Die logarithmischen Auftragungen in Abbildung 4.17 (b) und Abbildung 4.18 (b), zeigen, dass die Adsorption der Nanopartikel in drei Phasen (oder Regimen, siehe die Diskussion in Kapitel 4.2.3) erfolgt. Dieses Verhalten ähnelt dem Adsorptionsverhalten von nicht-ionischen Tensiden^[150,162,163] oder von Proteinen^[151]. Bei der Adsorption von 2,3 nm Partikeln lassen sich alle drei Regime nur für hochkonzentrierte Lösungen beobachten. Im Gegensatz dazu, weisen die DST-Kurven von 6,0 nm Teilchen bei allen Partikelkonzentrationen drei Adsorptionsregime (Abbildung 4.18 (b)) auf. Die dazu führenden Ursachen wurden bereits im Kapitel 4.2.2 genannt und sind prinzipiell in zwei Gruppen

zu unterteilen. Zum einen spielt natürlich die Adsorptionsenergie, mit der die Nanoteilchen an der flüssigen Grenzfläche adsorbiert werden können, eine entscheidende Rolle. Die 6,0 nm Partikel können die freie Energie der Grenzfläche aufgrund ihrer Größe und damit verbundenen Adsorptionseigenschaften effektiver als die 2,3 nm Partikeln herabsetzen. Ein Zustand des dynamischen Gleichgewichts zwischen der Phasengrenze und dem Volumen, zu dem die Grenzfläche maximal belegt ist, wird daher immer erreicht. Die DST-Kurven der 6,0 nm Partikel bilden deshalb ein Plateau. Ausführlich wurde diese Erklärung im Kapitel 4.2.2 gegeben. Zum anderen spielt die gegenseitige Wechselwirkung zwischen adsorbierten an der Grenzfläche Nanopartikel eine wichtige Rolle. Tritt eine Wechselwirkung auf, verlängert sich die Aufenthaltsdauer der Partikel an der Grenzfläche. Dies unterstützt das Erreichen von hohen Bedeckungsgraden der flüssigen Phasengrenze und begünstigt die Einstellung des Gleichgewichts. Bei der Adsorption von 6,0 nm großen CdSe Nanopartikeln zeigt sich die zwischenpartikuläre Wechselwirkung stärker. Die 2,3 nm Partikel besitzen eine dichte TOPO-Schale und haften selten aneinander. Daher erstreckt sich das Regime II weiter (2,3 nm Partikel, ab $c = 1,41 \cdot 10^{-5}$ mol/L und niedriger, Abbildung 4.17 (b)). Laut der im Kapitel 4.2.3 vorgestellten TEM-Untersuchung, geht innerhalb des zweiten Adsorptionsregimes eine Restrukturierung und zusätzliche Verdichtung des grenzflächigen Films aus Nanopartikel vorstatten. Die langfristige Neubildung der nanopartikulären Aggregate wäre daher ohne zuverlässige sterische Repulsion zwischen den kolloidalen Partikeln unmöglich. Der Ablauf der Adsorption von kleinen Nanopartikel ist daher mit den thermodynamischen Vorstellungen gut vereinbar (Gleichung 3.16). Das Haften der Nanopartikel offenbart sich nur am Ende des Regimes II, sobald eine hohe Anzahl der Teilchen an der Grenzfläche begünstigt wird. Wenn aber die Volumen-Konzentration der 2,3 nm Partikel sehr hoch ist, ab $c = 2,81 \cdot 10^{-5}$ mol/L und höher (Abbildung 4.17 (b)), kann die zeitliche Lage des Regimes I und II verschoben werden. Aufgrund eines hohen Konzentrationsgradienten entsteht ab Beginn ein kräftiger Adsorptionsfluss von Nanoteilchen aus dem Volumen zur Grenzfläche. Dadurch werden sich mehr Partikel an der Grenzfläche akkumulieren und das System kann früher einen dynamischen Stabilitätszustand erreichen. Der Einfluss der Konzentration der Nanopartikel auf die Adsorptionskinetik lässt sich auch aus der Analyse der Existenzdauer des Regimes I aufklären. Es ist bekannt, dass der Adsorptionsmechanismus der Nanoteilchen im Regime I durch ihre freie Diffusion bestimmt wird. Legt man nun eine Regressionsgerade über die Punkte des Regimes I und Regimes II, zeigt ihr Überschneidungspunkt den Zeitmoment, bis wann der Prozess diffusionskontrolliert abläuft. Bei der Konzentration

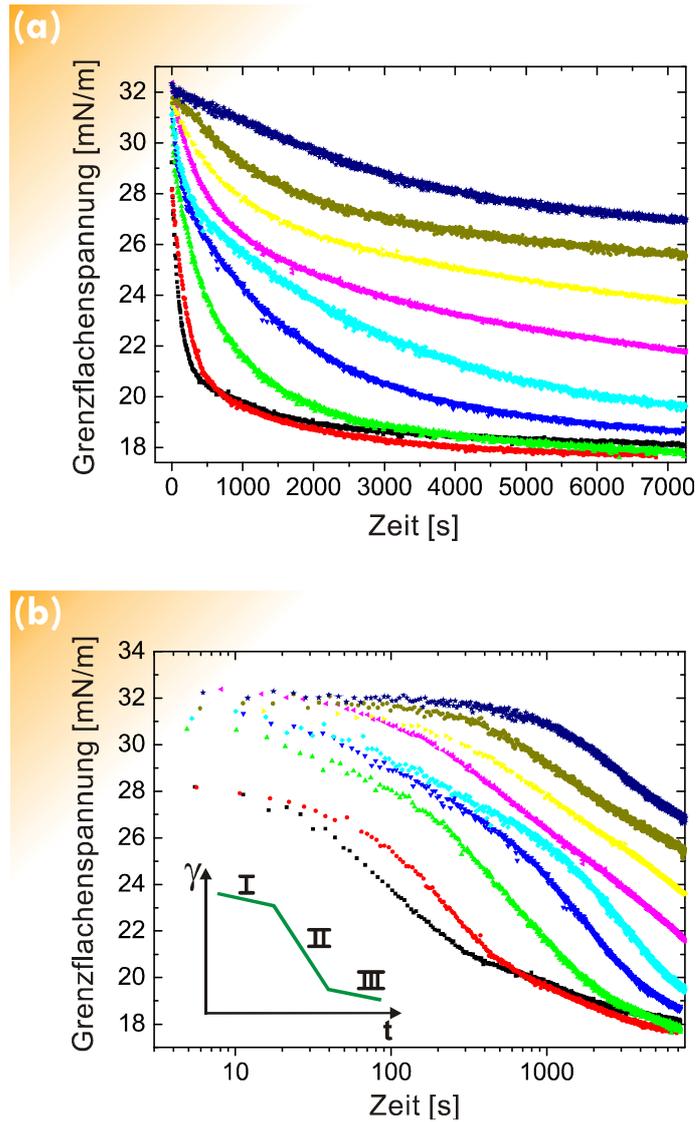


Abbildung 4.17: **(a)** Dynamische Grenzflächenspannung gegen die Zeit bei Adsorption von 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln (an der Toluol/Wasser-Phasengrenze bei Raumtemperatur). Die Konzentrationen der kolloidalen Partikel sind:

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ■ $4,49 \cdot 10^{-4}$ mol/L, | ● $2,24 \cdot 10^{-4}$ mol/L, | ▲ $1,12 \cdot 10^{-4}$ mol/L, |
| ▼ $5,61 \cdot 10^{-5}$ mol/L, | ◆ $2,81 \cdot 10^{-5}$ mol/L, | ◆ $1,41 \cdot 10^{-5}$ mol/L, |
| ▶ $7,05 \cdot 10^{-6}$ mol/L, | ◆ $3,50 \cdot 10^{-6}$ mol/L, | ★ $1,75 \cdot 10^{-6}$ mol/L. |

(b) Logarithmische Auftragung von DST-Kurven. Das Inset zeigt eine Darstellung der drei Adsorptionsregime.

$c = 4,49 \cdot 10^{-4}$ mol/L der 2,3 nm Partikel dauert das Regime I ca. 30 s, bei der Konzentration $c = 1,75 \cdot 10^{-6}$ mol/L ca. 800 s. Diesen Unterschied kann man gemäß der Gleichung 3.24 erklären. Daraus geht hervor, dass sobald ein Konzentrationsgradient von Nanopartikeln zwischen dem Subsurface und der Phasengrenze auftritt, ein Fluss aus Nanoteilchen in Richtung des Bereiches mit der niedrigsten Konzentration entsteht. Je größer der Unterschied in den Konzentrationen ist, desto größer ist der nanopartikuläre Nettostrom. Aus

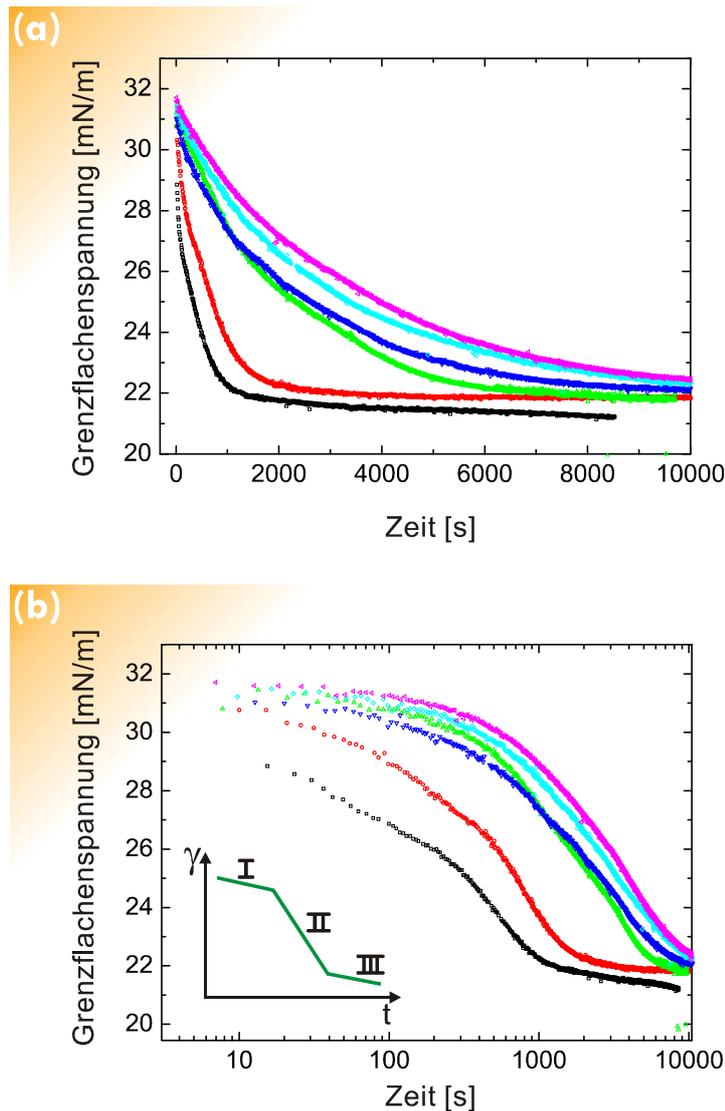


Abbildung 4.18: **(a)** Dynamische Grenzflächenspannung gegen die Zeit bei der Adsorption von 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel an der Toluol/Wasser-Phasengrenze bei Raumtemperatur. Die Konzentrationen der kolloidalen Partikel sind:

■ $6,32 \cdot 10^{-6}$ mol/L, ● $3,16 \cdot 10^{-6}$ mol/L, ▲ $1,58 \cdot 10^{-6}$ mol/L,
 ▼ $7,90 \cdot 10^{-7}$ mol/L, ◆ $3,95 \cdot 10^{-7}$ mol/L, ★ $1,90 \cdot 10^{-7}$ mol/L .

(b) Logarithmische Auftragung von DST-Kurven. Das Inset zeigt eine Darstellung der drei Adsorptionsregime.

diesem Grund erwartet man, dass bei niedriger Volumen-Konzentration ein geringer Zufluss der Nanopartikel an die Grenzfläche erfolgt. Eine typische für Regime II dauerhafte interpartikulare Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen kann ab einer bestimmten Anzahl der Partikel gewährleistet werden. Daher muss eine Mindestkonzentration von Teilchen an der Grenzfläche erreicht werden, damit ein Regime II der Adsorption auftreten kann. Es ist offensichtlich, dass bei kleinen Strömen die Nanopartikel mehr Zeit für das Erreichen der

grenzflächigen Konzentrationsschwelle benötigen werden. Damit sind die Differenzen zwischen Dauer von Regime I bei unterschiedlichen Konzentrationen erklärt.

Die Grenzflächenbedeckung der Toluol/Wasser Phasengrenze mit den adsorbierten 6,0 nm Nanopartikel wurde im Kapitel 4.2.3 diskutiert. In Abbildung 4.11 wurde gezeigt, wie hoch die Dichte des grenzflächigen nanopartikularen Films im Zustand des quasistatischen Gleichgewichts sein kann. Nun werden die in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 dargestellten kinetischen DST-Kurven für die quantitative Analyse der Adsorption von 2,3 nm und 6 nm Nanopartikeln verwendet. Dabei wurden die isothermen Zustandsgleichungen (siehe Kapitel 3.1.7) angewandt. Für jede Konzentration der kolloidalen 2,3 nm Partikel aus Abbildung 4.17 (a) wurden die experimentellen Werte der Grenzflächenspannung bei der Adsorptionszeit von 7200 s als die Gleichgewichtswerte γ_{∞} angenommen. Sie wurden gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen (Abbildung 3.9). Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Mit Zunahme der Konzentration wird der Zustand des dynamischen Quasi-Gleichgewichts bei immer niedrigeren Werten der Grenzflächenspannung erreicht. Analog zum Verhalten von klassischen Tensiden existiert eine kritische Konzentration c^* (*cmc*, Abbildung 3.9), ab der die γ_{∞} -Werte unabhängig von c unverändert bleiben. Das bedeutet, dass der nanopartikulare Film seine maximale Dichte im Gleichgewichtszustand erreicht. Keine weiteren Nanopartikel können von der flüssigen Grenzfläche aufgenommen werden.

Das *Langmuir*-Modell der lokalisierten Adsorption wurde für die Beschreibung der Adsorption von 2,3 nm Nanoteilchen verwendet (siehe Kapitel 3.1.7). Der *Langmuir*-Formalismus wird hier unter folgenden Annahmen verwendet: 1) die adsorbierten Nanoteilchen bilden einen monopartikularen Film an der Phasengrenze aus, 2) die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen kann vernachlässigt werden. Diese Vereinfachungen, wie es bereits in den Kapiteln 4.2.2, 4.2.3 und 4.2.4 gezeigt wurde, sind für die Beschreibung des Adsorptionsprozesses von 2,3 nm Nanopartikel bei niedrigen Konzentrationen anwendbar. Daher wurden die experimentellen Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen über die kritische Konzentration c^* mit Hilfe der *Langmuir-Szyszkowski*-Isotherme (Gleichung 3.31) gefittet. Das Ergebnis entspricht der roten Linie in Abbildung 4.19. Bei der Grenzflächenspannung der reinen Toluol/Wasser-Phasengrenze und bei der Temperatur von $T = 295,15$ K lässt sich die *Langmuir-Szyszkowski*-Isotherme mit den folgenden Fitparameter beschreiben: Grenzflächenkapazität Γ_{∞} (2,3 nm, L.-S.) = $2,41 \cdot 10^{-6}$ mol/m², *Langmuir*-Parameter a_L (2,3 nm, L.-S.) = $6,29 \cdot 10^{-5}$ mol/m³ (Tabelle 4.4). Der Korrelationskoeffizient der *Lang-*

muir-Anpassungskurve liegt bei ca. 0,96. Geht man davon aus, dass im Gleichgewichtszustand alle adsorbierten Nanopartikel einen lückenfreien Film bilden, erhält man eine

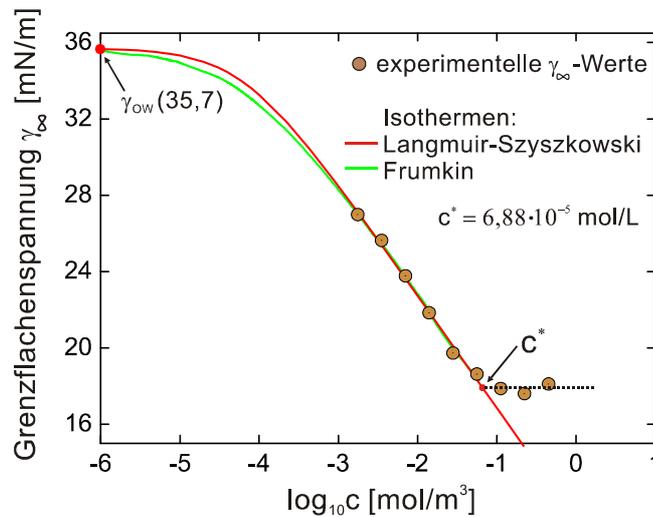


Abbildung 4.19: Quasi-statische Werte der Grenzflächenspannungen γ_{∞} , extrahiert aus der Langzeit-Asymptoten der Abbildung 4.17 (a), gegen den Logarithmus der Volumen-Konzentration c für den Fall der 2,3 nm Nanopartikel. Die Linien zeigen die Ausgleichgeraden, berechnet nach den isothermen Gleichungen von Langmuir-Szyszkowski und Frumkin.

theoretisch geschätzten Wert der maximalen Grenzflächenbedeckung $\Gamma_{\infty}^*(2,3 \text{ nm}) = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$. Somit liegen die experimentellen und theoretischen Werte dicht beieinander. Das bedeutet, dass die 2,3 nm Nanopartikel einen monopartikularen dichten Film an der flüssigen Grenzfläche bilden können. Die Tatsache, dass die Werte für die Grenzflächenkapazitäten Γ_{∞} und Γ_{∞}^* ungleich sind, kann man damit begründen, dass das *Langmuir*-Modell nicht vollkommen der physikalischen Realität des Adsorptionsvorganges entspricht (siehe oben).

Die Adsorption von 6,0 nm Nanoteilchen, beschrieben durch die Anwendung der *Langmuir-Szyszkowski*-Isotherme an die Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen γ_{∞}^{6nm} , liefert einen Wert für die Grenzflächenkapazität von $\Gamma_{\infty}(6,0 \text{ nm, L.-S.}) = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$. Die Abweichung vom theoretischen Wert, $\Gamma_{\infty}^*(6,0 \text{ nm}) = 3,32 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$ beträgt damit knapp eine Größenordnung. Dennoch ist die $\Gamma_{\infty}(6,0 \text{ nm, L.-S.})$ nicht ohne physikalische Bedeutung. Im Vergleich mit $\Gamma_{\infty}(2,3 \text{ nm, L.-S.})$ ist $\Gamma_{\infty}(6,0 \text{ nm, L.-S.})$ um den Faktor 10 größer. Die Kapazität der Grenzfläche ist proportional zum Quadrat der Radien der adsorbierten Teilchen. Dabei korreliert die Abnahme der Bedeckung $\Gamma_{\infty}(6,0 \text{ nm, L.-S.})$ mit der Zunahme

Tabelle 4.4: Die für die Diskussion relevanten Fitparameter der Kurvenanpassung mit den Langmuir-Szyszkowski-, und Frumkin-Isothermen.

$\gamma(c)$ -Kurvenanpassung, die Fit-Parameter Γ [mol/m ²], a_L [mol/m ³] und k			
Größe der Partikel	theoretisch geschätzte Grenzwerte (hexagonale dichte Packung)	Isothermen:	
		Langmuir-Szyszkowski (L.-S.)	Frumkin (F.)
2,3 nm	$\Gamma_{\infty}^* = 1,26 \cdot 10^{-7}$ (mit TOPO) $\Gamma_{\infty}^* = 3,61 \cdot 10^{-7}$ (ohne TOPO)	$\Gamma_{\infty} = 2,41 \cdot 10^{-6}$ $a_L = 6,29 \cdot 10^{-5}$	$\Gamma_{\infty} = 7,14 \cdot 10^{-7}$ $\Gamma(c)$ – Abbildung 4.20 $a_L = 5,92 \cdot 10^{-8}$ $k = 11,78$
6,0 nm	$\Gamma_{\infty}^* = 3,32 \cdot 10^{-8}$ (mit TOPO) $\Gamma_{\infty}^* = 5,33 \cdot 10^{-8}$ (ohne TOPO)	$\Gamma_{\infty} = 2,34 \cdot 10^{-7}$ $a_L = 2,0 \cdot 10^{-15}$	$\Gamma_{\infty} = 4,1 \cdot 10^{-7}$ $a_L = 1,4 \cdot 10^{-14}$ $k = 22,3$

des Durchmessers der adsorbierten Nanopartikel um etwa Faktor 3.

Es wurde bereits angesprochen, dass die Langmuir-Szyszkowski-Gleichung die experimentelle $\gamma(c)$ -Kurve mit ungenügender Genauigkeit wiedergibt. Auch im Fall der Adsorption von gelösten oberflächenaktiven Molekülen versagt die Langmuir-Szyszkowski-Gleichung häufig^[115]. Der Grund dafür liegt in der Wechselwirkung zwischen den Alkan-ketten im hydrophoben und zwischen den Kopf-Gruppen in hydrophiler Umgebung. Es ist auch zu beachten, dass das Langmuir-Modell der Adsorption davon ausgeht, dass die Moleküle sich auf festen Plätzen an der flüssigen Phasengrenze aufhalten. Die Annahme einer nicht-lokalisierter Adsorption wäre dagegen physikalisch sinnvoll. In mehreren Arbeiten, beispielsweise von S. Stoyanov^[115] oder C. Taylor^[114], wurde darauf hingewiesen, dass für eine breite Klasse von nicht-ionischen oberflächenaktiven Substanzen die lokalisierte Adsorption trotzdem eine angemessene Näherung darstellt. Daher werden im Folgenden die experimentellen $\gamma_{\infty}(c)$ -Werte anhand des Frumkin-Modells ausgewertet. Im Frumkin-Modell wird die Vorstellung über die lokalisierte Adsorption beibehalten, die Wechselwirkungserscheinungen, die wir im Langmuir-Modell bisher vernachlässigt haben, treten in den Vordergrund. Im Frumkin-Modell wird der Kraftaustausch nur zwischen den benachbarten nicht-elastischen Teilchen betrachtet, ohne Rücksicht auf eventuelle konformative Effekte (z.B. der Liganden)^[115,164]. Der Berechnungsvorgang der Frumkin-Isotherme ist deutlich komplexer, da die Gleichungen 3.34 und 3.35 gleichzeitig gelöst werden müssen. Außer den drei unbekanntem Fit-Parametern Γ_{∞} , a_L , k , bleibt auch die Gleichgewichtsadsorptionsisotherme

$\Gamma(c)$ eine unbekannte Funktion. Dieses Problem wurde mit dem mathematischen Verfahren der zyklischen Permutation mit Hilfe eines selbstentwickelten *MATLAB*-Programms gelöst. In Abbildung 4.19 ist die *Frumkin*-Isotherme mit einer grünen Linie dargestellt. In der Tabelle 4.4 sind die Fit-Parameter zu der *Frumkin*-Gleichung aufgelistet. Die maximale Grenzflächenbedeckung Γ_∞ (2,3 nm, *F.*), berechnet aus der *Frumkin*-Isotherme, liegt etwas höher, als der theoretisch geschätzte Wert Γ_∞^* (2,3 nm). Der Vergleich mit den Ergebnissen aus der *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung zeigt aber, dass der Wert, Γ_∞ (2,3 nm, *F.*) näher an dem theoretischen Wert Γ_∞^* (2,3 nm) liegt. Man sieht, dass die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell und der theoretischen Schätzung in der Tat durch die Einführung von Wechselwirkungen im *Frumkin*-Modell teilweise aufgehoben wird. Die minimalen Abweichungen lassen sich kaum anders deuten, als mit der Annahme, dass die aus der Abbildung 4.17 extrahierte Gleichgewichtsspannungen $\gamma_\infty^{2,3nm}$ nicht vollständig den realen Gleichgewichtszuständen zwischen Volumen und Phasengrenze entsprechen (siehe die logarithmische Auftragungen). Die Konstante k , die laut der Gleichung 3.34 mit der Adsorptions-, und Desorptionsraten v_a und v_d verbunden ist, besitzt ein positives Vorzeichen: $k = 11,78$. Dies hat die physikalische Bedeutung, dass die zwischen den adsorbierten Partikeln wirkenden Kräfte repulsiven Ursprungs sind^[106*]. Im Fall des kinetischen Ablaufs der Adsorption der Nanoteilchen bedeutet dies, dass die Anreicherung der flüssigen Phasengrenze mit dem Adsorptiv anti-kooperativ erfolgt (gemäß der Terminologie von *S. Lin*^[102,165]). Anders ausgedrückt heisst dies, dass mit steigender Grenzflächenbedeckung die Rate der Adsorption der ankommenden Nanopartikel wegen der ebenfalls steigenden Desorptionsrate von bereits adsorbierten Teilchen sinkt. Damit ein aus dem Sublayer zur Phasengrenze ankommendes Teilchen überhaupt an der Phasengrenze adsorbieren kann, muss eine energetische Barriere in der Nähe der Phasengrenze überwunden werden. Die energetische Adsorptionsbarriere entsteht somit durch Wechselwirkung von zwei entgegengesetzten Teilchenflüssen: in Richtung der Grenzfläche (Adsorption) und in Richtung des Volumens (Desorption). Interessant ist die Tatsache, dass das Entstehen einer Energiebarriere für die Adsorption der Nanopartikel mit steigender Bedeckung der Grenzfläche bereits aus der *Pierranski*-Gleichung 3.16 vorhergesagt werden kann. Anhand der Gleichung 3.17 erwartet man, dass bei Raumtemperatur ein 2,3 nm Teilchen leicht von der Grenzfläche zurück ins Volumen versetzt wird. Je höher die Bedeckung mit der Zeit steigt, desto höher ist die Rate der Desorption. Aus diesem Grund steigt die Stoßwahrscheinlichkeit für die ankommenden

und die desorbierenden Teilchen. Die Höhe der Energiebarriere wird dann durch die Desorptionsenergie ΔE mitbestimmt (Gleichung 3.16). Die Breite der Barriere liegt in der gleichen Größenordnung wie die Breite des Sublayers. Der Entstehungsmechanismus der Energiebarriere, ihre Form und Größe wird noch am Ende dieses Kapitels im Detail diskutiert.

In Abbildung 4.20 sind die Resultate der Berechnung der Gleichgewichtsadsorptionsisotherme $\Gamma(c)$ von 2,3 nm Nanopartikeln wiedergegeben. Die Werte stammen aus der Fitprozedur der *Frumkin*-Isotherme, dargestellt über die Gleichungsserie 3.34. Bei der niedrigsten

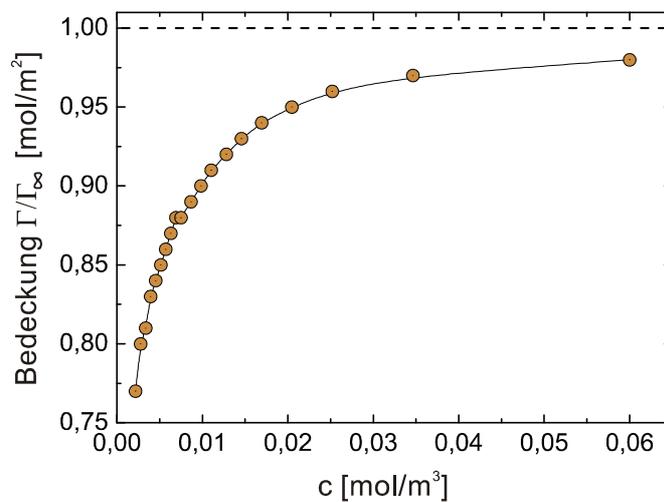


Abbildung 4.20: Zunahme der Grenzflächenbedeckung Γ im Gleichgewichtszustand bei steigender Konzentration der 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel im Volumen. Die Punkte stammen aus der Lösung der *Frumkin*-Isotherme (siehe die Gleichung 3.34).

Konzentration der Partikel im Volumen von $c = 1,75 \cdot 10^{-6}$ mol/L erreicht die Gleichgewichtsbedeckung der flüssigen Grenzfläche einen hohen Wert: $0,77 \Gamma_\infty$. Somit erweisen sich die Nanoteilchen, gegenüber den Tensiden, als effektive Grenzflächenstabilisatoren (siehe *B. Binks*^[166*]). Wie aus der Abbildung 4.20 folgt, steigt die Menge des Adsorptivs an der flüssigen Phasengrenze mit steigender Volumen-Konzentration. Die Form der $\Gamma(c)$ -Kurve entspricht der bekannten Vorstellung über die Adsorption von nicht-ionischen Tensiden^[108*].

Ebenso wurde die *Frumkin*-Isotherme für den Fall der Adsorption der 6,0 nm Nanoteilchen an der Toluol/Wasser-Grenzfläche angewandt. Die γ_∞^{6nm} -Werte der Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen wurden aus Abbildung 4.18 bei der Adsorptionszeit von 8500 s genommen und gegen die Konzentration der Nanopartikel im Volumen aufgetragen. Mit Hilfe des *MATLAB*-Programms wurden die experimentellen $\gamma(c)$ -Werte gefittet. Die berechneten Kur-

ven der *Frumkin*-Isotherme $\gamma(c)$ und Zustandsgleichung $\Gamma(c)$ sehen grundsätzlich ähnlich aus, wie die in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 für den Fall der 2,3 nm Partikel gezeigten Kurven. In Tabelle 4.4 sind die entsprechenden Fit-Parameter aufgelistet. Die maximale Grenzflächenkapazität Γ_{∞} (6,0 nm, $F.$) ist wesentlich höher, als der theoretische Wert Γ_{∞}^* (6,0 nm). Dafür kann der gleiche Grund genannt werden, wie bei der Adsorption der 2,3 nm Teilchen (siehe Seite 93). Jedoch ist der Wechselwirkungsparameter k im Fall der 6,0 nm Nanopartikel fast doppelt so groß ist wie bei den kleineren Partikeln (siehe Tabelle 4.4): $k = 22,3$ im Vergleich zu $k = 11,8$. Anhand der oben geführten Diskussion lässt sich diese Tatsache mit einer zunehmenden Rolle der repulsiven interpartikulären Kräfte im Sublayer erklären. Es ist bekannt (siehe Gleichung 3.19), dass sich ein großes, an der Grenzfläche adsorbiertes Nanopartikel dauerhaft an der Phasengrenze aufhält. Obwohl die Desorptionsrate der großen Teilchen vergleichsweise niedrig ist, nehmen sie mehr Fläche der Phasengrenze ein. Beim Fortschreiten der Grenzflächenbedeckung ist daher die Wahrscheinlichkeit klein, dass ein aus dem Volumen ankommendes 6,0 nm Nanopartikel sofort die Grenzfläche erreicht. Stattdessen muss es mit den bereits adsorbierten Partikeln in Wechselwirkung treten. Die nicht-kooperative Adsorption der 6,0 nm Nanopartikel an der Grenzfläche erscheint deutlicher, als bei den 2,3 nm Partikeln, wo ein ständiger Austausch von Nanopartikeln zwischen dem Volumen und der Phasengrenze den Adsorptionsprozess bestimmt. Damit die Adsorption eines 6,0 nm Nanopartikels erfolgt, muss es also mehr Energie mitbringen. Diese Aktivierungsenergie wird dafür genutzt, die bereits adsorbierten Partikel entweder ins Volumen zurück zu versetzen, oder sie an der Phasengrenze zur Seite zu rücken. Die Breite der Energiebarriere ist größer als die, die sich bei der Adsorption der 2,3 nm Partikel auftritt.

Nun werden die asymptotischen Fälle der Adsorptionskinetik für $t \rightarrow 0$ und für $t \rightarrow \infty$ im Betracht gezogen. Laut der theoretischen Grundlagen können aus den dynamischen Grenzflächenspannungskurven $\gamma(t)$ anhand der Gleichungen 3.27 und 3.28 die effektiven Diffusionskoeffizienten D und D' für die unterschiedlichen Volumen-Konzentrationen der Nanopartikel berechnet werden. Die DST-Kurven $\gamma(t)$, dargestellt in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18, wurden daher gegen $t^{1/2}$ oder gegen $t^{-1/2}$ umgerechnet und (siehe Abbildung 4.21 (a)) entsprechend ausgewertet. Die aus den Steigungen der Regressionsgeraden ermittelten Diffusionskoeffizienten sind gegen die Konzentration der Nanoteilchen in

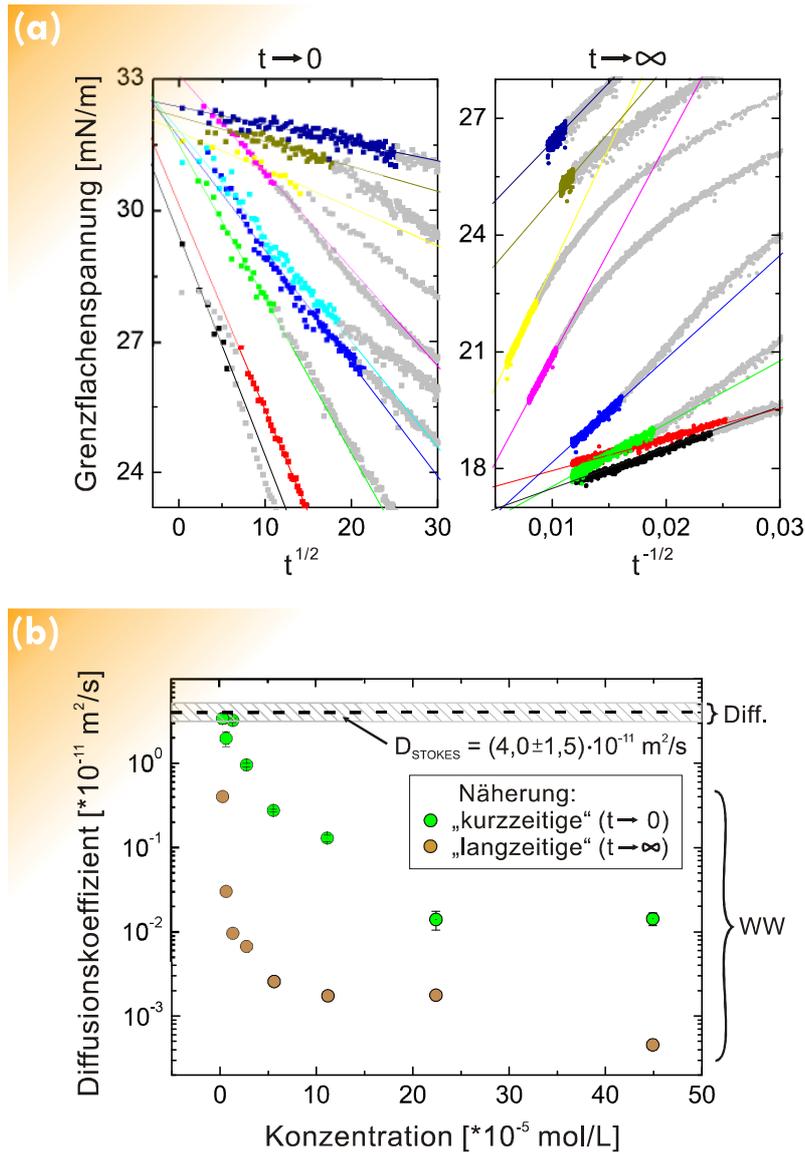


Abbildung 4.21: **(a)** Ausgleichsgeraden zur Berechnung der „kurzzeitigen“ ($t \rightarrow 0$) und „langzeitigen“ ($t \rightarrow \infty$) Approximationen des kinetischen Ablaufs der Adsorption von 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln. **(b)** Effektiven Diffusionskoeffizienten D und D' der 2,3 nm Nanopartikel, berechnet aus der Steigungen der Ausgleichsgeraden gemäß der Gleichungen 3.27 und 3.28.

Abbildung 4.21 (b) aufgetragen (exemplarisch für die 2,3 nm Partikel gezeigt). Bei der niedrigsten Konzentration nähern sich die effektiven Diffusionskoeffizienten für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ dem theoretischen Wert $D_0 = (4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, berechneten nach G. Stokes und A. Einstein (Gleichung 3.29). Sobald die Konzentration der Nanoteilchen steigt, wächst die Differenz zwischen dem Stoke-Einsteinschen und dem effektiven Diffusionskoeffizienten. Bei der Konzentration $c_{2,3 \text{ nm}} = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ für die „langzeitige“ Näherung liegt der Wert für

D' drei Größenordnungen unterhalb des Werts für D_0 . Auf eine ähnliche Weise hängen die Diffusionskoeffizienten von der Volumen-Konzentration aus der „kurzzeitigen“ Näherung ($t \rightarrow 0$) ab. Die Berechnungsergebnisse für die 6,0 nm Nanopartikel sehen qualitativ ähnlich aus. Sobald die Konzentration der Nanoteilchen niedrig ist, liegt der effektive Diffusionskoeffizient nahe beim Stokeschen Wert: bei $c_{6,0\text{ nm}} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $D_0(6\text{ nm}) = (4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei der höchsten Konzentration $c_{6,0\text{ nm}} = 6,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ nimmt der Diffusionskoeffizient der 6,0 nm Nanopartikel in der Nähe der Grenzfläche um drei Größenordnungen ab. Vergleicht man nun die Ergebnisse aus den beiden Grenzfällen, stellt man fest, dass alle berechneten Diffusionskoeffizienten für $t \rightarrow 0$ etwas größer sind als für $t \rightarrow \infty$. Dies gilt sowohl für die Adsorptionskinetik der 2,3 nm Nanopartikel, als auch für die 6,0 nm Nanopartikel. Zusammen mit der Auftragung in Abbildung 4.20 lässt sich also die Schlussfolgerung ziehen, dass der Adsorptionsprozess bei niedrigen Konzentrationen der Nanopartikel im Volumen von der freien Diffusion der Partikel bestimmt wird. Sobald aber die Volumen-Konzentration erhöht wird, steigt auch die Gleichgewichtsbedeckung der flüssigen Phasengrenze und somit nimmt die Anzahl der Kollisionen der Teilchen im Sublayer zu. Der Adsorptionsvorgang wird daher bei hohen Volumen-Konzentrationen von der Wechselwirkung zwischen den Partikeln bestimmt. Die zur flüssigen Grenzfläche diffundierenden Nanopartikel können entweder mit den bereits adsorbierten Partikeln kollidieren, oder mit denen, die durch die thermischen Fluktuationen die Grenzfläche Richtung Volumen verlassen. *De facto* bedeutet dies, dass eine potentielle Energiebarriere vor der Grenzfläche aus entsteht, die die Diffusion der Nanoteilchen innerhalb des Sublayers in der Richtung Grenzfläche deutlich verlangsamt. In Abbildung 4.21 (b) sind daher die Existenzbereiche der diffusionskontrollierten und wechselwirkungskontrollierten Adsorption der Nanoteilchen durch „Diff“ und „WW“ gekennzeichnet. Die Tatsache, dass die Diffusionskoeffizienten für $t \rightarrow \infty$ immer kleiner, als die für $t \rightarrow 0$ sind, lässt die zunehmende Rolle der zwischenpartikularen Stöße mit steigender grenzflächigen Grenzflächenkonzentration vermuten. Mit Hilfe der Gleichung 3.29 und der berechneten Diffusionskoeffizienten bei der „langzeitigen“ Approximation D' , können nun Aussagen über die Höhe der Potentialbarriere (oder auch die Aktivierungsenergie für die Adsorption) E_A gemacht werden. Die Aktivierungsenergie E_A wurde für den Fall der 2,3 nm und 6,0 nm Partikel berechnet und gegen die Volumen-Konzentration in Abbildung 4.22 aufgetragen. Bemerkenswert ist die Dynamik der resultierenden $E_A(c)$ -Kurven. Die Aktivierungsenergie bei niedriger Konzentration der 2,3 nm Teilchen liegt bei nahe Null. Sobald aber die Konzentration steigt, nimmt die Energie der

Potentialbarriere zu. Die Steigung der $E_A(c)$ -Kurve nimmt mit der Konzentration ab und erreicht ihr Minimum bei $c_{2,3\text{ nm}} = (2,24 - 4,49) \cdot 10^{-4}$ mol/L. Das Plateau der $E_A(c)$ -Kurve kann man daher im Energiebereich $E_A(2,3\text{ nm}) = (3,1 - 3,7) \cdot 10^{-20}$ J vermuten. Bei Raumtemperatur $T = 295,15$ K entspricht diese Energie einer Desorptionsenergie von $\Delta E \approx (7,5 - 9,4) k_B T$ eines Partikels mit dem Durchmesser $d = (3,5 - 3,9)$ nm. Dieses Ergebnis stimmt ausgezeichnet mit dem effektiven Durchmesser eines 2,3 nm Partikels überein (inklusive der doppelten Länge der stabilisierenden TOPO-Liganden (siehe die Abbildung 3.2 (a))). Die Anfangsbehauptung, dass die potentielle Energie der Barriere durch die *Pieranski*-

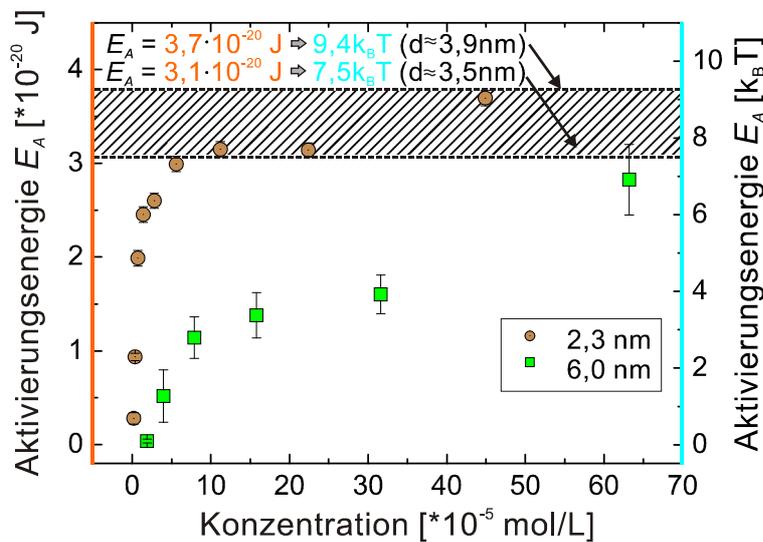


Abbildung 4.22: Aktivierungsenergie für die Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Partikel-Konzentration.

Desorptionsenergie ΔE bestimmt wird (siehe Seite 94) findet also nun ihre Bestätigung. Die Aktivierungsenergie für die Adsorption von 6,0 nm Nanopartikeln wächst ebenfalls mit steigender Konzentration, erreicht aber im betrachteten Konzentrationsbereich kein Plateau. Bei $c_{6,0\text{ nm}} = 6,32 \cdot 10^{-6}$ mol/L beträgt die Aktivierungsenergie nur ein Drittel von der theoretisch berechneten Desorptionsenergie $\Delta E = 9,06 \cdot 10^{-20}$ J ($22,4 k_B T$). Diese Tatsache lässt sich vermutlich durch die noch nicht ausreichende Volumen-Konzentration der 6,0 nm Partikel in der Lösung erklären, d.h. man erwartet einen Anstieg der Desorptionsenergie für höhere Konzentrationen. Werden die E_A -Werte aus der Abbildung 4.22 gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen, weisen die experimentellen Punkte für die 6,0 nm Partikel eine höhere Steigung als für die 2,3 nm Partikel auf. Man erwartet deswegen, dass die $E_A(c)$ -

Kurve für die 6,0 nm Nanopartikel bei höheren Konzentrationen auf ein Plateau hinausläuft.

Anhand der TEM-Aufnahmen, den zweidimensionalen UV-VIS-Spektren und den Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung $\gamma(t)$ (Kapitel 4.2.1 - 4.2.4) kann nun ein physikalisches Modell der Adsorption von Nanopartikeln an flachen flüssigen Phasengrenzen konstruiert werden. Es vereinigt die Vorstellung über die Energielücke für ein an der Grenzfläche adsorbiertes Nanopartikel, gegeben von *P. Pieranski* (Abbildung 3.6 (b)), mit der Existenz einer Adsorptionsenergiebarriere für ein ankommendes Partikel. Die experimentellen Untersuchungen der Adsorption von isotropen Nanoteilchen deuten darauf hin, dass eine Ähnlichkeit zwischen dem kinetischen Adsorptionsverhalten von Nanopartikeln und nicht-ionischen Tensiden besteht. Das Modell wird den Adsorptionsprozess der Nanoteilchen bestehend aus zwei Stufen betrachten: 1) Übergang aus dem Volumen ins Sublayer, 2) Übergang aus dem Sublayer an die Grenzfläche (siehe das Kapitel 3.1.7). Ursprünglich ist die flache flüssige Grenzfläche zwischen Toluol und Wasser frei. Jedes Partikel, das zur Grenzfläche aus dem Sublayer kommt, kann sofort adsorbiert werden. Alle Nanoteilchen, die sich im Sublayer aufgehalten haben, bewegen sich daher rasch an die Grenzfläche. Die Konzentration der Partikel im Sublayer sinkt dabei schlagartig fast auf Null. Die charakteristische Zeit, die mit dem obengenannten Prozess assoziiert werden kann, liegt im Bereich von Millisekunden¹ (ähnlich für Tenside, nach *D. Blankschtein et al.* ^[106*]). Eine Desorption tritt in dem früheren Stadium der Anreicherung noch nicht auf. Zweifellos existiert auch keine Energiebarriere für die Adsorption der Nanopartikel. Aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen dem entleerten Sublayer und dem Volumen entsteht ein diffusionskontrollierter Fluss von Nanopartikeln aus dem Volumen ins Sublayer. Die davon abhängige weitere Anreicherung der Phasengrenze mit dem Adsorptiv aus dem Sublayer erfolgt also diffusionskontrolliert. Innerhalb dieser ersten Adsorptionsphase werden insgesamt geringere Zahlen von Nanopartikel von der Grenzfläche aufgenommen (siehe TEM-Aufnahmen, Abbildung 4.13 (b)). Aufgrund der vielen freien Flächen zwischen den adsorbierten Partikeln an der Grenzfläche findet zuerst keine Wechselwirkung statt. Erst bei einem höheren Grad der Bedeckung (in der zweiten Adsorptionsphase) beginnen die wechselwirkenden Partikel zweidimensionale Aggregate zu bilden. Die zweite Phase der Adsorption der Nanopartikel ist damit durch die Anwesenheit von bereits adsorbierten Teilchen an der Grenzfläche charakterisiert. In Abbildung 4.23 ist ein solches bereits adsorbiertes Partikel mit einem schwarzen Umriss schematisch dargestellt (im Folgenden als „schwarzes“ Partikel bezeichnet). Gemäß

¹ siehe 2D-UV-VIS, Kapitel 4.2.1

der Pieranski-Theorie befindet sich das Partikel in einer Energielücke der Tiefe $\Delta E = \Delta G_{DO}$, bestimmt durch den Radius des Partikels, seiner Oberflächenenergien und der Energie der Grenzfläche (Gleichungen 3.16 - 3.19). Die schwarze Linie stellt damit ein Energieprofil eines adsorbierten Teilchens quer zur Phasengrenze dar. Für ein aus dem Volumen an-

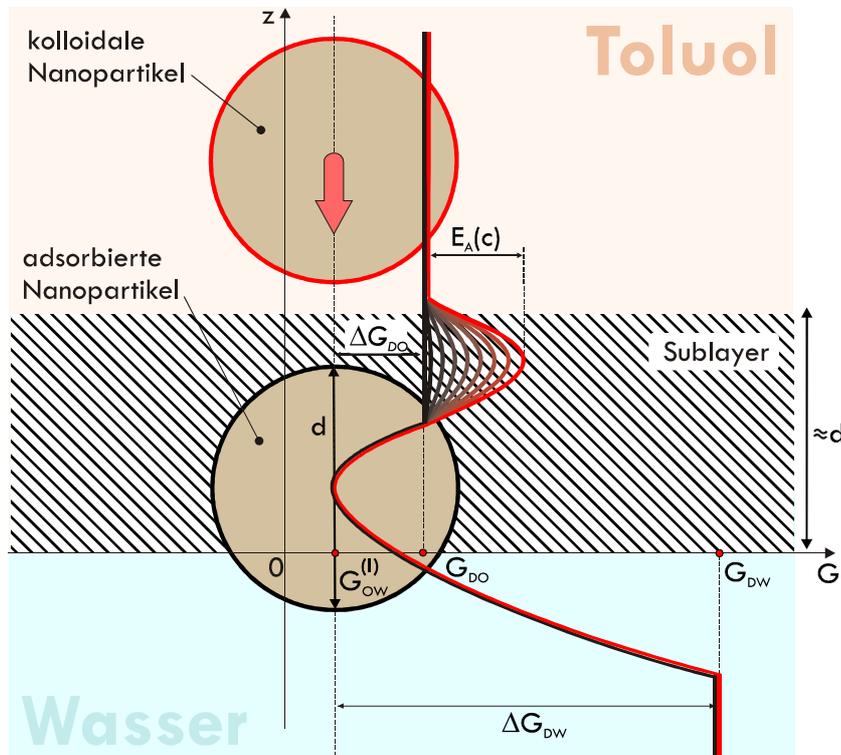


Abbildung 4.23: Schematisches Energiediagramm für zwei Nanopartikel: eines wurde bereits an der flachen flüssigen Grenzfläche adsorbiert (—), das andere kommt aus dem Volumen zu der Grenzfläche (—). Die Energiebarriere für die Adsorption befindet sich im Sublayer. Die Aktivierungsenergie E_A nimmt mit steigender Volumen-Konzentration der Partikel zu.

kommendes Nanopartikel (Abbildung 4.23, roter Umriss, „rotes“ Partikel), steht nun weniger freie Fläche zur Verfügung. Bei der Adsorption kommt es daher zum Stoß zwischen „schwarzen“ und „roten“ Partikeln. Nach dem Kraftaustausch kann das „schwarze“ Partikel an der Grenzfläche verbleiben. Alternativ kann es auch desorbieren und die Grenzfläche zuerst kurzfristig verlassen, mit ankommenden Partikel Partikel wechselwirken und danach an die Phasengrenze zurückkehren. Das „rote“ Partikel wird dadurch die flüssige Grenzfläche nicht erreichen, stattdessen wird es außerhalb des Sublayers ins Volumen zurückversetzt. Damit verliert das Gesetz der freien Diffusion die Kontrolle über den Adsorptionsprozess. Die Kinetik der Anreicherung der Grenzfläche mit dem Adsorptiv wird stattdessen

durch die Häufigkeit und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen „schwarzen“ und „roten“ Partikeln bestimmt. Wir haben es also mit einer effektiven Energiebarriere in der Nähe der Phasengrenze zu tun, die die diffusionsbestimmte Adsorption von neuen Nanoteilchen aus dem Volumen verhindert. Das Energieprofil eines ankommenden Teilchens ist in Abbildung 4.23 mit einer roten Kurve dargestellt. Analog zu den Ergebnissen aus der Analyse der Diffusionskoeffizienten in den Grenzfällen $t \rightarrow \infty$ und $t \rightarrow 0$ (Abbildung 4.21), steigt die Höhe der Energiebarriere mit dem Grad der Grenzflächenbedeckung. In Abbildung 4.23 ist die Barriere mit einer Serie von *Gauß*-Kurven dargestellt. Das Maximum jeder Kurve entspricht der Aktivierungsenergie der Adsorption E_A für unterschiedliche Volumen-Konzentrationen der Nanopartikel. Anhand der Abbildung 4.20 kann man die Aktivierungsenergie auch als eine Funktion $E_A(I)$ betrachten. Wenn es sich um kinetische Effekte bei dem Adsorptionsvorgang handelt, kann auch die zeitliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_A(t)$ betrachtet werden. Die Änderung der Aktivierungsenergie im Laufe der Adsorption läßt sich folgendermaßen erklären: Zu Beginn der zweiten Adsorptionsphase ist immer noch viel freier Platz an der Grenzfläche vorhanden und die Anzahl der desorbierenden Nanoteilchen ist niedrig. Daher sind Stöße zwischen den Nanopartikeln selten. Die Aktivierungsenergie, die in diesem Fall durch statistische Ereignisse der zwischenpartikularen Wechselwirkungen gegeben ist, ist minimal. Mit der Adsorptionszeit nimmt die Bedeckung der Grenzfläche ständig zu. Die ankommenden Nanoteilchen stoßen daher öfter an den Partikeln auf die Grenzfläche. Proportional zur Bedeckung steigt aber auch die Anzahl der desorbierenden Nanopartikel. Daher treffen sich die nanopartikularen Adsorptions-, und Desorptionsflüsse im Sublayer. Die beiden Arten der Stoßereignisse führen zum Anstieg der Aktivierungsenergie der Adsorption. Das Wachstum der Energiebarriere ist in Abbildung 4.23 als Farbübergang von schwarz nach rot angedeutet. Die Tatsache, dass die effektiven Diffusionskoeffizienten bei $t \rightarrow \infty$ bis zu zwei Größenordnungen kleiner sind als die bei der $t \rightarrow 0$, läßt darauf schließen, dass mit weiterer Anreicherung der Phasengrenze die wechselwirkungskontrollierten Adsorptionsprozesse eine dominierende Rolle im zweiten Stadium der Adsorption übernehmen. Der Kraftaustausch zwischen Nanopartikel sorgt hier für genügend Energie zur Restrukturierung (bzw. Verdichtung) der grenzflächigen Nanopartikelaggregate. Aufgrund der niedrigen Mobilität der adsorbierten Nanopartikel kann die zweite Adsorptionsphase mehrere Stunden dauern (Abbildung 4.12, 4.13, 4.16, 4.17 und 4.18). Innerhalb dieser Zeit werden die meisten Nanoteilchen ihren Platz an der Grenzfläche finden. Sobald die flüssige Grenzfläche nahezu vollkommen mit Nanopartikel belegt ist, findet eine dritte Adsorptions-

phase statt. Ein neues Nanopartikel (siehe die Abbildung 4.23, „rotes“ Teilchen) kann an der Grenzfläche nur dann adsorbiert werden, wenn ein anderes bereits adsorbiertes Partikel („schwarzes“ Partikel) von der Grenzfläche entfernt wird. Die Kinetik der Adsorption wird dabei eindeutig durch die Desorptionsrate bestimmt. In der dritten Adsorptionsphase kann daher die freie Energie der Desorption ΔG_{DO} als ein Maß für die Aktivierungsenergie der Adsorption E_A betrachtet werden (siehe die Abbildung 4.22). Es ist offensichtlich, dass bei einem solchen Prozess die Energiebarriere ihre Maximalhöhe erreicht. Die große Anzahl von abgestoßenen „roten“ und desorbierten „schwarzen“ Nanopartikel sorgt für eine lokale Erhöhung der Konzentration im Sublayer. Der dadurch aufgebaute osmotische Druck führt zur teilweisen Blockade des Adsorptionsprozesses und verursacht das Eintreten des dynamischen quasi-Gleichgewichtszustandes zwischen der Phasengrenze und dem Volumen.

Eine Vorstellung über den Adsorptionsmechanismus der Nanopartikel an der flüssigen Grenzfläche wäre allerdings unvollständig, wenn man die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Nanopartikel nicht im Betracht zieht. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass in jedem Adsorptionsstadium Wechselwirkungskräfte zwischen den Nanopartikeln eine wichtige Rolle für die Strukturbildung der grenzflächigen Aggregate spielen. Die Ergebnisse der dynamischen Messungen der Grenzflächenspannung lassen darauf schließen, dass die Stärke der Wechselwirkung mit der Größe der Nanopartikel zunimmt. Als physikalische Herkunft der zwischenpartikularen Kräfte sind zu nennen (absteigend): van der Waals-Kräfte zwischen den CdSe-Kernen, anziehende London-Kräfte zwischen den TOPO-Schalen der Nanopartikel^[167], und Kapillarkräfte durch die lokale Krümmung der flachen flüssigen Grenzfläche um jedes Nanopartikel.

Abschließend sollen hier die Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Adsorptionsmechanismen von CdSe-TOPO-Nanopartikeln und nicht-ionischen Tensiden zusammengefasst werden. Das Adsorptionsverhalten für die beiden Arten von grenzflächenaktiven Substanzen hat sich in den folgenden Aspekten als ähnlich erwiesen:

1. Der kinetischen Ablauf der Adsorption lässt sich in drei Phasen (oder Regime) unterteilen. Jede Adsorptionsphase ist durch eine unterschiedliche Steigung der DST-Kurve definiert. Die kinetischen Prozesse der Anreicherung der flüssigen Grenzfläche mit dem Adsorptiv werden mit der *Ward-Tordai*-Theorie treffend beschrieben.
2. Beim Übergang von niedrigen zu hohen Volumen-Konzentrationen zeigen die Diffusionskoeffizienten qualitativ ähnliche Veränderungen.

Die Unterschiede dagegen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Aufgrund der hohen Desorptionsenergie erweisen sich die Nanopartikel gegenüber den Tensiden als viel stabilere grenzflächige Stoffe^[166*].
2. Nach Erreichung der „kritischen Volumen-Konzentration“ (siehe Abbildung 4.19) entstehen in der Nanopartikel-Lösung keine neuartigen Strukturen, wie es im Fall von Tensiden durch die Bildung von Mizellen oberhalb der *cmc* passiert.
3. Der physikalische Ursprung für die Entstehung einer Energiebarriere bei der Adsorption ist unterschiedlich. Die Tensid-Moleküle sind anisotrop. Die Adsorption einer solchen Substanz bei $t \rightarrow 0$ ist daher mit der Annahme einer optimalen Position an der Grenzfläche durch die Anpassung ihrer Orientierung relativ zur Phasengrenze verbunden^[168]. Nach der Terminologie von *D. Blankschtein*^[106*] tritt bei der Adsorption eines einzelnen Tensidmoleküls auf eine reine Oberfläche ein Barriere-Effekt auf. Der Adsorptionsprozess ist damit von Anfang an bereits „*mixed-controlled*“, also diffusions- und kinetisch kontrolliert. Die CdSe-TOPO-Nanopartikel sind aufgrund der homogenen TOPO-Schale isotrop. Die Aktivierungsenergie für die Adsorption von Nanoteilchen tritt daher nur aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln in der Nähe der Grenzfläche auf.

4.2.5 CO-ADSORPTION VON CDSE-NANOPARTIKELN: KINETIK UND STRUKTURBILDUNG

Im Kapitel 4.2.3 wurde gezeigt, dass grenzflächige Filme aus adsorbierten Nanoteilchen eine dichte und unregelmäßige Struktur besitzen. Solche Formationen haben sich im Laufe der experimentellen Untersuchungen gegenüber äußeren Einflüssen als sehr stabil erwiesen. Die Flexibilität und Robustheit der grenzflächigen nanopartikulären Filme könnten bezüglich ihrer praktischen Anwendungen von grossem Vorteil sein. Im Allgemeinen hängt die mechanische Stabilität eines nanopartikulären Films von drei Faktoren ab: von der Anzahl der anziehenden Bindungen innerhalb des Films, vom Typ des Materials, das für die Verbindung zwischen den Nanopartikeln sorgt, und von der inneren Struktursymmetrie. Ein einfacher und effektiver Weg, diese Parameter zu kontrollieren, ist das Verwenden von Mischungen zweier (oder mehrerer) Sorten von Nanoteilchen. Unter einer Sorte sind entweder die Größe der Nanopartikel oder ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften zu verstehen. Der kinetische Ablauf der Adsorption einer Mischung aus großen und kleinen CdSe-TOPO-Nanopartikeln kann anhand der bereits gezeigten experimentellen Ergebnisse (Kapitel 4.2.2)

vorhergesagt werden. Die Adsorption von kleinen Nanoteilchen ist mit einem intensiven Austausch von Partikeln zwischen der Phasengrenze und dem Volumen verbunden. Die großen Teilchen halten sich dagegen länger an der Grenzfläche, wodurch für einen höheren Bedeckungsgrad der flüssigen Phasengrenze gesorgt wird. Die gemeinsame Adsorption von thermodynamisch vorteilhaften großen und kinetisch bevorzugten kleinen Nanopartikeln öffnet also den Weg, die Morphologie des gebildeten grenzflächigen Films auf eine genaue Weise zu kontrollieren.

Vor der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse, soll zunächst der Messungsvorgang mittels der Methode des hängenden Tropfens beschrieben werden. Zuerst wurden die Nanopartikel einer Sorte an der Grenzfläche Toluol/Wasser adsorbiert. Während der ganzen Adsorptionszeit wurde die DST-Kurve aufgenommen. Aus der Form der DST-Kurve wurde der Zeitpunkt des Erreichens des dynamischen Gleichgewichts zwischen der Phasengrenze und dem Volumen ermittelt (in Abbildung mit Pfeil gekennzeichnet). Dafür wurde die Annahme getroffen, dass sich das Gleichgewicht erst dann eingestellt hat, wenn die γ -Werte im Bereich von $\pm 1-3\%$ konstant bleiben. Die DST-Messung mit den gleichen Partikeln bei der gleichen Konzentration wurde danach wiederholt. Sobald das Gleichgewicht erreicht wurde (ermittelt aus dem ersten Versuch), wurde eine Toluol-Lösung mit einer anderen Sorte Nanopartikel zu der Versuchslösung hinzugefügt. Die Messung der Grenzflächenspannung wurde danach weitergeführt, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Am Ende jeder Messung wurden TEM-Proben nach der in Kapitel 3.2.8 beschriebenen Methode präpariert.

In Abbildung 4.24 (a) stellt die hellblaue Kurve die Adsorptionsdynamik der 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel bei der Konzentration $c = 7,9 \cdot 10^{-7}$ mol/L dar. Ab etwa 15000 Sekunden erreicht die dynamische Grenzflächenspannung ein Plateau bei $\gamma = 26,1$ mN/m und bleibt bis zum Ende der Messung im Bereich $\pm 1\%$ konstant. In einem wiederholten Versuch wurden nach 15000 Sekunden 2,3 nm Partikel der gleichen molaren Konzentration zu den großen Partikeln hinzugefügt. In Abbildung 4.24 (a) kann man sehen, wie die DST-Kurve nach der Injektion langsam sinkt. Nach etwa 30000 Sekunden stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein, charakterisiert durch eine Grenzflächenspannung von $\gamma = 24,8$ mN/m. Die grüne DST-Kurve, entspricht der simultanen Adsorption der beiden Nanopartikelsorten (2,3 nm und 6 nm) an der Toluol/Wasser-Phasengrenze. Hier wird ein Plateau bei $\gamma = 24,6$ mN/m erreicht. Die beiden Kurven befinden sich schließlich also sehr nah beieinander. Der Mechanismus der sukzessiven Adsorption der gemischten Nanoparti-

kel lässt sich anhand der Gleichung 3.16 erklären. Die Änderung der Grenzflächenenergie, die die DST-Messung darstellt, wird durch die Bedeckung der Toluol/Wasser-Grenzfläche mit den Nanopartikeln diktiert. In Bezug auf die Grenzflächenbedeckung bedeutet dies, dass durch das Hinzufügen von kleinen Nanopartikeln zu den bereits gebildeten Aggregaten aus großen Nanoteilchen zusätzliche Grenzfläche bedeckt wird. Der Mechanismus der zusätzlichen Verdichtung des grenzflächigen Films aus gemischten Nanoteilchen besteht im Wesentlichen aus zwei Prozessen. Einerseits füllen die kleinen Partikel die Zwischenräume zwischen den adsorbierten großen Partikeln auf. Die grenzflächigen Aggregate aus 6,0 nm Nanoteilchen spielen in diesem Fall die Rolle einer zweidimensionalen Maske für die zu adsorbierenden 2,3 nm Nanopartikel. Andererseits führt die hohe Volumen-Mobilität der 2,3 nm Partikel zum partiellen Ersetzen der finiten Anzahl der großen Nanoteilchen. Die experimentellen Arbeiten von Y. Lin^{[84*],[21]} hatten bereits erste Hinweise auf die Existenz eines Ersetzungsmechanismus von großen CdSe-TOPO-Nanopartikeln durch kleine Partikel gezeigt. Der resultierende Film aus Teilchen zweier Größen besitzt damit, gegenüber dem, der nur aus 6,0 nm Teilchen besteht, eine höhere Dichte. Daher beobachtet man eine Senkung der freien Energie der Phasengrenze, sobald die kleinen Nanopartikel hinzugefügt werden, (Abbildung 4.24 (a)). Die oben beschriebenen zwei Mechanismen der gemeinsamen Adsorption führen auch im Fall der simultanen Adsorption von Nanopartikeln zum gleichen Ergebnis (grüne Kurve in Abbildung 4.24 (a)). Die 2,3 nm Partikel werden zuerst die flüssige Grenzfläche erreichen, überlassen aber die Adsorptionsplätze den 6,0 nm Teilchen, da die Desorptionsrate der großen Partikel viel niedriger ist, als die der kleinen. Die kleinen Nanopartikel vervollständigen schließlich das Gebilde aus großen. Über die gesamte Adsorptionszeit betrachtet, führt damit das kompetitive Absetzen von 6,0 nm, und 2,3 nm Partikeln zu der gleichen Bedeckung, wie bei der sukzessiven Adsorption. In Abbildung 4.25 sind die Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen dargestellt. Im Allgemeinen ist zu beachten, dass die 2,3 nm Nanopartikel, aufgrund ihrer niedrigen Kristallinität, einen sehr niedrigen Kontrast im Elektronenstrahl aufweisen. Daher sind die kleinen Partikel auf den TEM-Aufnahmen schlecht sichtbar. Die genauen Positionen der 6,0 nm Partikel, ebenso wie die der 2,3 nm Partikel, wurden daher in Abbildung 4.25 jeweils in der linken oberen Ecke hervorgehoben. Die TEM-Aufnahme **A** zeigt einen meist monopartikularen und dichten grenzflächigen Film aus 6,0 nm, und 2,3 nm Nanopartikeln, simultan adsorbierten an der Toluol/Wasser-Grenzfläche. Die geschätzte Anzahl von großen und kleinen Partikel in Aufnahme **A** entspricht dem Verhältnis 1:1. Die 6,0 nm Nanopartikel bilden dabei eine Unterlage des Films,

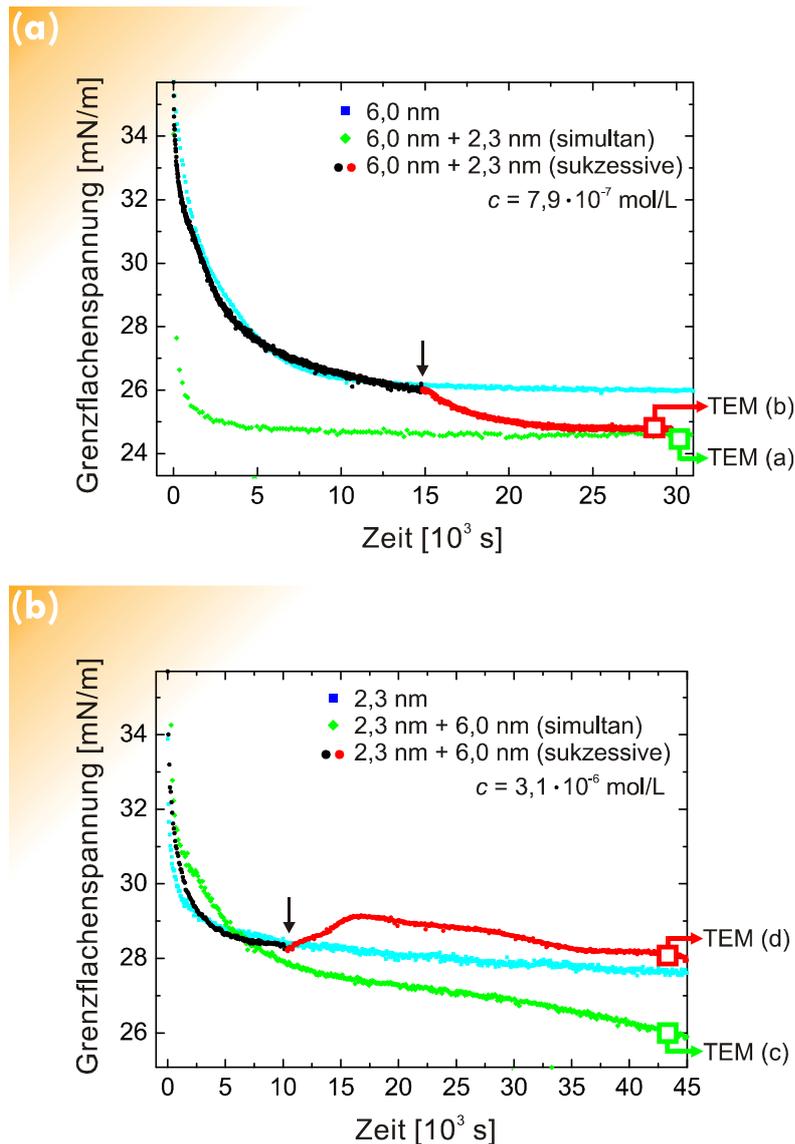


Abbildung 4.24: Simultane und sukzessive Co-Adsorption von 6,0 nm und 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln an der Toluol/Wasser-Grenzfläche bei Raumtemperatur. Die Farbbezeichnungen sind: erste DST-Messung zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes (\bullet), fertige Gemische aus unterschiedlichen Nanopartikel wurden vermessen (\blacklozenge), additive Messungen (\bullet \bullet). Der Zeitpunkt der Probenentnahme für die TEM-Untersuchungen ist mit \square gekennzeichnet.

(a) 6,0 nm + 2,3 nm

(b) 2,3 nm + 6,0 nm.

die 2,3 nm Teilchen sind entweder oberhalb der großen Teilchen platziert oder befinden sich in den Zwischenräumen.

Im Fall der sukzessiven Co-Adsorption zeigt die TEM-Aufnahme **B** vorwiegend die Präsenz von 6,0 nm Nanopartikeln innerhalb des Films. Jedoch weist die entsprechende DST-Kurve in Abbildung 4.24 (a) eine deutliche Abnahme der Grenzflächenspannung nach

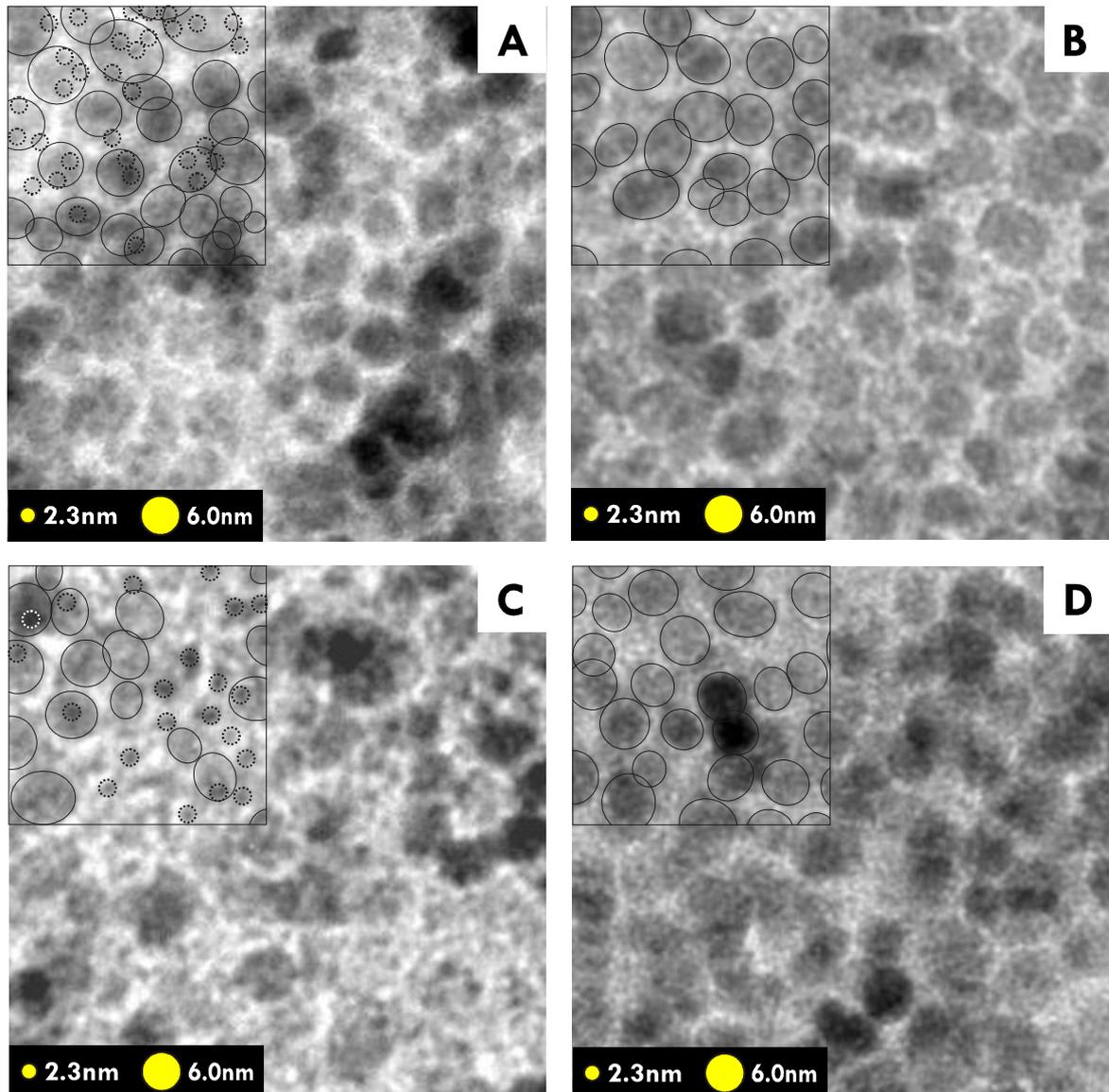


Abbildung 4.25: TEM-Aufnahmen von der grenzflächigen Filmen aus gemischten 6,0 nm, und 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel. Die Bezeichnungen durch die Buchstaben beziehen sich auf die Abbildung 2.24..

A: 6,0 nm + 2,3 nm (simultan), B: 6,0 nm + 2,3 nm (sukzessive)

C: 2,3 nm + 6,0 nm (simultan), D: 2,3 nm + 6,0 nm (sukzessive)

der Einführung von 2,3 nm Teilchen auf. Obwohl die Tensiometrie eine indirekte Meßmethode ist, liefert sie durch die Änderung der Oberflächenspannung nach Zugabe der kleinen Partikel einen eindeutigen Hinweis auf die Anwesenheit von 2,3 nm Partikeln an der Grenzfläche. Das Fehlen der 2,3 nm Partikel in der TEM-Aufnahme **B** kann anhand der Separation der Phasen aus kleinen und großen Nanopartikel an der Grenzfläche und dem schlechten TEM-Kontrast der kleinen Partikel erklärt werden. Die Phasenseparation über die Fläche von einigen Quadratmikrometer wurde bereits vom Y. Lin *et al.*^[84•] bei der Adsorption von

CdSe-Nanoteilchen beobachtet. Wie bereits auch aus Abbildung 4.13 (b) folgt, führen die Mechanismen der Nukleation und des Wachstums zur Bildung von ungeordneten porösen Agglomeraten aus 6,0 nm Nanopartikel an der flüssigen Grenzfläche. Daher entstehen große offene Flächen, die von der 2,3 nm Nanoteilchen besetzt sein können. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die großen und die kleinen Nanopartikel sich getrennt von einander an der Phasengrenze absetzen, steigt daher gegenüber dem Fall der simultanen Co-Adsorption (Abbildung 4.25 (a)). Die Prozesse der Nukleation und des Wachstums der getrennten Aggregate aus 6,0 nm Partikeln sind bei der simultanen Adsorption durch die ursprünglichen Präsenz von 2,3 nm Nanopartikel an der Phasengrenze gestört. Daher bildet sich bei dem simultanen Absetzen von gemischten Nanopartikeln ein homogenes grenzflächiges Konstrukt, bei dem sukzessiven Absetzen dagegen ein phasensepariertes. Die Orte, an denen sich nur die 2,3 nm Nanopartikel gesammelt haben, konnten allerdings während der TEM-Untersuchungen nicht gefunden werden.

Die 6,0 nm, und 2,3 nm Nanopartikel wurden auch in einer umgekehrten Reihenfolge gemischt und im Hinblick auf die Adsorptionskinetik untersucht. In Abbildung 4.24 (b) sind die aufgenommenen DST-Kurven während der sukzessiven und simultanen Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm CdSe-TOPO-Nanopartikel gezeigt. Nach 10000 Sekunden erreicht der Film aus 2,3 nm Nanopartikeln den Gleichgewichtszustand bei einem Wert $\gamma = 28,4 \text{ mN/m}$ (hellblaue DST-Kurve). Ab diesem Zeitpunkt wurden bei dem darauffolgenden Experiment die 6,0 nm Nanoteilchen zu den kleinen hinzugefügt. Dabei wurde eine Zunahme der Grenzflächenspannung registriert. In Abbildung 4.24 (a) sieht man, dass der Anstieg der DST-Kurve zwischen der 10000. und 16500. Sekunde der Messung passiert. Der höchste Wert der Grenzflächenspannung beträgt dabei $\gamma = 29,1 \text{ mN/m}$. Danach fällt die Grenzflächenspannung bis zu $\gamma = 28,1 \text{ mN/m}$ langsam ab (45000. Sekunde). Die Vorstellung über den Mechanismus der Filmbildung aus sukzessiv adsorbierten 2,3 nm und 6,0 nm Nanopartikeln basiert grundsätzlich auf den bereits oben erwähnten Argumenten. Aufgrund der Fähigkeit der 2,3 nm Nanopartikel zur ständigen Re-Adsorption an der flüssigen Phasengrenze, spielen die Mechanismen des Austausches und der Restrukturierung eine dominierende Rolle in die Filmbildung. Man erwartet daher, dass die innere Struktur eines grenzflächigen Films aus 2,3 nm Nanopartikeln sehr dicht gepackt ist. Die Zugabe von 6,0 nm Teilchen führt anscheinend zur Störung des inneren Aufbaus der entstandenen Aggregate und zur Freisetzung der unbedeckten Fläche an der Phasengrenze. Man unterscheidet dabei zwei Effekte: Zum einen werden die 2,3 nm Teilchen von den 6,0 nm Partikeln teilweise von der

Grenzfläche verdrängt. Zum anderen werden im Laufe der Zeit unregelmäßige grenzflächige Agglomerate (siehe Abbildung 4.13 (b)) aus 6,0 nm Nanopartikeln gebildet. Nach der Beimischung der 6,0 nm Nanopartikel führen diese beiden Prozesse dazu, dass während der Partikelreorganisation ein signifikanter Teil der flüssigen Grenzfläche unbedeckt bleibt. Daher steigt zunächst die Grenzflächenspannung der flüssigen Grenzfläche an. Doch die Adsorption von 6,0 nm Nanopartikel hat aber auch einen langzeitigen positiven Einfluss auf die Stabilität der grenzflächigen nanopartikulären Aggregate (siehe das Kapitel 4.2.2). Die thermodynamisch stabilen 6,0 nm Nanopartikel sorgen für eine langfristige und effektive Bedeckung der flüssigen Phasengrenze. Dies kompensiert den Anfangsverlust der Bedeckung; die Grenzflächenspannung sinkt (Abbildung 4.24 (b), rote Kurve). Selbst nach 45000 Sekunden der DST-Messung ist diese Kompensation noch nicht abgeschlossen, die DST-Kurve erreicht kein Plateau.

Die grüne Kurve in Abbildung 4.24 (b) stellt die dynamische Grenzflächenspannung der Toluol/Wasser-Phasengrenze während der simultanen Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm Nanopartikeln dar. Nach 45000 Sekunden des Adsorptionsexperiments erreicht die Grenzflächenspannung den Wert von $\gamma = 25,9$ mN/m. Hier erreicht die DST-Kurve allerdings noch kein Plateau und sinkt weiter. Aus dem Vergleich der DST-Kurven der sukzessiven und der simultanen Adsorption geht hervor, dass sich die Bedeckung der Phasengrenze im Zustand des quasi-Gleichgewichts in beiden Fällen deutlich unterscheidet. Dabei ist die Packung von gemischten Nanoteilchen im zweidimensionalen Film bei der simultanen Adsorption am dichtesten, die hier die Grenzflächenspannung nach gleicher Zeit einen niedrigeren Wert aufweist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre die Existenz der Phasenseparation an die Grenzfläche. Auf dem Monte-Carlo-Verfahren basierende Simulationen von *P. Ohara et al.*^[169] zeigen, dass die zweidimensionale Kristallisation von gemischten heterogenen Nanopartikeln zur Entstehung von phasenseparierten Bereichen führt. Die zwischen den adsorbierten Nanoteilchen wirkenden Dispersionskräfte sind die Triebkraft für die Trennung der Phasen. Dazu ist es wichtig, daß sie Entropieeffekte² dominieren und aber schwach genug sind, um die allgemeine Restrukturierung des grenzflächigen Films zu erlauben. Die Natur der van der Waals-Kräfte, deren Betrag von den Abmessungen der kolloidalen Nanoteilchen diktiert wird, entspricht genau der oben gegebenen Beschreibung^[170]. Die kleinen Nanopartikel können nur schwach miteinander wechselwirken. Daher werden die großen Nanopartikel von kleinen Partikeln umgeben (oder „benetzt“). Somit entsteht eine grenzflächige

² Lokale Bewegung der Nanopartikeln um die Adsorptionsplätze herum

ge Domäne, gekennzeichnet durch die innere Phasentrennung. Aus vielen solchen Domänen bildet sich schließlich ein dichter grenzflächigen Film. Der hohe Grad der Grenzflächenbedeckung führt daher zur Senkung der Grenzflächenspannung, was man deutlich in Abbildung 4.24 (b) sehen kann.

Repräsentative TEM-Aufnahmen von zweidimensionalen Filmen, entstanden am Ende der simultanen oder sukzessiven Co-Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm Nanopartikeln, sind in Abbildung 4.25 **C** und **D** dargestellt. Wie aus Abbildung **C** hervorgeht, führt die simultane Adsorption von kleinen und großen Nanopartikeln zur Bildung von zweiphasigen Aggregaten. Die Verteilung von Nanoteilchen im Film ist, im Vergleich mit der Aufnahme **A**, etwas inhomogener. Die innere Struktur des Films ist nicht dicht. Man erkennt die 2,3 nm Nanopartikel, die sich zwischen den Formationen aus 6,0 nm Nanoteilchen befinden. Die Simulationen von *P. Ohara* finden damit ihre Bestätigung. In Abbildung 4.25 **C** ist eine Gemeinsamkeit mit den phasenseparierten Filmen aus co-adsorbierten Gold-Nanopartikeln an festem Substrat festzustellen, deren TEM-Aufnahmen von *C. Kiely et al.*^[171,172] bereits veröffentlicht wurden. Die geometrischen Studien von *M. Murray* und *J. Sanders*^[170], die dichtgepackte Strukturen aus harten Sphären der Radien R_A und R_B , untersucht haben, haben gezeigt, dass die Koexistenz von unterschiedlichen Phasen nur für $0,46 < R_B/R_A < 0,48$ möglich ist. Diese Bedingung trifft auf die grenzflächigen Strukturen, beobachtet von *C. Kiely*, sehr gut zu. In unserem Fall beträgt dieses Verhältnis $R_B/R_A = 0,38$ und man beobachtet trotzdem die separierten Phasen. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Natur der Kräfte, die zwischen den adsorbierten Nanoteilchen herrschen, die nicht ausschließlich vom van der Waals-Typ sind (siehe Seite 102). Die Existenz von unbedeckten Flächen (Abbildung 4.25 **C**) bestätigt die Vermutung, dass der grenzflächige Film noch weit vom Zustand des dynamischen Gleichgewichts entfernt ist.

Die gebildete Monolage aus sukzessiv adsorbierten 2,3 nm und 6,0 nm CdSe-Nanopartikeln ist in Abbildung 4.25 **D** gezeigt. Die 2,3 nm Teilchen sind nur wie in Abbildung 4.25 **B** fast nicht in dem Film zu finden. Anscheinend werden die kleinen Nanopartikel an der Phasengrenze in der Überzahl von großen ersetzt. Allerdings, wie sich aus der graphischen Ergänzung in der oberen linken Ecke ergibt, sind die 6,0 nm Nanoteilchen nicht dicht an der Phasengrenze plaziert. Daher ist die Bedeckung der flüssigen Grenzfläche niedriger, als bei den allein adsorbierten 2,3 nm Nanopartikeln (siehe die hellblaue DST-Kurve). Hier liegt die Ursache für den Anstieg der DST-Kurve nach dem Einführen von 6,0 nm Teilchen in die Versuchslösung (siehe Abbildung 4.24 (b)).

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Untersuchung der Co-Adsorption von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe bezüglich der Morphologie der gebildeten grenzflächigen Filme (TEM), der Änderung der Gibbschen freien Energie (DST-Messungen) und der Bedeckung der flüssigen Grenzfläche.

		Reihenfolge der Adsorption	
		6,0 nm + 2,3 nm	2,3 nm + 6,0 nm
sukzessiv	<u>Morphologie:</u> die von der Größe der gemischten Nanopartikel abhängige Desorptionsenergie und zwischenpartikuläre Kräfte führen zur Koexistenz getrennter Phasen an der flüssigen Grenzfläche.		
	<u>freie Energie:</u> wird verringert durch das Auffüllen von zwischenpartikulären Lücken an der flüssigen Grenzfläche. Die Bedeckung steigt an.		wird erhöht durch Ersetzen der 2,3 nm Partikel durch 6,0 nm Partikel. Auf lange Sicht wird der Verlust der Bedeckung teilweise durch Reformierung des Films kompensiert.
simultan	<u>Morphologie:</u> aufgrund der Phasentrennung werden unregelmäßige und dichte Strukturen, bestehend aus beiden Nanopartikelgrößen, gebildet. Sowohl die 6,0 nm, als auch die 2,3 nm Partikel wurden im Film mit TEM nachgewiesen.		
	<u>freie Energie:</u> wird genauso verringert, wie bei der sukzessiven Co-Adsorption. Die Bedeckung ist der bei sukzessiven Co-Adsorption ähnlich.		wird signifikant verringert im Vergleich mit der sukzessiven Co-Adsorption. Aufgrund der Phasentrennung ist der Bedeckungsgrad am höchsten.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Co-Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm Nanopartikeln in unterschiedlichen Reihenfolgen an Toluol/Wasser-Phasengrenze sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Wie man sieht, spielen - unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe neuer Nanopartikel - die gleichen Mechanismen eine dominierende Rolle bei der Entstehung der grenzflächigen Filme. Es wurde gezeigt, dass die Änderung der Form der DST-Kurve direkt mit der Änderung der Bedeckung der Phasengrenze und mit der morphologischen Umgestaltung des zweidimensionalen Films verbunden ist.

4.2.6 EINFLUSS DER TEMPERATUR

Alle thermodynamischen Parameter, die den kinetischen Ablauf der Adsorption von Nanoteilchen bestimmen, sind von der Temperatur abhängig. Mit der Temperatur ändert sich die freie Diffusion der Nanoteilchen, beschrieben gemäß der Gleichung 3.29 durch den

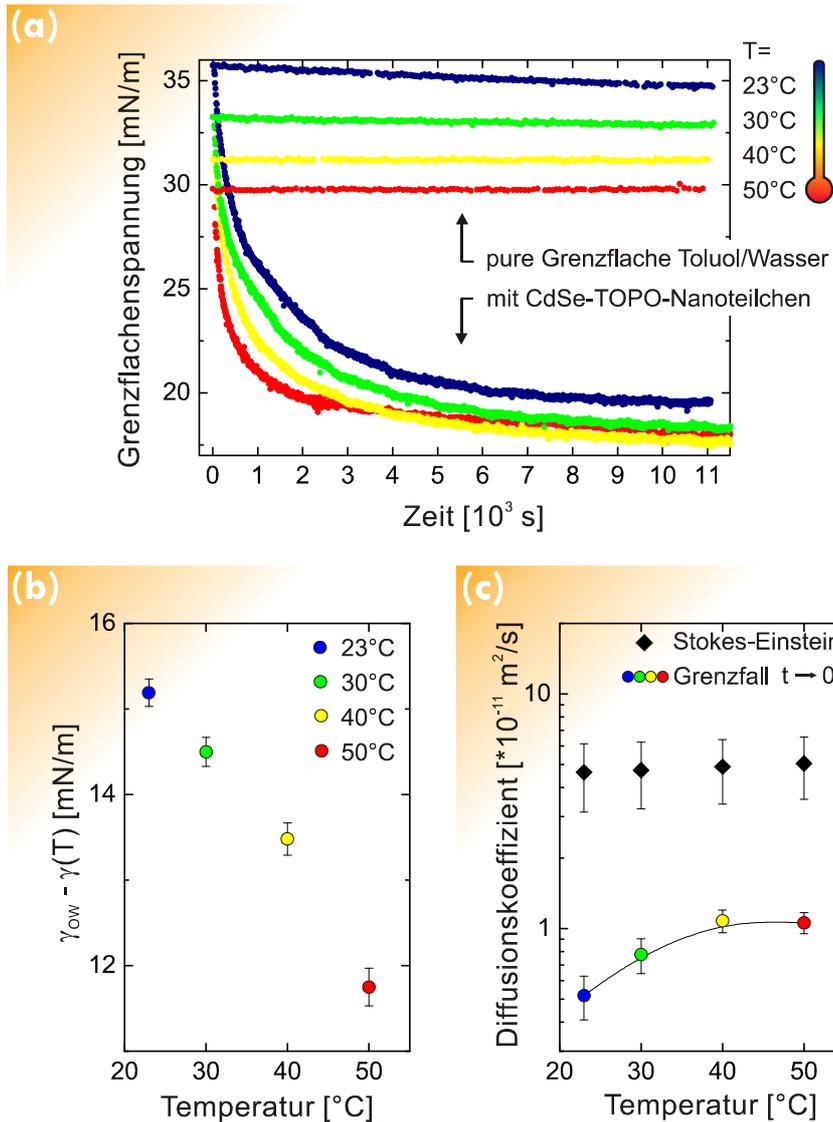


Abbildung 4.26: **(a)** Temperaturabhängige Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung einer Toluol/Wasser-Phasengrenze im Beisein von 2,3 nm Nanopartikeln

Die Konzentration der Partikel: $c = 5,61 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

(b) Der Gesamtenergiegewinn, dargestellt durch die Differenz zwischen der Energien puren Phasengrenze und mit adsorbierten CdSe-Nanopartikeln $\gamma_{ow} - \gamma(T)$, gegen die Temperatur

(c) Vergleich vom Stokes-Einsteinschen Diffusionskoeffizienten mit den effektiven Diffusionskoeffizienten, berechneten aus der „kurzzeitigen“ Näherung.

Stokes-Einsteinschen Diffusionskoeffizient D_0 . Durch die Temperatur sind auch die Adsorptions- oder Desorptionsenergien der Partikel bestimmt (Gleichungen 3.17 - 3.19). Sogar die physikalisch-chemischen Eigenschaften der stabilisierenden TOPO-Schale können bei steigender Temperatur Veränderungen erfahren. Daher erwartet man eine klare Anhängigkeit

sowohl der Adsorptionskinetik, als auch der Morphologie der gebildeten Filme, von der Temperatur der Umgebung. Die Anfangsformulierung des experimentellen Messvorganges und die anschließende korrekte Interpretation der experimentellen Ergebnisse stellen sich allerdings als nicht triviale Aufgaben heraus. Der Grund dafür liegt in der Abhängigkeit der grundlegenden physikalischen Eigenschaften von beiden verwendeten Flüssigkeiten, Toluol und Wasser, von der Temperatur. Dazu zählen die Grenzflächenspannung γ_{ow} der reinen Phasengrenze und die Viskosität des Toluols. Als weitere Faktoren, die eher eine sekundäre Rolle spielen, können die Kapillarwellen und die Konzentrationsänderung durch die Verdampfung des Toluols bei hohen Temperaturen genannt werden. Alle oben genannte Faktoren tragen gleichzeitig zu den experimentellen Daten bei und erschweren daher ihre Auswertung, wenn es um den Beitrag eines konkreten Effektes geht. Im Laufe der experimentellen Ausarbeitungen ist es gelungen, nur die Beiträge von den veränderten Werten für γ_{ow} und die Volumen-Konzentration zuverlässig auszuschließen.

In Abbildung 4.26 (a) sind die Kurven aus mehreren DST-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen zusammengestellt. Die Senkung der Grenzflächenspannung der reinen Toluol/Wasser-Phasengrenze mit steigender Temperatur zeigt sich in den vier parallel zur Zeit-Achse liegenden Geraden. Bei konstanter Temperatur bleibt die γ_{ow} unverändert. Die Abnahme der Grenzflächenspannung erfolgt, wie erwartet, linear mit der Temperatur. In Anwesenheit von 2,3 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln sinkt die Grenzflächenspannung mit der Adsorptionszeit, ähnlich wie es bereits aus früheren Untersuchungen bekannt ist (Abbildung 4.17 (a)). Die $\gamma_{\infty}(T)$ -Werte der Grenzflächenspannung, bei denen der Zustand des dynamischen quasi-Gleichgewichts eintritt, wurden für jede DST-Kurve ermittelt. In Abbildung 4.26 (b) sind die Differenzen $\gamma_{ow} - \gamma_{\infty}(T)$ gegen die Temperatur aufgetragen. Damit stellt man den gesamten Energiegewinn für jede Phasengrenze durch die adsorbierten Nanoteilchen und die Temperatur der Lösung zusammen. Aus der Auftragung folgt, dass die ursprüngliche Grenzflächenspannung bei steigenden Temperaturen immer weniger reduziert wird. Dies bedeutet, dass die flüssige Phasengrenze bei hohen Temperaturen weniger bedeckt ist als bei niedrigen Temperaturen. Dazu trägt wahrscheinlich die erhöhte Mobilität der Nanoteilchen im Volumen und an der Grenzfläche bei. Diese Vermutung findet ihre Bestätigung, wenn man die DST-Kurven nach der Adsorptionstheorie von Ward und Tordai (Gleichungen 3.27 und 3.28) auswertet. Die aus der „kurzzeitigen“ Approximation berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten zeigen eine klare Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 4.26 (c)). Bei höheren Temperaturen nähern sich die effektiven Diffusionskoeffi-

zienten den Werten nach *G. Stokes* und *A. Einstein* an. Mit steigender Temperatur wird also der Adsorptionsprozess, bereits zu Beginn, immer mehr durch die freie Diffusion der Teilchen bestimmt. Die aus der Berechnung nach der „langzeitigen“ Approximation stammenden Werte der Diffusionskoeffizienten sind zwei Größenordnungen kleiner als der *Stokesche* Koeffizient D_0 . Die kinetisch kontrollierte Adsorption übernimmt also die dominierende Rolle, je weiter sich der Prozess in Richtung dynamischen Gleichgewicht bewegt. Die Aktivierungsenergie, die bei einem kinetisch kontrolliertem Adsorptionsablauf eine Potentialbarriere in der Nähe der flüssigen Grenze beschreibt, kann mit Hilfe einer *Arrhenius*-Auftragung bestimmt werden (siehe auch die Relation 3.29). Die damit berechneten Parameter lauten: der *Stokeschen* Koeffizient $D_0 = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, die Aktivierungsenergie $E_A = (32 \pm 5)k_B T$. Der E_A -Wert ist eine Größenordnung oberhalb der $3,3k_B T$, die mit Hilfe der *Pieranski*-Gleichung 3.17 für die 2,3 nm Partikel berechnet wurden, und höher, als die im Kapitel 4.2.4 berechneten Werte. Dieser Unterschied lässt sich durch die hohe Mobilität der kolloidalen Nanoteilchen bei steigender Temperatur erklären. Dabei passieren nicht nur die Kollisionen zwischen den kolloidalen Nanopartikel häufiger, sondern die Zusammenstöße gewinnen an Wirkung.

4.3 LANGMUIR-FILME AUS CDSE-NANOPARTIKELN AN DER WASSER/LUFT-GRENZFLÄCHE

4.3.1 EINFLUSS DER PARTIKELGRÖÖE AUF DIE FILMEIGENSCHAFTEN

Die Untersuchungen von nanopartikulären Filmen an der Luft/Wasser-Phasengrenze wurden mit Hilfe der *Langmuir*-Filmwaage durchgeführt. Genauso wie die Methode des hängenden Tropfens erlaubt das *Langmuir*-Verfahren, die Änderung der Grenzflächenspannung während der Adsorption von Nanoteilchen zu verfolgen. Die *Langmuir*-Technik liefert außerdem zusätzliche Informationen über die Bedeckung der Phasengrenze, die Wechselwirkung zwischen einzelnen Nanoteilchen und die mechanischen Eigenschaften der gebildeten Filme (beispielsweise die Kompressibilität). Für die Bildung der zweidimensionalen Filme wurden CdSe-TOPO-Nanoteilchen mit Durchmessern von 6,0 nm, 4,6 nm und 2,3 nm verwendet. Die während der Kompression der gespreiteten Filme aufgenommenen, typischen Druck-Flächen-Diagramme sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Zur besseren Übersicht sind die experimentellen π -A-Kurven im logarithmischen Maßstab dargestellt. Die physikalische Herkunft des Oberflächendruckes bleibt allerdings unklar, da es sich bei den verwendeten Partikeln nicht um Amphiphile handelt. Die CdSe-Nanopartikel sind nach außen chemisch isotrop, sie besitzen eine homogene hydrophobe TOPO-Schale und keine hydrophilen Gruppen. Die Adsorption an der wässrigen Phasengrenze muss also ganz anders erfolgen, als z.B. im Fall von Tensiden. Der an der Lamelle G_2 gemessene Druck (siehe Abbildung 3.15) kann daher von einem wirklichen Oberflächendruck, definiert durch die Gleichung 3.41, abweichen. Dieser Effekt wurde zuerst bei der Adsorption von Polystyrol-Partikeln entdeckt^[173]. Die Ursache für die Abweichung der gemessenen Kraft von dem Oberflächendruck liegt wahrscheinlich in der mechanischen Wirkung der beweglichen Barriere an den Film. Daher werden in dieser Arbeit keine absoluten Werte des Oberflächendruckes mit den Literaturwerten für Tenside verglichen, stattdessen nur die relativen Änderungen des Oberflächendruckes diskutiert. In Abbildung 4.27 (a) ist eine π -A-Isotherme gezeigt, aufgenommen während der Kompression des grenzflächigen Films aus 6,0 nm Nanoteilchen. Die Existenzbereiche der einzelnen Phasen lassen sich mit Hilfe der Abbildung 3.16 ermitteln. Man kann die experimentelle π -A-Kurve also in vier Bereiche teilen: Gas-Phase (bis ca. 5300 Å²/NP), expandiert-flüssige und kondensiert-flüssige Phasen (zwischen ca. 5300 Å²/NP und 3500 Å²/NP), feste Phase (zwischen 3500 Å²/NP und 3200 Å²/NP) und

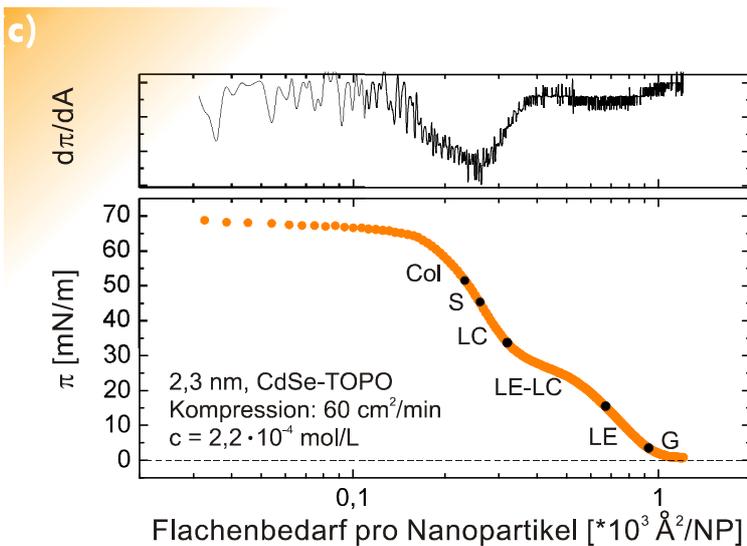
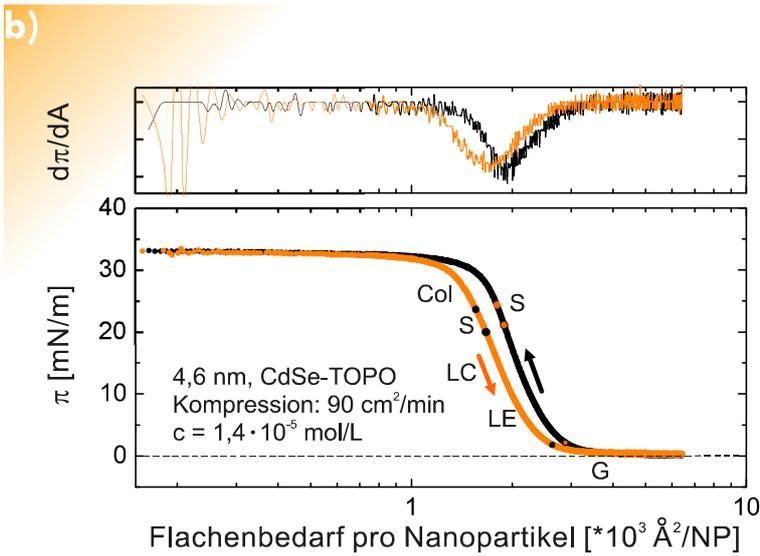
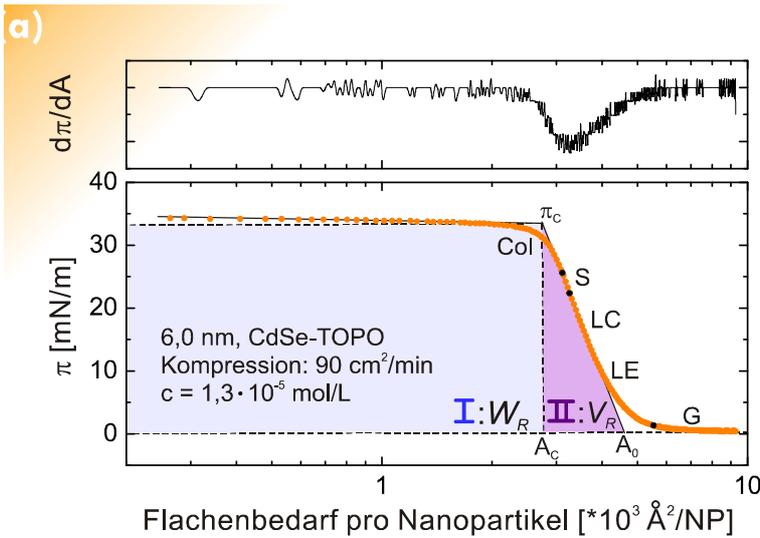


Abbildung 4.27:

π -A-Isothermen von komprimierenden Adsorptionsfilmen aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen, adsorbiert an der Luft/Wasser-Phasengrenze. Die abgeleiteten Kurven zur Bestimmung des Wendepunktes bei einem Phasenübergang sind oberhalb der experimentellen Kurven angezeigt. Die Existenzbereiche der zweidimensionalen grenzflächigen Phasen sind wie folgt gekennzeichnet:

G: Gas,

LE: Flüssig-Expandiert

LC: Flüssig-Kondensiert,

S: Fest,

Col: Kollaps

Es wurden folgende Partikel adsorbiert:

(a) 6,0 nm Nanopartikel,

(b) 4,6 nm Nanopartikel,

(c) 2,3 nm Nanopartikel.

Filmkollaps (ab $3200 \text{ \AA}^2/\text{NP}$). Der Gas-Zustand des zweidimensionalen Films entspricht dem flachen Teil der Isotherme. In der Gas-Phase, nach der Theorie, sollten die Nanopartikel elastisch miteinander wechselwirken^[108*]. Diese Bedingung wird bei der Anfangskompression des Films aufgrund der niedrigen Mobilität der adsorbierten Teilchen^[153*] erfüllt. Daher kann man die experimentelle Kurve mit der sog. *Volmer*-Isotherme in der Form

$$\pi(A - A_0^G) = nk_B T \quad 4.1$$

ausgleichen³. In einer Auftragung von πA vs. π lässt sich der Existenzbereich der Gas-Phase mit einer Geraden fitten⁴. Die Steigung der Geraden entspricht dem Platzbedarf eines Nanopartikels A_0^G , der Schnittpunkt mit der πA -Achse der lateralen paarweisen Wechselwirkungsenergie $E_p = nk_B T$ zwischen den Nanoteilchen innerhalb des Films. Die Fit-Parameter sind: $A_0^G = 4628 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 7,7 \text{ nm}$) und $E_p = 1126 \text{ \AA}^2 \cdot \text{mN/m}$ ($\approx 3 k_B T$). Man sieht, dass die effektive Größe der $6,0 \text{ nm}$ Nanopartikel in der Gas-Phase ihrem tatsächlichen Durchmesser entspricht (inklusive der doppelten Breite der TOPO-Schale, $2 \times 0,8 \text{ nm}$). Die Extrapolation bis zum Druck $\pi = 0$ auf dem π -A-Diagramm ergibt den Flächenbedarf innerhalb der Gas-Phase: $A_0 = 6185 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 8,8 \text{ nm}$). Die Abweichung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten deutet darauf hin, dass die Annahme über die elastischen Wechselwirkungen in der Gas-Phase für die $6,0 \text{ nm}$ Teilchen nicht berechtigt ist. Trotzdem kann eine Aussage über den Geltungsbereich der zwischenpartikulären Kräfte in der Gas-Phase gemacht werden. Der Wert für $d \approx 8,8 \text{ nm}$ weist eindeutig darauf hin, dass die für die Gas-Phase typischen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Nanopartikeln solange existieren, bis die Nanopartikel beginnen, sich mit ihren Liganden-Schalen dauerhaft zu berühren. Hier tritt dann der Übergang zur flüssigen Phase auf. Wie erwartet, ist die potentielle Energie der zwischenpartikulären Wechselwirkung E_p sehr nah an der thermischen Energie $1 k_B T$ (bei Raumtemperatur von 22°C). Aufgrund der Demobilisierung der Nanoteilchen an der Grenzfläche bleiben die zwischenpartikulären Kräfte innerhalb der Gas-Phase also klein. Die rückläufige Tendenz der Wechselwirkungsenergie E_p in Abhängigkeit von der Partikelgröße ist in Tabelle 4.6 dargestellt.

Der zweidimensionale Film aus $6,0 \text{ nm}$ Nanopartikeln geht nach $5300 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ in eine Phase der expandierten Flüssigkeit über^[175,176*]. Der nanopartikulären Film besitzt in dieser Phase eine dichte und unregelmäßige Struktur. Unter Berücksichtigung der obigen Auswertung

³ Analog zur Zustandsgleichung eines idealen Gases mit der Korrektur auf Eigenfläche des Adsorptivs^[174].

⁴ Mit der angegebenen Formel kann nur der Bereich der Gas-Phase ausgeglichen werden. Innerhalb der flüssigen Phase sind die Wechselwirkungen stärker und die Relation 4.1 verliert ihre Gültigkeit.

Tabelle 4.6: Eigenschaften der Langmuir-Filme aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln bei Zimmertemperatur. Die Variablen A_0 , A_C und π_C bezeichnen die eigene Fläche, die Kollaps-Fläche und den Kollaps-Druck (Abbildung 4. (a)).

Existenzbereiche der Phasen	CdSe-TOPO-Nanopartikel					
	$d \approx 6,0$ nm 7,6 nm (mit TOPO)		$d \approx 4,6$ nm 6,2 nm (mit TOPO)		$d \approx 2,3$ nm 3,9 nm (mit TOPO)	
	Fläche A_C	Druck π_C	Fläche A_C	Druck π_C	Fläche A_C	Druck π_C
G	bis 5300	1,7	bis 2860	2,4	bis 930	3,5
LE(LC)	3500	16,7	2010	16,9	660(320)	19(33)
S	3200	21,7	1930	19,5	250	46,8
Col	ab 3200	ab 21,7	ab 1930	ab 19,5	ab 250	ab 46,8
Beschreibung der Phasen gemäß der Gleichungen 4.1 (A_0^G), 4.2 (C_T) und 4.4 (W_R, V_R)						
<u>Gas-Phase:</u>						
A_0	6185 Å ² ($d \approx 8,8$ nm)		3280 Å ² ($d \approx 6,4$ nm)		1106 Å ² ($d \approx 3,8$ nm)	
A_0^G	4628 Å ² ($d \approx 7,7$ nm)		2534 Å ² ($d \approx 5,7$ nm)		893 Å ² ($d \approx 3,4$ nm)	
E_p	3 $k_B T$		1,8 $k_B T$		0,5 $k_B T$	
<u>Feste Phase:</u>						
A_0	4290 Å ² ($d \approx 7,4$ nm)		2410 Å ² ($d \approx 5,5$ nm)		438 Å ² ($d \approx 2,4$ nm)	
C_T	1,5·10 ⁻² m/mN		1,4·10 ⁻² m/mN		1,7·10 ⁻² m/mN	
<u>Kollaps:</u>	$\pi \approx 34,3$ mN/m		$\pi \approx 33,1$ mN/m		$\pi \approx 69,2$ mN/m	
W_R	221 $k_B T$		125 $k_B T$		31 $k_B T$	
V_R	64 $k_B T$		30 $k_B T$		25 $k_B T$	

vermutet man das Interpenetration der TOPO-Schalen der benachbarten Nanopartikel innerhalb des Films^[177,178]. Die Kompressibilität der Monolage in der flüssigen Phase, beschrieben im Allgemeinen durch die Steigung der π -A Isotherme, ist daher wesentlich höher gegenüber der Gas-Phase. Das Fehlen des Kurvenwendepunktes innerhalb der flüssigen Phase deutet auf einen kontinuierlichen Phasenübergang LE-LC hin, d.h. ohne die Energie in Wärme umzuwandeln^[179].

Der Bereich zwischen 3500 Å²/NP und 3200 Å²/NP ist durch die höchste negative Steigung charakterisiert (Abbildung 4.27 (a), oben). Die Kompressibilität der Membran ist am höchsten, daher entspricht dieser Ausschnitt des π -A-Diagramms einer festen Phase. Innerhalb dieses Zustands kommen vermutlich die CdSe-Kerne der Nanopartikel in direkten Kontakt miteinander. Um den Flächenbedarf der Teilchen zu bestimmen, müssen die π -Werte bis zum Druck $\pi = 0$ extrapoliert werden. Das Ergebnis lautet: $A_0 = 4290$ Å²/NP ($d \approx 7,4$ nm). Dieser Wert ist kleiner als A_0^G und bekräftigt damit die Vermutung über die Interpenetration

der TOPO-Schalen der benachbarten Nanopartikeln^[180]. Die elastischen Eigenschaften des zweidimensionalen nanopartikulären Films können mit Hilfe der zweidimensionalen Kompressibilität beschrieben werden. Sie erhält man über die Steigung der π -A Isotherme in jedem Aggregatzustand. Analog zum Bulk gilt also^[128,181]:

$$C_T = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \pi} \right)_T \quad 4.2$$

Die π -A Isotherme wurde daher als π vs $\ln A$ aufgetragen, und der Bereich der festen Phase mit einer Gerade gefittet^[182]. Die Kompressibilität C_T entspricht hier der Steigung der Ausgleichsgerade: $C_T(6,0 \text{ nm}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/mN}$. Damit lässt sich die Kompressibilität des Films aus 6,0 nm Nanopartikeln mit der Kompressibilität der Filme aus anderen grenzflächenaktiven Substanzen vergleichen. Die auf Lipiden basierenden Membranen weisen eine etwas niedrigere Kompressibilität auf^[183]: $C_T = (1,6-3,6) \cdot 10^{-3} \text{ m/mN}$. Etwas robuster sind auch die Monolagen aus PS-b-PEO-Blockcopolymeren (MW 141k, 11.4 wt% PEO)^[184]: $C_T = (7,8-10,9) \cdot 10^{-3} \text{ m/mN}$. Die ionischen (nicht-ionischen) Tenside bilden in der Regel starre Gebilde, charakterisiert durch eine niedrige Kompressibilität von: $C_T = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m/mN}$ ^[181,185]. Ebenfalls hilfreich ist der Vergleich dieser Ergebnisse mit den mechanischen Eigenschaften der monopartikulären Filme aus 9,4 nm-Gold-Nanopartikeln, ermittelt von *H. M. Jaeger et al.*^[148] durch die Aufnahme von Kraft-Abstand-Kurven mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops. Laut seinen Untersuchungen variiert der Elastizitätsmodul einer Membran aus Gold-Nanoteilchen im Bereich $\approx 3-39 \text{ GPa}$. Die etwas dickeren Filme aus kolloidalen CdSe-TOPO-Nanopartikeln, untersucht von *D. Lee et al.*^[186], haben einen Elastizitätsmodul im Bereich von ca. 10 GPa aufgewiesen. Um diese Zahlen mit der Kompressibilität $C_T(6,0 \text{ nm})$ vergleichen zu können, nutzt man die folgende Relation:

$$K = \frac{1}{C_T} = \frac{E}{3-6\mu} \Rightarrow E = \frac{3-6\mu}{C_T} \quad 4.3$$

Hier ist K der Kompressionsmodul, E der Elastizitätsmodul, μ die Poissonzahl. Diese Relation gilt für isotrope Materialien unter Voraussetzung eines linear-elastischen Verhaltens. Abhängig von der Wahl der Poissonzahl⁵ ($\mu \approx 0,4$) ergibt der Elastizitätsmodul einer Membran aus 6,0 nm Nanopartikel zu $E(6,0 \text{ nm}) \approx 20-40 \text{ GPa}$. Die experimentellen Werte von *H. M. Jaeger*, gewonnen mit Hilfe einer unabhängigen Methode, passen also gut mit unseren Ergebnissen zusammen. Die vergleichsweise hohe Kompressibilität der nanopartikulären Filme gestattet einen Rückschluss auf ihre hohe Elastizität dank der flexiblen Bindungen

⁵ wegen des hohen Wertes von $C_T(6 \text{ nm})$ wurde ein gummiähnliches Verhalten angenommen.

innerhalb des Films über die Alkanketten der TOPO-Liganden. Die physikalische Natur der Wechselwirkung zwischen der Nanoteilchen kann anhand der zwischen der CdSe-Kernen wirkenden Kräfte des van der Waals-Typs^[167] und zwischen den Liganden-Schalen wirkenden London-Anziehungskräften beschrieben werden^[177].

Bei einer weiteren Reduzierung der Arbeitsfläche A des Langmuir-Troges kollabiert der nanopartikulärer Film (Abbildung 4.27 (a)). Der Oberflächendruck beträgt dabei $\pi_c = 34,3 \text{ mN/m}$. Der Beginn des Kollapses ist durch eine Steigungsänderung der π -A-Isotherme bei dem Flächenbedarf $3200 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ gekennzeichnet. Im Gegensatz zum Verhalten von Tensiden ist der Kollaps eines nanopartikulären Films ein langzeitiges Phänomen. Der Mechanismus des Filmbruches besteht darin, dass ab dem Moment des Kollapses die Nanoteilchen aus dem zweidimensionalen Film in die Luft-Phase hinaus gedrückt werden. Aus einem zweidimensionalen Film entsteht dadurch ein dreidimensionales Gebilde^[187]. Der Film aus einheitlichen Tensidmolekülen bricht dagegen innerhalb kurzer Zeit, da alle Moleküle im Film eine gleiche potentielle Energie besitzen. Die Nanopartikel sind polydispers, sie unterscheiden sich leicht voneinander durch ihre Kerngröße und die Morphologie ihrer TOPO-Schalen. Daher ist die Verteilung der potentiellen Energie innerhalb eines nanopartikulären Films inhomogen. Eine weitere Folge der partikulären Polydispersität ist die Existenz von Fehlstellen und Defekten in der Struktur der grenzflächigen Membran. Die kritischen Werte π_c und A_c bezeichnen damit nur den Moment, in dem das erste Nanoteilchen aus dem Film austritt. Ein kontinuierlicher Prozess des Hinausgehens von weiteren Nanopartikeln beim Komprimieren des Films ist ein Schlüssel zum physikalischen Verständnis des Filmbruches. Damit aber das erste Nanopartikel den Film verlassen kann, muss eine Austrittsarbeit verrichtet werden. Diese Arbeit muss zumindest so groß sein, wie die Wechselwirkungsenergie dieses Partikels mit seiner Umgebung innerhalb des Films (z. B. die Adhäsionsarbeit). Damit der Prozess der Versetzung der Nanoteilchen beim weiteren Komprimieren kontinuierlich ablaufen kann, muss noch zusätzliche Arbeit am System verrichtet werden. Sie wird im Laufe des Kollapses aufgrund der zwischenpartikulären Wechselwirkungen und Bewegungen der Partikel in die Umgebung dissipiert und ist daher bekannt als „Dissipationsanteil“^[188,189]. Solange der zweidimensionale Film kollabiert, gilt also die folgende Relation:

$$W_A = W_R + V_R = \pi_c A_c + \frac{1}{2} \pi_c (A_0 - A_c). \quad 4.4$$

Hier ist W_A die Adhäsionsarbeit pro Partikel innerhalb des Films, W_R die für die Entfernung

von einzelnen Nanopartikeln aus dem Film notwendige Arbeit und V_R der Dissipationsanteil der Wechselwirkungsenergie zwischen den Nanopartikeln. Der erste Term der Gleichung 4.4 lässt sich aus der experimentellen π -A-Kurve ermitteln, indem man die Fläche I in Abbildung 4.27 (a) berechnet. Der Beitrag der Dissipationsarbeit entspricht der Fläche II, ebenfalls in Abbildung 4.27 durch ein schattiertes Dreieck dargestellt. Die Zahlenwerte von W_R und V_R findet man in der Tabelle 4.6. Im Vergleich mit der Gas-Phase ist also eine Zunahme der Wechselwirkungsenergie zwischen den Nanoteilchen von zwei Größenordnungen festzustellen (siehe die Gleichung 4.1). Die Tatsache, dass W_R um eine Größenordnung höher als die Adsorption/Desorptionsenergie $22 k_B T$ ist (Gleichung 3.19), lässt konformative Änderungen in der Struktur der adsorbierten 6,0 nm Nanopartikel vermuten. In erster Linie betrifft dies die hydrophobe TOPO-Schale, deren Form oder Struktur aufgrund des starken Dipolmoments der P=O-Bindung innerhalb jedes TOPO-Liganden auf der Seite der wässrigen Phase verändert sein kann^[65,180]. Dies wirkt sich wahrscheinlich positiv auf die Bindungsenergie zwischen den CdSe-TOPO-Nanopartikeln und dem Wasser aus und verhindert dadurch, dass die Nanoteilchen den grenzflächigen Film verlassen.

In Abbildung 4.27 (b) ist eine π -A-Hysteresis dargestellt, aufgenommen während einer zyklischen Messung eines zweidimensionalen Films aus 4,6 nm Nanopartikeln. Die schwarze Kurve entspricht damit der Kompression der Membran, die orangene ihrer Entspannung bei der Rückkehr der Barriere G1 in die Startposition. Man sieht, dass die Formen der π -A-Kurven für die 4,6 nm und 6,0 nm Nanopartikel ähnlich sind. Für die Kompression des Films gilt Folgendes: die zweidimensionale Gas-Phase bei der Adsorption von 4,6 nm Teilchen tritt ab Anfang der Messung bis $2860 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ auf. Zwischen $2860 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ und $2010 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ existiert eine expandiert-flüssige Phase. Der Bereich der höchsten Steigung zwischen $2010 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ und $1930 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ kennzeichnet die feste Phase. Ab $1930 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ beginnt die Membran zu kollabieren (Tabelle 4.6). Der Kollaps dauert bis zum Erreichen der minimalen Trog-Fläche.

Die Fitprozedur gemäß der *Volmer*-Zustandsgleichung 4.1 liefert die folgenden Ergebnisse: $A_0^G = 2534 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 5,7 \text{ nm}$) und $E_p = 721 \text{ \AA}^2 \cdot \text{mN/m}$ ($\approx 1,8 k_B T$). Die effektive Größe der Nanopartikel 5,7 nm ist damit etwas kleiner als der Durchmesser der verwendeten Nanoteilchen: $4,6 \text{ nm} + 2 \cdot 0,8 \text{ nm} = 6,2 \text{ nm}$. Eine direkte Auswertung der π -A-Isotherme ergibt den Flächenbedarf $A_0 = 3280 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 6,4 \text{ nm}$). Die letzte Zahl liegt sehr nah am Durchmesser der verwendeten Nanoteilchen. Die Energie der paarweisen Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln $E_p = 1,8 k_B T$ liegt sehr nah an thermischen Energie $k_B T$. Diese schwache

Wechselwirkung entspricht den physikalischen Vorstellungen über das Verhalten der Teilchen in der Gas-Phase.

Bei der Kompression der Membran aus 4,6 nm Nanopartikel tritt die feste Phase bei einem Flächenbedarf von $2410 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ ($d \approx 5,4 \text{ nm}$) auf. Die Kompressibilität der Membran aus 4,6 nm Nanopartikeln im festen Zustand, berechnet gemäß der Gleichung 4.2, beträgt $C_T(4,6 \text{ nm}) = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m/mN}$. Der Wert liegt sehr dicht an der Kompressibilität der Membran aus 6,0 nm Nanopartikeln. Der Größenunterschied zwischen den 6,0 nm, und 4,6 nm Nanopartikeln ist offensichtlich zu klein, um die mechanischen Eigenschaften der Membran signifikant zu beeinflussen. In Tabelle 4.6 findet man die Angaben zur Aktivierungsarbeit W_R für die Entfernung einzelner Partikel aus dem kollabierenden Film. Im Vergleich mit den 6,0 nm Partikeln ist die Energie nun fast zwei Mal kleiner: $W_R = 125 k_B T$. Dies bedeutet, dass ein kleineres Partikel leichter aus dem grenzflächigen Film hinaus gedrückt werden kann, als ein großes. Außerdem werden die kleineren Teilchen eine dichtere Bedeckung mit TOPO-Liganden auf (Abbildung 3.2 (b)). Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass jegliche Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen und Wasser stattfindet, gering. Dadurch kann der Kollaps bei niedrigem Energieaufwand geschehen. Der Dissipationsanteil der Wechselwirkungsenergie, der den kontinuierlichen Prozess des Kollapses charakterisiert, ist ebenfalls fast zwei Mal kleiner, als bei der Adsorption von 6,0 nm Nanoteilchen. Daraus kann man schließen, dass die Partikel-Partikel-Wechselwirkung zwischen 4,6 nm Teilchen schwächer als bei den 6,0 nm Partikeln ist.

Die Stabilität der grenzflächigen Monolage aus 4,6 nm Nanoteilchen wurde zunächst durch die Verfolgung der Änderung des Oberflächendrucks mit der Zeit untersucht. Dafür wurde der grenzflächige Film bis in die feste Phase komprimiert ($\pi_c \approx 20 \text{ mN/m}$) und über mehreren Stunden in diesem Zustand gelassen. Es wurde dabei eine minimale Änderung des Druckes über mehr als zwei Stunden festgestellt. Eine weitere Untersuchung der Stabilität der gebildeten grenzflächigen Membran aus 4,6 nm Nanopartikeln wurde mit Hilfe der zyklischen Messung der π -A-Isotherme realisiert^[175]. In Abbildung 4.27 (b) ist eine π -A-Hysterese zu sehen. Der nanopartikuläre Film wurde zuerst zum Kollabieren gebracht (schwarze Kurve). Danach wurde die Barriere G1 in die Anfangsposition mit der gleichen Kompressionsrate bewegt. Der Film ist aus dem kollabierten 3D-Zustand, zurück in den 2D-Zustand relaxiert (orangene Kurve). Dabei passiert der Film, wie deutlich aus der Form der Isotherme zu sehen, erneut die festen und flüssigen Phasen und kehrt in den ursprünglichen Zustand der Gas-Phase zurück. Die schmale Form der Hysterese deutet darauf hin, dass keine Nanopar-

tikel bei der Kompression in die wässrige Phase übergehen. Außerdem ist das ein Zeichen der Flexibilität der Nanoteilchen im Film, die die Reversibilität der Filmbildung gestattet. Der Unterschied im Flächenbedarf pro Nanopartikel zwischen einer Hin- und Rückfahrt der Barriere beträgt $220 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ ($\approx 0,8 \text{ nm}$). Diese Zahl entspricht ungefähr der Länge eines TOPO-Liganden. Unter Berücksichtigung der kompletten Rekonstruktion des Films nach dem Kollaps kann diese Zahl ($0,8 \text{ nm}$) als insignifikant angenommen werden. Der Film selbst kann daher als stabil gegenüber äußeren Einflüssen bezeichnet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde sowohl bei den Filmen aus nicht-ionischen Tensiden^[185], als auch bei Polymer-Filmen aus PIB^[190] beobachtet.

Die π -A-Isotherme einer Membran aus $2,3 \text{ nm}$ CdSe-TOPO-Nanopartikeln ist in Abbildung 4.27 (c) dargestellt. Die Existenzbereiche der einzelnen zweidimensionalen Phasen sind in der Tabelle 4.6 aufgelistet. Im Gegensatz zu den bereits diskutierten π -A-Diagrammen weist die Isotherme für $2,3 \text{ nm}$ Teilchen einen Plateau-Bereich von $660 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ bis $320 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ auf. Dies kann einem Phasenübergang erster Ordnung entsprechen: von flüssig-expandiert nach flüssig-kondensiert^[93,191]. Damit liegt die Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten von isotropen Nanoteilchen und klassischen nicht-ionischen Tensiden^[192] nahe.

Es bleibt aber unklar, warum gerade bei $2,3 \text{ nm}$ Nanopartikeln das Plateau deutlich zu sehen ist, wobei bei den anderen bereits untersuchten Nanopartikeln dies nicht der Fall war (Abbildung 4.27 (a) und (b)). Die hydrophoben Eigenschaften der $2,3 \text{ nm}$ Nanoteilchen sollten wegen der dichten Liganden-Schale deutlich ausgeprägt sein. Daher erwartet man eher klare Unterschiede im Prozess der Phasenbildung zwischen isotropen Nanoteilchen und amphiphilen Molekülen. In der Fachliteratur findet man allerdings eine alternative Erklärung für das Auftreten eines Plateaus im π -A-Diagramm. Einige Autoren^[190,193] verbinden diesen Effekt mit der Koexistenz von verschiedenen Phasen, die zu unterschiedlichen Stoffen gehören und bei unterschiedlichen Eigenflächen die feste Phase bilden (z.B. bei Zweikomponenten-Mischungen). Ausgehend davon müssen die freien, am Partikel ungebundenen TOPO-Liganden die einzigen möglichen Zusatzkomponenten der Toluol-Lösung gewesen sein, die zu einem solchen Effekt führen konnten. In der verwendeten Lösung wurde aber der Anteil der freien Liganden durch die mehrmalige Partikelauflösung in Methanol (siehe Synthese, Kapitel 3.2.1) minimiert. Außerdem zeigen die von *R.-J. Zhang et al.*^[194] veröffentlichten experimentellen Daten zu Filmen aus reinem TOPO eine viel niedrigere Eigenfläche beim Filmkollaps voraus. Dies spricht also gegen der Vermutung über die konformativen Prozesse der freien TOPO-Liganden an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Die wahr-

scheinlichste Erklärung für das Auftreten eines Plateaus in der π -A-Isotherme für die 2,3 nm Nanopartikel kann anhand der Polydispersität der Nanoteilchen gegeben werden. Gerade bei den kleinen CdSe-TOPO-Nanoteilchen erwartet man, gemäß dem Mechanismus der „Fokussierung“ der Polydispersität^[195*] eine breite Größenverteilung.

Die π -A-Isotherme für 2,3 nm Nanopartikel (Abbildung 4.27 (c)) weist zwei Bereiche mit Steigungswechsel auf. Den ersten Steigungswechsel findet man bei einem Oberflächendruck von ca. $\pi_c \approx 20$ mN/m und einer Eigenfläche $A_0 = 960 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ ($d \approx 3,5$ nm). Für den zweiten Steigungswechsel erhält man: $\pi_c \approx 46,8$ mN/m und $A_0 = 438 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ ($d \approx 2,4$ nm). Die berechneten Werte der effektiven Partikeldurchmesser (in Klammern angegeben) liegen dicht an der tatsächlichen Größe der verwendeten Nanopartikel. Unter Berücksichtigung der Polydispersität der Nanoteilchen und dem kleinen Unterschied zwischen den ermittelten Eigenflächen A_0 ist daher keine eindeutige Aussage über die Herkunft der beiden Bereiche mit Steigungswechsel möglich. Zu dem beobachteten Effekt können beispielsweise die Interpenetration der TOPO-Schalen und die damit verbundenen spezifischen Wechselwirkungseffekte beitragen.

Die Auswertung der π -A-Isotherme gemäß der Gleichung 4.1 liefert die folgenden Parameter zur Beschreibung der Gas-Phase: $A_0^G = 893 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 3,4$ nm) und $E_p = 211 \text{ \AA}^2 \cdot \text{mN/m}$ ($\approx 0,5 k_B T$). Vergleicht man dieses Ergebnis mit den anderen für die 4,6 nm, und 6,0 nm Nanopartikel, stellt man eine direkte Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie E_p von der Partikelgröße fest. Eine graphische Auswertung des π -A-Diagramms innerhalb der Gas-Phase ergibt den Flächenbedarf pro Nanopartikel: $A_0 = 1106 \text{ \AA}^2/\text{NP}$ ($d \approx 3,8$ nm). Dieser Wert stimmt mit den Abmessungen eines einzelnen 2,3 nm Nanopartikels unter Berücksichtigung der Dicke der TOPO-Schale überein. Daher kann man schließen, dass die Gas-Phase an der Wasser/Luft-Grenzfläche solange existiert bis die 2,3 nm Nanoteilchen dauerhaft mit ihren TOPO-Schalen in Kontakt kommen. Die feste Phase des Films aus 2,3 nm Nanopartikeln findet bei der Eigenfläche $A_0 = 438 \text{ \AA}^2$ ($d \approx 2,4$ nm) ihre schärfste Ausprägung. Die Kompressibilität der Membran, berechnet gemäß der Gleichung 4.2, erreicht innerhalb des festen Aggregatzustandes ihren Maximalwert: $C_T = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m/mN}$. Der Unterschied zwischen den Partikelgrößen 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm scheint also kein signifikanten Einfluss auf die Kompressibilität der resultierenden ultradünnen Membranen innerhalb der festen Phase zu haben. Bei dem Kollaps erweist sich allerdings der Film aus 2,3 nm Nanoteilchen als stabiler gegenüber den anderen nanopartikulären Filmen. Der Oberflächendruck erreicht dabei den Wert von $\pi \approx 69,2$ mN/m. Dies ist fast doppelt so hoch wie

für die 4,6 nm und 6,0 nm Nanopartikel (Tabelle 4.6). Diese Tendenz der wachsenden Stabilität der Filme mit abnehmenden Abmessungen des Adsorbats bestätigt sich beim Übergang von Nanopartikeln zu Tensiden. Die Aktivierungsarbeit W_R , die den Beginn des Bruches eines grenzflächigen Films kennzeichnet, ist wie erwartet bei dem Film aus 2,3 nm Partikeln am niedrigsten. Der Dissipationsanteil der Wechselwirkungsenergie beim Kollaps $V_R = 25 k_B T$ ist in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsarbeit W_R . Bei den großen Nanoteilchen ist W_R etwa 4 Mal größer als V_R . Dies kann wie folgt interpretiert werden. Solange die 2,3 nm Nanoteilchen ein Bestandteil der grenzflächigen Membran sind, tritt neben der Partikel-Partikel-Wechselwirkung auch die Wechselwirkung der Nanopartikeln mit dem Wasser auf. Bei der Versetzung der ersten Nanoteilchen aus dem Film (Beginn des

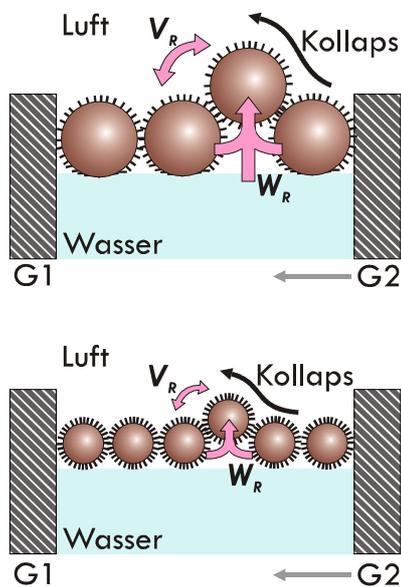


Abbildung 4.28: Zur Prozessklärung des Filmkollapses aus großen (oben) und kleinen (unten) Nanoteilchen.

Kollapses) müssen nicht nur die zwischenpartikulären Kräfte, sondern auch die zwischen dem Partikel und dem Wasser existierende Anziehung überwunden werden. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der TOPO-Schale spielen dabei eine wichtige Rolle. Die Struktur der Liganden-Schalen der großen Teilchen (6,0 nm und 4,6 nm) begünstigt offensichtlich die Bindung des Partikels an Wasser. Für solche Teilchen ist daher W_R größer als V_R . Das Verhältnis $W_R/V_R \approx 1$ im Fall der 2,3 nm Nanopartikel lässt eine schwache Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln und Wasser vermuten (Abbildung 4.28). Die TOPO-Schale muss dafür eine dichte innere Struktur besitzen. Dies verleiht den 2,3 nm Teilchen starke hydrophoben Eigenschaften. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen aus vorherigen Kapiteln überein.

4.3.2 EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE FILMEIGENSCHAFTEN

Die monopartikulären Membranen aus 4,6 nm CdSe-TOPO-Nanoteilchen wurden an der Wasser/Luft-Grenzfläche erzeugt und bei konstanten Temperaturen von 10°C bis 60°C komprimiert. Die aufgenommenen π -A-Isothermen sind in Abbildung 4.29 (a) dargestellt. Die bereits aus Abbildung 4.27 (b) bekannte Form der Isothermen zeigt sich auch hier. Man kann also zwischen den folgenden Aggregatzuständen unterscheiden: gasförmige Phase, übergangslose expandiert-flüssige und kondensiert-flüssige Phasen, feste Phase und Kollaps des Films. Die Auswertung der π -A-Diagramme anhand der Gleichung 4.1 ergibt den Flächenbedarf A_0^G und die Wechselwirkungsenergie E_P , die von der Temperatur keine deutliche Abhängigkeit aufweisen. Die Zahlenwerte für A_0 , K , W_R und V_R sind in der Tabelle 4.7 angegeben. Einige davon liegen dicht bei den bei Raumtemperatur ermittelten Werten aus dem vorherigen Kapitel. Erst in der festen Phase offenbaren sich Unterschiede im Verhalten der grenzflächigen Filme bei unterschiedlichen Temperaturen. In der Tabelle 4.7 sind die Existenzbereiche der festen Phasen mit π_C und A_C gekennzeichnet. Innerhalb der festen

Tabelle 4.7: Temperaturabhängige Eigenschaften der Langmuir-Filme aus 4,6 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln.

Temp.	Existenzbereiche der festen Phase, graphisch ermittelt aus Abbildung 4.29 (a) [π] = mN/m, [A_C, A_0] = Å ² /NP			Kompressions- modul (Gl. 4.3) [K] = GPa	Kollaps des Films (Gl. 4.4) [W_R, V_R] = $k_B T$	
	π_C	A_C	A_0	K	W_R	V_R
10°C	26,2	1515	1952 ($d \approx 4,9$ nm)	85,5	116,9	26,0
20°C	23,6	1548	2037 ($d \approx 5,1$ nm)	74,1	108,1	27,4
30°C	21,3	1560	2040 ($d \approx 5,1$ nm)	73,6	102,9	27,0
40°C	20,2	1572	1992 ($d \approx 5,0$ nm)	70,4	100,0	23,5
50°C	18,6	1536	1980 ($d \approx 5,0$ nm)	65,3	93,9	19,9
60°C	16,4	1676	2184 ($d \approx 5,4$ nm)	58,5	86,1	23,5

Phase bei $T = 10^\circ\text{C}$ erreicht der nanopartikuläre Film einen Maximaldruck von 26,2 mN/m bevor er kollabiert. Mit steigender Temperatur sinkt der maximale Oberflächendruck π_C , den der Film bis zum seinen Bruch aushält. Dies bedeutet eine Schwächung der Partikel-Partikel-Bindungen innerhalb des Films und als Folge den Stabilitätsverlust. Als mögliche Ursache dafür können die Veränderungen in der TOPO-Schale bei der Aufwärmung ausgeschlossen werden. Wie bereits im Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde, beträgt die Bindungsenergie eines Liganden an $\text{Cd}^{\delta+}$ -Atom bis zur 1,06 eV (Seite 11). Die thermische Energie bei der höchsten Temperatur (60°C) beträgt allerdings für nur ≈ 30 meV, welches weit unter der

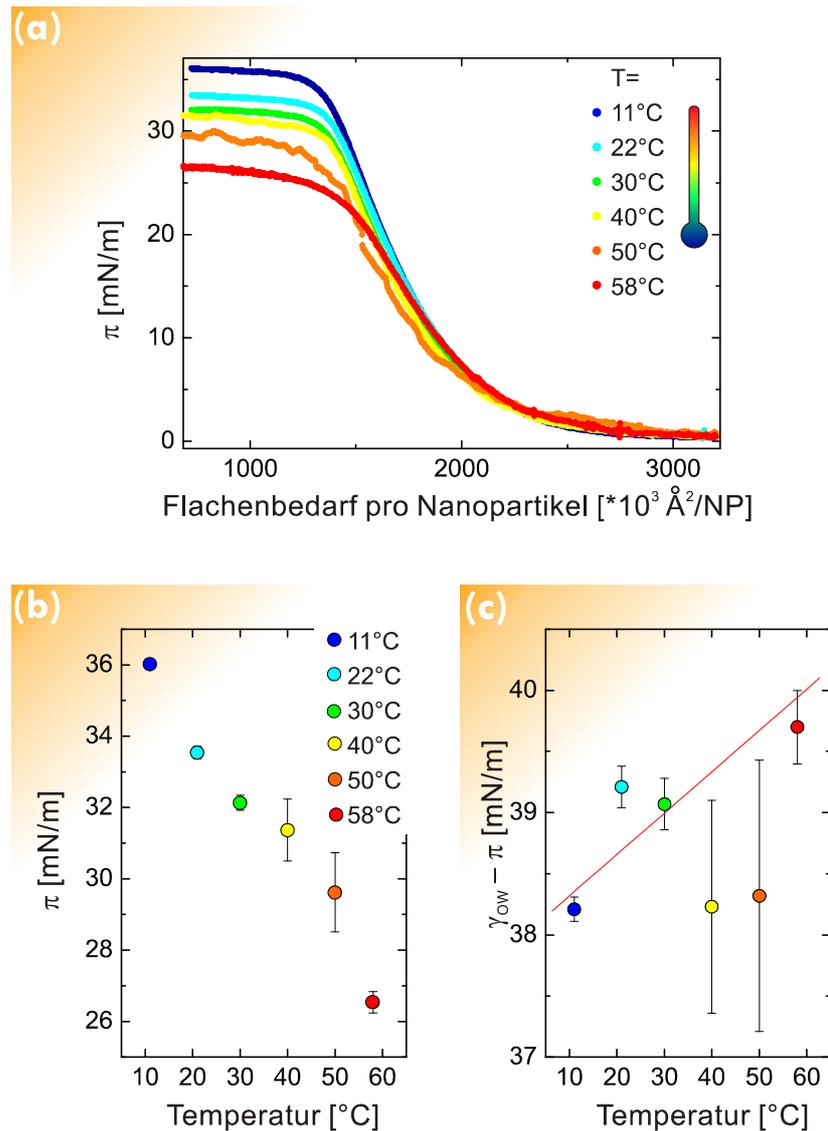


Abbildung 4.29: **(a)** π -A-Isothermen von Langmuir-Adsorptionsfilmen aus 4,6 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Temperaturen. **(b)** Kollaps-Werte des Oberflächendruckes gegen die Temperatur. **(c)** Grenzflächenspannung der flüssigen Phasengrenze $\gamma = \gamma_{ow} - \pi$ gegen die Temperatur.

Bindungsgrenze der TOPO-Liganden am CdSe-Partikel liegt. Ein weiterer Grund für die Lockerung der zwischenpartikulären Wechselwirkungen im Film ist die Erhöhung der Mobilität der Nanoteilchen bei steigender Temperatur. Es wurde bereits in Kapitel 4.2.6 gezeigt, dass bei den hohen Temperaturen der Diffusionskoeffizient der Nanoteilchen in der Nähe der flüssigen Grenze ansteigt (Abbildung 4.26). Das gleiche gilt natürlich für den zweidimensionalen Fall, d.h. für die bereits an der Phasengrenze adsorbierten Nanopartikel. Aufgrund der zusätzlichen thermischen Energie können die Nanoteilchen leichter aus dem grenzflächigen Film hinaus gedrückt werden. Der Kollaps passiert daher bei niedrigeren Oberflä-

chendrücken (Abbildung 4.29 (b)).

Welcher zweidimensionale Druck nötig ist, um eine einheitliche Flächenänderung der Membran hervorzurufen, beschreibt der Kompressionsmodul K . Die in der Tabelle 4.7 genannten Zahlenwerte für den Kompressionsmodul K wurden gemäß der Gleichung 4.3 aus experimentellen π -A-Kurven berechnet. Der Kompressionsmodul zeigt eine klare Abhängigkeit von der Temperatur. Bei $T = 10^\circ\text{C}$ ist $K = 85,5$ GPa. Bei $T = 60^\circ\text{C}$ liegt der K -Wert bereits um fast 30 GPa niedriger. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 10°C bis 60°C beträgt somit der Verlust in Filmstabilität $\approx 30\%$ des Anfangswerts.

Die Fit-Parameter W_R und V_R , die den Kraftaustausch zwischen den Nanoteilchen beim Kollaps charakterisieren, wurden ebenfalls aus der Form der Isothermen ermittelt. Interessant ist, dass die „dissipativen“ Kräfte (gegeben durch V_R) keine Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Im vorherigen Kapitel hat man aber eine Abhängigkeit V_R von der Partikelgröße festgestellt (Tabelle 4.6). Dies bedeutet, dass die Energie, die für einen kontinuierlichen Bruch des Films sorgt, nicht von den diffusiven Eigenschaften der Nanoteilchen abhängt. Die Struktur der TOPO-Schalen, die von der Größe der Nanopartikel diktiert wird, spielt dagegen eine entscheidende Rolle. Die Adhäsionsarbeit pro Partikel W_A verliert insgesamt 26% ihres Maximalwertes bei der schrittweisen Aufwärmung von 10°C auf 60°C . Das besagt nicht nur die Schwächung der zwischenpartikulären Beziehungen innerhalb des Films, sondern auch die der Bindung zwischen einzelnen CdSe-TOPO-Nanoteilchen und Wasser.

Die Werte des Kollaps-Oberflächendrucks, dargestellt in Abbildung 4.29 b), gestatten die Berechnung von absoluten Werten der Grenzflächenspannung $\gamma(T) = \gamma_{ow} - \pi(T)$ auf der Film-Seite der Barriere (Gleichung 3.41). Trägt man die Grenzflächenspannung $\gamma(T)$ der Wasser/Luft-Phasengrenze mit gespreiteten Nanoteilchen gegenüber der Temperatur auf, stellt man eine steigende Entwicklung fest (Abbildung 4.29 (c)). Wie bereits im Kapitel 4.2.2 beschrieben wurde, bedeutet eine hohe Grenzflächenspannung wenig adsorbierte Nanoteilchen. In unserem Fall heißt dies, dass bei hohen Temperaturen mehr 4,6 nm Nanopartikel den Film verlassen und weitere Filmlagen bilden.

4.4 UNTERSUCHUNGEN DER ADSORPTIONSFILME MIT HILFE VON GISAXS

Die GISAXS als eine direkte und zerstörungsfreie Methode eignet sich am besten für die *in-situ* Aufklärung der Struktur und Morphologie der an der Toluol/Wasser-Phasengrenze gebildeten nanopartikulären Membranen. Erste Vorversuche in diesem Forschungsfeld wurden kürzlich veröffentlicht^[153*]. Seitdem sind keine weiteren Berichte über ähnliche Untersuchungen erschienen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass aufgrund des Meniskus-Effekts und statistisch auftretenden Kapillarwellen die flüssige Grenzfläche einen gekrümmten und rauen Hintergrund für die Röntgenstreuung an nanopartikulären Filmen darstellt. Das liefert ungünstige Bedingungen für die experimentelle Erfassung von brauchbaren Streusignalen von der flüssigen Probe. Die einfallende Röntgenstrahlung wird unter diesen Umständen an der flüssigen Oberfläche meist diffus gestreut. Diese Streuung bildet fast die gesamte Streuintensität, die man auf einem PSD (engl.: position sensitive detector, PSD) registriert. Die Intensitätsanteile an GID-, und SAXS-Signalen werden dabei von der diffusen Streuung überlagert und bleiben unter dem Auflösungsvermögen des Detektors. Dank einer speziell konstruierten Probenzelle, die eine flache und genügend große Kontaktfläche zwischen zwei unmischbaren Flüssigkeiten gewährleistet, sind in dieser Arbeit weitere GISAXS-Messungen von nanopartikulären Filmen an der Phasengrenze Toluol/Wasser gelungen.

In Abbildung 4.30 (a) ist eine GISAXS-Aufnahme gezeigt. Sie präsentiert die Verteilung der Intensität der Röntgenstrahlung, gestreut von einer ultradünnen nanopartikulären Membran aus 4,6 nm Nanoteilchen an der Toluol/Wasser-Grenzfläche. Diese Aufnahme wurde ca. 2 Std. nach Beginn der Teilchenadsorption aufgenommen und entspricht damit, laut der Abbildung 4.12 (a) (Kapitel 4.2.2), dem dynamischen quasi-Gleichgewichtszustand zwischen dem Volumen und der Phasengrenze. Das Streubild stellt im reziproken q -Raum die horizontalen q_y -, und vertikalen q_z -Komponenten des Streuvektors dar und zeigt damit einen Ausschnitt aus dem gesamten Bild im Bereich der positiven q_y -Komponenten des Streuvektors. Die $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht der Position der flüssigen Grenzfläche. Hier, innerhalb der Einfallsebene, beobachtet man einen Teil der Intensität des Primärstrahls und den *Yoneda-Peak*. Die intensive diffuse Streuung im positiven q_z -Raum verbirgt die SAXS-Intensitäten.

Die zwei schwachen GID-Intensitäten sind außerhalb der Einfallsebene und befinden sich bei $q_y = 0,146 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_y = 0,219 \text{ \AA}^{-1}$. Man kann sie deutlich auf einem q_z -Schnitt

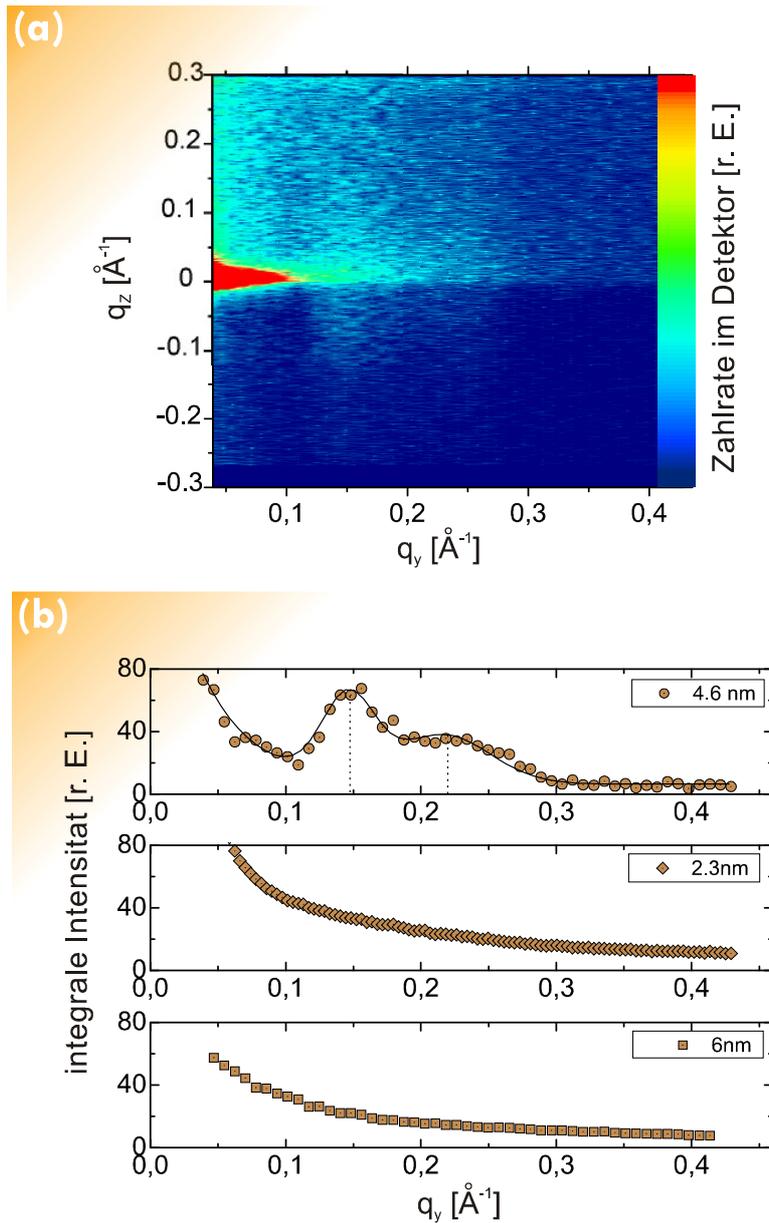


Abbildung 4.30: **(a)** GISAXS-Streubild, aufgenommen an der Toluol/Wasser-Grenzfläche mit nanopartikulärer Membran aus 4,6 nm Nanoteilchen. Die Volumen-Konzentration der Teilchen beträgt $c = 2,52 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Adsorptionszeit: $t \approx 2$ Std. Einfallswinkel $\alpha_i = 0,018^\circ$. Die Intensitätsskala der ist linear gewählt.

(b) q_z -Schnitte der GISAXS-Streubilder der grenzflächigen Filme aus CdSe-TOPO-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen. Der Einfallswinkel in allen Experimenten $\alpha_i = 0,018^\circ$.

Genauen Angaben zu den Streuexperimenten:

4,6 nm: $q_z = 0,245 \text{ \AA}^{-1}$.

2,3 nm: $c = 7,05 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $q_z = 0,304 \text{ \AA}^{-1}$,

6,0 nm: $c = 1,58 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $q_z = 0,298 \text{ \AA}^{-1}$.

erkennen, berechnet weit entfernt vom *Yoneda*-Peak als die Summe aus einzelnen Intensitätswerten entlang $q_z = 0,245 \text{ \AA}^{-1}$ und dargestellt in Abbildung 4.30 (b). Das Verhältnis zwischen den beiden Streumaxima beträgt $0,219/0,146 = 1,5$. Dieser Wert ist sehr nah an dem, der von dem Model der Streuung an flachen und hexagonal dicht gepackten Sphären vorhergesagt wird: $q_{100}/q_{200} = \sqrt{2}$. Die Existenz von *Bragg*-Peaks lässt auf geordnete Strukturen aus Nanoteilchen an der flüssigen Grenzfläche schließen. Der Abstand zwischen den äquidistanten nanopartikulären Gitterebenen, die zur konstruktiven Interferenz des gebeugten Röntgenstrahls beitragen, errechnet sich gemäß der im Kapitel 3.2.10 gegebenen Relation zu $d \approx 4,3 \text{ nm}$. Die mittlere Kern-Größe von $4,6 \text{ nm}$ der in diesem Experiment verwendeten Nanoteilchen, ermittelt mit TEM und UV-VIS, liegt damit sehr dicht an dem aus GISAXS berechneten Wert. Dies beweist eindeutig die mehrmals in vorherigen Kapiteln und in der Fachliteratur ausgesprochene Vermutung über das gegenseitige Eindringen der Liganden-Schalen von benachbarten Nanoteilchen im dichten grenzflächigen Film. In den Aufnahmen, die zu früheren Stadien der dynamischen Änderung der Grenzflächenspannung gehören (d.h. vor dem Eintritt des Gleichgewichts, Abbildung 4.12 (a)), treten die entsprechenden GID-Peaks nicht auf.

Im Fall der Filme aus $2,3 \text{ nm}$ und $6,0 \text{ nm}$ NP an der Toluol/Wasser-Grenzfläche wurden keine *Bragg*-Intensitäten in den die GISAXS-Aufnahmen registriert. In Abbildung 4.30 Abbildung 4.(b) sind die entsprechenden q_z -Profile gezeigt. Das Fehlen der GID-Peaks im Fall der $2,3 \text{ nm}$ Nanoteilchen an der flüssigen Phasengrenze, selbst im Regime des dynamischen quasi-Gleichgewichts, bedeutet nicht unbedingt den Fehlschlag des GISAXS-Experiments. Das Ergebnis kann wie folgt interpretiert werden: Gestützt auf die Diskussion im Kapitel 4.2.5, vermutet man die Bildung von dichten aber ungeordneten Membran aus $2,3 \text{ nm}$ Nanoteilchen an der flüssigen Phasengrenze. Dies geschieht durch den Restrukturierungsprozess des nanopartikulären Films, verursacht von der hohen Mobilität der kleinen Nanopartikeln sowohl im Bulk als auch an der Grenzfläche. In einem GISAXS-Versuch beobachtet man daher nur die diffuse Streuung von der Membran aus $2,3 \text{ nm}$ Nanopartikeln. Der Film aus $6,0 \text{ nm}$ Nanopartikeln kann aber durchaus über eine geordnete innere Struktur verfügen. Die Tatsache, dass das GISAXS-Streubild keine *Bragg*-Intensitäten aufweist, deutet daher auf ein Misslingen des Experiments (Abbildung 4.30 (b)).

Wie bereits im Kapitel 4.2.3 gezeigt wurde, weist die innere Struktur der grenzflächigen Filme aus anisotropen Nanopartikeln einen komplexen inneren Aufbau auf. Daher soll

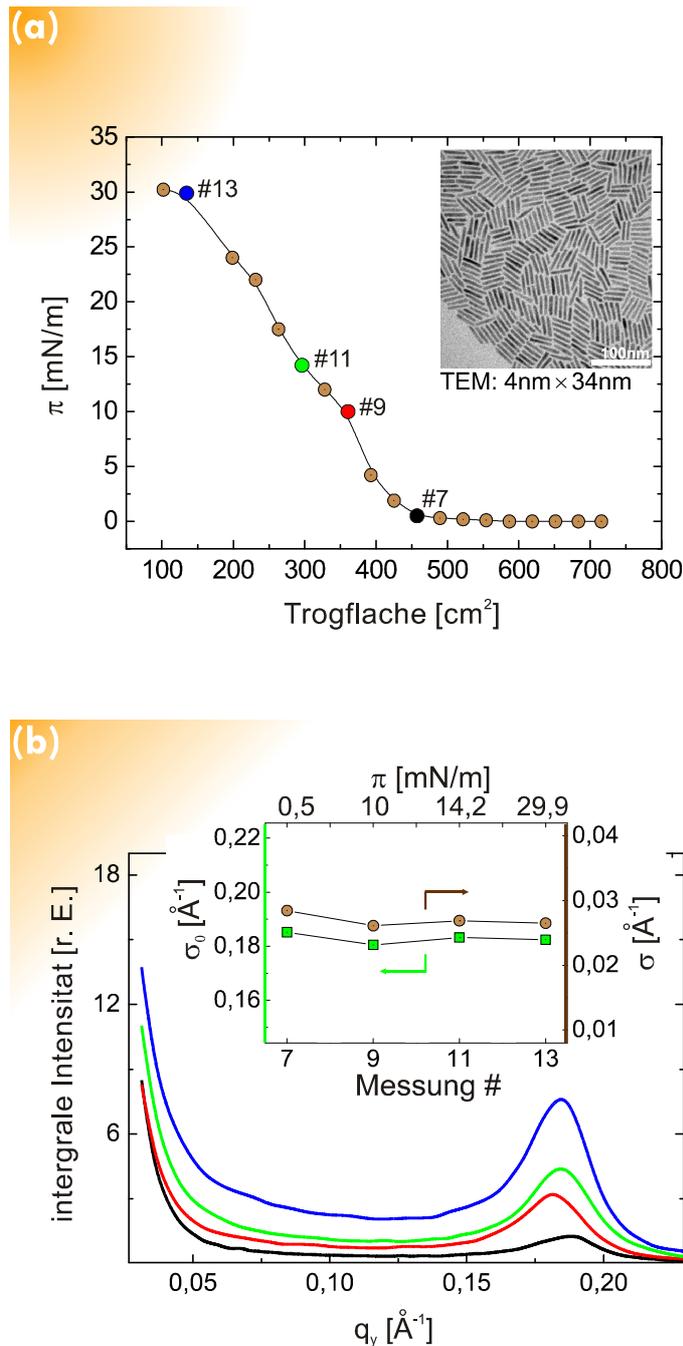
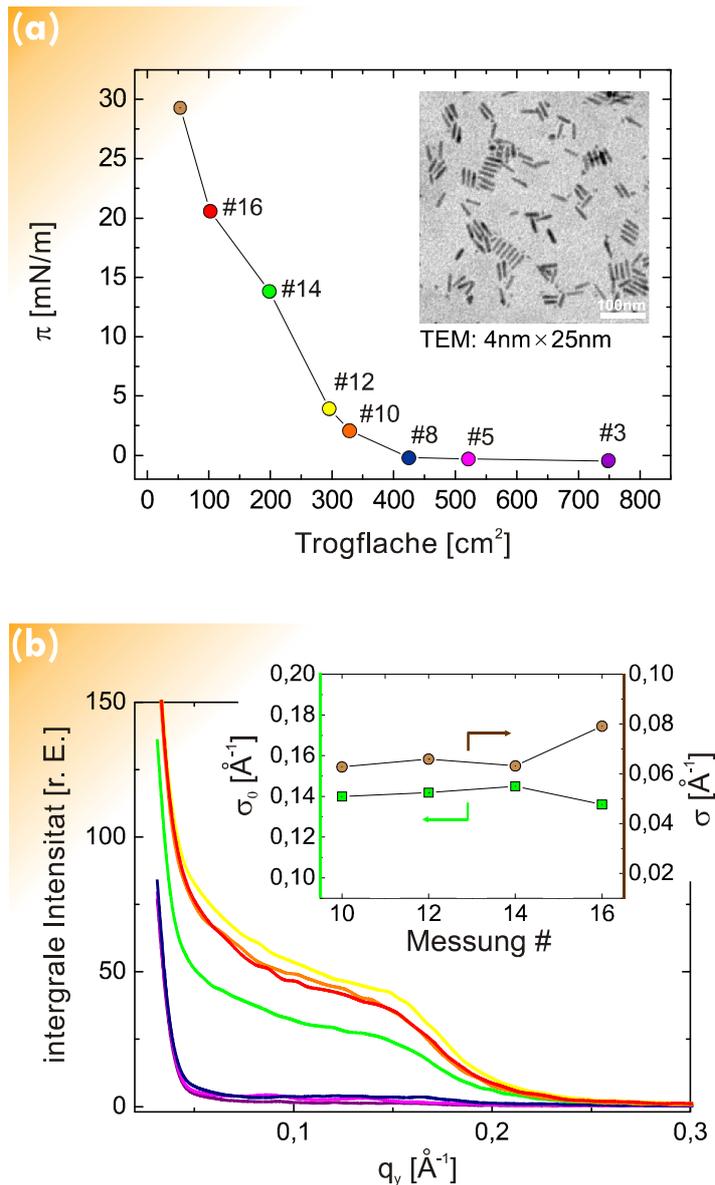


Abbildung 4.31: **(a)** π -A-Isotherme von einer komprimierenden Membran aus adsorbierten (4 x 34) nm CdSe-Nanostäbchen an Luft/Wasser-Grenzfläche bei Raumtemperatur. Die Konzentration der Teilchen: $c = 5,1 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Die Stellen, wo die Streubilder aufgenommen wurden, sind mit den Nummern versehen. Das Inset stellt eine TEM-Aufnahme der verwendeten CdSe-NR dar (von L. Carbone zur Verfügung gestellt^[146]). Die Variablen σ und σ_0 sind in Abbildung 3.17 (b) erklärt.

(b) q_z -Schnitte der GISAXS-Streubildern, aufgenommen während der Kompression des grenzflächigen Films. Das Inset stellt die Position eines Bragg-Peaks σ_0 und seine Breite σ in Abhängigkeit von der Kompressionsstadien dar.

GISAXS hier genutzt werden, um die strukturellen Veränderungen in zweidimensionalen Filmen in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit (bzw. von der Bedeckung) zu verfolgen. Um die an der Wasser/Öl-Grenzfläche auftretenden Schwierigkeiten zu umgehen und die diffuse Streuung zu unterdrücken, wurde die Bedeckungszunahme an der Luft/Wasser-Grenzfläche mit der *Langmuir*-Filmwaage simuliert. Zu unterschiedlichen Kompressionsstadien der nanopartikulären Filme wurden GISAXS-Bilder aufgenommen. In Abbildung 4.31 (a) ist daher ein Druck-Fläche-Diagramm zu sehen. Die Form der Kurve ähnelt der in Abbildung 4.27 (c) gezeigten Isotherme eines Films aus 2,3 nm NP. Außer der G-, LE-, LC- und S-Phasen, beobachtet man einen Phasenübergang LE-LC im Bereich von 270 cm^2 - 360 cm^2 . Der Phasenübergang tritt wegen der anisotropen Form der CdSe-Nanostäbchen auf und wurde aufgrund der vorherigen TEM- und Tensiometeruntersuchungen (Abbildung 4.16, Kapitel 4.2.3) erwartet. Die q_z -Schnitte in präsentieren die Ergebnisse aus GISAXS-Experimenten während der Kompression des nanopartikulären Films. Bei $q_y \approx 0,18 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet man einen GID-Peak, der auf den Abstand zwischen äquidistanten Gitterebenen $d \approx 3,5 \text{ nm}$ schließen lässt (Aufnahme Nr.7). Dieser Wert liegt im Bereich der aus TEM-Untersuchungen ermittelten Breite der Nanostäbchen (4 nm). Der GID-Peak kommt von den Domänen, die aus wenigen dicht gepackten CdSe-Nanostäbchen bestehen (Seite 83). Die Domänen mit gleicher Orientierung der Nanopartikel tragen daher zur konstruktiven Interferenz des gebeugten Röntgenstrahls und schließlich zur Entstehung von Bragg-Intensitäten bei. Beim Übergang zu höheren Oberflächendrücken verändert sich nur die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls, die Position und die Breite des GID-Peaks bleiben unverändert (siehe *Inset* in Abbildung 4.31 (b)). Laut der theoretischen Grundlagen deutet dies auf eine zunehmende Anzahl der „kohärenten“ nanopartikulären Domänen hin. Bei ständiger Verkleinerung der Arbeitsfläche in der *Langmuir*-Waage ist dies auch zu erwarten. Die Kompression bewirkt allerdings keine Reorientierung der Nanostäbchen senkrecht zur Grenzfläche. Über das sog. „Aufstehen“ von Nanostäbchen im oberflächigen Film beim Trocknen eines Kolloidtröpfchen oder unter dem Einfluss des Magnetfeldes wurde bereits in der Literatur berichtet^{[156*],[146,196]}. Das Ausbleiben dieses Effektes in unseren Untersuchungen liegt wahrscheinlich an einem ungünstig hohen Breite/Länge-Aspektverhältnis der verwendeten CdSe-Nanostäbchen und an der hohen Kompressibilität der resultierenden nanopartikulären Membran, die bereits bei niedrigem Oberflächendruck kollabiert ($\pi_C \approx 30 \text{ mN/m}$). Bei allen ausgewerteten GISAXS-Aufnahmen ist das Verhältnis $\sigma/\sigma_0 \approx 0,14$.



bildung 4.32: **(a)** π -A-Isotherme einer Membran aus adsorbierten (4 × 25) nm CdSe-Nanostäbchen an der Luft/Wasser-Grenzfläche bei Raumtemperatur. Konzentration: $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Das Inset stellt eine TEM-Aufnahme der verwendeten CdSe-NR dar (von L. Carbone zur Verfügung gestellt).

(b) q_z -Schnitte der GISAXS-Streubildern, aufgenommen während der Kompression des grenzflächigen Films. Das Inset stellt die Position eines Bragg-Peaks σ_0 und seine Breite σ bei unterschiedlichen Kompressionsstadien dar.

Dies bedeutet, dass der Flächenanteil der geordneten Domänen im Film relativ zur gesamten bestrahlten flüssigen Fläche ca. 14% beträgt.

Im nächsten Abschnitt wenden wir uns der Untersuchung von kürzeren nanorods zu. Die Ergebnisse aus den LB-, und GISAXS-Untersuchungen von (4 × 25) nm CdSe-

Nanostäbchen an der Luft/Wasser-Grenzfläche sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Form der π -A-Isotherme, aufgenommen mit Hilfe der Langmuir-Waage, weist ebenfalls, wie die in Abbildung 4.31 (a), eine Krümmung auf. Dies entspricht einem Phasenübergang der grenzflächigen Membran vom flüssig-expandierten in den flüssig-kondensierten Aggregatzustand. Die während der Kompression des nanopartikulären Films aufgenommenen GISAXS-Streubilder sind in Abbildung 4.32 (b) zu sehen. Die Bragg-Peaks heben sich undeutlich vom diffusen Hintergrund ab. Daher war nur die Auswertung der vier letzten Streubilder möglich. Das Inset in der oberen Ecke der Abbildung stellt die Position und die Breite der beobachteten Bragg-Peaks dar. Die Werte für σ_0 und σ erfahren eine minimale Änderung im Laufe der Kompression. Dies deutet wiederum auf das Ausbleiben von konformativen Veränderungen im nanopartikulären Film hin. Die Relation $\sigma/\sigma_0 = 0,44$ bedeutet einen 44%-ger Anteil der geordneten Cluster an der flüssigen Grenzfläche unter dem Röntgenstrahl. Im Vergleich mit den (4 x 34) nm Nanostäbchen weist die Membran aus (4 x 25) nm also einen höheren Grad der inneren Ordnung auf. Dies kann man mit dem kleineren Breite/Länge-Aspektverhältnis der (4 x 25) nm Nanostäbchen begründen. Die Bildung von Domänen (siehe die Seite 83) aus weniger anisotropen Nanopartikeln benötigt weniger kinetische Energie der adsorbierten Nanopartikel und ist daher energetisch günstiger.

4.5 BEISPIELE VON ULTRADÜNNEN MEMBRANEN AUS CDSE-NANOPARTIKELN

In diesem Kapitel werden einige TEM-, und REM-Aufnahmen von nanopartikulären Membranen dargestellt, die im Laufe der Untersuchungen gemacht worden sind. Diese Aufnahmen sollen das Anwendungspotential von ultradünnen nanopartikulären Membranen anschaulich machen. Daher werden nicht nur die geometrischen Parameter der Memb-

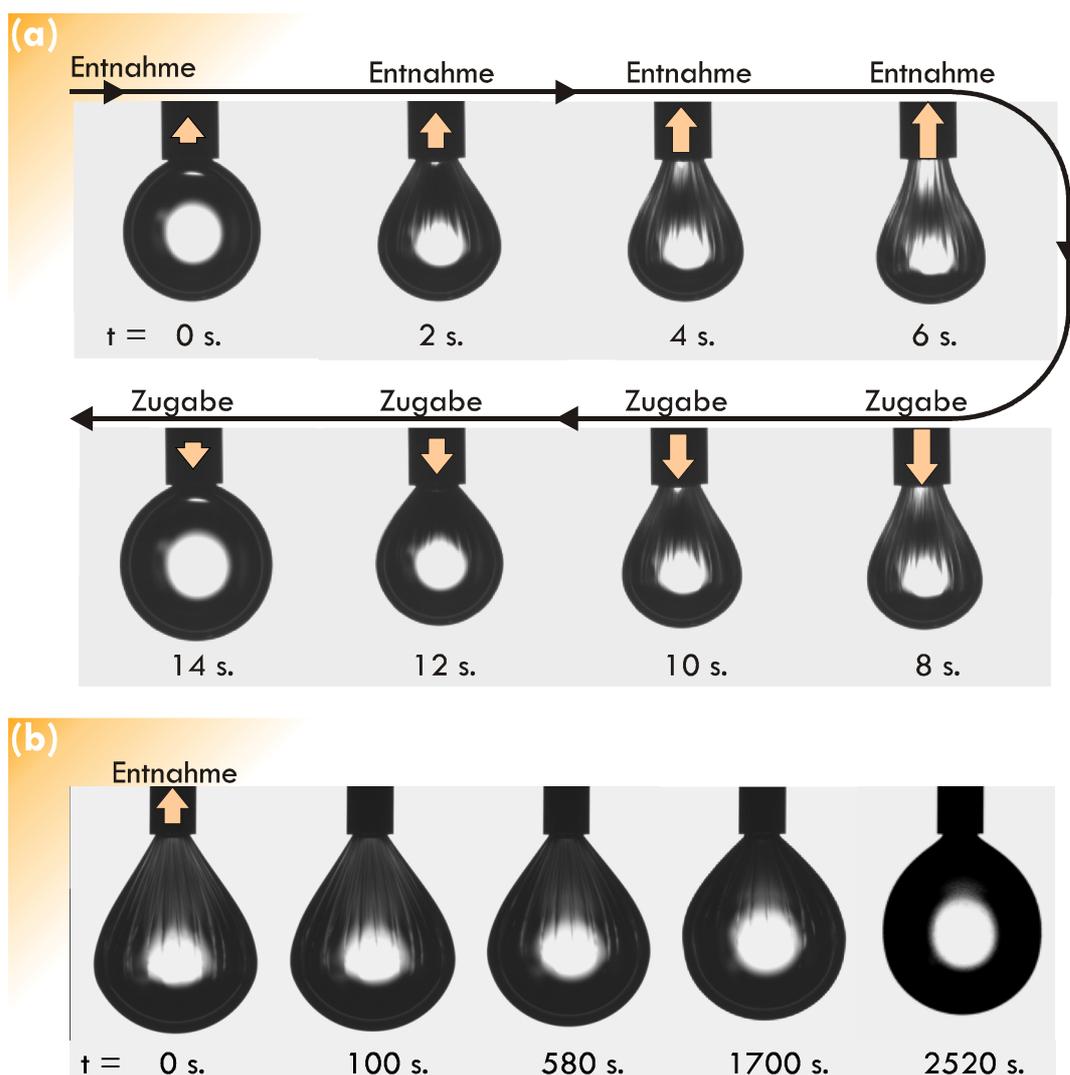


Abbildung 4.33: Serien aus Digitalaufnahmen einer Kanüle mit Wassertropfen, eingetaucht in eine kolloidale Toluol-Lösung mit 4,6 nm CdSe-TOPO-Nanopartikeln. Die Membran aus Nanoteilchen an der Phasengrenze wurde innerhalb von mehr als 3 Stunden erzeugt und danach durch Volumenänderung des Tropfens manipuliert. Es wurde kein Vernetzungsmittel verwendet. Die Serien stellen ein
(a) kurzzeitiges,
(b) langzeitiges Verhalten einer nanopartikulären Membran dar.

ranen wie die Größe oder Dicke, sondern auch die mechanischen Eigenschaften der nanopartikulären Filme wie die Robustheit, Flexibilität oder Porosität demonstriert^[178]. Die Methode zur Übertragung der Membranen auf ein TEM-Netzchen wurde bereits im Kapitel 3.2.8 beschrieben. Die Abbildung 4.33 zeigt das kurz- und langzeitige Verhalten einer grenzflächigen Membran aus 4,6 nm Nanoteilchen. Zuerst reduziert man das Volumen des Tropfens innerhalb von 6 s um die Hälfte. Mit der Entnahme des Wassers beobachtet man, wie sich auf der Oberfläche des Tropfens Falten bilden (Aufnahme (a)). Die Falten bestehen aus einer partikulären Membran und sind nur wegen ihrer mehrfachen Überlagerung sichtbar. Wenn das Tropfenvolumen unverzüglich wieder hergestellt wird, verschwinden die Falten sogleich durch das Glätten der Membran. Die repulsiven Kräfte zwischen den Ligandenschalen der CdSe-TOPO-Nanopartikel verhindern das „Ankleben“ von einander berührenden Schichten. Die innere Struktur des nanopartikulären Films bleibt nach dem Entfalten daher unbeeinflusst. Auf diese Weise lässt sich der grenzflächige Film in mehreren Zyklen reproduzierbar manipulieren.

Ganz anders verhält sich eine Membran, wenn das Tropfenvolumen rasch reduziert und dann konstant gehalten wird. Ohne äußere Einflüsse verschwinden die Falten nicht sofort, sondern über eine Zeit von ca. 2500 s (≈ 40 min.) Am Ende dieses Relaxationsprozesses bedeckt die Membran eine viel kleinere Fläche als zuvor und muss daher auf dem Weg dahin strukturelle Veränderungen durchlaufen. Man vermutet, dass ein Teil der überschüssigen Nanoteilchen sich wieder in Toluol löst. Die an der Grenzfläche verbliebenen Teilchen reorganisieren sich entsprechend den neuen Bedingungen. Die Relaxationszeit von ca. 40 min entspricht den kinetischen Erwartungen über den Verlauf der finalen Adsorptionsphase aus den vorherigen Tensiometermessungen, wenn der grenzflächige Film seine maximale Dichte erreicht (der Adsorptionsregime III, siehe Kapitel 4.2.2, 4.2.4).

Die Falten aus ultradünnen nanopartikulären Membranen wurden fast in jeder mikroskopischen Messung beobachtet. Sie entstehen bei einer Übertragung von fertigen grenzflächigen Membranen auf ein TEM-Grid oder Silizium-Substrat. In Abbildung 4.34 sind die TEM-Aufnahmen von auf unterschiedliche Weise gefalteten nanopartikulären Membranen aus 6,0 nm und 4,6 nm Nanopartikeln gezeigt. In der Aufnahme **A** sind die Falten auf der gesamten Filmfläche homogen verteilt. Eine solche Konformation der grenzflächigen Membran existiert bei geringfügiger Kompression. Der Rand einer mehrmals zerknitterten Membran aus 4,6 nm Nanoteilchen ist in der Abbildung **B** dargestellt. Man sieht deutlich, wie sich kleine und homogene Falten aus der Abbildung **A** mit großen Falten überlagern. An

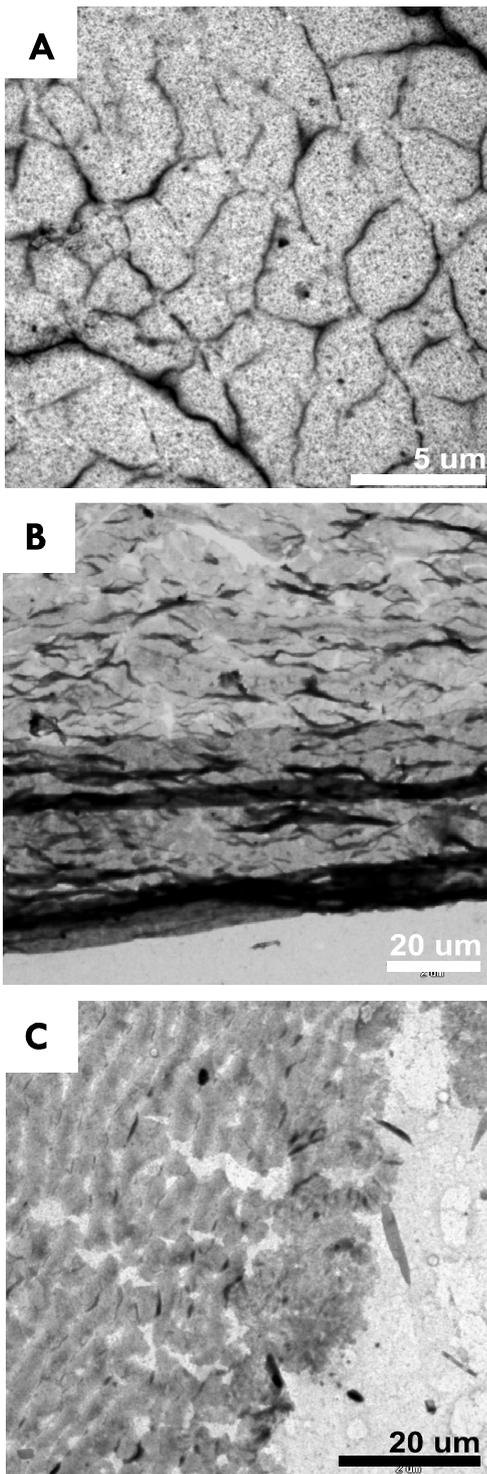


Abbildung 4.34: Unterschiedliche Beispiele von nanopartikulären Membranen aus

- A: 6,0 nm –Nanopartikeln,
- B: 4,6 nm –Nanopartikeln,
- C: 6,0 nm –Nanopartikeln.

manchen Stellen sind kleine Risse im Film sichtbar. Sie sind wahrscheinlich während des Trocknungsprozesses entstanden. Die Aufnahme **C** stellt den Rand der nanopartikulären Membran dar, deren Kante, im Gegensatz zum Film in Aufnahme **B**, unscharf ist. Man bekommt hier einen Eindruck, als ob die 6,0 nm Nanopartikel sich an dieser Grenze im Volumen erneut zu lösen zu beginnen.

Bis jetzt wurden Membranen gezeigt, die auf einem ununterbrochenen Kohlenstoff-Film der TEM-Netzchen liegen. Die Robustheit der nanopartikulären Membranen erlaubt aber auch, sie frei schwebend abzubilden. Die Abbildung 4.35 demonstriert dieses Potential der nanopartikulären Filme. Als grossmaschige Unterlage für den Film diente ein sog. „Lacey“-Grid, das über eine Netzwerk-ähnliche Kohlenstoff-Schicht verfügt. Auf der unteren Seite der Abbildung **A** man sieht dieses Kohlenstoff-Netzwerk, wobei seine obere Hälfte von einer Membran aus co-adsorbierten 2,3 nm und 6,0 nm Nanoteilchen bedeckt ist. Die Reste, die man auf der Oberfläche der Membran sieht, bestehen aus beim Trocknen agglomerierten Nanoteilchen. Die Verwendung von zwei Sorten von unterschiedlich großen Nanopartikeln wirkt offensichtlich positiv auf die mechanische Stabilität der resultierenden nanopartikulären Gebildes (siehe Kapitel 4.2.5). Ähnliche Proben aus monodispersen Nanoteilchen liegen allerdings nicht vor. Es ist also keine eindeutigen Aussagen über den

Vorteil der Co-Adsorption möglich. Die Abbildung **B** zeigt eine detaillierte Flächenübersicht des Kohlefilms mit aufgespannter Membran. Die Fläche frei schwebender nanopartikulärer Films erreicht an manchen Stellen $100 \mu\text{m}^2$. Dieser Wert liegt weit über den bekannten Flächen der kürzlich beschriebenen frei stehenden, nanopartikulären Membranen^[148,178*]. Der TEM-Ausschnitt **C** zeigt nochmal eine Feinstruktur des Films.

Die Porosität der monopartikulären Filme kann für viele praktische Anwendungen interessant sein. In Abbildung 4.36 **A-C** ist ein Beispiel einer porösen Membran aus 6,0 nm Nanopartikeln dargestellt. Ein solches Gebilde deckt die flüssige Grenzfläche (in diesem Fall ist das der Kohlefilm) fast zu 100% ab, weist aber kleine partikelfreie Gebiete auf, zufällig verteilt innerhalb des Films. Diese können als Poren betrachtet werden. Die Fläche der Poren variiert im Bereich von 250 nm^2 bis 1200 nm^2 . Betrachtet man den Rand einer solchen Membran, findet man kleine Poren (Abbildung **B**). Das Vorhandensein von Lücken beeinflusst anscheinend kaum die mechanische Stabilität des Films. In Abbildung **C** sieht man, wie ein kleines Stück der gleichen Membran von ca. $0,12 \mu\text{m}^2$ Fläche über dem Grid schwebt. Dies ähnelt den Eigenschaften der co-adsorbierten Filme, wie in Abbildung 4.35 gezeigt. Die REM-Aufnahmen zeigen Reste einer an der Luft getrockneten Membran aus 4,6 nm Nanopartikeln, die innerhalb von zwei Tagen an der Toluol/Wasser-Grenzfläche entstanden ist. Die Dicke

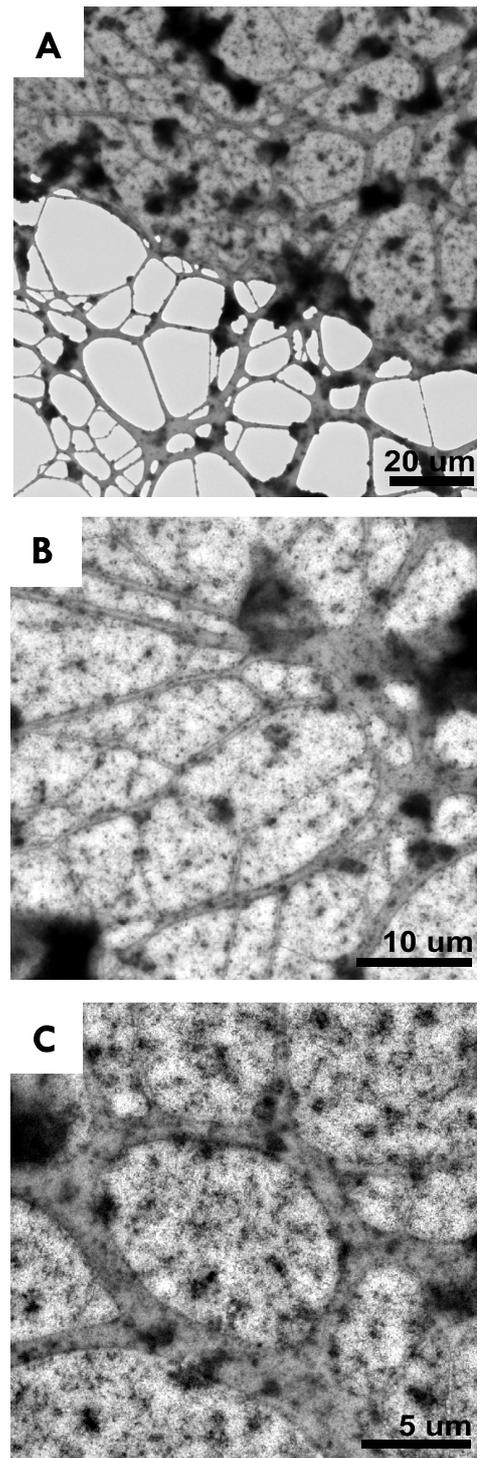


Abbildung 4.35: Frei hängende Membran aus co-adsorbierten 2,3 nm und 6,0 nm CdSe-Nanopartikeln auf einem porösen TEM-Grid (sog. „Lacey“).

A: Der Rand einer Membran,
B: Großflächige Übersicht,
C: Kleinflächige Übersicht.

des gebildeten Films beträgt ca. 1 μm . Im Gegensatz zu den partikulären Membranen aus einer Monolage sind solche Gebilde gegen lokale Aufwärmung (mit Hilfe des e^- -Strahls) oder mechanischen Eingriffe (z.B. durch AFM) beständig. In Toluol eingetaucht lösen sich solche Strukturen auch nicht wieder auf.

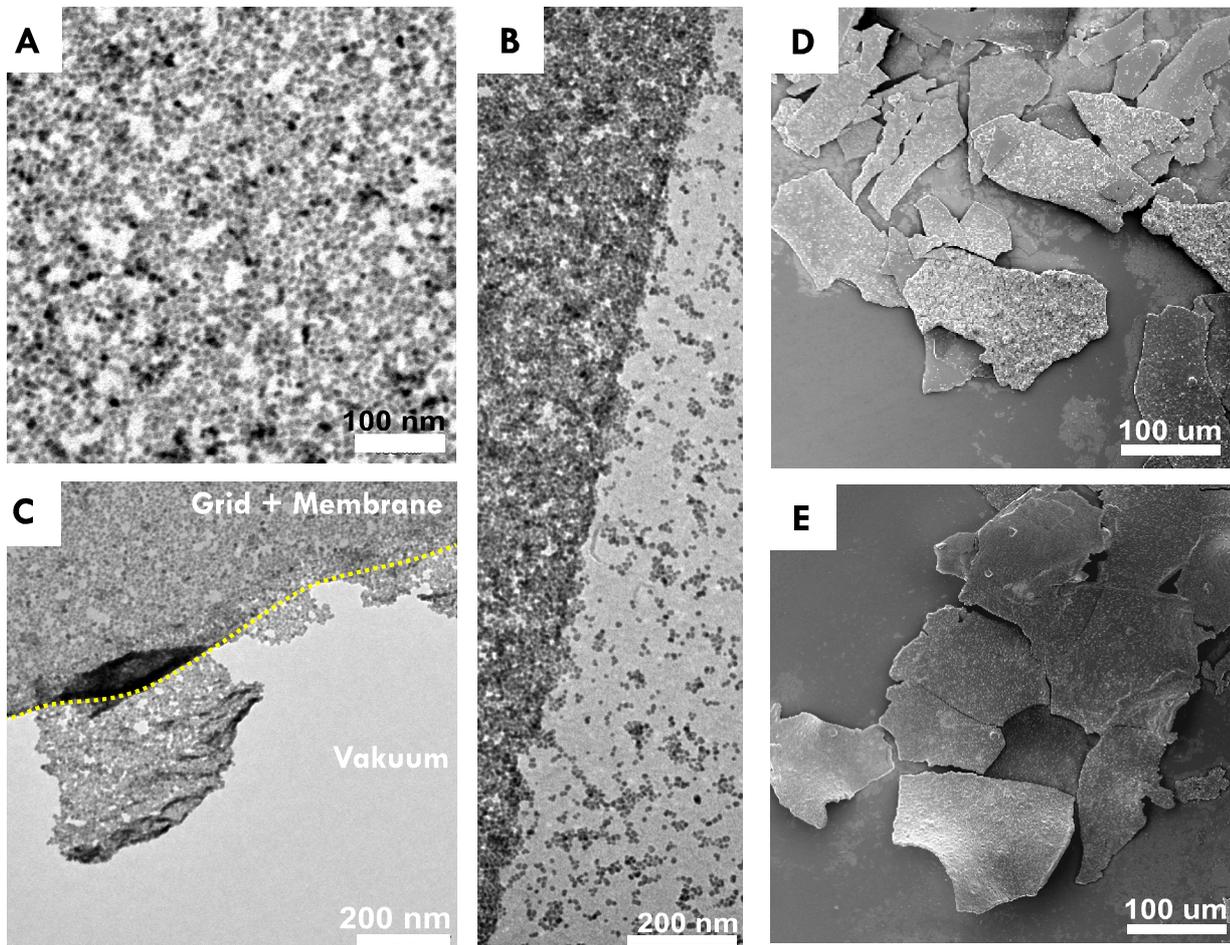


Abbildung 4.36: (A-C) Poröser innerer Aufbau unterschiedlicher Membranen aus 6,0 nm Nanopartikeln.
(D, E) REM-Aufnahme einiger Bruchstücke einer getrockneten Membran aus 4,6 nm Nanopartikeln auf einem Silizium-Substrat.

KAPITEL 5

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine umfangreiche Untersuchung der Selbstorganisation von Nanopartikeln als Folge ihrer spontanen Adsorption an flüssigen Grenzflächen vorgestellt. Die hier vorgelegten experimentellen und theoretischen Studien betreffen nicht nur den kinetischen Ablauf der Adsorption von Nanoteilchen unter Berücksichtigung aller darauf wirkenden Parameter, sondern auch die Organisation von Nanoteilchen an der flüssigen Grenzfläche im Hinblick auf die innere Struktur der gebildeten nanopartikulären Filme und ihrer mechanischen Eigenschaften. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse bilden daher eine wissenschaftliche Basis für vielversprechende praktische Anwendungen der Selbstorganisation (bzw. spontanen Adsorption) von Nanoteilchen in der Industrie.

Die hier verwendeten Nanopartikel zeigen einen Kern-Schale-Aufbau, wobei der Kern aus Cadmiumselenid (CdSe) besteht und die Schale aus organischen Molekülen (TOPO) gebildet wird, die zur Stabilisierung der Partikel in Lösung beitragen. Hauptsächlich wurden kugelförmige Nanoteilchen mit drei verschiedenen Kern-Durchmessern verwendet: 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm. Außerdem wurde das Selbstorganisationsverhalten von stäbchenförmigen Nanopartikeln sowie die Entstehung von nanopartikulären Filmen untersucht. Die Abmessungen der Nanostäbchen betragen: (7 x 30) nm, (4 x 34) nm und (4 x 25) nm. Zur Untersuchung der Adsorption wurden Toluol/Wasser-, oder Luft/Wasser-Grenzflächen erzeugt.

Im Wesentlichen lassen sich die Ergebnisse drei Themenkreisen zuordnen:

- **Synthese und Charakterisierung von CdSe-TOPO-Nanopartikeln.** Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei den für das Adsorptionsverhalten relevanten physikalisch-chemischen Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikel gewidmet (Kapitel 4.1).
- **Beschreibung des kinetischen Ablaufs der Adsorption** von Nanopartikeln an flüssig-flüssig Grenzflächen anhand der Diffusionstheorie mit folgenden Schwerpunkten:
 - 1) Einfluss der Größe und Form der Partikel auf die Adsorptionskinetik (Kapitel 4.2.1, 4.2.2),
 - 2) Einfluss der Konzentration der Nanopartikel auf die Adsorptionskinetik (4.2.4),
 - 3) Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionskinetik (4.2.6),
 - 4) gemeinsame Adsorption von Nanoteilchen unterschiedlicher Größe (Kapitel 4.2.5).
- **Untersuchung der Morphologie** der während der Adsorption entstandenen, selbstorganisierten grenzflächigen Membranen aus Nanoteilchen. Insbesondere werden die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften der Membranen betrachtet. Die Hauptthemen hier sind:
 - 1) Einfluss der Größe und der Form der Nanopartikel auf die Morphologie der Filme (Kapitel 4.2.3, 4.3.1, 4.4, 4.5),
 - 2) Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften der Filme (Kapitel 4.3.2),
 - 3) Einfluss der gemeinsamen Adsorption von Nanoteilchen unterschiedlicher Größe auf die Morphologie und Eigenschaften der Filme (4.2.5).

Zur Herstellung und Untersuchung der Proben kam eine Vielzahl von experimentellen Methoden zum Einsatz. Zusätzlich zu klassischen Untersuchungsverfahren wie TGA, UV-VIS, Tensiometrie, *Langmuir-Blodgett*-Verfahren, DLS, REM und TEM, wurden auch aufwändige experimentelle Methoden wie 2D-UV-VIS, Kryo-REM und GISAXS eingesetzt.

Die Adsorptionskinetik von Nanoteilchen an flüssigen Grenzflächen ist mit dem Prozess der Entstehung von grenzflächigen nanopartikulären Filmen eng verbunden. Nur die gemeinsame Betrachtung dieser beiden Aspekte führt zum Verständnis der Selbstorganisation von chemisch isotropen Nanopartikeln. In diesem Zusammenhang ergeben sich aus der Arbeit folgende Erkenntnisse:

- Die Anlagerung von Nanopartikeln an der flüssigen Grenzfläche hat eine sofortige Minimierung ihrer Gibbschen freier Energie zufolge. Bei Raumtemperatur erfolgt da-

- her die Adsorption von Nanoteilchen spontan. Jedes einzelne Nanopartikel kann die Gesamtenergie der Grenzfläche gemäß seiner Größe und seinen Grenzflächenenergien gegenüber den flüssigen Phasen herabsetzen.
- Die allgemeinen Vorstellungen über den zeitlichen Ablauf der Adsorption, ursprünglich vorgeschlagen von *A. F. H. Ward* und *L. Tordai* für die Adsorption von amphiphilen Molekülen an flüssigen Grenzflächen, haben sich in dieser Arbeit auch bei der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Nanoteilchen an flüssigen Grenzflächen als richtig erwiesen. Ähnlich wie bei der Adsorption von Tensiden kann man drei Regime der Partikeladsorption aufzeichnen: (i) diffusionskontrollierte Anfangsadsorption von Nanopartikeln aus dem Sublayer, (ii) diffusions- und kinetisch kontrollierte Adsorption der Nanopartikel, die zum Konzentrationsausgleich zwischen Sublayer und Volumen führt, und (iii) kinetisch kontrollierte Adsorption von Nanopartikeln an der flüssigen Grenzfläche nach Rearrangierung der an der Grenzfläche adsorbierten Nanopartikel. Die für die Grenzfälle $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ nach *Ward* und *Tordai* berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten zeigten eine Abweichung vom Stokes-Koeffizient um drei Größenordnungen. Dies deutet auf die Entstehung einer Potentialbarriere hin, die die Diffusion der Nanoteilchen innerhalb des Sublayers in Richtung Grenzfläche deutlich verlangsamt. Der physikalische Ursprung der mit dem dritten Adsorptionsregime assoziierten Energiebarriere ist jedoch bei Tensiden und Nanoteilchen unterschiedlich. Die Entstehung einer Adsorptionsbarriere im Fall der CdSe-Nanopartikel ist ausschließlich mit der Wechselwirkung von zwei entgegengesetzten Teilchenströmen, d.h. von Adsorption und Desorption, in der Nähe der Phasengrenze verbunden. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der Nanopartikel im Volumen und an der flüssigen Phasengrenze bestimmt die Stromdichte der Adsorption (bzw. der Desorption) und gibt damit den Moment des Auftretens der Adsorptionsbarriere vor.
 - Die quantitative Analyse der Adsorption von CdSe-TOPO-Nanopartikeln mit Hilfe von isothermalen Zustandsgleichungen bestätigte die folgenden experimentellen Beobachtungen:
 - 1) die Adsorption verläuft gemäss dem lokalisierten Modell nach *Langmuir*
 - 2) im Laufe der Adsorption entsteht eine Monolage eines nanopartikulärereren Films (GISAXS, TEM)
 - 3) die Adsorption der Nanopartikeln erfolgt anti-kooperativ (DST-Messungen)

Die aus der Analyse der Ausgleichskurven entstandenen Zahlenwerte stimmen gut mit den theoretisch erwarteten Größen überein. Die Gültigkeit des *Langmuir*- bzw. *Frumkin*-Formalismus für die Mechanismen der Adsorption von chemisch isotropen Nanoteilchen wurde auf diese Weise erstmals für nanopartikuläre Systeme gezeigt.

- Aufgrund der anziehenden interpartikulären Kräfte bilden sich von Beginn der Adsorption Nanopartikel-Aggregate an der flüssigen Grenzfläche. Die Größe und die innere Symmetrie der Aggregate hängen von der Größe und Form der verwendeten Nanopartikel ab. Im Laufe der Anreicherung der Phasengrenze mit Teilchen werden die Aggregate immer größer bis sie zusammenwachsen und somit einen dicht gepackten Partikelfilm bilden. Die Dynamik dieses Prozesses hängt von der Konzentration der Partikel in der Lösung ab, wird aber von der Form der Nanopartikel (Kugeln oder Stäbchen) dominiert.
- Dicht adsorbierte Nanopartikel weisen klare filmbildende Eigenschaften auf und sind zur Herstellung von ultradünnen nanopartikulären Membranen geeignet. Der Bildungsprozess einer robusten Membran tritt erstaunlicherweise auch ohne Einsatz eines Vernetzungsagens auf. Die mechanischen Eigenschaften der Membranen unterscheiden sich voneinander je nach Größe der Nanoteilchen und der Temperatur der Umgebung. Die Filme aus kleinen Partikeln haben sich als etwas härtere Gebilde (z.B. gegenüber äußerer Manipulationen) erwiesen. Bei hohen Temperaturen wiederum lassen die mechanischen Eigenschaften der Filme, beschrieben durch den Kompressionsmodul oder Oberflächendruck beim Kollaps, nach.
- Die über interpartikuläre Wechselwirkungen miteinander verbundenen Nanopartikelaggregate an flüssigen Grenzflächen zeigen bei externer Manipulation je nach Zeitskala ein unterschiedliches Verhalten. Auf der kurzen Zeitskala (bis ca. 1 min.) bleibt eine Membran flexibel und kann mehrmals gefaltet werden. Über längere Zeit hinweg (ca. 30 min und länger) findet eine Rekonstruktion der Filmstruktur statt, die zu einer Relaxation der Membran und Faltenglättung führt. Hierbei werden vermutlich die sich in den Falten befindenden Nanopartikel in die äußere Lösung zurückversetzt.

KAPITEL 6

ANHANG

I. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>N^o</i>	<i>gekürzte Beschriftung</i>	<i>Seite</i>
2.1	<i>Beispiele für Nanomaterialien in der Vergangenheit, heute und in der Zukunft</i>	6
3.1	<i>(a) Einheitszelle von kristallinem CdSe; (b) Dispersionsrelation eines Exzitons</i>	10
3.2	<i>(a) Aufbau der CdSe-TOPO-NP; (b) TOPO-Bedeckung vs. Partikelradius</i>	11
3.3	<i>(a) CdSe-Habitus mit Millerschen Indizes; (b) Anisotrope CdSe-NP</i>	13
3.4	<i>(a) Zustandsdichte des Elektronengases; (b) Quantum-Confinement</i>	15
3.5	<i>(a) Adsorption (Emission) von CdSe-NP; (b) $E_g(R)$-Funktion mit Brus-Fit</i>	17
3.6	<i>(a) NP an flüssigen Grenzfläche; (b) Energien einer NP an der Grenzfläche</i>	19
3.7	<i>(a) Adsorption eines Tensidmoleküls; (b) Diffusionsmodell (Ward und Tordai)</i>	22
3.8	<i>Langmuirsches Modell der lokalisierten Adsorption</i>	25
3.9	<i>Schematische Darstellungen der Funktionen $\chi(t)$, $\chi(c)$ und $\Gamma(c)$</i>	27
3.10	<i>Das Injektionsverfahren von Z. Peng zur Synthese von CdSe-NP</i>	29
3.11	<i>Experimenteller Aufbau zur Messung von zweidimensionalen UV-VIS Spektren</i>	32
3.12	<i>Probenpräparation für Untersuchungen mittels Kryo-REM</i>	39
3.13	<i>Schematische Darstellung eines Tropfensiometers</i>	41
3.14	<i>Probenpräparation für Untersuchungen mittels TEM</i>	43
3.15	<i>Schematische Darstellung und Funktionsweise der Langmuir-Waage</i>	44
3.16	<i>Schematische Darstellung eines π-A-Diagramms</i>	45
3.17	<i>(a) Strahlgeometrie bei GISAXS; (b) Auswertung von GISAXS</i>	49
3.18	<i>Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Totalreflexion</i>	50

<i>N^o</i>	<i>gekürzte Beschriftung</i>	<i>Seite</i>
4.1	(a) Die Lösungen von CdSe-NP; (b) Adsorptionsspektren der CdSe-NP	54
4.2	TEM-Aufnahmen der synthetisierten CdSe-NP	56
4.3	Unterschiedliche atomare Strukturen der (001) - und (00 $\bar{1}$)-Flächen	57
4.4	Wachstum von NP, kinetische und thermodynamische Theorien	58
4.5	(a) HRTEM-Aufnahmen der CdSe-NP; (b) Polytypismus der CdSe-NP	60
4.6	Wachstumskinetik der CdSe-NP	62
4.7	Energie des (1S _{3/2} 1S _J)-Exzitons versus 1/R ² mit Brus-Fit	62
4.8	TGA-Messung an CdSe-NP	63
4.9	ζ-Potential-Messungen an CdSe-NP	65
4.10	Intensitätsverteilung entlang der Küvette und integrierte Spektren (2D-UV-VIS)	67
4.11	Adsorptionskinetik von 2,3 nm CdSe-NP (2D-UV-VIS)	68
4.12	DST-Kurven für 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm CdSe-NP	71
4.13	DST-Kurve für 6,0 nm CdSe-NP und Serie von TEM-Aufnahmen	75
4.14	Kryo-REM-Aufnahmen einer Pickering-Emulsion, stabilisiert mit 6,0 nm NP	79
4.15	Kryo-REM-Aufnahmen einer Toluol/Wasser-Grenzfläche mit 6,0 nm NP	80
4.16	DST-Kurve für (7,0 x 30) nm CdSe-NP und Serie von TEM-Aufnahmen	82
4.17	DST-Kurven für 2,3 nm CdSe-NP, Konzentrationsabhängigkeit	88
4.18	DST-Kurven für 6,0 nm CdSe-NP, Konzentrationsabhängigkeit	89
4.19	Quasi-statische γ _∞ -Werte, extrahiert aus DST-Kurven für 2,3 nm CdSe-NP	91
4.20	Γ(c)-Funktion, berechnet für 2,3 nm CdSe-NP	94
4.21	(a) Grenzfälle t → 0 und t → ∞; (b) Effektiven Diffusionskoeffiziente D und D'	96
4.22	Aktivierungsenergie für die Adsorption von 2,3 nm und 6,0 nm CdSe-NP	98
4.23	Schematisches Energiediagramm für die Aufklärung des Adsorptionsprozesses	100
4.24	Simultane und sukzessive Co-Adsorption von 6,0 nm und 2,3 nm CdSe-NP	106
4.25	TEM-Aufnahmen der grenzflächigen Filmen aus co-adsorbierten Nanopartikeln	107
4.26	Temperaturabhängige DST-Messungen für 2,3 nm CdSe-NP	112
4.27	π-A-Isotherme der Filme aus 2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm CdSe-NP	116
4.28	Schematische Darstellung des Filmkollapses	125
4.29	Temperaturabhängige π-A-Isotherme der Filme aus 4,6 nm CdSe-NP	127
4.30	q _z -Schnitte der GISAXS-Streubildern (2,3 nm, 4,6 nm und 6,0 nm CdSe-NP)	130
4.31	π-A-Isotherme und GISAXS-Aufnahmen von Filmen aus (4 x 34) nm CdSe-NR	132

<i>N^o</i>	<i>gekürzte Beschriftung</i>	<i>Seite</i>
4.32	<i>π-A-Isotherme und GISAXS-Aufnahmen von Filmen aus (4 x 25) nm CdSe-NR</i>	135
4.33	<i>Kurz- und langzeitige Stabilität eines partikulären Films aus 4,6nm CdSe-NP</i>	136
4.34	<i>Beispiele der Membranen aus 6,0 nm und 4,6 nm NP</i>	138
4.35	<i>Frei hängende Membran aus co-adsorbierten 2,3 nm und 6,0 nm NP</i>	139
4.36	<i>Membranen aus 6,0 nm und 4,6 nm NP</i>	140

II. TABELLENVERZEICHNIS

<i>N^o</i>	<i>gekürzte Beschriftung</i>	<i>Seite</i>
3.1	<i>Angaben zur Synthese von kolloidalen CdSe-TOPO-NP</i>	<i>29</i>
3.2	<i>Grundeinstellungen der UV-VIS-Spektrometer-Messungen</i>	<i>30</i>
3.3	<i>Grundeinstellungen der 2D-UV-VIS-Spektrometer-Messungen</i>	<i>33</i>
3.4	<i>Grundeinstellungen der TGA-Messungen</i>	<i>35</i>
3.5	<i>Grundeinstellungen der DLS-Messungen</i>	<i>35</i>
3.6	<i>Grundeinstellungen der ζ-Potential-Messungen</i>	<i>36</i>
3.7	<i>Grundeinstellungen der TEM-, und HRTEM-Messungen</i>	<i>37</i>
3.8	<i>Grundeinstellungen der REM-, und Kryo-REM-Messungen</i>	<i>39</i>
3.9	<i>Grundeinstellungen der Tensiometer-Messungen</i>	<i>42</i>
3.10	<i>Grundeinstellungen der Messungen mit der Langmuir-Filmwaage</i>	<i>44</i>
3.11	<i>Experimentelle Bedingungen der GISAXS-Messungen</i>	<i>51</i>
4.1	<i>Ergebnisse der Synthese von CdSe-TOPO-NP</i>	<i>55</i>
4.2	<i>Ergebnisse aus TGA-Messungen an CdSe-TOPO-NP</i>	<i>65</i>
4.3	<i>Angaben zu den im Kapitel 4.2 verwendeten Nanopartikeln</i>	<i>66</i>
4.4	<i>Fitparameter der Langmuir-Szyszkowski- und Frumkin-Isothermen</i>	<i>92</i>
4.5	<i>Co-Adsorption von verschiedenen Nanopartikeln, Zusammenfassung</i>	<i>111</i>
4.6	<i>Größenabhängige Eigenschaften der nanopartikulären Filme</i>	<i>118</i>
4.7	<i>Temperaturabhängige Eigenschaften der nanopartikulären Filme</i>	<i>126</i>

III. MEISTVERWENDETE AKRONYME UND BEZEICHNUNGEN

<i>Symbol</i>	<i>Erklärung</i>	<i>Symbol</i>	<i>Erklärung</i>
•	empfehlenswerte Publikationen	GISAXS	grazing incidence small angle x-ray scattering
AFM	atom force microscopy	hkl	Millersche Indizes
AO	Adsorption aus dem Öl	HOMO	highest occupied molecular orbital
BSE	backscattered electrons	HPA	Hexylphosphonsäure $C_6H_{15}PO_3$
C, Col	Kollaps	HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
CCD	charge-coupled device	Kryo	kryogen
CdSe	Cadmiumselenid	L	Flüssige Phase
CMC	critical micelle concentration	L.-S.	Langmuir-Szyszkowski
dG	dynamisches Gleichgewicht	LB	Langmuir-Blodgett
DLS	dynamic light scattering	LC	liquid-condenced
DO	Desorption ins Öl	LE	liquid-expanded
DST	dynamic surface tension	LED	light emitting diode
DW	Desorption ins Wasser	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
EDX	energy-dispersive x-ray spectroscopy	MW	molecular weight
EM	Elektronenmikroskopie	NA	numerische Apertur
F.	Frumkin	NP	nanoparticle
FESEM	field emission scanning electron microscopy	NR	nanorod
G	Gas-Phase	OW, O/W	Öl/Wasser
FLIP	fluorescence loss in photobleaching	P	Partikel
FRAP	fluorescence recovery after photobleaching	PIB	polyisobutylene
GID	grazing incidence diffraction	PEO	poly(ethylene oxide)
		PO	Partikel/Öl

Symbol	Erklärung	Symbol	Einheit	beschriebene Größe
PS	polystyrene	A	cm ² , Å ²	(eigene) Fläche
PSD	position sensitive detector	a _L	mol/cm ³	Langmuir-Parameter
PW	Partikel/Wasser	a _B	m	Bohrradius
Q.-C.	Quantum-Confinement	c	mol/m ³	Partikelkonzentration
r. E.	relative Einheiten	c _S	mol/m ³	Konzentration im Sublayer
REM	Rasterelektronenmikroskop	C _T	m/mN	Kompressibilität
ROI	region of interest	d	nm	Partikeldurchmesser
rpm	revolutions per minute	D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
S	Solid (feste Phase)	ε _λ	L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	Extinktionskoeffizient
SAXS	small angle x-ray scattering	E _A	J	Aktivierungsenergie
SE	secondary electrons	E _g	eV	Bandlücke
SET	single electron transistor	ΔE	J	Änderung der Energie
TEM	transmission electron microscopy	γ	mN/m	Grenzflächenspannung
TGA	thermogravimetric analysis	Γ	mol/m ²	Grenzflächenbedeckung
TOP	Tri-n-octylphosphine	k	-	Frumkin-Parameter
TOPO	Tri-n-octylphosphinoxid	\vec{q}, \vec{k}	1/m	Streuvektor, Wellenvektor
UV-VIS	ultraviolet-visible	m*	kg	effektive Masse
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	η	m ² /s	Viskosität
WW	Wechselwirkung	π _C	mN/m	Oberflächendruck (Kollaps)
		R _h	nm	Hydrodynamischer Radius
		Θ	°	Kontaktwinkel
		V _R	J	Dissipationsanteil der WW
		W _A	J	Adhäsionsarbeit
		W _R	J	Kollapsarbeit

IV. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Freestone, et al., *Gold Buletin, Humboldt-Uni zu Berlin* **2007**, 40, 270.
- [2] S. Schattenfroh, in *Aus der Medizin für Medien*, Vol. 1, **2000**, 1.
- [3] A. Scholzen, in *Die Welt*, **2003**.
- [4] Y. Xia, et al., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 21.
- [5] C. F. Lin, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, L610.
- [6] S. Coe-Sullivan, *Material Maters* **2007**, 2, 13.
- [7] H. W. C. Postma, et al., *Science* **2001**, 293, 76.
- [8] A. P. Alivisatos, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 3.
- [9] X. Michalet, et al., *Science* **2005**, 307, 538.
- [10] I. L. Medintz, et al., *Nature Materials* **2005**, 4, 435.
- [11] M. Haruta, et al., *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [12] B. Chen, et al., *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1608.
- [13] Y. Xia, et al., *Chem. Lett.* **2007**, 36, 242.
- [14] A. Böker, et al., *Soft Matter* **2007**, 3, 1231.
- [15] R. Tangirala, et al., *Langmuir* **2007**, 23, 965.
- [16] Y. Wang, et al., *Chem. Commun.* **2004**, 1528.
- [17] J. K. Ferri, et al., *Soft Matter* **2008**.
- [18] S.-Y. Yang, et al., *Adv. Mater.* **2006**, 18, 709.
- [19] M. Nolte, et al., *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 1985.
- [20] E. S. Yavorskaya, *Critical technologies. Membranes.* **2007**, 2006, 32.
- [21] Y. Lin, et al., *Nature* **2005**, 434.
- [22] Y. A. Vlasov, et al., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 165.
- [23] S. Kutuzov, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 48, 7.
- [24] H. Duan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5639.

- [25] J. T. Russell, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2420.
- [26] A. D. Dinsmore, et al., *Science* **2002**, 298, 1006.
- [27] Landolt-Börnstein, Berlin - Heidelberg – New York **1982**.
- [28] G. Seifert, *Nature Materials* **2004**, 3, 77.
- [29] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, John & Sons, Inc., München **1976**.
- [30] N. Chestnoy, et al., *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 2237.
- [31] Y. Fu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 3.
- [32] H. Yu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16168.
- [33] C. E. Mortimer, *Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart **2001**.
- [34] F. Koberling, *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*, Verlag Dr. Hut, München **2001**.
- [35] E. Deligoz, et al., *Physica B* **2006**, 373, 124.
- [36] D. J. Norris, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2612.
- [37] D. J. Norris, et al., *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 16338.
- [38] V. I. Klimov, et al., *Science* **2000**, 287, 1011.
- [39] L. Manna, et al., *Nature Materials* **2003**, 2, 382.
- [40] J. E. Bowen Katari, et al., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109.
- [41] A. Ebina, et al., *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 574.
- [42] A. Puzder, et al., *Nano Lett.* **2004**, 1
- [43] L. Becerra, et al., *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3297.
- [44] E. Rabani, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1493.
- [45] S. L. Cumberland, et al., *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1576.
- [46] J. K. Lee, et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, 452, 323.
- [47] E. E. Foos, et al., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2886.
- [48] L. Manna, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12700.
- [49] Z. A. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 183.
- [50] X. Peng, et al., *Nature* **2000**, 404, 59.
- [51] Z. A. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1389.
- [52] C. F. Landes, et al., *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1675.
- [53] T. D. Krauss, et al., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4840.
- [54] J. Hu, et al., *Science* **2001**, 292.
- [55] L.-S. Li, et al., *Phys. Rev. Lett* **2003**, 90, 974021.

- [56] J.-I. Park, et al., *J. Chem. Phys. Chem.* **2002**, 543.
- [57] J. J. Shiang, et al., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17417.
- [58] J. Hu, et al., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2447.
- [59] Scholes, *Nature Materials* **2006**.
- [60] G. L. Dakovski, et al., *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 4.
- [61] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **2002**, 51, 91.
- [62] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, **2004**.
- [63] J. W. Grebinski, et al., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 12.
- [64] Y. Zijun, *Eur. J. Phys.* **2000**, 21, 625.
- [65] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226.
- [66] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **1993**, 42, 173.
- [67] J. R. I. Lee, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 146803.
- [68] J. W. Haus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 1359.
- [69] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge **1998**.
- [70] X. G. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019.
- [71] L. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- [72] L. Brus, *J. Chem. Phys.* **1986**, 90, 2555.
- [73] Y. Kayanuma, *Solide State Comm.* **1986**, 59, 405.
- [74] Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 129, 615.
- [75] D. R. Lide, *Hanbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1995**.
- [76] F. Gindele, *Journal of Luminescence* **2000**, 87-89, 381.
- [77] I. N. Odin, et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 45, 472.
- [78] Q. Dai, et al., *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 439, 65.
- [79] M. Kuno, et al., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9869.
- [80] A. Javier, et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 345.
- [81] W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1903**, 72, 156.
- [82] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**.
- [83] B. P. Binks, et al., *Langmuir* **2000**, 16, 8622.
- [84] Y. Lin, et al., *Science* **2003**, 299, 226.
- [85] D. Wang, et al., *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 459.
- [86] B. P. Binks, et al., *Colloidal Particles At Liquid Interfaces*, Cambridge, **2006**.

- [87] C. Johans, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1067.
- [88] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett* **1980**, 45, 569.
- [89] A. F. Koretsky, et al., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk USSR* **1971**, 2, 139.
- [90] K. S. Birdi, et al., *Handbook of Surface and Colloid Surface*, CRC Press, Boca Raton, FL **1997**.
- [91] S. E. May-Colaianni, et al., *Macromolecules* **1993**, 26, 6595.
- [92] S. Sacanna, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 158301.
- [93] D. Wang, et al., *Soft Matter* **2005**, 1, 412.
- [94] A. F. H. Ward, et al., *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 453.
- [95] Hansen, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 637.
- [96] R. Miller, et al., *Adv. in Coll. and Interf. Sci.* **1991**, 37, 91.
- [97] R. Miller, et al., *Colloid & Polymer Sci.* **1980**, 258, 85.
- [98] F. A. Siddiqui, et al., *AIChE Journal* **1997**, 43, 1569.
- [99] M. Ziller, et al., *Colloid & Polymer Sci.* **1986**, 264, 611.
- [100] R. Miller, et al., *Z. Phys. Chem.* **1978**, 259, 863.
- [101] F. Ravera, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1993**, 156.
- [102] S.-Y. Lin, et al., *AIChE Journal* **1990**, 36, 1785.
- [103] V. B. Fainerman, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **1994**, 87, 61.
- [104] V. B. Fainerman, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1995**, 175, 118.
- [105] V. B. Fainerman, et al., *Langmuir* **1997**, 13, 283.
- [106] S. N. Moorkanikkara, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **2006**, 296, 442.
- [107] R. Miller, *Colloid & Polymer Sci.* **1981**, 259, 375.
- [108] E. D. Shchukin, et al., *Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier, **2001**.
- [109] U. Teipel, et al., *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 4.
- [110] S. Ross, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1983**, 91, 244.
- [111] A. Frumkin, *Z. Phys. Chem.* **1925**, 116, 466.
- [112] R. Z. Guzman, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1986**, 114, 536.
- [113] R. P. Borwankar, et al., *Chem. Eng.Sci.* **1983**, 38, 1637.
- [114] C. D. Taylor, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4885.
- [115] S. D. Stoyanov, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 596.
- [116] E. H. Lucassen-Reydenrs, et al., *Proc. Int. Cong. Surface Activity* **1964**, B, 779.

- [117] C. B. Murray, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- [118] C. B. Murray, et al., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545.
- [119] L. Qu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2049.
- [120] D. V. Talapin, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **2002**, 202, 145.
- [121] Z. A. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- [122] L. Qu, et al., *Nano Lett.* **2001**, 1, 333.
- [123] M. Y. Shen, et al., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3915.
- [124] A. Chemseddine, et al., *Phys. Chem.* **1993**, 97, 636.
- [125] W. W. Yu, et al., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2854.
- [126] F. Durst, et al., *Principles and Practice of Laser-Doppler Anemometry*, Academic Press, London **1976**.
- [127] C. Huh, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1983**, 91, 472.
- [128] K. S. Birdi, *Self-assembly monolayer structures of lipids and macromolecules at interfaces*, Springer, **1999**.
- [129] J. R. Levine, et al., *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 528.
- [130] A. Naudon, et al., *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 822.
- [131] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin **1992**.
- [132] Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **1963**, 131, 2010.
- [133] A. H. Compton, *Phys. Rev.* **1922**, 20, 68.
- [134] A. H. Compton, et al., *X-Ray in Theory and Experiment*, D.v.Nostrad, Inc., New York **1935**.
- [135] J. Dilliant, et al., *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 1725.
- [136] A. Datta, et al., *Phys. Rev. E.* **2005**, 71, 041604.
- [137] J.-I. Park, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8581.
- [138] Z. Tang, et al., *Science* **2002**, 297, 237.
- [139] C. Pacholski, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1188.
- [140] W. U. Huynh, et al., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 923.
- [141] Y. Jun, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5150.
- [142] C. Y. Yeh, et al., *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 10086.
- [143] Q. Pang, et al., *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5263.

- [144] V. N. Soloviev, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2673.
- [145] H. Skaff, et al., *Adv. Mater.* **2005**, 44, 2082.
- [146] L. Carbone, et al., *Nano Lett.* **2007**, 7, 2942.
- [147] S. Gupta, et al., *Nature Materials* **2006**, 5, 229.
- [148] K. E. Mueggenburg, et al., *Nature Materials* **2007**, 6, 656.
- [149] M. P. Boneva, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6371.
- [150] A. V. Makievski, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **1998**, 133, 313.
- [151] C. J. Beverung, et al., *Biophys. Chem.* **1999**, 81, 59.
- [152] D. E. Graham, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **1979**, 70, 403.
- [153] Y. Lin, et al., *Langmuir* **2005**, 21, 191.
- [154] F. Reincke, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3828.
- [155] J. M. Tsay, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1639.
- [156] J. He, et al., *Small* **2007**, 7, 1214.
- [157] F. Kim, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4360.
- [158] K.-J. Wu, et al., *Nano Lett.* **2007**, 7, 1908.
- [159] S. Gupta, et al., *Nano Lett.* **2006**, 6, 2066.
- [160] K. Beneut, et al., *Langmuir* **2008**.
- [161] L.-S. Li, et al., *Adv. Mater.* **2003**, 15, 408.
- [162] R. Miller, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **2001**, 183-185, 381.
- [163] J. K. Ferri, et al., *Adv. in Coll. and Interf. Sci.* **2000**, 85, 61.
- [164] P. A. Kralchevsky, et al., *Langmuir* **1999**, 15, 2351.
- [165] S.-Y. Lin, et al., *Langmuir* **2003**, 19, 3164.
- [166] B. P. Binks, *Curr. Opin. Coll. & Int. Sci.* **2002**, 7, 21.
- [167] H. C. Hamaker, *Physica B* **1937**, 4, 1058.
- [168] R. Miller, et al., *Langmuir* **1999**, 15, 1328.
- [169] P. C. Ohara, et al., *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3466.
- [170] M. J. Murray, et al., *Philosof. Mag. A* **1980**, 42, 721.
- [171] C. J. Kiely, et al., *Nature* **1998**, 396, 3.
- [172] C. J. Kiely, et al., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 4.
- [173] J. Kumaki, *Macromolecules* **1988**, 21, 749.

- [174] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley, NY **1966**.
- [175] P. M. S. Ferreira, et al., *Thin Solid Films* **2001**, 389, 272.
- [176] B. O. Dabbousi, et al., *Chem. Mater.* **1994**, 6, 216.
- [177] U. Landman, et al., *Faraday Discuss.* **2004**, 125, 1.
- [178] T. P. Bigioni, et al., *Nature Materials* **2006**, 5, 265.
- [179] W. Wang, et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13815.
- [180] J. Xu, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **2006**, 284-285, 35.
- [181] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, **1996**.
- [182] Y. Park, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **2005**, 283, 322.
- [183] S. L. Keller, *Langmuir* **2003**, 19, 1451.
- [184] R. B. Cheyne, et al., *Langmuir* **2005**, 21, 5453.
- [185] G. Baskar, et al., *J. Am. Oil Chemist Soc.* **1999**, 76, 853.
- [186] D. Lee, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 026103.
- [187] R. Aveyard, et al., *Langmuir* **2000**, 16, 8820.
- [188] S. Bordacs, et al., *Langmuir* **2006**, 22, 6944.
- [189] A. Deak, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6359.
- [190] A. R. Cox, et al., *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* **1999**, 146, 153.
- [191] D. Vollhardt, et al., *Adv. in Coll. and Interf. Sci.* **2006**, 127, 83.
- [192] T. Kawaguchi, et al., *Thin Solid Films* **1985**, 133, 29.
- [193] F. C. Meldrum, et al., *Langmuir* **1994**, 10, 2035.
- [194] R.-J. Zhang, et al., *Thin Solid Films* **1997**, 302, 223.
- [195] X. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [196] Y. Chushkin, et al., *Mat. Sci. Eng. C* **2006**, 26, 1136.

DANKSAGUNG

*„Die Menschen sollen Menschen bilden,
indem sie sie als Menschen behandeln.“*
Émile Zola, französischer Schriftsteller

Diese Dissertation entstand am Lehrstuhl für Physikalischen Chemie II (PCII) der Universität Bayreuth. Ich möchte daher die Gelegenheit nutzen und mich bei allen Mitgliedern des PCII-Teams für das warme Arbeitsklima und die lockere Stimmung herzlich bedanken. Zusammen mit der ruhigen Lage der Universität am grünen Rand der Stadt begünstigte dies viele fruchtbare Arbeitsstunden und hat in vielerlei Hinsicht zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

- Ich möchte mich besonders bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Alexander Böker für die freundliche Aufnahme in seine neugegründete Forschungsgruppe, für sein Vertrauen und die hervorragende Betreuung meiner Dissertation bedanken. Vor allem möchte ich mich für sein zielsicheres Gespür für spannende Forschung und anregende Anwendungen bedanken, durch das viele neue und interessante Themen in meiner Arbeit entstanden sind. Für die gegebene Möglichkeit, freie, selbstständige und verantwortungsvolle Forschungsarbeit unter exzellenten experimentellen Bedingungen in- und außerhalb der Universität führen zu dürfen, bedanke ich mich bei ihm herzlich. Innerhalb von vier Jahren unserer Zusammenarbeit hatte ich auch die Möglichkeit sein offenes und ehrliches Vorgehen kennenzulernen. Auch in persönlichen Schwierigkeiten stand er mir mit Rat und Tat bei.

- Für die fachliche und experimentelle Unterstützung sowie für die Herstellung von CdSe-Nanoteilchen möchte ich mich bei Prof. Todd Emrick, Matha Azuero und Dr. Jinbo

He sowie Dr. Liberato Manna und Luigi Carbone bedanken.

- Ich möchte mich für viele interessante und sachkundige Gespräche bei Dr. Larissa Tsarkova, Dr. Wolfgang Häfner, Dr. Denys Zimin und unserem AFM-Experten Dipl. Ing. (FH) Markus Hund bedanken. Ihr breites Fachwissen und freundliche Unterstützung weiß ich sehr zu schätzen.

- In gleicher Weise geht mein Dank an Herrn Dr. Rober Baier vom Lehrstuhl für Angewandte Mathematik V für seine großes Interesse und professionelle Mithilfe bei der Suche nach numerischer Lösung der *Frumkin*-Isotherme.

- Nicole Welsch, Matthias Pischl und besonders Thomas Czubak danke ich für produktive und wichtige Zusammenarbeit im Rahmen des Mitarbeiterpraktikums am Lehrstuhl der PCII. Wir haben uns gegenseitig vieles beigebracht.

- Bei der Synthese von CdSe-TOPO-Nanopartikeln hat mich Nathalie Mougine mehrmals freundlich und sachkundig unterstützt. Dafür danke ich ihr.

- Während unseres Forschungsaufenthaltes in Grenoble wurden wir innerhalb von mehreren Tagen rund um die Uhr von Mitarbeitern der ESRF betreut. Daher möchte ich mich beim ID10B-Team Oleg Konovalov, Alexei Vorobiev und Jiri Novak für die experimentelle und technische Unterstützung bedanken. Ihre Konstruktion der Zelle für die flüssigen Proben hat zum Erfolg meiner GISAXS-Messungen entscheidend beigetragen. Und natürlich allen Mitreisenden nach Grenoble: Kerstin Schindler, Adriana Mihut, Anne Horn, Günther Jutz und Thomas Czubak danke ich für prima Zeiten als Labor-Kollege.

- Bei Herrn Dr. Oliver Weichold, REM-Operator Stephan Rüten und Michaela Hoffmann aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen bedanke ich mich für den allseitigen Beistand bei den Kryo-REM-Messungen.

- Danke auch an die EM-Fachspezialisten Carmen Kunnert, Markus Drechsler, Werner Reichstein und Benjamin Goßler für die kompetente Einführung in der Welt der Elektronenmikroskopie.

- Unserer Sekretärin, Sybille Zimmermann, danke ich für ihren Optimismus beim Lösen von vielen bürokratischen Belangen, für ihren einzigartigen, lebenslustigen Charakter und ihr freundliches und aufmunterndes Lächeln.

- Der Aufbau von 2D-UV-VIS oder Anfertigung von GISAXS-Zelle wäre ohne Beteiligung von Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt nicht möglich gewesen. Ich möchte für den Beitrag von Herrn Krejtschi, Herrn Müller und Herrn Fischer besonders bedanken.

- Ich danke allen Mitgliedern der Physikalischen Chemie II, sowie Martin Messerschmidt,

und Katharine Giese, die diese Arbeit grammatikalisch aufpoliert haben.

- Mein besonderer Dank gilt meiner Eltern, die schon von Kindesbeinen an meinen Wissensdrang gefördert haben und mit ihrem Glauben an mich und allseitiger Unterstützung mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

- Meiner Frau Larysa danke ich für eine liebevolle Unterstützung, ein gemütliches Heim und für das alltägliche Einfühlungsvermögen. Und „last but not least“ möchte ich meiner geliebten kleinen Tochter Oleksandra dafür danken, dass sie mit ihrer lustigen und unermüdlichen Art mir immer wieder neue Lebensfreude gibt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, 8. Oktober 2008

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Müller', with a date '8.10.08' written in the middle of the signature.