

Untersuchung der Struktur von CTAB-Mizellen und deren Einfluss auf die Bildung und Stabilisierung von Goldnanopartikeln mittels Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät / Department Physik
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Tilo Schmutzler

aus Leipzig

10. Februar 2020

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät / Department Physik
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2020

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr. Georg Kreimer
Gutachter: Prof. Dr. Tobias Unruh
Prof. Dr. Erdmann Spiecker

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Goldnanopartikel (AuNPs) und ihre optischen Eigenschaften	5
2.2	Struktur von Mizellen	13
2.3	Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) in CTAB-Lösungen	18
2.3.1	Nanopartikelsynthese	18
2.3.2	Wachstumsmechanismen	19
2.3.3	<i>in situ</i> Charakterisierung	22
2.3.4	Stabilisierung von Goldnanostäbchen durch CTAB	23
2.4	Kollisionskinetik und Wechselwirkungen zwischen Partikeln	24
2.4.1	Schnelle Koagulation (Rapid Coagulation J_r)	24
2.4.2	Langsame Koagulation (Slow Coagulation J_s)	27
2.4.3	Wechselwirkungsenergie $V_t = V_A + V_R$	28
2.5	Charakterisierungsmethoden	31
2.5.1	UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie	31
2.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
2.5.3	Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlung	40
2.5.4	Kleinwinkelstreuung (SAS) von Neutronen (SANS) und Röntgenstrahlen (SAXS)	50
2.5.5	SANS-Kontrastvariation	61
2.5.6	SAS-Fitmodelle	62
2.5.7	SAS Absolutkalibrierung und Datenreduktion	65
3	Instrumentierung	71
3.1	UV-Vis-Absorptionsspektroskopie	71
3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	71
3.3	Kleinwinkelstreuung	72

4	Materialien und Probenherstellung	75
4.1	Verwendete Chemikalien	75
4.2	Herstellung von mizellaren CTAB-Lösungen	76
4.3	Goldnanopartikelsynthese	79
4.3.1	Seed-Partikel und Goldnanostäbchen (AuNRs)	79
4.3.2	AuNRs mit physisorbierten Silberkomplexen	81
4.3.3	AuNRs mit chemisorbierter Silberhülle	82
4.3.4	Goldnanopartikel in Anwesenheit von Thioharnstoff	82
5	Ergebnisse und Diskussion	87
5.1	Motivation und Überblick	87
5.2	Struktur von CTAB-Mizellen und CTAB/ <i>n</i> -Alkohol-Mizellen	89
5.2.1	Strukturmodell	89
5.2.2	Morphologie von CTAB und CTAB/ <i>n</i> -Alkohol-Mizellen	95
5.2.3	Einfluss von Konzentration und Temperatur	98
5.3	Chemische Zusammensetzung der Mizellen	105
5.3.1	Wassergehalt der mizellaren Hülle	105
5.3.2	Verteilung der Alkoholmoleküle innerhalb der CTAB-Mizellen	110
5.4	Struktur von CTAB-Mizellen in Anwesenheit von KBr und LiCl	130
5.5	Struktur von CTAB-Mizellen in Anwesenheit von $[\text{AuBr}_4]^-$	135
5.6	Seed-Partikelbildung und -stabilisierung	141
5.6.1	CTAB- und CTAB/ <i>n</i> -Alkohol-stabilisierte Seed-Partikel	141
5.6.2	Stoßhäufigkeit von Seed-Partikel und Mizellen	154
5.6.3	Dynamische Viskosität	156
5.6.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_r	158
5.6.5	Wechselwirkungsenergie V_t zwischen Seed-Partikeln	159
5.6.6	Wechselwirkungsenergie V_t zwischen CTAB-Mizellen	161
5.6.7	Wechselwirkungsenergie V_t zwischen CTAB-Mizellen und Seed-Partikeln	168
5.6.8	Thermodynamik der Seed-Partikel-Mizell-Clusterbildung	169
5.6.9	Langsame Koagulation isolierter Seed-Partikel und Mizellen	172
5.6.10	Langsame Koagulation der Seed-Partikel innerhalb von Seed-Partikel-Mizell-Clustern	175
5.6.11	Einfluss von Temperatur und HexOH-Konzentration auf die Seed-Partikelstabilität	183
5.6.12	cryo-TEM von Seed-Partikel-Dispersionen	188
5.6.13	Thioharnstoff-stabilisierte Seed-Partikel	189
5.7	Thioharnstoff-stabilisierte Goldnanoaggregate	195
5.7.1	Synthese unter Verwendung von Seed-Partikeln	195

5.7.2	Synthese ohne Seed-Partikel	198
5.8	Nanorodbildung und -funktionalisierung	205
5.8.1	Einfluss anorganischer und organischer Zusätze auf die AuNR-Bildung	205
5.8.2	Funktionalisierung von AuNRs mit physisorbierten Silberkomplexen .	215
5.8.3	Beschichtung von AuNRs mit elementaren Silber	221
6	Zusammenfassung und Ausblick	231
6.1	Zusammenfassung	231
6.2	Ausblick	235
A	Danksagung	237
B	Anhang	239
B.1	Publikationsliste	239
B.1.1	publizierte Arbeiten	239
B.1.2	bisher unveröffentlichte Manuskripte	240
B.2	Abkürzungsverzeichnis	241
B.2.1	Abkürzungen	241
B.2.2	Formelzeichen	242
B.3	Zusätzliche Informationen	251
	Literaturverzeichnis	259

Kapitel 1

Einleitung

Das Interesse an Nanomaterialien im Allgemeinen und funktionalen Nanopartikelsystemen im Speziellen hat über die letzten Jahre einen erheblichen Aufschwung erfahren. Hierzu haben nicht nur optimierte Syntheserouten sondern auch die Weiterentwicklung, der zur Charakterisierung der Nanomaterialien notwendigen Analysetechniken und -instrumente, beigetragen. Unter Nanomaterialien werden im Allgemeinen Strukturen im unteren Nanometer-Bereich verstanden. Das besondere dieser Materialien ist, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen mit abnehmender Größe sehr stark ansteigt. Das hat beispielsweise zur Folge, dass im Vergleich zu makroskopischen, mit dem menschlichen Auge erkennbaren Goldpartikeln der Schmelzpunkt für Partikel in der Größe weniger Nanometer von 1064°C auf unter 500°C absinkt.^[1] Dies führt unter anderem dazu, dass Goldnanopartikel verschiedenste Morphologien annehmen können, die makroskopische Goldkristalle nicht besitzen.^[2,3] So lassen sich beispielsweise pentagonal dipyramidale Silber- und Goldnanopartikel finden, die sich aus fünf Tetraedern zusammensetzen.^[4,5] Der Grund dieser ungewöhnlichen Kristallformen ist, wie auch bei makroskopischen Kristallen, die größenabhängige Minimierung der Oberflächenenergie der Kristalle durch die Ausbildung der Oberfläche aus bestimmten Kristallflächen. In diesem Fall ist temperaturabhängig vor allem das Verhältnis von {111}- zu {100}-Flächen entscheidend.^[6-8] Bei sehr kleinen Partikeln im Bereich weniger Nanometer sind die Partikel aufgrund ihres erniedrigten Schmelzpunktes und der erhöhten Festkörperdiffusion ihrer Atome äußerst dynamisch und dazu in der Lage ihre Morphologie ständig zu ändern. Dies wird als quasi-geschmolzener Zustand bezeichnet und ist eine deutliche Konsequenz der größenabhängigen Eigenschaften im Nanometer-Bereich.^[9-11] Aber auch Partikel im Bereich von 10-100 nm sind von Interesse, sofern man ihre Größe und Form durch eine entsprechende Herstellungsmethode gezielt steuern kann. So sind morphologisch anisotrope Partikel wie Goldnanostäbchen oder chemisch strukturierte Partikel wie core-shell-Strukturen im Besonderen interessant, da durch die strukturelle Beschaffenheit der Nanopartikel beispielsweise optische Eigenschaften beeinflusst werden können.^[12,13]

Wie bereits angedeutet, profitiert die Erforschung und Anwendung neuer Nanomaterialien von der Bestimmung und Beschreibung ihrer exakten Struktur und deren Bildungsmechanismen. Dafür werden weit entwickelte Analysemethoden benötigt. Ein gutes Beispiel für die Verbesserung etablierter Charakterisierungsmethoden ist die Kleinwinkelstreuung mit Röntgenstrahlung (SAXS) und Neutronen (SANS). SAXS-Instrumente profitieren vor allem von der immensen Weiterentwicklung leistungsfähiger Labor-Röntgenquellen wie Mikrofokusanoden, Drehanoden oder *Liquid metal jet*-Quellen^[14]. Zusätzlich verringern sich Auslesezeit, Untergrundsignal und Pixelgröße der modernen Halbleiterdetektoren stetig weiter (z.B. PILATUS^[15]- und EIGER^[16]-Detektoren der Firma Dectris). Zudem werden bestehende Synchrotron-Quellen wie die ESRF in Grenoble oder PETRA III in Hamburg modernisiert und erweitert und neue Synchrotron-Quellen wie MAXIV^[17] in Lund oder hoch brillante freie Elektronenlaser (XFELs) wie der *European XFEL*^[18] in Hamburg oder der *SwissFEL*^[19] in Villigen errichtet, an denen neuartige Röntgen-Streuexperimente erst ermöglicht werden.^[20]

Weltweit werden bestehende SANS-Instrumente ebenso weiterentwickelt und profitieren vom technologischen Fortschritt und leistungsfähigen Neutronenquellen wie die Instrumente D11^[21], D22 und D33^[22] am *Institute Laue-Langevin* (ILL) in Grenoble oder KWS-1^[23], KWS-2^[24] und SANS-1^[25] am *Heinz Maier-Leibnitz-Zentrum* (MLZ) in Garching bei München. Weitere Instrumente werden im Zusammenhang mit der *European Spallation Source* (ESS) in Lund entstehen, die sich derzeit noch im Bau befindet.

Neben der instrumentellen Weiterentwicklung trägt die moderne Computertechnik dazu bei, die Auswertung und Analyse der erhaltenen Messdaten weiter zu optimieren.^[26,27] Aus Sicht der Streumethoden mit Röntgenstrahlung und Neutronen bestehen somit zahlreiche Möglichkeiten auf sehr hohem Niveau Nanomaterialien detailliert zu charakterisieren.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hat ebenfalls vor einigen Jahren, durch die Einführung von Korrektoren für sphärische und chromatische Abberation, einen jahrzehntelang unerreichten Sprung in Bezug ihrer Auflösung gemacht und einige experimentelle Techniken erst ermöglicht.^[28] Auch hier gibt es wesentliche Verbesserungen der Mikroskope^[29], Detektoren^[30,31] sowie die Weiterentwicklung dezidierter *in situ* Probenhalter^[32] oder Probenumgebungen wie der Flüssigzelle^[33] sowie Geräten zur optimalen Probenpräparation.^[34]

Für zahlreiche Anwendungen sind Goldnanopartikel aufgrund ihrer besonderen optischen Eigenheiten interessant, da sie chemisch inert, gesundheitlich unbedenklich^[35] und seit langer Zeit bekannt und daher umfangreich erforscht sind.^[36,37] Die optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln hängen maßgeblich von deren Form und Größe ab und können daher gezielt beeinflusst werden.^[38–40] Aus diesen Gründen besitzen Goldnanopartikel schon jetzt zahlreiche Anwendungen in Photonik, Plasmonik, Bildgebung und Sensorik im medizinischen aber auch biochemischen Bereich^[41–45] sowie in Katalyse, Krebsdiagnostik- und Therapie.^[46–49] Viele der nasschemischen Methoden zur Herstellung unterschiedlichster Partikelmorphologien finden

in Dispersionen statt, die mizellbildende Tenside in verhältnismäßig hohen Konzentrationen beinhalten.^[50–52] Meist kommt dabei das Tensid Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($C_{19}H_{42}NBr$, CTAB) zum Einsatz, welches als Katalysator zur Strukturbildung aber auch als Stabilisator nicht nur in der Goldnanopartikelsynthese benötigt wird.^[53,54] Der Grund für die Notwendigkeit von CTAB während Bildung, Wachstum sowie Stabilisierung der Goldnanopartikel ist nicht gut verstanden. Syntheseansätze für verschiedene Partikelmorphologien in schwankender Stabilität werden daher üblicherweise chemisch-empirisch verbessert und können mechanistisch kaum vorhergesagt werden.

CTAB liegt in den verwendeten Konzentrationen stets in Form von Mizellen vor, die selbst-organisierte Molekülaggregate darstellen. Die Interaktion der Mizellen mit den Goldnanopartikeln wurde in der Literatur bisher weitestgehend ignoriert. Meist wird davon ausgegangen, dass die Stabilisierung der Nanopartikel über eine kompakte Doppelschicht von CTAB erfolgt.^[55–58] Erst vor kurzem wurde die Stabilisierung von Silbernanopartikeln durch die CTAB-Mizellen direkt und nicht, wie bisher angenommen, durch eine Doppelschicht diskutiert.^[59] Neuere Berechnungen legen aber nun auch immer häufiger die Adsorption der CTAB-Mizellen auf Goldnanopartikeln nahe.^[60–63]

In der vorliegenden Arbeit stand im Zentrum aller Untersuchungen die Frage, wie sich die Wechselwirkungen zwischen Goldnanopartikeln und CTAB-Mizellen auf die Strukturbildung der Goldnanopartikel auswirken. Weiterführend stellte sich die Frage: Was geschieht, sobald man CTAB durch stärker bindende Moleküle ersetzt. Dies diene vor allem dazu, den Wachstums- und Stabilisierungsmechanismus der Goldnanopartikel zu verstehen. Hierfür wurden, die in der Forschung zurzeit sehr populären, Goldnanostäbchen als Modellpartikel verwendet. Die Herstellung von Goldnanostäbchen wurde bereits umfangreich untersucht und diese Partikel besitzen zahlreiche potentielle Anwendungen. Die Synthese dieser Goldnanostäbchen erfolgt in einem zweistufigen Prozess namens *seed-mediated growth*. Hierbei werden zunächst wenige Nanometer große Goldpartikel (Seed-Partikel) hergestellt, die später durch weiteres Aufwachsen von Goldatomen zu zylinderförmigen Partikeln mit Halbkugelhappen weiterreagieren.^[64–67] Größe, Qualität und Stabilität der Seed-Partikel spielen für die Qualität des Endproduktes eine entscheidende Rolle.^[68,69] Die Bildung der Goldnanostäbchen kann durch zahlreiche Zusätze gezielt beeinflusst werden.^[70–74]

Um den Bildungs-, Wachstums und Stabilisierungsmechanismus von Goldnanostäbchen aufzuklären, ist es notwendig, die Rolle jeder einzelnen Chemikalie während der Synthese zu verstehen. Da die Rolle der CTAB-Mizellen am wenigsten verstanden ist, wurden diese in der vorliegenden Arbeit mit besonderer Aufmerksamkeit untersucht. Es wurde hierfür zunächst großen Wert auf die Struktur der CTAB-Mizellen gelegt. Diese konnten durch eine Kombination aus SAXS und SANS mit einem konsistenten Strukturmodell beschrieben werden. Daraus ließen sich inter- und intramizellare Struktur sowie die chemische Zusammensetzung der Mizel-

len bestimmen (Kapitel 5.2). Es ergaben sich daraus grundlegend neue Erkenntnisse über den Einbau von Alkohol- und Wassermolekülen in die Mizellen. Das aus diesen Untersuchungen erworbene Verständnis über die Mizellstruktur konnte erfolgreich für die Optimierung der Synthese der Gold-Seed-Partikel verwendet werden. Das Ergebnis war die Erzeugung stabilerer und strukturell einheitlicherer Nanopartikel für die sich anschließende Goldnanostäbchensynthese (Kapitel 5.6.1). Das Verständnis über die erhöhte Stabilität der Seed-Partikel konnte durch Rechnungen zur Kollisionskinetik der Partikel in der jeweiligen Dispersion gestützt werden. Die Reproduzierbarkeit und Ausbeute der Goldnanostäbchen-Synthese konnte als Ergebnis deutlich erhöht werden. UV-Vis-NIR-Spektroskopie und quantitative TEM-Analysen wurden benutzt um dies zu bestätigen.

Die Auswirkungen eines stärker bindenden Stabilisators (Thioharnstoff) auf diese Reaktion wurden in einem nächsten Schritt untersucht (Kapitel 5.6.13). Thioharnstoff-Moleküle, beziehungsweise deren Komplexverbindungen verdrängen partiell die CTAB-Mizellen von der Oberfläche der Goldnanopartikel. Dies ist in Kapitel 5.8.2 detailliert beschrieben. Im Gegensatz zur Standardsynthese mit CTAB waren die mit Thioharnstoff synthetisierten Partikel der Größe und Form nach jedoch stets stark polydispers. In einem letzten Schritt erfolgte die Beschichtung der Goldnanostäbchen mit einer Hülle aus elementarem Silber (siehe Kapitel 5.8.3).

In dieser Arbeit wird ein umfangreicher Einblick in die Bedeutung kationischer Mizellen für die Edelmetall-Nanopartikel-Synthese gegeben, weshalb diese Arbeit so zum Verständnis der Bildung und Stabilisierung von metallischen Nanopartikeln im Allgemeinen beiträgt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Goldnanopartikel (AuNPs) und ihre optischen Eigenschaften

Bereits seit dem Altertum ist die Herstellung von Goldnanopartikeln (AuNPs) möglich. Eine gezielte Synthese oder eine entsprechende Charakterisierung der Reaktionsprodukte war zu diesem Zeitpunkt jedoch unmöglich. Es gibt Hinweise darauf, dass sowohl Gold- als auch Silbernanopartikel bereits im 14. Jahrhundert in Kirchenfenstergläsern verarbeitet wurden.^[75] Der wohl bekannteste Wissenschaftler, der sich in der Neuzeit mit der Charakterisierung von Goldnanopartikeln befasste, war Michael Faraday.^[36] Faraday war vor allem an in Wasser dispergierten Goldnanopartikeln sogenanntem kolloidalen Gold interessiert. Als Kolloid oder auch disperse Phase wird die Gesamtheit kleiner Partikel bezeichnet, die sich in einem Dispersionsmittel z.B. Wasser befinden. Makroskopisch erscheint die Dispersion zumeist isotrop und homogen. Die Partikelgrößen liegen im Nanometerbereich (10^{-9} bis 10^{-6} m).^[76] Damit sedimentieren die Partikel unter Normalbedingungen nicht und lassen sich mit makroskopischen Filtern auch nicht vom Dispersionsmittel trennen.^[77]

Goldnanopartikel werden seit Jahrzehnten vor allem wegen ihrer optischen Eigenschaften intensiv untersucht. Die Absorption von ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) und nahem infraroten (NIR) Licht durch diese Partikel hängt im wesentlichen von Partikelform und -größe ab.^[38–40] Zusätzlich zeichnet sich Gold durch eine hohe chemische Inertheit aus, was vor allem für technische Anwendungen von Bedeutung ist. Goldnanopartikel sind oberhalb einer Größe von 2 nm nicht zytotoxisch und aus diesem Grund ebenfalls für biologische, biochemische und medizinische Anwendungen geeignet.^[35,78] Aufgrund ihrer besonderen optischen Eigenschaften ergeben sich zahlreiche Einsatzmöglichkeiten von Goldnanopartikeln unterschiedlicher Morphologien in der (bio-)chemischen Bildgebung und Sensorik sowie in anderen optischen Anwendungen wie der Photonik und Plasmonik.^[41–45] Weitere Einsatzmöglichkeiten

finden sich in der chemischen Katalyse sowie der Krebsdiagnose und -Therapie.^[46–49] Um definierte optische Eigenschaften zu erzielen, müssen Partikelform und -Größe möglichst eng verteilt sein. Es existieren daher zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten über die Synthese von Nanokugeln (nanospheres), Nanostäbchen (nanorods), Nanodrähten (nanowires), Nanoplättchen (nanoplatelets) und sogar Hohlformen wie Hüllen (nanoshells) und Nanokäfigen (nanocages).^[41,79–83]

Verantwortlich für die größen- und formabhängige Absorption von Gold-Nanopartikeln im UV-, sichtbaren und NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums sind sogenannte Oberflächenplasmonenresonanzen (engl.: *surface plasmon resonances*: SPR). Es handelt sich hierbei um die Wechselwirkungen eines elektromagnetischen Feldes (z.B. Licht) mit einem Metall, welches nach dem Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell beschrieben werden kann. Hierbei handelt es sich um das Modell des freien Elektronengases der Valenzelektronen, welches in Form eines Plasmas die positiv geladenen Atomrümpfe des Metalls umgibt.^[84] Durch die Wechselwirkung des Plasmas mit dem elektromagnetischen Feld kommt es zur Verschiebung der negativen Ladung gegenüber der positiv geladenen Metallionen und somit zu Ausdehnung und Verdichtung der Elektronendichte. Durch rücktreibende Coulomb-Wechselwirkung kommt es so zu quantisierten, kollektiven Schwingungszuständen, die man als Plasmaschwingungsquanten oder Plasmonen bezeichnet. Diese besitzen Wellenlängen im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums.^[85,86] Entscheidend für die Wechselwirkung des Plasmas mit einem elektromagnetischen Feld ist die dielektrische Funktion des Metalls $\epsilon(\omega)$:^[87]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad . \quad (2.1)$$

Mithilfe der Drude-Plasmafrequenz ω_p :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\rho_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.2)$$

lässt sich $\epsilon(\omega)$ ausdrücken durch:^[88]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_d \omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_d^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma_d}{\omega(\omega^2 + \Gamma_d^2)} \quad . \quad (2.3)$$

ρ_e bezeichnet die Elektronendichte, e die Elementarladung ($e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$), m_e die Elektronenmasse ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg) und ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung.^[89] Γ_d beschreibt eine Dämpfungskonstante, die mit der freien mittleren Weglänge der Elektronen l_e und der

Fermi-Frequenz ν_F verknüpft ist:

$$\Gamma_d = \frac{\nu_F}{l_e} \quad . \quad (2.4)$$

Für $\omega \gg \Gamma_d$ ergibt sich:

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad \epsilon_2(\omega) \approx 1 - i\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\Gamma_d \quad . \quad (2.5)$$

Energie E , Kreisfrequenz ω , Wellenlänge λ und Lichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) sind durch folgenden Zusammenhang über das plancksche Wirkumsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) miteinander verknüpft:^[89,90]

$$E = \frac{h}{2\pi}\omega = h\frac{c}{\lambda} \quad . \quad (2.6)$$

Aus Gleichung 2.5 lässt sich erkennen, dass $\epsilon_1(\omega) = 0$, wenn $\omega_p = \omega$. Für Anregungsfrequenzen unterhalb der Plasmafrequenz wird ϵ_1 negativ. Aus der Beziehung von dielektrischer Funktion, Brechungsindex n_r und Absorptionskoeffizient k_a :

$$\sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} = n_r + ik_a \quad (2.7)$$

ergibt sich für $\omega \leq \omega_p$ ein reeller Wert für den Brechungsindex. So lässt sich erklären, warum Metalle erst im kurzwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent werden.^[91] Da die Plasmafrequenz nach Gleichung 2.2 von der Elektronendichte abhängt, unterscheidet sich diese zwischen den Metallen und dementsprechend auch die dielektrische Funktion.

Unter der Annahme von dispergierten Metallpartikeln mit $\epsilon(\omega)$ in einem Dispersionsmedium mit Permittivität ϵ_m bildet sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes E_0 folgendes Feld E_i im Inneren des Partikels aus:

$$E_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad , \quad (2.8)$$

sofern man lediglich die zeitliche Änderung des Feldes betrachtet und annimmt, dass es über das gesamte Partikel homogen ist. Das ist näherungsweise erfüllt, solange die Wellenlänge der einfallenden Strahlung wesentlich größer als das Partikel selbst ist. Dieses Modell wird als quasistationär bezeichnet und beinhaltet zusätzlich, dass die positiv geladenen Metallionen stationär und die Elektronen des Plasmas frei beweglich sind. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich die dielektrische Funktion sprunghaft an der Grenzfläche zwischen Partikel und Dispersionsmedium ändert und magnetische Felder nicht berücksichtigt werden müssen.

Das kugelförmige Partikel mit Radius R_s besitzt dann die Polarisierbarkeit α_p :^[88,92]

$$\alpha_p = 4\pi R_s^3 \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (2.9)$$

Die maximale Polarisierbarkeit sowie das maximale elektrische Feld hat das Partikel sobald $\epsilon(\omega) \approx -2\epsilon_m$ und erfüllt damit die Resonanzbedingung. Es lässt sich erkennen, dass die Lage dieser Resonanz zunächst unabhängig von der Größe des Partikels ist. Durch die ausgeprägte Ladungsverschiebung unter Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld unter Resonanzbedingung, kommt es zu polarisationsbedingter Ladungstrennung auf der Partikeloberfläche. Zwar wird das gesamte Plasma des Partikels angeregt, der Hauptgrund für das oszillatorische Verhalten innerhalb des Partikels stammt jedoch von der sich ausbildenden Oberflächenpolarisierung und den damit verbundenen rücktreibenden Coulomb-Kräften. Daher werden diese Schwingungszustände als Oberflächenplasmonen (engl.: *surface plasmon resonance*, SPR), Oberflächenplasmonen-Polaritonen oder Oberflächenplasmawellen bezeichnet.^[92,93] Um diese von Oberflächenplasmonen in planaren Grenzflächen abzugrenzen ist zudem der Begriff der lokalisierten Oberflächenplasmonen oder Partikelplasmonen in Metallnanopartikeln üblich.^[94,95] Oberflächenplasmonen können als quantisierte Anregungen an der Grenzfläche eines Materials mit negativer Permittivität und eines Mediums mit positiver Permittivität betrachtet werden, bei denen es zu kollektiven Oszillationen der Oberflächenladung kommt. Es handelt sich somit um einen schwingenden Dipol nach dem quasistationären Modell. Im klassischen Verständnis beschreibt man die SPRs als elektromagnetische Schwingungszustände zwischen Material und Medium mit besagten Permittivitäten. In Abbildung 2.1a ist die Entstehung eines Oberflächenplasmons in einem Goldnanopartikel schematisch dargestellt. Diese Oberflächenplasmonen führen zu starken Absorptionen im sichtbaren Bereich des Lichtes und verleihen Goldnanopartikeldispersionen makroskopisch intensive Färbungen, wie in Abbildung 2.1b zu erkennen ist.

Die optischen Eigenschaften einer metallischen Kugel und dessen Auswirkungen auf die

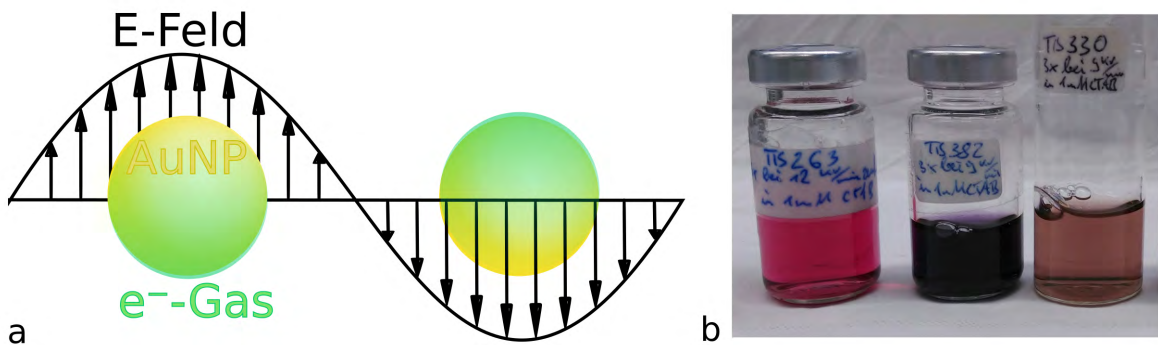


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Entstehung von Oberflächenplasmonen in Goldnanopartikeln (a) und kolloidale Lösungen von Goldnanopartikeln verschiedener Größe und Form in Wasser (b) mit den entsprechenden Absorptionsspektren aus Abbildung 2.3a.

Absorption und Streuung von Licht wurden erstmals von Gustav Mie beschrieben.^[96] Sein Vorgehen war die analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen für eine ebene elektromagnetische Welle, die auf eine metallische Kugel trifft, die sich in einem dielektrischen Medium befindet.^[97,98] Die oben beschriebenen Resonanzen werden daher auch als Mie-Resonanzen bezeichnet.^[88] Ist der Radius der Kugel wesentlich kleiner als die Wellenlänge λ der Strahlung, so spielen lediglich Dipol-Schwingungszustände eine Rolle und die Dipol-Approximation (quasistationär) kann zur Berechnung des Extinktionsquerschnittes σ_{ext} verwendet werden:^[39,88,99]

$$\sigma_{ext}^{Mie} = \frac{9V_s\epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2}, \quad (2.10)$$

wobei sich $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$ aus Absorptions- (σ_{abs}) und Streuquerschnitt (σ_{sca}) ergibt. V_s ist das Volumen der metallischen Kugel. Mithilfe dieser Gleichung ist erkennbar, dass die Lage der Resonanz zunächst nicht von der Größe der Partikel sondern lediglich vom exakten Verlauf der dielektrischen Funktion abhängt. Anhand experimenteller Untersuchungen zur größenabhängigen Veränderung der Position des Maximums und Breite der Resonanzbande wurde hingegen festgestellt, dass die Größe der Partikel die Resonanzfrequenz^[100] und Peakbreite^[101] der SPRs beeinflusst. Für größere Partikel (etwa ≥ 50 nm) müssen zusätzlich zu den Dipolschwingungen Multipol-Moden wie Quadrupole beachtet werden, die ebenfalls durch die Mie-Theorie beschrieben werden.^[39] Sind die Partikel wesentlich kleiner als die freie mittlere Weglänge l_e der Elektronen ($l_e(Au) \approx 42$ nm, $l_e(Ag) \approx 52$ nm), so kommt es zur Streuung der Elektronen an der Grenzfläche von Partikel und Dispersionsmedium. Dies führt unterhalb einer Größe von etwa 10 nm zu einer partikelgrößenabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(R_s, \omega)$.^[88,102,103] Andere Quellen interpretieren diesen Effekt quantenmechanisch über die Anregung elektronischer Zustände und erhalten ebenso eine $1/R_s$ -Abhängigkeit der Plasmonenresonanzbreite von der Größe der Nanopartikel.^[104] Für große Partikel kommt es zur Verbreiterung der Resonanzpeaks aufgrund verschiedener dämpfender Einflüsse wie Streuung der Plasmonen an Phononen, Gitterdefekten, Verunreinigungen usw.^[88] An der Partikeloberfläche adsorbierte Stabilisatormoleküle beeinflussen ebenso Lage und Breite der SPRs.^[102,105]

Es ist also deutlich, dass sich durch die Mie-Theorie allein nicht alle experimentellen Ergebnisse exakt erklären lassen, sofern man die dielektrische Funktion für makroskopische Materialien für die Berechnung annimmt. Wird die dielektrische Funktion für Nanopartikel gegenüber der für makroskopische Kristalle erweitert, lassen sich die Spektren gut beschreiben und physikalisch interpretieren. Eine Möglichkeit der Erweiterung ist die exakte Bestimmung der Dämpfungskonstante Γ_d aus Gleichung 2.3 über die Summe der inversen Relaxationszeiten für Elektron-Elektron- (τ_{e-e}), Elektron-Phonon- (τ_{e-p}) und Elektron-Kristalldefekt- (τ_{e-d})

Streuprozesse:^[100]

$$\Gamma_d = \sum_i (\tau_i)^{-1} = (\tau_{e-e})^{-1} + (\tau_{e-p})^{-1} + (\tau_{e-d})^{-1}. \quad (2.11)$$

Für Nanopartikel kleiner als 10 nm ergibt sich folgender Zusammenhang:^[103]

$$\Gamma_d(R_s) = \Gamma_{d,0} + \frac{A \cdot \nu_F}{R_s}, \quad (2.12)$$

mit $\Gamma_{d,0}$ der makroskopischen Dämpfungskonstante, ν_F der Fermi-Frequenz und einem Parameter A der alle Streuprozesse beinhaltet.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften anisotroper Metallpartikel wurde durch R. Gans die Dipol-Näherung der Mie-Theorie auf ellipsoidale Teilchen übertragen.^[106] Entscheidend ist die verschiedene Polarisierbarkeit der Ellipsoide in unterschiedlichen Richtungen. Sind a und b die Halbachsen eines Rotationsellipsoides ($b = c$) und $a > b = c$, so ergibt sich deren Exzentrizität $e_{a,b}$ entsprechend ihres Aspektverhältnisses AR ($AR = \frac{a}{b}$):

$$e_{a,b} = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{(AR)^2}}. \quad (2.13)$$

Ein solches Ellipsoid mit Volumen $V_{ell} = \frac{4}{3}\pi ab^2$ wird prolat oder langgestreckt genannt, da um die längere Achse rotiert wird. Die Goldnanostäbchen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, werden in den folgenden beispielhaften Rechnungen als solche Ellipsoide angenommen und besitzen ein AR von ca. 3.5 ($a \approx 17.5$ nm und $b \approx 5$ nm). Die Depolarisationsfaktoren L_i ($\sum_i L_i = 1$) bestimmen die elektrische Polarisierbarkeit $\alpha_{p,i}$ entlang der Hauptachsen i durch:^[88]

$$\alpha_{p,i}(\omega) = \epsilon_0 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + [\epsilon(\omega) - \epsilon_m]L_i} V_{ell}. \quad (2.14)$$

Im Fall der Goldnanostäbchen mit $AR = 3.5$ ist $L_a = \frac{7}{11}$ und $L_b = L_c = \frac{2}{11}$. Die Lösung der Gans-Theorie ergibt sich aus der Mittelung aller Orientierungen der Ellipsoide:^[84,88]

$$\sigma_{ext}^{Gans} = \frac{V_{ell}\epsilon_m^{3/2}\omega}{3c} \sum_j \frac{P_j^{-2}\epsilon_2(\omega)}{\left(\epsilon_1(\omega) + \frac{1-P_j}{P_j}\epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.15)$$

und P_j ergibt sich nach:^[84]

$$P_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left[\frac{1+e}{1-e} \right] - 1 \right] \quad (2.16)$$

$$P_b = P_c = \frac{1-P_a}{2}. \quad (2.17)$$

Zur Berechnung können die experimentell bestimmten Werte für ϵ_1 und ϵ_2 verwendet werden.^[107,108] Im Gegensatz zu Kugeln ergibt sich durch die Anisotropie der Partikel ein weiterer Dipolzustand, der sich in einer zweiten Resonanzfrequenz im elektromagnetischen Spektrum bei größeren Wellenlängen als 520 nm äußert. Die zwei Absorptionsbanden werden der transversalen SPR (TSPR $\approx$ 520 nm) und der longitudinalen SPR (LSPR $>$ 520 nm) zugeordnet.^[38,40,109] Ein linearer Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Breite) und Position der LSPR wurde experimentell beobachtet und theoretisch bestätigt.^[110]

In Abbildung 2.2a ist der Verlauf der dielektrischen Funktionen nach Gleichung 2.1 für makroskopisch vorliegendes Gold und Silber gezeigt.^[108] Die mithilfe der Mie-Theorie berechneten Spektren nach Gleichung 2.10 stimmen gut mit experimentellen Daten für kugelförmige Gold- und Silbernanopartikel überein, wie in Abbildung 2.2b zu erkennen ist. Hierbei ist auffällig, dass die Absorptionsbande von Silberpartikeln wesentlich schärfer und intensiver ist und sich bei kleineren Wellenlängen befindet als die der Goldpartikel. Werden die Spektren ellipsoidaler Nanopartikel nach Gleichung 2.15 berechnet, so ist erkennbar,

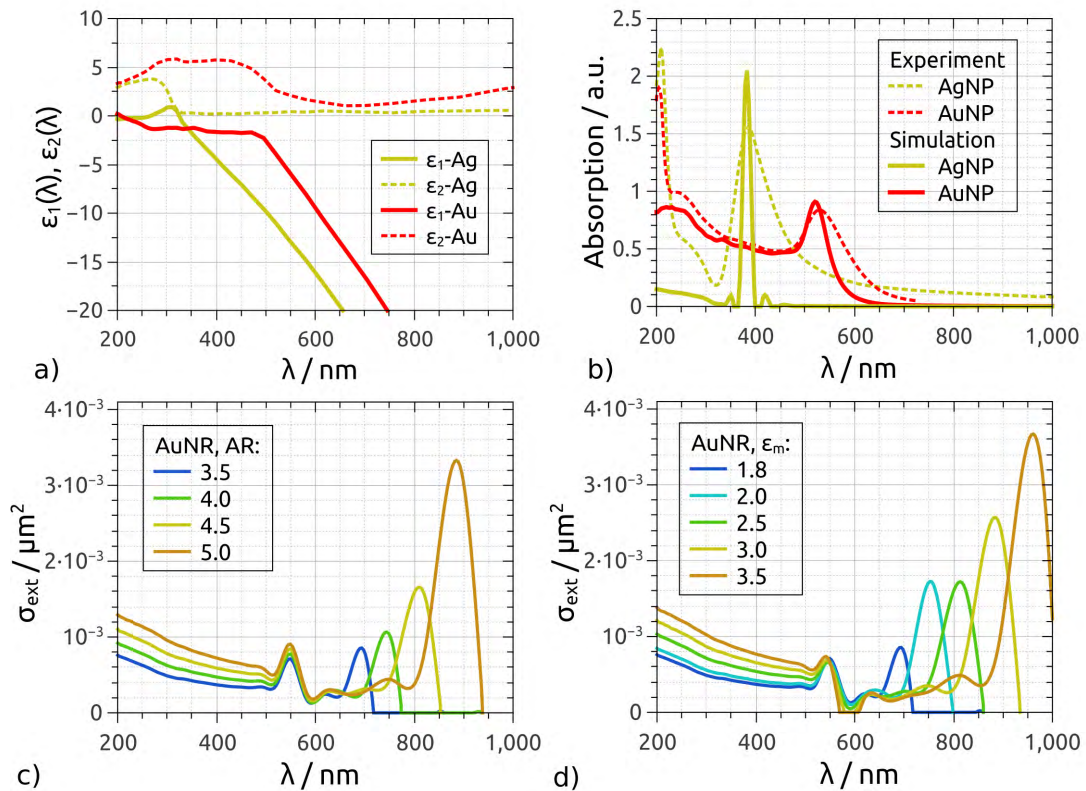


Abbildung 2.2: a) Verlauf der dielektrischen Funktion nach Gleichung 2.1 für makroskopisch vorliegendes Silber (gelb) und Gold (rot).^[108] b) Vergleich der experimentellen (gestrichelt) und nach Gleichung 2.10 (durchgezogene Linien) berechneten Spektren für kugelförmige Silber- (gelb) und Goldnanopartikel (rot). Die Berechnung für ellipsoide Goldnanopartikel nach Gleichung 2.15 für unterschiedliche Aspektverhältnisse AR (c) und Permittivitäten des Dispersionsmediums ϵ_m (d) führen zur Verschiebung der LSPRs nicht jedoch der TSPRs.

dass sich die TSPR-Banden kaum, die LSPR-Banden hingegen stark mit Variation des AR der Partikel (Abbildung 2.2c) und der Permittivität des Dispersionsmediums verschieben (Abbildung 2.2d).

Die veränderliche Position der LSPR als Funktion des AR von Goldnanopartikeln, macht anisotrope Goldnanostäbchen (engl.: *gold nanorods*, AuNRs) für mögliche Anwendungen besonders attraktiv. Diese sind nasschemisch zugänglich und durch die gezielte Synthese von AuNRs mit eng definierten Aspektverhältnissen lässt sich ein breiter Bereich im Absorptionsspektrum abdecken. Erfordert eine Anwendung die Absorption eines bestimmten Wellenlängenbereiches mit dem Absorptionsmaximum λ_{max} , kann dies durch die Verwendung von AuNRs eines geeigneten AR erzielt werden. Der empirische, lineare Zusammenhang lautet:^[84,110–112]

$$\lambda_{max} = AR \cdot 95 \text{ nm} + 420 \text{ nm} \quad (2.18)$$

In Abbildung 2.3 sind exemplarisch die UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren (2.3a) und TEM-Abbildungen von nahezu kugelförmigen (2.3b) Goldnanopartikeln gezeigt. Zum Vergleich sind die Spektren und TEM-Abbildungen zweier Proben von Goldnanostäbchen mit unterschiedlichem AR dargestellt (2.3c, d). Ein größeres AR führt zu einer Rotverschiebung der LSPR-Bande, während die TSPR-Bande nahezu unverändert bleibt. Diese Beobachtung stimmt mit den Berechnungen aus Abbildung 2.2 überein. In Abbildung 2.3d sind neben AuNRs ebenfalls würfelförmige Nanopartikel zu erkennen, die im Absorptionsspektrum zu einer weiteren Bande bei ca. 600 nm führen, welche entsprechend mit einem Viereck im Spektrum gekennzeichnet ist.^[99,113] Obwohl viele Informationen in diesen Absorptionsspektren enthalten sind, lassen sich Größenverteilungen und exakte Morphologie der AuNRs sowie Anzahl, Größe und Form eventueller Nebenprodukte nur schwer abschätzen. Die Simulation dieser Spektren ist zudem aufwendig und nicht für komplexere Systeme geeignet.^[110,114,115]

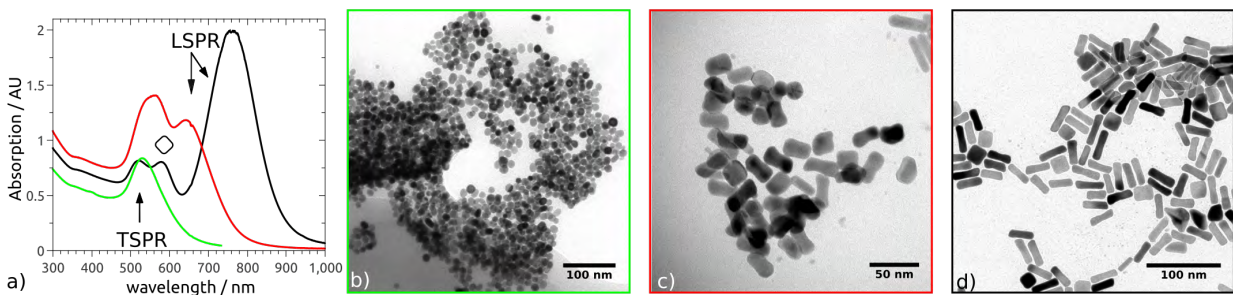


Abbildung 2.3: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren (a) und TEM-Abbildungen von nahezu kugelförmigen Goldnanopartikeln (b, grün) sowie AuNRs mit geringerem (c, rot) und höheren (d, schwarz) Aspektverhältnis (AR). In a sind transversale (TSPR) und longitudinale (LSPR) Oberflächenplasmonenresonanz markiert. Die TSPR verändert kaum ihre Position, während sich die LSPR mit größerem AR rotverschiebt. Das schwarze Viereck symbolisiert eine zusätzliche Bande, die von Nanowürfeln herrührt.

Beispielsweise können weitere Peaks im Absorptionsspektrum, die durch Aggregation der Nanopartikel auftreten, nicht in befriedigender Weise theoretisch beschrieben werden.^[116,117]

2.2 Struktur von Mizellen

Die Synthese der oben beschriebenen Goldnanopartikel (vgl. Kapitel 2.3.1) beinhaltet die Verwendung des Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($C_{19}H_{42}NBr$, CTAB), dessen Strukturformel in Abbildung 2.4a gezeigt ist. Tenside erhalten ihren amphiphilen Charakter durch ihren zweigeteilten Aufbau in eine hydrophobe und eine hydrophile Partialstruktur.^[118] Dieser besondere Aufbau ermöglicht zahlreiche Anwendungen von Tensiden in Waschmitteln, Katalyse und der Stabilisierung von Nanopartikeln und Emulsionen.^[119–123] Tenside können zudem verwendet werden, um chemische Reaktionen sowohl in polaren (hydrophilen) als auch unpolaren (hydrophoben) Lösungsmitteln zu steuern.^[50,51,53,124–126] Den hydrophilen Teil und damit die Kopfgruppe im CTAB-Molekül stellt die Trimethylammonium-Einheit dar, während der hydrophobe Teil durch den $C_{16}H_{33}$ -Alkylrest gebildet wird. Um die Ladungsneutralität der Kopfgruppen zu gewährleisten, ist in diesem Fall ein Bromid-Gegenion vorhanden.

Tensid-Moleküle können in Lösung ab einer bestimmten Konzentration selbst-organisierte Strukturen in Form von Mizellen bilden. Die Konzentration ab der die Mizellbildung einsetzt wird kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: *critical micellization concentration*, cmc) genannt.^[118,127] Wird CTAB beispielsweise in Wasser gelöst, bilden sich ab der cmc knapp unterhalb von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Mizellen, bei denen sich die Alkylreste im Kern und die Kopfgruppen in der Hülle anordnen (vgl. Abbildung 2.4b).^[128] Mit zunehmender Konzentration der Tensidmoleküle in der Lösung steigt die Konzentration der gebildeten Mizellen. Auch die Form der Mizellen ändert sich mit erhöhter Konzentration der Tensidmoleküle.^[129] So können sich ausgehend von kugelförmigen Aggregaten langgestreckte (eillipsoidale) bis hin zu stäbchenförmigen und wurmartigen Mizellen bilden.^[130] Da in dieser Arbeit CTAB-Konzentrationen

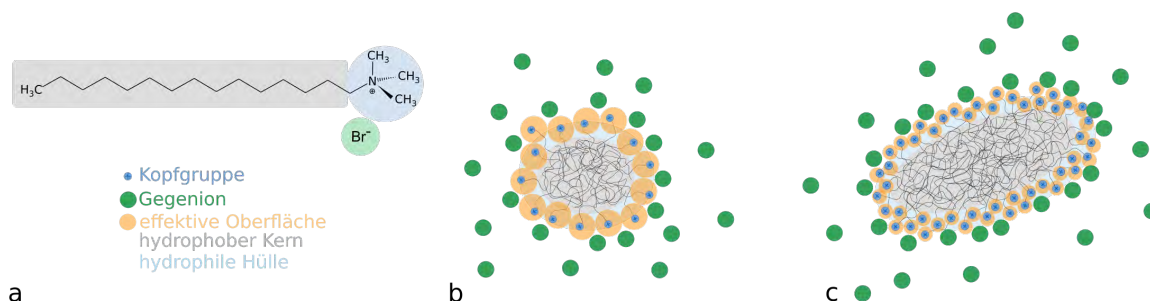


Abbildung 2.4: Strukturformel eines CTAB-Moleküls (a) und schematische Darstellung einer nahezu kugelförmigen (b) und einer ellipsoidalen Mizelle (c). Grau unterlegte Bereiche symbolisieren den hydrophoben Kern der Mizelle, indem sich vorrangig die Kohlenwasserstoffketten der Tensidmoleküle befinden, während die hydrophilen Kopfgruppen die Hülle der Mizellen bilden.

zwischen 1 und 200 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verwendet wurden, ergaben sich vor allem ellipsoidale Mizellen, da sich der Phasenübergang zu stäbchenförmigen Mizellen bei etwa 300 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ befindet.^[128]

Das Innere einer Mizelle ähnelt einem flüssigen Alkantropfen mit einer Massendichte von etwa 0,8 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.^[131,132] Abgesehen von der chemischen Nahordnung liegen die Molekülketten weitestgehend ungeordnet im Mizellkern vor (vgl. Abbildung 2.4). Die Mizelle ist ein hoch dynamisches Gebilde und insbesondere die Kettenenden können sich leicht bewegen.^[133] Die Anzahl der Tensidmoleküle, aus denen eine Mizelle aufgebaut ist, liegt bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen im Bereich zwischen 100 und 300. Die durch die Ansammlung der Kopfgruppen vielfach positiv geladene Oberfläche der Mizellen kann nur teilweise durch die Bromidionen abgesättigt werden. Die aus Gegenionen bestehende Schicht in unmittelbarer Nähe der Kopfgruppen wird als Stern-Schicht bezeichnet.^[134] Eine weitaus diffusere Hülle bestehend aus solvatisierten Gegenionen und Lösungsmittel, die sogenannte Gouy-Chapman-Schicht, schließt sich an die Stern-Schicht an.^[134]

Der Aufbau der Mizellhülle aus geladenen Kopfgruppen führt zu repulsiven Wechselwirkungen der Kopfgruppen untereinander. Die Verwendung kleiner Gegenionen erhöht die effektive Absättigung der Kopfgruppen und verringert so die abstoßenden Wechselwirkungen innerhalb der Mizellhülle. Dies lässt sich am Beispiel von CTAB verdeutlichen: Ein Austausch der relativ großen Bromidionen (CTAB, $V_{\text{Br}^-} = 0.0393 \text{ nm}^3$) durch deutlich kleinere Chloridionen (CTAC, $V_{\text{Cl}^-} = 0.0257 \text{ nm}^3$) führt aus sterischen Gründen zu einer effektiveren Absättigung der Trimethylammoniumgruppen ($V_{\text{N}(\text{CH}_3)_3^+} = 0.1023 \text{ nm}^3$) innerhalb der Stern-Schicht.^[135] Die gegenseitige Abstoßung der Kopfgruppen wirkt der Bildung großer Mizellen entgegen. Somit lässt sich durch die Wahl des Gegenions die Größe der Mizellen sowie die Anzahl der in ihr befindlichen Tensidmoleküle steuern.^[135] CTAB-Mizellen besitzen daher bei gleichen Randbedingungen wie Konzentration, Temperatur etc. mehr CTA^+ -Moleküle pro Mizelle und sind somit deutlich größer als CTAC-Mizellen.^[129,136] Die Größe der CTA^+ -Mizellen ist systematisch mit der Größe des Gegenions verknüpft ($\text{OH}^- \ll \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_4^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$).^[135] Daher führt die zusätzliche Zugabe von Cl^- -Ionen zu CTAC- oder CTAB-Lösungen zur Stabilisierung der Morphologie der bereits vorhanden Mizellen, die Zugabe von Br^- -Ionen hingegen erhöht deren Größe erheblich.^[137,138]

Neben ionischen Zusätzen können andere amphiphile Moleküle die Bildung von Mizellen fördern beziehungsweise die Struktur der bereits existierenden Mizellen maßgeblich beeinflussen.^[139] Diese Substanzen werden als Co-Tenside bezeichnet und sind oftmals nicht in der Lage eigenständig stabile Aggregate in Form von Mizellen zu bilden.^[140] *N*-Alkohole werden besonders häufig als Co-Tenside verwendet, da deren physikochemischen Eigenschaften gut bekannt und sie zudem kostengünstig verfügbar sind.^[141–143] Unterhalb der Kettenlänge von *n*-Butanol wirken Alkohole vor allem als Co-Solvents und erhöhen damit die Löslichkeit von Tensiden und vergrößern so ihre cmc in Wasser.^[140] Übersteigt die Kettenlänge der

n -Alkohole die von n -Butanol, sinkt deren Löslichkeit in Wasser zunehmend und die Moleküle werden bevorzugt in die Mizellen mit eingebaut.^[144,145] Obwohl die Struktur der CTAB-Mizellen weitreichend untersucht wurde, existieren nur wenige Arbeiten über den Einfluss von Alkoholen auf deren Morphologie und Zusammensetzung bei CTAB-Konzentrationen deutlich oberhalb der cmc.^[129,146–149] Es ist bekannt, dass n -Octanol die Bildung von stäbchenförmigen Mizellen unterstützt und die für den Phasenübergang notwendige CTAB-Konzentration herabsetzt.^[150] Andererseits bewirkt die Zugabe von Methanol das Gegenteil, indem es die Mizellgröße verringert.^[151] Der Einbau von Fremdmolekülen in die Mizellen führt zwangsläufig zur Änderung der exakten chemischen Zusammensetzung, was ebenfalls bisher nur wenig untersucht wurde.^[140,152]

Um zu verstehen, warum Mizellen überhaupt entstehen, warum sie eine gewisse Form und eine endliche Gleichgewichtsgröße annehmen, können zwei weit verbreitete Theorien herangezogen werden. Zunächst ist es wichtig den hydrophoben Effekt zu verstehen, der die äußerst geringe Löslichkeit von unpolaren Substanzen in Wasser zur Folge hat. Verantwortlich hierfür ist höchstwahrscheinlich die Störung der Wasserstruktur durch das Einbringen größerer Moleküle.^[153] Die Solvatisierung dieser Moleküle würde eine erhebliche Ordnung der Wassermoleküle verlangen und ist damit (zumindest bei Raumtemperatur) vor allem aus entropischer Sicht höchst ungünstig.^[154] Dieses Verhalten führt dazu, dass sich die Tensidmoleküle zu Mizellen zusammenfinden. Neben diesen Mizellen verbleibt ein gewisser Teil der Tensidmoleküle molekular dispergiert. Oft wird die Gesamtheit der Mizellen als Pseudophase bezeichnet, die sich im Gleichgewicht mit den molekular dispersen Molekülen befindet.^[140,155] Das chemische Potential μ_g^0 unter Standardbedingungen (Temperatur $T = 298.15$ K, Druck $p = 1$ bar) eines Tensidmoleküls welches sich in einer Mizelle mit N_{agg} Tensidmolekülen befindet, ergibt sich dann folgendermaßen:^[155]

$$\frac{\mu_g^0}{N_{agg}} = \mu_1^0 + k_B T \ln X_1 \quad . \quad (2.19)$$

μ_1^0 ist das chemische Potential unter Standardbedingungen eines molekular dispersen Tensidmoleküls mit der Konzentration X_1 , der Boltzmann-Konstante k_B ($k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$) und der Temperatur T . Die Konzentration der Mizellen X_g mit N_{agg} Tensidmolekülen hängt von der Differenz des chemischen Potential der Moleküle innerhalb (μ_g^0) und außerhalb (μ_1^0) der Mizellen ab:

$$X_g = X_1 \cdot \exp\left(-\frac{\mu_g^0 - N_{agg}\mu_1^0}{k_B T}\right) = X_1 \cdot \exp\left(-\frac{N_{agg}\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.20)$$

Effektiv bestimmt $\Delta\mu_g^0$ somit die Bildung der Mizellen. Die Entmischung der Lösung zu wässriger und mizellarer Pseudophase ist energetisch bevorzugt, wird jedoch durch zwei

Effekte limitiert: Die gegenseitige Abstoßung der Kopfgruppen untereinander begrenzt die Packungsdichte der Kopfgruppen. Zweitens verbleibt hierdurch ein Teil der Alkylkette in Kontakt mit Wassermolekülen, da sich keine vollständig geschlossene Hülle bilden kann.^[149,156] $\Delta\mu_g^0$ lässt sich daher als Summe dieser drei Terme ausdrücken:^[157]

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right)_{Transfer} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right)_{Interface} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right)_{Head} . \quad (2.21)$$

$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right)$ hat hierbei die jeweiligen Beiträgen zur Entmischung (*Transfer*), verbleibender Grenzfläche (*Interface*) und Kopfgruppenabstoßung (*Head*). Führt man in diese Gleichung einen Abstandsparameter a der Moleküle untereinander ein, ergibt sich folgende Form:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_B T}\right)_{Transfer} + \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right) a + \left(\frac{\alpha}{k_B T}\right) \frac{1}{a} . \quad (2.22)$$

Hier sind α der Abstoßungsparameter der Kopfgruppen und σ bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Alkylkette. Anhand dieser Gleichung erkennt man, dass lediglich der erste Term für die Aggregation von Tensid-Molekülen in Mizellen zuständig ist. Der *Transfer*-Term ist dabei unabhängig vom Abstand der Moleküle zueinander und somit unbeeinflusst von der Form der Mizellen und der Anzahl der in ihr befindlichen Moleküle N_{agg} . Die beiden anderen Terme wirken dem entgegen. Wird der Abstand der Kopfgruppen a zueinander geringer, ist das gleichbedeutend mit einer Abnahme der effektiven Kontaktfläche zwischen Kopfgruppe und Wasser d_e . Das wiederum bedeutet, dass eine größere Packungsdichte der Kopfgruppen in der Mizellhülle gewährleistet werden kann. Hiermit erhöht sich N_{agg} und somit die Größe der Mizelle. Schematisch ist das in Abbildung 2.4b und c gezeigt, wobei d_e in orange dargestellt ist. Die Abstoßung der Kopfgruppen erhöht sich mit steigender Packungsdichte und wirkt so einem unbegrenzten Wachstum der Mizellen entgegen. So kann anschaulich erklärt werden, warum es eine bestimmte Gleichgewichts-Mizellgröße und -form geben muss.^[158]

Um eine Vorhersage über die Morphologie der Mizellen zu treffen, wurde das geometrische Modell des *packing parameters* P eingeführt:^[159]

$$P = \frac{V_{chain}}{d_e L_{chain}} \quad (2.23)$$

Dabei ist auch hier d_e die effektive Oberfläche der Kopfgruppe, V_{chain} das Volumen und L_{chain} die Länge der Kohlenwasserstoffkette des Tensids. Für ellipsoidale Mizellen mit den Halbachsen a und b gilt:

$$P = 1 - \frac{L_{chain}}{2} * \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) + \frac{L_{chain}^2}{3ab} \quad (2.24)$$

Tabelle 2.1: Literaturwerte für die Halbachsen a und b ($b=c$) eines Rotationsellipsoids mit einer Hülle der Dicke t für CTAB-Mizellen bei einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$t / \text{\AA}$	Quelle
37.8	20.1	6.5	[149]
40.2	24.0	4.2	[146]
47.2	26.5	6.5	[163]
33.7	27.8	-	[164]
33.0	17.6	7.0	diese Arbeit

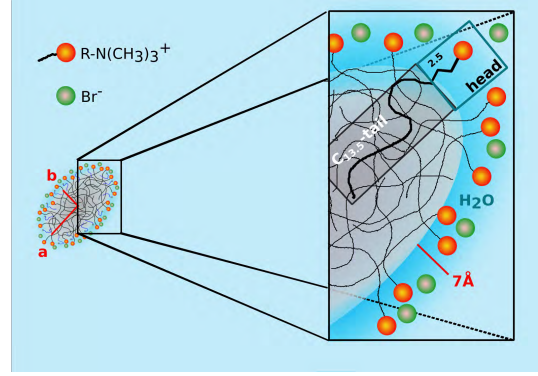


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer CTAB-Mizelle bei einer CTAB-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Ist P kleiner als $\frac{1}{3}$, so bilden sich laut dieser Theorie kugelförmige Mizellen, für $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$ Stäbchenmizellen und bei $\frac{1}{2} < P < 1$ Doppelschichten (Membranen) oder lamellare Flüssigkristalle.^[159] Aus Gleichung 2.23 lässt sich Folgendes schließen: Sterisch anspruchsvolle aber auch geladene Kopfgruppen verfügen über ein hohes d_e und unterstützen daher die Bildung kugelförmiger Mizellen. Durch die Zugabe zusätzlicher Ionen in die Lösung kann die Form der Mizellen beeinflusst werden, da die Repulsion der Kopfgruppen abgeschwächt wird und sich somit d_e verringert. Gegenüber Tensidmolekülen mit nur einer Alkylkette bilden Tenside mit zwei Ketten bevorzugt Doppelschichtstrukturen, da sich V_{chain} bei konstantem d_e verdoppelt. Da das Verhältnis von V_{chain} zu L_{chain} in einer homologen Alkanketten-Reihe nahezu konstant bleibt, ist der Einfluss der Alkylkettenlänge in diesem Modell unterrepräsentiert. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Befunden, nach denen mit zunehmender Kettenlänge aber gleichbleibender Kopfgruppe die Anzahl an Tensid-Molekülen in einer Mizelle zunimmt und sich die Form von kugelförmigen zu ellipsoidalen Mizellen verändert.^[135,149] Daher wurden die oben beschriebenen Modelle mehrfach erweitert, um den Einfluss der Kettenlänge auf die Struktur der Mizellen besser beschreiben zu können.^[158,160–162] Mit den erweiterten Modellen kann der Einfluss der Kettenlänge auf die Packungsdichte im Mizellkern und damit eine indirekte Auswirkung von L_{chain} auf d_e erklärt werden.^[158]

In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem CTAB-Mizellen bei einer CTAB-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ untersucht. Diese Mizellen wurden bei Raumtemperatur bereits mehrfach strukturell charakterisiert.^[146,149,163,164] Eine Zusammenfassung der morphologischen Parameter ist in Tabelle 2.1 gegeben. Ausgegangen wurde von einer zweiachsig ellipsoidalen Form (Rotationsellipsoid) mit den Halbachsen a und b ($b=c$). a ist die längste der drei Halbachsen und so ergeben sich entlang a elongierte, sogenannte prolate Ellipsoide. Diese Mizellen besitzen eine hydrophile Hülle mit einer Dicke von etwa $7 \text{\AA}$.^[149] Der soeben beschriebene Aufbau der CTAB-Mizellen ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

Es wird davon ausgegangen, dass sich im Fall von CTAB-Mizellen nicht die komplet-

te Kohlenwasserstoffkette im hydrophoben Kern befindet. So ergaben Experimente mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS), dass sich im Mittel 2.5 CH₂-Gruppen der Kette in der Hülle befinden und daher zur effektiven Oberfläche der Kopfgruppe beitragen.^[135,149] Somit ergibt sich eine im hydrophoben Teil der Mizelle befindliche C_{13.5}H₂₈-Kette ($M_{tail} = 190.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) und eine C_{2.5}H₅-N(CH₃)₃⁺-Kopfgruppe ($M_{head} = 94.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in der Hülle.

2.3 Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) in CTAB-Lösungen

2.3.1 Nanopartikelsynthese

Goldnanopartikel (AuNP) können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Der klassische Ansatz umfasst vorrangig nasschemische Methoden.^[165,166] Die exakte Morphologie der Partikel lässt sich nachträglich weiter thermisch^[167,168], photochemisch^[169], durch Laserbehandlung^[62,170,171] oder weitere nasschemische^[172–174] Schritte beeinflussen.

Die übliche Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) erfolgt mithilfe der *seed-mediated growth*-Methode, welche 2001 entwickelt wurde.^[64–67] Dabei werden zunächst kleine Keimpartikel (engl.: *seeds*, Seed-Partikel) durch die rasche Reduktion von in Wasser gelöstem HAuCl₄ mittels NaBH₄ in Anwesenheit von CTAB^[175] oder Citrat^[176] erhalten. In einem weiteren Schritt wird durch die Verwendung eines milden Reduktionsmittels (Ascorbinsäure, C₆H₈O₆) weiteres HAuCl₄ reduziert und kann so kontrolliert auf den Seed-Partikeln aufwachsen. Auch in diesem Schritt werden große Mengen an CTAB benötigt. Zudem wird AgNO₃ hinzugegeben, welches in katalytischer Art und Weise das Wachstum der anisotropen Goldnanostäbchen fördert.^[177]

Die exakte Morphologie der erhaltenen Goldnanostäbchen hängt von zahlreichen Faktoren wie Temperatur^[178] oder Lagerungsdauer^[68] und Größe der Seedpartikel^[69] ab. Zusätzlich spielen Verunreinigungen^[179–181], die Menge der verwendeten Chemikalien^[182,183] sowie organische^[70,71], anorganische^[72] und amphiphile^[73,74] Zusätze eine bedeutende Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurde folgende Synthese verwendet: Zur Herstellung der Seed-Partikel wird eine wässrige 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung auf 30°C erwärmt, um die CTAB-Kristalle vollständig aufzulösen. Das ist notwendig, da CTAB in dieser Konzentration bei Raumtemperatur bereits seine Löslichkeit von 3.1 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ (bei 19.35°C) überschreitet.^[184] Anschließend wird eine wässrige HAuCl₄-Lösung hinzugegeben, worauf sich schlagartig die Farbe der Lösung gelb-orange verfärbt. Der [AuCl₄][−]-Komplex führt in Wasser zu einer hellgelben Farbe. Die intensiv orange-gelbe Farbe in der CTAB-Lösung ist auf die Bildung des [AuBr₄][−]-Komplexes zurückzuführen, der im UV-Vis-Absorptionsspektrum die Bildung einer charakteristischen Doppelbande zur Folge hat (siehe Abbildung 2.6a).^[185,186] Der [AuBr₄][−]-Komplex ist gegen-

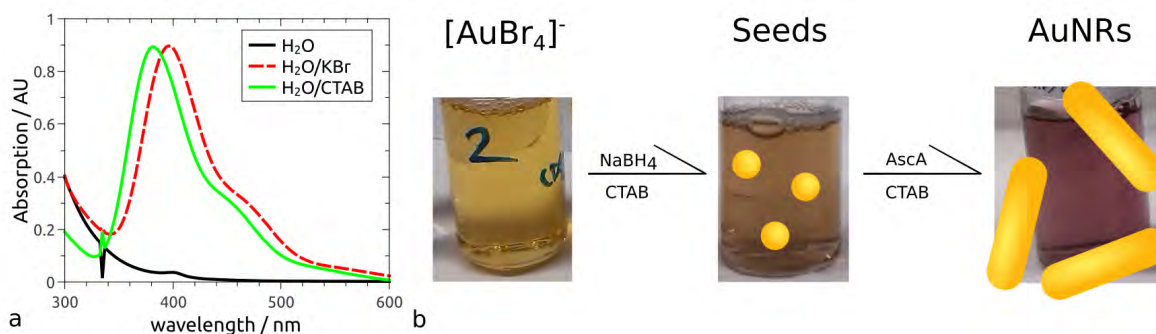


Abbildung 2.6: a) Absorptionsspektrum von $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ -Salz gelöst: in Wasser (schwarz), $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr-Lösung (rot gestrichelt) und in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung (grün). In b ist schematisch der Synthesepfad zur nasschemischen Herstellung von Goldnanostäbchen dargestellt.

über des $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes stabiler und wird in Anwesenheit der Bromidionen von CTAB bevorzugt in der Lösung gebildet.^[187] Das gelöste Goldsalz wird nun mit NaBH_4 reduziert und eine gelb-braune Lösung entsteht unter kräftiger Wasserstoff-Freisetzung. Das wird makroskopisch durch eine ausgeprägte Schaumbildung deutlich. Der zweite Syntheseschritt ist bis zur Zugabe des Reduktionsmittels identisch zum ersten, nur dass hier AgNO_3 als Katalysator hinzu gegeben wird und anstelle von NaBH_4 Ascorbinsäure (AsCA) zur Reduktion verwendet wird. Durch Hinzugeben von AsCA entfärbt sich die Lösung augenblicklich. Die eigentliche Reaktion beginnt erst mit der Zugabe geringster Mengen der Seed-Partikeldispersion. Nach ca. 7 bis 10 Minuten ist eine deutliche Farbänderung zu beobachten. Nach ca. 40 bis 60 Minuten ändert sich die Farbe der Dispersion nicht mehr signifikant. Abhängig von der Lage der LSPR-Absorptionsbande der gebildeten Goldnanostäbchen (engl.: *gold nanorods*, AuNRs) liegt die Farbe der Dispersion bei blau-lila bis weinrot. Umso weiter sich die Bande zu großen Wellenlängen und somit in den NIR-Bereich verschiebt, desto mehr hellt sich die Farbe auf. Im Mittel bilden sich so 35 nm lange Stäbchen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm. Dieser zweistufige Prozess ist schematisch in Abbildung 2.6b dargestellt.

2.3.2 Wachstumsmechanismen

Letztlich werden die Goldnanostäbchen durch ein komplexes Zusammenspiel aller Chemikalien untereinander erhalten. Dies erschwert die Untersuchung des tatsächlichen Wachstums- und Reaktionsmechanismus erheblich. Der Zustand der verwendeten Seed-Partikel nimmt bereits eine zentrale Rolle im folgenden AuNR-Wachstumsschritt ein.^[68,69] Daher liegt einer der Schwerpunkte dieser Arbeit auf der Untersuchung der Bildung und Stabilisierung der Seed-Partikel. Die Verwendung großer Seed-Partikel begünstigt das isotrope Wachstum der Goldnanopartikel.^[188] Aus diesem Grund werden Seed-Partikel mit Durchmessern kleiner als 4 nm bevorzugt, um AuNRs mit großem Aspektverhältnis zu erhalten.^[69,175] Diese Seed-Partikel sind nicht langzeitstabil und müssen daher zeitnah (i.d.R. 2 Stunden) nach ihrer Herstellung

für die Synthese der AuNRs verwendet werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.^[68] Abhängig von den äußeren Bedingungen altern die Seedpartikel höchstwahrscheinlich durch Koaleszenz unterschiedlich schnell, was wiederum auf eine unzureichende Stabilisierung zurückzuführen ist.^[189] In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Verwendung deutlich gealterter Seedpartikel zu unbefriedigenden Ergebnissen in der AuNR-Synthese führt (siehe Kapitel 5.6). Zudem wurde untersucht, wie die Stabilisierung der Seedpartikel erhöht werden kann. Der Stabilisierungsmechanismus konnte hierdurch detailliert verstanden werden. Dies führte zu einer erheblichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Standard-AuNR-Synthese (siehe Kapitel 5.6).^[190] Eine Möglichkeit den störenden Einfluss der Seedpartikel-Alterung zu umgehen ist der sogenannte *seedless approach*.^[191,192] Anders als der Name vermuten lässt, werden hier ebenso Keimpartikel gebildet. Das Stäbchenwachstum schließt sich allerdings direkt an die Keimpartikelbildung an, da alle Chemikalien in ein und denselben Reaktionsbehälter gegeben werden.^[193] Dieser Ansatz eignet sich vor allem dafür, größere Mengen an AuNRs herzustellen. Um jedoch mechanistische Einblicke zu erhalten, ist der konventionelle, zweistufige Prozess zu bevorzugen.^[191]

Die in dieser Arbeit untersuchten AuNRs sind einkristallin, was vermuten lässt, dass die als Wachstumsgrundlage fungierenden Seedpartikel ebenfalls einkristallin sind.^[177] Eine Synthese von fünffach verzwilligten Nanostäbchen und -drähten lässt sich bei Verwendung entsprechender Keimpartikel erreichen.^[194] Die übliche Form der Stäbchen ist jedoch die eines einkristallinen Zylinders mit annähernd halbkugelförmigen Kappen. Warum gerade diese Morphologie gebildet wird, warum vor allem die Länge der AuNRs so einheitlich ist und welchen Einfluss die einzelnen Komponenten in der Reaktionslösung auf den Wachstumsmechanismus haben, ist weiterhin nicht zweifelsfrei geklärt. Die ursprüngliche Erklärung des anisotropen Goldnanopartikelwachstums war der sogenannte *soft template* Mechanismus, bei dem mizellartige Strukturen von CTAB direkt als Templat für die Goldnanopartikel fungieren.^[66] Diese Erklärung wurde relativ schnell überholt und durch Folgende ersetzt: Moleküle oder Ionen adsorbieren bevorzugt an bestimmte Kristallflächen und minimieren so deren Wachstumsgeschwindigkeit. Ein ähnliches Verhalten ist seit langer Zeit für makroskopische Kristalle bekannt und daher ebenso für Nanokristalle wahrscheinlich.^[195] Im Fall von fünffach verzwilligten AuNRs wurde vorgeschlagen, dass CTAB bevorzugt an den {100}- und {110}-Flächen der Goldnanokristalle adsorbiert und diese gegenüber der {111}-Flächen verlangsamt wachsen und sich so die Stäbchenachse entlang [111] ausbildet.^[182] Zudem wird den CTAB-Mizellen eine katalytische Wirkung zugeschrieben, indem sie durch Austausch ihrer Br^- -Gegenionen gegen die $[\text{AuCl}_4]^-$ -Ionen diese direkt zu den Bereichen des Nanokristalls mit höchster Krümmung und somit zu den Stäbchenenden transferieren.^[196] Wie oben erwähnt, kann es sich bei der an CTA^+ -Ionen gebundenen Spezies, wenn überhaupt, um $[\text{AuBr}_4]^-$ -Ionen handeln (vgl. Abbildung 2.6). In jedem Fall wird die Länge der AuNRs maßgeblich durch das

Verhältnis von Seedpartikeln zu Gold-Precursor-Molekülen bestimmt.^[66]

Andere Quellen gehen davon aus, dass nicht die CTA^+ -Ionen die entscheidenden Kristallflächen blockieren, sondern die Br^- -Ionen. CTA^+ wird lediglich zur sterischen Stabilisierung der Nanopartikel benötigt und hohe Br^- -Konzentrationen führen zu anisotropem Wachstum.^[197] Es wird argumentiert, dass in der homologen Reihe der Halogenide die Stärke der Adsorption in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zunimmt.^[61] Cl^- -Ionen binden zu schwach und I^- -Ionen zu stark, um ein optimales anisotropes Wachstum zu unterstützen.^[197] Aber auch für Br^- -Ionen gibt es scheinbar ein optimales Verhältnis von Bromid- zu Goldionen ($\frac{\text{Br}^-}{\text{Au}^{3+}} \approx 200$), um das maximale Aspektverhältnis der Goldnanostäbchen zu erreichen.^[198] Außerdem weiß man, dass bereits geringe Mengen an I^- -Ionen ausreichen, um ein anisotropes Wachstum von Goldnanopartikeln zu unterbinden.^[180] Zudem lieferten theoretische Arbeiten Hinweise darauf, dass Br^- -Ionen tatsächlich bevorzugt an $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Flächen binden und weniger stark an $\{111\}$ -Flächen.^[60,61,63] Durch Coulomb-Wechselwirkungen adsorbieren daher die an der Oberfläche positiv geladenen CTAB-Mizellen bevorzugt da, wo die Bromidionenkonzentration am höchsten ist. Dort blockieren sie sterisch den Materialtransport und limitieren so die Wachstumsgeschwindigkeit der $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Flächen.^[63]

Der mechanistische Einfluss von Ag^+ -Ionen, die benötigt werden um einkristalline AuNRs herzustellen, ist ebenfalls nicht vollständig verstanden.^[199] Zwar weiß man, dass die Menge an Ag^+ großen Einfluss auf das Aspektverhältnis der Goldnanostäbchen hat, jedoch fehlt weiterhin ein tiefgehendes Verständnis dieses Effekts.^[68,200] Zum einen wird, ähnlich wie oben beschrieben, die Existenz eines $\text{CTA}^+[\text{AgBr}_2]^-$ -Komplexes vorgeschlagen, der anstelle der CTA^+ - oder Br^- -Ionen die entsprechenden Kristallflächen blockiert und damit die Stäbchenbildung initiiert.^[201,202] Andere Quellen behaupten, dass lediglich das komplexe Anion $[\text{AgBr}_2]^-$ ^[203] oder nanoskopisches AgBr ^[204] diese Rolle übernimmt. Ein weit verbreitetes Modell geht hingegen von der Ablagerung elementaren Silbers auf den Goldnanostäbchen aus. Die Reduktion der Silberionen sollte normalerweise erst ab einem pH-Wert von 8 stattfinden, sofern Ascorbinsäure (AscA) als Reduktionsmittel eingesetzt wird.^[205] Demnach ist AscA aus elektrochemischer Sicht im Gegensatz zu seiner deprotonierten Form nicht in der Lage Ag^+ zu reduzieren.^[177] Jedoch wird argumentiert, dass die Bildung einer Mono- oder Submonolage elementaren Silbers im Gegensatz zu einem dreidimensionalen Silberkristall ein geringeres elektrochemisches Potential (engl.: *underpotential deposition*) benötigt. Hierdurch kann sich auch unter den gegebenen Umständen elementares Silber (wenn auch nur einlagig) auf der Goldoberfläche ablagern. Dieses Verhalten ist maßgeblich von der Besetzungsdichte der Goldoberfläche und somit ihrer kristallographischen Orientierung abhängig. Es wird argumentiert, dass sich diese Silbermonolage am wahrscheinlichsten auf den $\{110\}$ -Goldkristallflächen bildet und diese Flächen vor schnellem Wachstum bewahrt. Am wenigsten wahrscheinlich ist die Ablagerung elementaren Silbers auf den $\{001\}$ -Flächen, weshalb diese am schnellsten wachsen

und damit die Stäbchenachse parallel zu [001] verläuft.^{[177][200]} Für diese Theorie sprechen Untersuchungen, die elementares Silber (Ag^0) auf Goldnanostäbchen nachweisen konnten.^[206]

Darüber hinaus könnten komplexe Reaktionsmechanismen des Reduktionsmittels Ascorbinsäure (AscA) die Bildung der AuNRs beeinflussen. Es herrscht die Meinung vor, dass die Entfärbung der Wachstumslösung nach Zugabe von AscA auf die spontane Reduktion von Au^{3+} zu Au^+ zurückzuführen ist.^[196] Tatsächlich ist im Gegensatz zu dem orange-gelben Komplex $[\text{AuBr}_4]^+$ die reduzierte Form $[\text{AuBr}_2]^+$ farblos.^[207] Andererseits könnte auch AscA als Ligand fungieren und die Au^{3+} - oder Au^+ -Ionen komplexieren und später reduzieren.^[208,209] Eine weitere Möglichkeit, die den Wachstumsmechanismus der AuNRs erheblich beeinflussen könnte, wäre die Adsorption der deprotonierten Form der Ascorbinsäure auf der positiv geladenen Oberfläche der CTAB-Mizellen.^[210] So ist bekannt, dass Redoxreaktionen mit AscA als Reduktionsmittel durch CTAB-Mizellen katalysiert werden können.^[124] Sicher ist, dass die AscA-Konzentration großen Einfluss auf die Partikelmorphologie nimmt. So können mit erhöhter Konzentration gegenüber der Standardsynthese (4.3.1) hundeknochenförmige (engl.: *dogbone shape*)^[211] oder sogar sternartig verästelte^[212] Goldnanopartikel hergestellt werden.

2.3.3 *in situ* Charakterisierung

Die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Untersuchungen zum Verständnis der AuNR-Bildung wurden vor allem *ex situ* vorgenommen. Es existieren ebenfalls einige *in situ* Analysen, die während des Wachstums der AuNRs durchgeführt wurden. So kann das Aspektverhältnis (AR) nach Gleichung 2.18 zeitaufgelöst mit UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Dabei wurden Wachstumsraten von ca. $0.15 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ beobachtet, deren exakter Verlauf weder einem einfachen reaktions- noch einem diffusionslimitierten Wachstum zugeordnet werden konnte.^[115] Da sich allein mithilfe des AR keine exakten Aussagen über die tatsächliche Morphologie der Partikel machen lassen, wurde zunächst versucht, das Wachstum der AuNRs nach bestimmten Zeitintervallen durch Abschreckversuche zu stoppen. Dies geschah chemisch durch die Zugabe von Na_2S .^[213] Durch Charakterisierung dieser Partikel mittels TEM konnten zwei unterschiedliche Wachstumsstadien ausgemacht werden: Zu Beginn des AuNR-Wachstums erfolgt ein recht schneller Reaktionsschritt (engl.: *initial burst*, Explosion, Ausbruch), der sich innerhalb der ersten 15 Minuten ereignet und zur Bildung von hundeknochenförmigen Partikeln führt. Dieser wird gefolgt von einem deutlich langsameren Schritt (30-40 Minuten), in welchem vor allem die Breite der Stäbchen weiter zunimmt um letztlich die übliche AuNR-Morphologie zu erreichen.^[213] Später wurden optische Spektroskopie und *in situ* SAXS verwendet, um den genauen Zeitpunkt dieses Übergangs auf 8 bis 12 Minuten nach Reaktionsbeginn einzuschränken. Erklärt wurde dieser Übergang durch den Überlapp von eindimensionalem Wachstum entlang der Stäbchenachse und dreidimensionalem Wachstum in alle Richtungen.^[214,215] Ähnliche Untersuchungen mithilfe von

in situ SAXS wurden verwendet, um über Paarverteilungsfunktionen (vgl. Kapitel 2.5.4) jeweils das transversale und das longitudinale Wachstum der AuNRs aufzulösen.^[216] Ein umfassendes Screening aller wichtigen Prozessparameter erfolgte erneut mithilfe von *in situ* UV-Vis-NIR-Spektroskopie.^[217] Dabei wurde gezeigt, dass das Wachstum der AuNRs durch jeweils höhere HAuCl_4 -, Seedpartikel- und Ascorbinsäure-Konzentrationen beschleunigt werden kann, während höhere Konzentrationen an Br^- -Ionen und CTAB das Wachstum der AuNRs gleichermaßen verlangsamen.^[217] Eine erhöhte Menge an AgNO_3 und ein niedrigerer pH-Wert verlangsamen die Reaktion ebenfalls. Letzteres hängt mit dem Säure-Base-Gleichgewicht der Ascorbinsäure zusammen, da bei geringen pH-Werten bevorzugt die protonierte, weniger redoxaktive Form der Ascorbinsäure vorliegt.^[178] Eine Erweiterung des oben beschriebenen Vorgehens, bestimmte Stadien des AuNR-Wachstums einzufrieren und mikroskopisch zu untersuchen, wurde mittels cryo-TEM-Experimenten (vgl. Kapitel 2.5.2) verfolgt. Hierbei wurden die Dispersionen nach bestimmten Zeitintervallen der AuNR-Synthese schockgefroren und anschließend im TEM charakterisiert.^[218] Hier konnten bereits nach 2.5 Minuten erste Stäbchen nachgewiesen werden. Der dort vorgeschlagene "Popcorn-Mechanismus" geht davon aus, dass im ersten Schritt die AuNRs sehr schnell wachsen und dessen Aktivierung rein statistisch erfolgt. Im zweiten Schritt wachsen, wie oben beschrieben, die hundeknochenförmigen Partikel vorrangig in der Mitte weiter zu den finalen AuNRs. In einer dieser Studien wurde ebenfalls argumentiert, dass die Ascorbinsäure $[\text{AuBr}_4]^-$ nicht vollständig über $[\text{AuBr}_2]^-$ zu Au^0 reduziert, sondern es auf der Seedpartikel-Oberfläche zur Disproportionierung von Au^+ zu Au^0 und Au^{3+} kommt:^[218]



Die Kombination aus *in situ* SAXS und XANES (engl.: *X-ray Absorption Near Edge Structure*) lieferte einen weiteren Hinweis darauf, dass diese Reaktion ausschließlich auf der Goldnanopartikeloberfläche stattfindet und somit autokatalytisch abläuft.^[219] Eine detaillierte Unterteilung der einzelnen Stadien in morphologisch unterscheidbare Stufen der AuNRs wurde erneut durch das chemische Stoppen des Wachstums und die anschließende TEM-Charakterisierung vorgenommen.^[220]

2.3.4 Stabilisierung von Goldnanostäbchen durch CTAB

Die in dieser Arbeit verwendeten Goldnanopartikel wurden stets in Gegenwart hoher CTAB-Konzentrationen ($0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) hergestellt. Der Einfluss der Mizellen auf die Bildung und Stabilisierung der Partikel wird in der Literatur weitgehend vernachlässigt. So wurde zwar die Existenz einer CTAB-Doppelschicht zur Stabilisierung der Nanopartikel vorgeschlagen, jedoch sind die verwendeten Methoden nicht dazu geeignet, zweifelsfrei zwischen einer geschlos-

senen CTAB-Schicht oder adsorbierten Mizellen zu unterscheiden.^[55,56] Die Bildung einer Doppelschicht von CTAB auf der Goldnanopartikel-Oberfläche würde eine Transformation der Mizellen zu dieser Doppelschicht erfordern. Es ist anzunehmen, dass die CTAB-Moleküle eher schwach an die Goldoberfläche gebunden sind, da sich höchstwahrscheinlich keine chemische Bindung zwischen der Goldoberfläche und den CTAB-Kopfgruppen ausbilden kann. Dennoch könnten die CTAB-Mizellen ohne signifikante Veränderung ihrer Morphologie an der Goldoberfläche adsorbieren und so die Nanopartikel-Aggregation verhindern. Legen sich die Mizellen dabei, wie in

Abbildung 2.7 gezeigt, auf die Goldnanopartikel, so besitzt die Stabilisierungsschicht in etwa die Dicke von 32 Å, die in der Literatur angegeben wird.^[55–58] Vor kurzem wurde die Stabilisierung von Silbernanopartikeln durch CTAB-Mizellen anstelle einer geschlossenen Doppelschicht vorgeschlagen.^[59] Dabei wurde die Bildung von entsprechenden Mizell-Silbernanopartikel-Clustern diskutiert. Die Adsorption

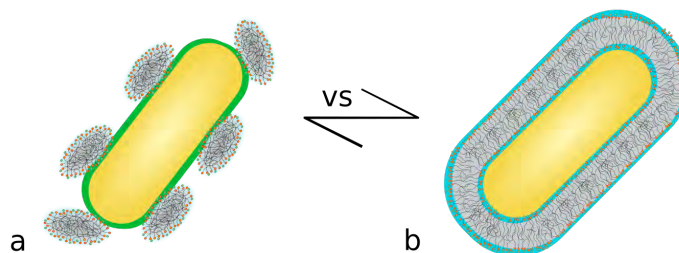


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der zwei wahrscheinlichsten Stabilisierungsmechanismen von Goldnanopartikeln mittels CTAB: a) die Adsorption ganzer CTAB-Mizellen an der mit Bromidionen (grün) bedeckten Goldoberfläche oder b) die Bildung einer geschlossenen CTAB-Doppelschicht um den gesamten Goldpartikel.

der Mizellen kann folgendermaßen erklärt werden: Die Bromid-Gegenionen adsorbieren an der Goldoberfläche und erzeugen so eine negative Oberflächenladung.^[61] Durch Coulomb-Wechselwirkungen können so die effektiv positiv geladenen Mizellen an der Goldoberfläche adsorbieren. Anhand von atomistischen Molekulardynamik-Simulationen wurde beobachtet, dass die Stärke der Bromidionen-Adsorption von der jeweiligen Gold-Kristallfläche abhängt, während Chloridionen keine kristallographische Orientierungen bei der Adsorption bevorzugen.^[60–63]

2.4 Kollisionskinetik und Wechselwirkungen zwischen Partikeln

2.4.1 Schnelle Koagulation (Rapid Coagulation J_r)

Um die experimentellen Befunde zur Stabilität von Goldnanopartikeln und den Einfluss der CTAB-Mizellen darauf zu verstehen, helfen Rechnungen zur Kollisionskinetik von Nanopartikeln. Die Nanopartikel bewegen sich in der Dispersion durch Dichtefluktuationen des Dispersionsmediums scheinbar zufällig. Die Bewegung der Partikel ist bekannt als Brownsche

Bewegung.^[127,221] Daraus ergibt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel aufeinander treffen und aggregieren, sofern diese nicht ausreichend stabilisiert sind. Zur Quantifizierung dieses statistischen Aufeinandertreffens von Partikeln dient das Modell der "Koagulationskinetik kolloider Lösungen" von M. von Smoluchowski von 1918.^[222] Da in dieser Theorie lediglich kinetische Betrachtungen eine Rolle spielen und energetische Wechselwirkungen der Partikeln untereinander nicht beachtet werden, sind die errechneten Kollisionsraten der Partikel sehr hoch, weshalb man auch von *Rapid Coagulation* spricht.^[127,223]

Im Rahmen der Koagulationskinetik sollten zunächst die Begriffe Aggregation, Koagulation und Koaleszenz geklärt werden, da diese in der weiteren Arbeit häufiger Verwendung finden werden. Koagulation dient hierbei als Oberbegriff für einen Vorgang, bei dem sich kleinere Partikel zu einem größeren vereinen. Die Partikelanzahl im System nimmt hierdurch ab. Aggregation beschreibt die Vereinigung mehrerer kleiner Partikel zu einem größeren Partikel, bei dem die kleinen Partikel eines Aggregates ihre individuelle Oberfläche behalten. Durch Koaleszenz hingegen entstehen größere Partikel, in denen mehrere kleine Partikel fusionieren und so die Gesamtoberfläche des großen Partikels gegenüber der Gesamtoberfläche der kleinen Partikel verringern.

Im Folgende werden die Begriffe Stoß und Kollision häufiger verwendet. Beide Begriffe beschreiben dabei das Aufeinandertreffen zweier Partikel, sodass sich deren Oberflächen berühren und somit der Abstand von Partikeloberfläche zu Partikeloberfläche null wird. Geht man davon aus, dass jeder Stoß zweier kugelförmiger Partikel mit Radius R_s die Bildung eines größeren Partikels zur Folge hat, so verringert sich die Menge der kleinen Partikel in der Dispersion mit jeder Kollision der Partikel dieser kleinen Partikelfraktion. Die Verringerung der Partikelkonzentration n ist gegeben durch die Kollisionsrate bzw. Stoßrate J_r für schnelle Koagulation:^[127,223]

$$J_r = -\frac{dn}{dt} = 8\pi D R_s n^2 = k_r n^2 \quad . \quad (2.26)$$

D bezeichnet den Diffusionskoeffizienten und n die Partikelkonzentration (Partikelanzahl pro Volumeneinheit) und $-\frac{dn}{dt}$ die Verringerung der Partikelkonzentration pro Zeitintervall dt . k_r ist die Geschwindigkeitskonstante der schnellen Koagulation. D kann durch die Stokes-Einstein-Beziehung für kugelförmige Partikel berechnet werden:^[127]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_s} = \frac{k_B T}{f} \quad , \quad (2.27)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums und f den Reibungskoeffizienten bezeichnet. Die Kombination der

Gleichungen 2.26 und 2.27 führt zu:

$$J_r = -\frac{dn}{dt} = \frac{4k_B T}{3\eta} n^2 = k_r n^2 \quad (2.28)$$

und zeigt, dass die Kollisionsrate in erster Linie von der Partikelkonzentration zum Quadrat, der Temperatur und der Viskosität des Dispersionsmediums abhängt und nicht primär von der Größe der Partikel. Die zeitabhängige Partikelkonzentration $n(t)$ relativ zur Ausgangskonzentration n_0 lässt sich nach Gleichung 2.26 bestimmen:^[127]

$$\frac{n(t)}{n_0} = \frac{1}{(1 + \frac{t}{t_{1/2}})} \quad , \quad (2.29)$$

wobei $t_{1/2}$ die Halbwertszeit beschreibt:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r n_0} \quad . \quad (2.30)$$

Der Reibungskoeffizient f in Gleichung 2.27 gilt in der angegebenen Form ausschließlich für kugelförmige Teilchen ohne Solvathülle. Für die Berechnung von f für CTAB-Mizellen muss allerdings deren rotationsellipsoidale Form beachtet werden. Für ein kugelförmiges Partikel ohne Solvathülle ergibt sich der Reibungskoeffizient f_s nach:

$$f_s = 6\pi\eta R_s \quad . \quad (2.31)$$

Für ein anisotropes Partikel vergrößert sich der Reibungskoeffizient f gegenüber dem eines volumengleichen kugelförmigen Partikels um den Faktor $\frac{f}{f_s}$:

$$f = f_s \cdot \frac{f}{f_s} \quad . \quad (2.32)$$

Für prolata Ellipsoide mit den Halbachsen $b = c$ und der Rotationshalbachse a ($\frac{b}{a} < 1$) ergibt sich deren Volumen V_{ell} :

$$V_{ell} = \frac{4}{3}\pi ab^2 \quad . \quad (2.33)$$

Den Radius einer volumengleichen Kugel R_V erhält man über:

$$R_V = \sqrt[3]{ab^2} \quad . \quad (2.34)$$

Im Fall von prolaten Ellipsoiden findet sich in der Literatur folgender Ausdruck für den

Faktor $\frac{f}{f_s}$.^[127]

$$\frac{f}{f_s} = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}}{\sqrt[3]{\left(\frac{b}{a}\right)^2} \ln \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}}{\frac{b}{a}} \right)} \quad . \quad (2.35)$$

Hierdurch lässt sich Gleichung 2.27 für prolate Ellipsoide umformen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta \sqrt[3]{ab^2} \frac{f}{f_s}} \quad . \quad (2.36)$$

Für ein Ellipsoid mit Hülle der Dicke t werden a durch $a + t$ und b durch $b + t$ ersetzt.

2.4.2 Langsame Koagulation (Slow Coagulation J_s)

Die Stoßrate von Partikeln wird erheblich durch deren energetische Wechselwirkungen untereinander beeinflusst. Liegen attraktive Wechselwirkungen vor, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Kollision. Stoßen sich die Partikel hingegen ab, verringert das die Wahrscheinlichkeit einer Kollision und somit die Stoßrate. In diesem Fall spricht man von langsamer Koagulation. Durch einen Faktor W lässt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der schnellen (k_r) sowie der langsamen Koagulation k_s berücksichtigen:

$$W = \frac{k_r}{k_s} \quad (2.37)$$

Es ergibt sich so die Kollisionsrate der langsamen Koagulation J_s .^[127,223–225]

$$J_s = \frac{4k_B T}{3\eta W} n^2 = k_s n^2 \quad . \quad (2.38)$$

In erster Näherung hängt W nur von der totalen Wechselwirkungsenergie $V_t(r)$ zweier Partikel zueinander ab. Diese Wechselwirkungsenergie $V_t(r)$ hängt vom Abstand der Partikel untereinander ab. Hierfür wird häufig der Abstand der geometrischen Mittelpunkte (*center-to-center distance*, r) der Partikel verwendet. W ergibt sich nun näherungsweise aus $V_t(r)$.^[223]

$$W = R_s \int_{R_s}^{\infty} \exp \left(\frac{V_t(r)}{k_B T} \right) \frac{dr}{r^2} \quad . \quad (2.39)$$

Diese Beziehung ist gültig für die Wechselwirkung zweier kugelförmiger Partikel mit identischem Radius R_s und der gleichen Diffusionskonstante D . Durch die Beschreibung des

Partikelabstandes durch einen dimensionslosen Parameter s :

$$s = \frac{H_0}{R_s} = \frac{r}{R_s} - 2 \quad , \quad (2.40)$$

mithilfe des Oberflächenabstandes H_0 der beiden Partikel, lässt sich Gleichung 2.39 folgendermaßen schreiben:^[127]

$$W_s = 2 \int_0^\infty \exp\left(\frac{V_{t,ij}}{k_B T}\right) \frac{ds}{(s+2)^2} \quad . \quad (2.41)$$

H_0 und r sind zur besseren Unterscheidung in Abbildung 2.8b schematisch am Beispiel zweier kugelförmiger Partikel dargestellt. Die gesamte Wechselwirkungsenergie V_t bestimmt sich aus der Summe aller anziehenden (attraktiven) V_A und abstoßenden (repulsiven) Wechselwirkungen V_R :

$$V_t(r) = V_A(r) + V_R(r) \quad , \quad (2.42)$$

wobei V_A per Definition ein negatives Vorzeichen besitzt. Die Berechnung von V_A und V_R wird in den folgenden Kapiteln besprochen.

2.4.3 Wechselwirkungsenergie $V_t = V_A + V_R$

Attraktive Wechselwirkungen V_A

Existieren keine attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen zwischen zwei Partikel, so können deren attraktive Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschrieben werden. Makroskopisch errechnen sich diese für den Fall zweier geometrisch äquivalenter, paralleler Platten aus dem gleichen Material mit der Hamaker-Konstante A_{22} nach der Lifschitz-Wechselwirkungsenergie:^[226]

$$V_A(H_0) = -\frac{A_{22}}{12\pi H_0} \quad . \quad (2.43)$$

Ein Medium zwischen diesen Platten mit der Hamaker-Konstante A_{11} schwächt die effektive Wechselwirkung. Dies kann über die modifizierte Hamaker-Konstante A_{212} berücksichtigt werden:^[127,224]

$$A_{212} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}\right)^2 \quad . \quad (2.44)$$

Werden zwei verschiedene Materialien mit den Hamaker-Konstanten A_{22} und A_{33} durch ein Medium mit A_{11} separiert, so folgt die effektive Hamaker-Konstante A_{312} .^[127]

$$A_{312} = \left(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{11}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{11}} \right) \quad . \quad (2.45)$$

Die für diese Arbeit relevanten Hamaker-Konstanten von Wasser, CTAB und Gold sowie die effektiven Werte sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Diese Werte zeigen bereits, dass makroskopisch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen von Gold zu Gold wesentlich stärker sind als jene zwischen CTAB und CTAB oder CTAB und Gold. Die effektive Hamaker-Konstante von CTAB in Wasser ist so gering, dass hier keine signifikante Anziehung zu erwarten ist. Die Anziehungsenergie zweier gleichartiger Partikel mit Radius R_i kann unter Verwendung der entsprechenden Hamaker-Konstanten berechnet werden:^[127]

$$V_{A,ii}(H_0) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R_i^2}{f_1(R_i, H_0)} + \frac{2R_i^2}{f_2(R_i, H_0)} + \ln \left(\frac{f_1(R_i, H_0)}{f_2(R_i, H_0)} \right) \right] \quad (2.46)$$

$$f_1(R_i, H_0) = H_0^2 + 4R_i H_0$$

$$f_2(R_i, H_0) = H_0^2 + 4R_i H_0 + 4R_i^2 \quad .$$

Besitzen die beiden kugelförmigen Partikel verschiedene Radien R_i and R_j so ergibt sich:^[127]

$$V_{A,ij}(H_0) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R_i R_j}{f_1(R_i, R_j, H_0)} + \frac{2R_i R_j}{f_2(R_i, R_j, H_0)} + \ln \left(\frac{f_1(R_i, R_j, H_0)}{f_2(R_i, R_j, H_0)} \right) \right] \quad (2.47)$$

$$f_1(R_i, R_j, H_0) = H_0^2 + 2R_i H_0 + 2R_j H_0$$

$$f_2(R_i, R_j, H_0) = H_0^2 + 4 + 2R_i H_0 + 2R_j H_0 + 4R_i R_j \quad .$$

Repulsive Wechselwirkungen V_R

Für zwei kugelförmige Partikel mit identischer Oberflächenladung, die sich innerhalb eines dielektrischen Mediums befinden, ergibt sich eine Abstoßungsenergie V_R aufgrund der Überlappung der diffusen elektrochemischen Doppelschichten dieser Partikel.^[223] V_R lässt sich für zwei identische, kugelförmige Partikel mit moderater Oberflächenladung folgendermaßen

Tabelle 2.2: Werte der Hamaker-Konstante A von Wasser^[127], Gold^[127] and CTAB^[227,228] zur Berechnung von V_A .

Material	$A / 10^{-20} \text{ J}$	Symbol
Au	45.3	A_{22}
H ₂ O	4.35	A_{11}
CTAB	6.28	A_{33}
Au-H ₂ O-Au	21.6	A_{212}
CTAB-H ₂ O-CTAB	0.18	A_{313}
CTAB-H ₂ O-Au	1.95	A_{312}

ausdrücken:^[147,229]

$$V_R(H_0) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_s^2 \psi_0^2}{H_0 + 2R_s} e^{-\kappa H_0} \quad . \quad (2.48)$$

Diese Gleichung gilt, wenn die elektrochemische Doppelschicht klein gegenüber der Größe des Partikels ist, den sie umgibt.^[223] ψ_0 beschreibt das elektrische Oberflächenpotential, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$), ϵ_r die relative Permittivität des Dispersionsmediums ($\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 78.3$) und $\frac{1}{\kappa}$ die Debye-Länge.^[230] Das Oberflächenpotential ψ_0 lässt sich folgendermaßen berechnen:^[147]

$$\psi_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_s(1 + \kappa R_s)} \quad . \quad (2.49)$$

Die Debye-Länge ergibt sich durch:^[90]

$$\kappa^2 = N_A \left(1000 \text{L} \cdot \text{m}^{-3}\right) \sum_{j=1}^s \frac{q_j^2 c_j}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad , \quad (2.50)$$

mit der Avogadro-Zahl N_A , der Salzkonzentration in Lösung c_j , der Ladung q_j der entsprechenden ionischen Komponente j , wobei $q = z \cdot e$ mit der Anzahl z an Elementarladungen e ($e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$) zu berechnen ist. Durch die in allen Rechnungen verwendete CTAB-Konzentration von $c_j = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, erhält man $\kappa = 1.03 \cdot 10^9 \text{m}^{-1}$.

Für zwei kugelförmige Partikel mit unterschiedlichen Radien R_i und R_j sowie Oberflächenpotential $\psi_{0,i}$ und $\psi_{0,j}$ ergibt sich der folgende Zusammenhang für die Berechnung von V_R :^[127]

$$\begin{aligned} V_R &= N_1 \left[N_2 f(H_0) + \ln \left(1 - e^{2\kappa H_0} \right) \right] \\ N_1 &= \pi \epsilon_0 \epsilon_r R_i R_j \frac{\psi_{0,i}^2 + \psi_{0,j}^2}{R_i + R_j} \\ N_2 &= 2 \frac{\psi_{0,i} \psi_{0,j}}{\psi_{0,i}^2 + \psi_{0,j}^2} \\ f(H_0) &= \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa H_0}}{1 - e^{-\kappa H_0}} \right) \quad . \end{aligned} \quad (2.51)$$

V_t von Goldnanopartikeln

Kennt man die Oberflächenladung eines Partikels, so kann die Abstoßungsenergie zweier identischer, kugelförmiger Partikel nach Gleichung 2.49 und Gleichung 2.48 berechnet werden. Für CTAB-stabilisierte Goldnanopartikel-Dispersionen geht man, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, davon aus, dass die gelösten Br^- -Ionen (Gegenionen von CTAB) partiell an der Nanopartikeloberfläche adsorbieren und diese hierdurch eine negative Oberflächenladung erhalten. In der Literatur findet man hierfür einen Wert von $\frac{z}{A_0} = -1.4 \text{ nm}^{-2}$.^[61] Die

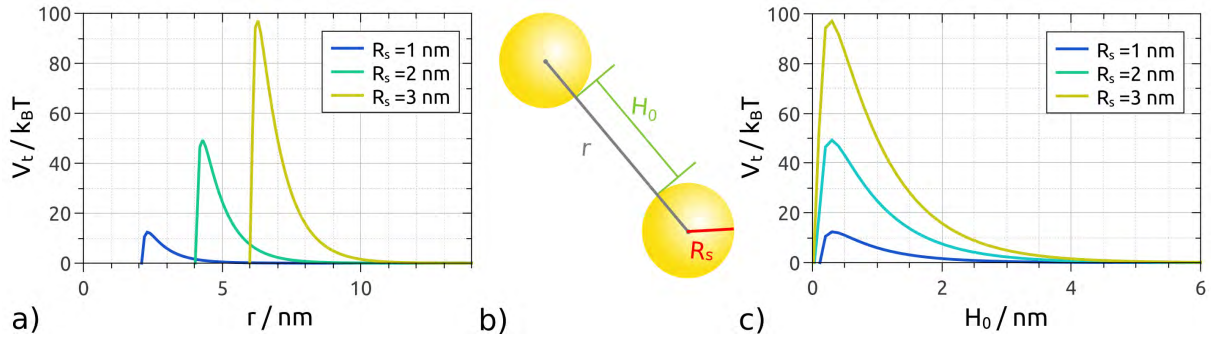


Abbildung 2.8: Wechselwirkungsenergie V_t zwischen zwei Goldnanopartikeln mit Radius R_s von 1 nm (blau), 2 nm (türkis) und 5 nm (gelb) als Funktion des Abstandes ihrer geometrischen Schwerpunkte r (a) und deren Oberflächenabstandes H_0 (c). In b ist der Zusammenhang zwischen r , H_0 und R_s schematisch dargestellt.

Oberflächenladung q der Goldnanopartikel ergibt sich so aus deren Oberflächeninhalt A_0 :

$$q = -\frac{1.4}{\text{nm}^2} \cdot eA_0 = -\frac{1.4}{\text{nm}^2} \cdot 4\pi eR_s^2 \quad (2.52)$$

und Gleichung 2.49 lässt sich folgendermaßen umformen:

$$\psi_0(R_s) = \frac{-1.4 \cdot eR_s}{\epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa R_s)} \text{nm}^{-2} \quad (2.53)$$

Um den Größeneffekt von Goldnanopartikeln auf die Wechselwirkungsenergie V_t zu demonstrieren, wurde durch die Kombination der Gleichungen 2.46, 2.48 und 2.42 V_t als Funktion von r und H_0 für drei unterschiedlich große Goldnanopartikel berechnet. Die Ergebnisse der 2 nm ($R_s = 1 \text{ nm}$, blau), 4 nm ($R_s = 2 \text{ nm}$, türkis) und 6 nm ($R_s = 3 \text{ nm}$, gelb) großen Partikel sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Durch diese Berechnung wird deutlich, dass die Stabilität der Partikel mit deren Größe zunimmt, da sich die Wechselwirkungsenergie erhöht. Partikelanziehung dominiert erst ab einem Abstand der Partikeloberflächen von etwa 3 Å. Sind die Partikel weiter voneinander entfernt, so stoßen sich die Partikel eher ab.

2.5 Charakterisierungsmethoden

2.5.1 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Allgemein gilt in der UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie das Lambert-Beer-Gesetz:^[231]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{[-\epsilon_e(\lambda) \cdot c_p \cdot d_p]} \quad (2.54)$$

Hierbei ist $I(\lambda)$ die gemessene und $I_0(\lambda)$ die auf die Probe treffende Lichtintensität mit der entsprechenden Wellenlänge λ . c_p ist die Stoffmengenkonzentration der lichtabsorbierenden

Moleküle, Partikel usw. in der Lösung und d_p die Dicke der Probe in Strahlrichtung. $\epsilon_e(\lambda)$ ist der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient. Der Extinktionskoeffizient beinhaltet den Beitrag von Streuung und Absorption. Wie in Abschnitt 2.1 in Abbildung 2.2 gezeigt, hängt $I(\lambda)$ von Goldnanopartikeldispersionen maßgeblich von der Partikelform und der dielektrischen Funktion der Partikel beziehungsweise des Dispersionsmediums ab. Eine Konzentrationsbestimmung nach Gleichung 2.54 über UV-Vis-NIR-Spektroskopie ist daher ohne weiteres nicht eindeutig durchführbar. Für qualitative Beobachtungen der Partikelmorphologie als instrumentell wenig aufwendige und schnelle Methode eignet sich diese Spektroskopie hingegen.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, verfügen Goldnanopartikel über außergewöhnliche, von Form und Größe abhängige optische Eigenschaften. Diese führen zu Absorptionen im nahen ultravioletten (UV, $\lambda_{UV} = 200\text{-}400\text{ nm}$), sichtbaren (Vis, $\lambda_{vis} = 400\text{-}800\text{ nm}$) und nahen infraroten (NIR, $\lambda_{NIR} = 800\text{-}1000\text{ nm}$) Bereich des elektromagnetischen Spektrums und können daher durch UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie gemessen werden.^[232] Die übliche Anwendung der UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie umfasst die Charakterisierung von Molekülen oder Nanopartikeln anhand elektronischer Übergänge (vgl. Abbildung 2.6a). Daher ist eine Größenbestimmung von Halbleiternanopartikeln anhand ihrer optischen Bandlücke mit dieser Methode möglich.^[186,233,234]

Die quantitative Berechnung von UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren für komplexe Goldnanopartikel-Systeme mit verschiedensten Partikelgrößen und -morphologien ist schwierig. Daher wurden die gemessenen Spektren in der vorliegenden Arbeit nur qualitativ ausgewertet beziehungsweise mit komplementären Methoden verglichen. So kann zwar die Lage der LSPR-Bande von Goldnanostäbchen dazu verwendet werden, deren Aspektverhältnis zu bestimmen (vgl. Gleichung 2.18), jedoch bleibt die Größenverteilung der Partikel dabei unbeachtet (vgl. Abschnitt 2.1).

Um den Informationsgehalt eines Absorptionsspektrums einschätzen zu können, sind in Abbildung 2.9 die Spektren, Fotografien und TEM-Abbildungen verschiedener Proben exemplarisch dargestellt. Seedpartikel, wie sie für die Herstellung von Goldnanostäbchen benötigt werden, sind so klein, dass sich im Spektrum keine deutliche Oberflächenplasmonenresonanz-Absorptionsbande ausbilden kann (vgl. Abbildung 2.9a, Kapitel 2.1). Es ist zu erkennen, dass die absorbierte Intensität mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. So lässt sich das Absorptionsspektrum von Goldnanopartikeln, die größer als ca. 10 nm sind, relativ gut mit der klassischen Mie-Theorie erklären.^[96,235] Unterhalb dieser Größe werden Interbandanregungen in kristallinem Gold zur Erklärung herangezogen.^[236,237] Vermutlich durch Koaleszenz^[189] wachsen die Seedpartikel bei Lagerung und die Lösungen verfärben sich rötlich. Dies lässt sich durch die Ausbildung einer Absorptionsbande bei ca. 520 nm beobachten und ist im Einklang mit der Mie-Theorie.^[96]

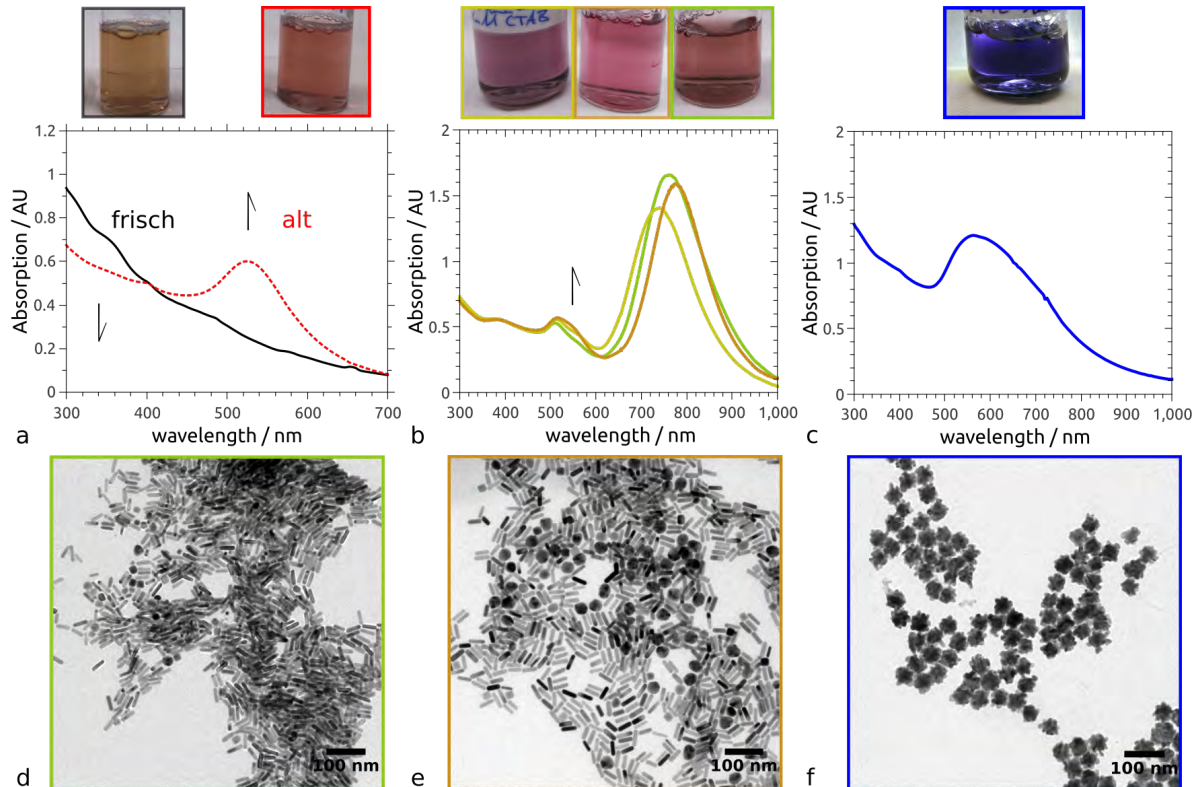


Abbildung 2.9: a) Absorptionsspektrum von frisch synthetisierten (schwarz) und stark gealterten Seed-Partikeln (rot). Die Alterung der Seedpartikel führt zu einer deutlich sichtbaren Rotfärbung im Vergleich zur frischen Lösung. Das wird durch die Ausbildung einer Absorptionsbande bei ca. 530 nm ausgelöst. Für AuNR-Dispersionen lässt sich Anzahl und Morphologie eventuell entstandener Nebenprodukte nur schwer durch die Bildung einer weiteren Bande bei ca. 560 nm ermittelt (b). TEM-Abbildungen belegen: Diese Bande ist ausgeprägter im Vergleich zu reinen Stäbchenproben (d), wenn viele Nebenprodukte vorhanden sind (e). Goldaggregate (f) führen zu einer intensiven Blaufärbung, die durch eine breite Absorption zwischen 500 und 900 nm verursacht wird (c).

Goldnanostäbchen (AuNRs) führen im Gegensatz zu kugelförmigen Goldnanopartikeln zu zwei charakteristischen Absorptionsbanden (vgl. Kapitel 2.1), die der transversalen (TSPR, $\lambda_{max} \approx 520\text{nm}$) und longitudinalen Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR, $\lambda_{max} > 600\text{nm}$) zugeordnet werden.^[84] Typische Nebenprodukte der AuNR-Synthese sind mehrfach verzweigte kugelförmige oder einkristalline, würfelförmige Nanopartikel, die im Spektrum zu einer weiteren Bande bei ca. 600 nm führen.^[99] Die LSPR-Bande ist im Vergleich wesentlich intensiver als die TSPR-Bande oder die Bande der Nebenprodukte. Das führt dazu, dass selbst große Mengen der Nebenprodukt-Partikel im UV-Vis-NIR-Spektrum gegenüber der AuNRs unterrepräsentiert erscheinen. Das ist im Vergleich von Abbildung 2.9b, d und 2.9e deutlich erkennbar. Die makroskopische Farbe der Dispersion ist stark von der Position der LSPR aber auch der Ausprägung dieser zusätzlichen Banden abhängig. Um das zu verdeutlichen sind in Abbildung 2.9b, d, e die Spektren, Fotografien und TEM-Abbildungen von verschiedenen AuNR-Dispersionen gezeigt. Im Vergleich zu monodispersen AuNR-Dispersionen liefern

Dispersionen von Aggregaten oder wenig definierten Partikelmorphologien zu verhältnismäßig breiten Absorptionsbanden. Die kolloidale Lösung erhält in diesem Fall häufig eine tiefblaue Färbung (vgl. Abbildung 2.9c, f).

Insgesamt ist UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie hervorragend dazu geeignet, erste Hinweise auf die Morphologie von Goldnanostäbchen in wässriger Lösung zu erhalten. Außerdem kann das Vorhandensein von Nebenprodukten identifiziert werden. Eine quantitative Abschätzung der Nebenprodukte ist ohne weiteres nicht möglich. Das mittlere Aspektverhältnis (vgl. Formel 2.18) der Nanostäbchen lässt sich aber quantitativ bestimmen.

2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur visuellen Charakterisierung von Goldnanopartikeln eignet sich insbesondere die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Der minimale Abstand zweier Objekte der optisch aufgelöst werden kann, ergibt sich nach Ernst Abbe mit:^[238]

$$d_{ij} = \frac{\lambda}{n_r \sin \alpha_{0.5}} \quad , \quad (2.55)$$

wobei $n_r \sin \alpha_{0.5}$ als numerische Apertur bezeichnet wird. Die Auflösung d_{ij} ist abhängig von der verwendeten Wellenlänge λ , dem halben Öffnungswinkel der vergrößernden Linse $\alpha_{0.5}$ und dem Brechungsindex n_r des Immersionsmediums, welches in den meisten Fällen Luft oder Vakuum ist. Unter Beachtung des Rayleigh-Kriteriums ergibt sich die Auflösung eines Lichtmikroskops im sichtbaren Bereich des Lichtes zu:^[239]

$$d_{ij} = \frac{0.61\lambda}{n_r \sin \alpha_{0.5}} \quad (2.56)$$

Entsprechend zu elektromagnetischen Wellen weißt auch Materie Welleneigenschaften auf. So besitzen Elektronen und Neutronen als Materiewellen nach de Broglie die Wellenlänge:^[90]

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad . \quad (2.57)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) und p der Impulsbetrag des Teilchens. Nimmt man als Näherung die numerische Apertur (also $n_r \sin \alpha_{0.5}$) mit eins an, so erhält man, dass d_{ij} in etwa der halben Wellenlänge der zur Abbildung verwendeten Strahlung entspricht. Einer der wesentlichen Vorteile der Elektronenmikroskopie ist die sehr kurze Wellenlänge der Elektronen, die sich folgendermaßen (relativistisch korrigiert) ergibt:^[239]

$$\lambda = \frac{h}{[2m_e eU(1 + \frac{eU}{2m_e c^2})]^{\frac{1}{2}}} \quad . \quad (2.58)$$

e bezeichnet die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und U die Beschleunigungsspannung der Elektronen. Die kinetische Energie der Elektronen entspricht dem Produkt von $e \cdot U$. Für diese Arbeit wurden ausschließlich Mikroskope mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Die Wellenlänge der Elektronen bei diesen Mikroskopen entspricht nach Gleichung 2.58 somit 1.97 pm.^[239]

Zur elektronenmikroskopischen Abbildung der Goldnanopartikel wurden in der vorliegenden Arbeit keine speziellen experimentellen Techniken angewendet. So beschränkte sich die Visualisierung auf konventionelle TEM-Abbildungen. Dennoch ist es sinnvoll, die zugrundeliegenden Kontrastentstehungsmechanismen zu kennen, um die präsentierten Abbildungen zu interpretieren. Elektronen wechselwirken als geladene Teilchen sowohl mit der Elektronenhülle als auch mit dem positiv geladenen Kern eines Atoms über die recht starke und langreichweitige Coulomb-Kraft. Zudem besitzen sie sowohl einen ausgeprägten Wellen- als auch Teilchencharakter, wodurch sich zahlreiche Kontrastentstehungsmechanismen ergeben. Allgemein lässt sich in der Elektronenmikroskopie zwischen Amplituden- und Phasenkontrast unterscheiden. Wie der Name andeutet, drückt sich die Phasenverschiebung der durch die Wechselwirkungen mit der Probe gestreuten Strahlung zur einfallenden Strahlung im Phasenkontrast aus. Dieser spielt in der konventionellen Abbildung jedoch eine dem Amplitudenkontrast untergeordnete Rolle. Für hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ist die Verwendung des Phasenkontrastes jedoch fundamental wichtig. Der Amplitudenkontrast kann in Massendicken- und Beugungskontrast unterschieden werden. Da die Absorption von Elektronen in typischen (sehr dünnen) TEM-Proben vernachlässigbar klein ist, kann man davon ausgehen, dass die so genannte Rutherford-Streuung den Hauptanteil des Massendickenkontrastes ausmacht.^[239] Unter Rutherford-Streuung versteht man die elastische, durch Coulomb-Wechselwirkungen eines Elektrons mit einem Atomkern hervorgerufene Streuung der Elektronen. Ein Teil der Gesamtintensität wird so zu verhältnismäßig großen Streuwinkeln aus dem zur Abbildung verwendeten Strahl herausgestreut und geht so nicht in die Hellfeld-Abbildung mit ein (vgl. Abbildung 2.10c). Somit erscheinen stark streuende Objekte in der Hellfeld-Abbildung dunkel, da ein Teil der Primärintensität an diesen Stellen aus der Projektionsfläche hinaus gestreut wird (vgl. Abbildung 2.10). Da die Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen in hohem Maß von der Anzahl der Protonen im Atomkern und damit der Ordnungszahl Z des entsprechenden chemischen Elementes abhängen, ist der Massendickenkontrast bei schweren Elementen erheblich größer als bei solchen mit niedrigem Z . Zudem steigt die Wahrscheinlichkeit eines Streuvorgangs mit der Massendichte des untersuchten Materials und der Probendicke. Für amorphe Materialien ist der Massendickenkontrast der vorherrschende Bildentstehungsmechanismus. Die von Z abhängige Intensitätsverteilung bei verhältnismäßig großen Winkeln ($>5^\circ$) kann mit Hilfe modernster Elektronenmikroskope zur atomar aufgelösten Abbildung mit chemischem Kontrast

verwendet werden (HAADF- high-angle annular dark field).^[240]

Ist das zu untersuchende Material kristallin, ergibt sich ein zusätzlicher Amplitudenkontrast durch Bragg-Beugung der Elektronen an der Kristallstruktur des Materials. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Rutherford-Streuung handelt es sich bei der Bragg-Beugung (auch als Diffraktion bezeichnet) um einen kohärenten jedoch ebenfalls elastischen Streuvorgang. Kohärente Streuung zeichnet sich dadurch aus, dass einfallender und gestreuter Strahl eine definierte Phasenbeziehung zueinander besitzen. Nach der Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.59)$$

ergibt sich, dass an einem Kristall gestreute Strahlung einer Wellenlänge λ konstruktiv interferiert, sobald der Gangunterschied $2d \sin \theta$ ein ganzzahliges Vielfaches n von λ ist.^[241] Aus dem Beugungswinkel 2θ zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl lässt sich der entsprechende Netzebenenabstand d bestimmen (vgl. Abbildung 2.10d) sofern n bekannt ist.

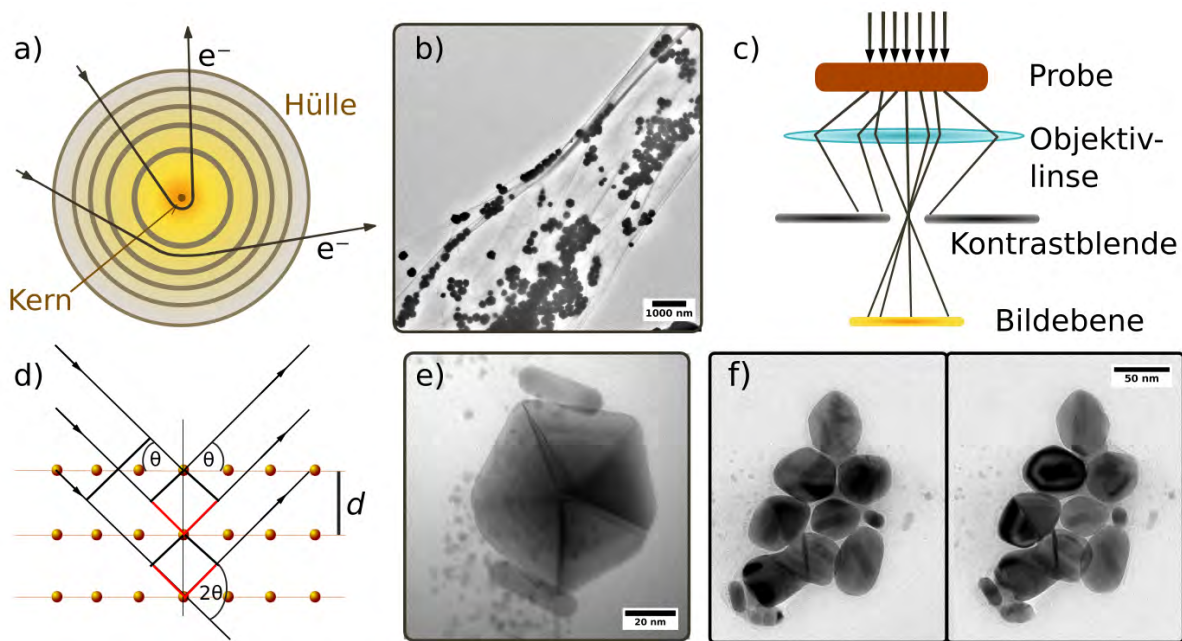


Abbildung 2.10: a) Schematische Darstellung der elastischen Streuung von Elektronen am positiv geladenen Atomkern (Rutherford-Streuung) und an der Elektronenhülle eines einzelnen Atoms. Der daraus resultierende Massendickenkontrast führt zum Sichtbarwerden der übereinanderliegenden amorphen Kohlenstoffschichten in b). In c) ist schematisch gezeigt, wie Streuung im Allgemeinen zur Amplitudenkontrastentstehung im TEM führt. In d) ist die Entstehung der Beugung von Elektronen an kristallinen Materialien dargestellt. Diese führt zusätzlich zu einem starken Beugungskontrast der Goldnanopartikel (AuNPs) in b), e) und f). Kristalldefekte wie Verzwillingung führen zu einem zusätzlichen Beitrag zum Beugungskontrast von AuNPs wie in e) gezeigt. In f) erkennt man am Beispiel von silberumhüllten Goldnanostäbchen, dass der Beugungskontrast stark von der Orientierung des Materials relativ zum einfallenden Elektronenstrahl abhängt, da beide Abbildungen unter verschiedenen Kippwinkeln des Probenhalters aufgenommen wurden.

Hieraus ergeben sich drei wesentliche Konsequenzen für die Beugungskontrastentstehung im TEM: Zum einen ist dieser stark von der Kristallorientierung abhängig und ändert sich so durch Verkipfung der Probe. Weiterhin ist θ im TEM in der Regel klein ($<5^\circ$). Instrumentell kann dadurch der Beugungskontrast durch die Wahl einer kleineren Kontrastblende erhöht werden (vgl. Abbildung 2.10c), sofern zur Abbildung der Primärstrahl benutzt wird. Hierbei spricht man von Hellfeld-Abbildung (engl.: *bright field*). Weiterhin beeinflussen Kristalldefekte wie Versetzungen, Korngrenzen, Zwillings Ebenen, Verspannungen usw. den Beugungskontrast erheblich. Aus diesem Grund eignet sich TEM hervorragend zur Untersuchung der Realstruktur kristalliner Materie.^[242] In dieser Arbeit wurde dieser Umstand lediglich zur Unterscheidung einkristalliner und polykristalliner Partikel benutzt. Dass die Trennung von Amplituden- und Phasenkontrast nicht eindeutig möglich ist, zeigt beispielhaft das Zustandekommen von Keilinterferenzen in einem fünffach verzwilligten Goldnanopartikel in Abbildung 2.10e. Dabei führt die Interferenz der Wellen von Primär- und gebeugten Strahl zu einer periodischen, dickenabhängigen Kontraständerung.

Hauptanliegen der TEM-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit war die qualitative sowie quantitative Analyse von Edelmetallnanopartikeln. Die Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) führt zu einer relativ hohen Ausbeute. Die Bildung von Nebenprodukten kann jedoch nicht vollständig unterdrückt werden. Durch die Auswertung der TEM-Abbildungen können diese vor allem einkristallinen Nanowürfel mit einer Kantenlänge zwischen 20 und 30 nm und vielfach verzwilligten, meist kugelartigen Partikel mit Durchmessern um 35 nm zugeordnet werden (vgl. Abbildung 2.11).

Die Quantifizierung der charakteristischen Längen der AuNRs (Durchmesser und Länge), der Würfel (Kantenlänge) und der verzwilligten Kugeln (Durchmesser) wurde mit Hilfe der imageJ-Software vorgenommen.^[243] In Abhängigkeit der jeweiligen Verteilungsbreite

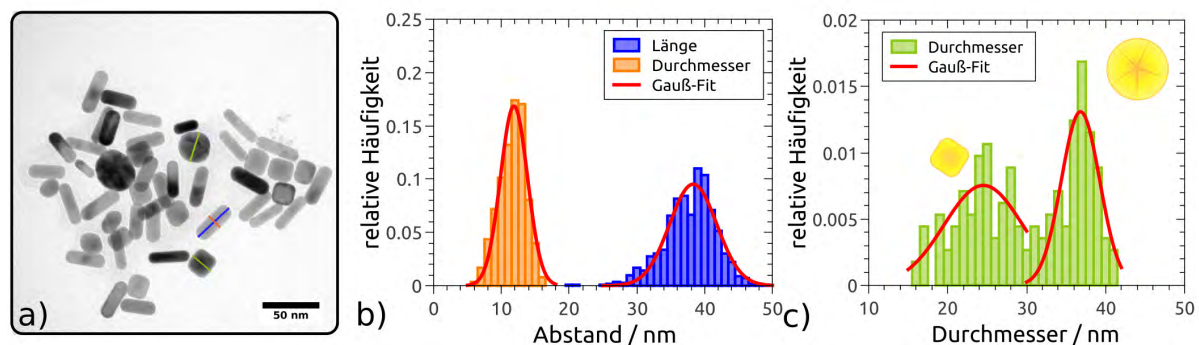


Abbildung 2.11: Die Quantifizierung der Partikelgröße aus TEM-Abbildungen (a) erfolgte über Ausmessen mittels der imageJ-Software.^[243] Dabei wurden Goldstäbchendurchmesser (orange), -länge (blau), Würfelkantenlänge und Kugeldurchmesser (beide grün) der Nebenprodukte ausgemessen und zu Histogrammen zusammengefasst. Durch Fitten mit Gauß-Funktionen wurden die entsprechenden Größenverteilungen der Stäbchen (b) und Nebenprodukte (c) bestimmt.

waren in der Regel mindestens 300 Partikel notwendig, um eine befriedigende Fitqualität der Größenverteilung zu erreichen. Meist wurden deutlich mehr Partikel ausgemessen. Das entsprach in etwa 10 verschiedenen TEM-Abbildungen pro Probe, wodurch ein guter Gesamteindruck über die Partikel der Dispersionen gewonnen werden konnte. Die absolute Häufigkeit einer charakteristischen Länge einer Partikelfraktion wurde schließlich auf die Gesamtzahl der untersuchten Partikel normiert, um die relative Häufigkeit einer bestimmten Größe zu erhalten.

Die so erhaltene Größenverteilung konnte durch eine Gauß-Funktion:

$$f(x) = \frac{A_g}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.60)$$

beschrieben werden. Hier ist σ die Standardabweichung und x_c der Wert der charakteristischen Länge mit der höchsten Wahrscheinlichkeit (Erwartungswert). A_g entspricht der Fläche unter der Funktion und fungiert demnach als Normierungsfaktor. Nach der Anpassung an die relative Häufigkeitsverteilung war A_g stets nahe bei eins (100%). Diese Auswertungen wurden zum Teil für die weitere Analyse von SAXS- und SANS-Daten verwendet oder für generelle Aussagen über die mesoskopische Zusammensetzung der kolloidalen Dispersionen.

Zwei wesentliche Limitierungen der Transmissionselektronenmikroskopie sollen hier nicht unerwähnt bleiben: Zum einen besteht eine Beschränkung in der untersuchbaren Probenmenge sowie der zur Untersuchung notwendigen Trocknung der flüssigen Dispersion. Ersteres wurde versucht zu umgehen, indem eine ausreichende Anzahl an Partikeln (>300) untersucht wurde. Zweiteres schien keinen negativen Einfluss auf die meisten Goldnanopartikel zu haben, jedoch war es nicht möglich auf diese Weise TEM-Proben von Seed-Partikeln herzustellen. In diesem Fall konnten extreme Auswirkungen der Trocknung in Form von Aggregation und Kristallisation des Stabilisators beobachtet werden. TEM und SAXS/SANS ergänzen sich daher hervorragend, da die Kleinwinkelstreuung an nativen Lösungen und verhältnismäßig großen Volumina durchgeführt werden kann. Im Gegenzug benötigen alle SAXS/SANS-Fitmodelle gewisse Annahmen bezüglich der Morphologie der untersuchten Partikel, welche sich durch TEM verifizieren lassen.

Um das Problem der Probentrocknung zu umgehen, wurden in dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Herrn Dr.-Ing. Andreas Hutzler (Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente, FAU Erlangen-Nürnberg) sowie Herrn Dipl.-Chem Robert Branscheid (Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung, FAU Erlangen-Nürnberg) Untersuchungen an einigen Proben mittels Flüssigzellen-TEM (engl.: *liquid cell*, LCTEM) und cryo-TEM durchgeführt. In Abbildung 2.12 sind schematisch die Unterschiede der konventionellen drop-casting-Methode (2.12a), der LCTEM- (2.12b) und der cryo-TEM-Präparation (2.12c) gezeigt. Da in dieser

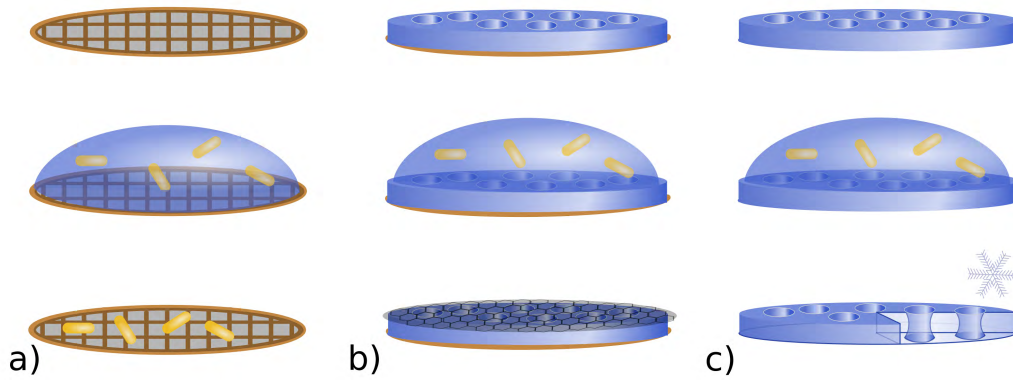


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Präparation nach der herkömmlichen drop-casting- (a), der LCTEM- (b) und der cryo-TEM-Methode (c). In a) wird die kolloidale Lösung auf ein mit amorphem Kohlenstoff belegtes Kupfernetzchen getropft, das Lösungsmittel verdampft und die Nanopartikel bleiben zurück. Für LCTEM wird die Lösung in einer Mikrostruktur eines Trägers eingesperrt und in diesem speziellen Fall die Zelle durch Graphen gegen Vakuum abgedichtet. Für cryo-TEM wird ein möglichst dünner Flüssigkeitsfilm erzeugt und sehr schnell abgekühlt, sodass Wasser amorph erstarrt und die enthaltenen Strukturen erhalten bleiben.

Arbeit die Untersuchungen mit LCTEM und cryo-TEM nicht selbstständig, sondern von den jeweiligen Experten durchgeführt wurden, werden im Folgenden beide Konzepte nur sehr kurz beschrieben.

Die Idee Flüssigkeiten direkt im TEM zu untersuchen, bietet die Möglichkeit kolloidale Systeme in ihrer natürlichen Form zu beobachten und ist daher schon relativ alt.^[244] Limitierend sind dabei vor allem zwei Dinge: Zum einen muss sich die Flüssigkeit in einem gegen das Vakuum im Inneren des TEMs abgedichteten Gefäß befinden. Zum anderen muss es sich dabei um einen äußerst dünnen Flüssigkeitsfilm (100-200 nm) handeln, um für Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von etwa 300 kV weitestgehend transparent zu sein. Dies gilt natürlich ebenfalls für das Fenstermaterial der eigentlichen Flüssigzelle. Die Fertigung einer Flüssigzelle erfordert hoch präzisierte Fertigungsverfahren, wie sie verschiedene lithographische Methoden darstellen.^[33,245] In dieser Arbeit wird nicht auf den komplexen Aufbau und die Fertigung einer solchen Zelle eingegangen, sondern lediglich das Konzept verdeutlicht.^[246,247] Letztlich ist das Grundprinzip das Folgende: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in eine Mikrostruktur (wie einem Quantifoil®) eingesperrt und diese von beiden Seiten mit einem elektronentransparenten Material wie Graphen oder Siliziumnitrid abgedichtet (vgl. Abbildung 2.12b).^[248] Bei der Befüllung wird die Flüssigkeit durch Kapillarkräfte in die Mikrostruktur gezogen. Da es sich hierbei um ein geringes Volumen handelt, muss die Zelle rasch verschlossen werden, um dem Verdunsten der Flüssigkeit entgegenzuwirken.

Eine andere Möglichkeit Nanostrukturen in Dispersionen möglichst unverändert im TEM zu untersuchen, ist die Kryotransmissionselektronenmikroskopie (cryo-TEM). Hier liegt die Herausforderung vor allem bei der Probenpräparation.^[249] Gelingt diese, lassen sich biologische

Proben, aber auch selbst-organisierte Strukturen wie Mizellen oder Vesikel untersuchen.^[130,250] Die experimentelle Umsetzung der Probenpräparation ist sehr anspruchsvoll und benötigt Geschick und Erfahrung, um Fehlinterpretationen und Artefakte in der späteren Auswertung der Abbildungen zu vermeiden.^[251] Schematisch ist das Prinzip der Probenpräparation in Abbildung 2.12c dargestellt: Zunächst wird die Flüssigkeit auf einen löchrigen Träger gebracht und versucht einen möglichst dünnen Flüssigkeitsfilm zu erhalten. Dieser Träger besteht beispielsweise aus einem löchrigen Kohlenstofffilm oder sogenannten Quantifoil®.^[252] Ersteres weist ein zufälliges Lochmuster auf, während zweiteres eine periodische Anordnung der Löcher aufweist, die einen Durchmesser von ca. $1\mu\text{m}$ besitzen. Anschließend wird die Probe sehr schnell abgekühlt (vitrifiziert, $\sim 10^5\text{ K/s}$), um das Wasser in der Probe glasartig, also ohne zu kristallisieren erstarren zu lassen.^[253] Damit bleiben im Idealfall die zu untersuchenden Strukturen weitestgehend erhalten und ein starker Beugungskontrast der Matrix wird im TEM vermieden. Zum Abkühlen wird eine Flüssigkeit benötigt, die selbst eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt um rasch Wärme aus der Probe abtransportieren zu können. Zudem muss sie einen niedrigen Erstarrungspunkt, einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt und eine große Wärmekapazität besitzen, damit sich keine Dampfschicht zwischen Probe und Flüssigkeit ausbildet (Leidenfrost-Effekt).^[254] Das würde einem schnellen Erstarren der Probe und einer gleichmäßigen Benetzung entgegenwirken.^[249] Die Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Stickstoff ist mit etwa $400\frac{\text{K}}{\text{s}}$ zu niedrig, weshalb zum Abkühlen der Probe häufig flüssiges Ethan oder Propan verwendet wird, welche eine 300-440mal höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen (etwa $13000\text{-}15000\frac{\text{K}}{\text{s}}$).^[252] Der Erstarrungspunkt liegt bei 60 K, der Siedepunkt bei 184 K und die Wärmekapazität ist mit $68.5\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (bei 94 K) recht hoch.^[252] Für ein optimales Ergebnis der Probenpräparation darf die Flüssigkeit vor dem Erstarren nicht verdunsten. Weiterhin muss anschließend die Bildung von Kondenswasser auf der Probe vermieden werden und die Probe darf nicht wieder auftauen, weshalb spezielle Präparationsapparate und Probenhalter für cryo-TEM entwickelt wurden.^[34]

2.5.3 Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlung

Die zentrale Charakterisierungsmethode dieser Arbeit ist die Kleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle scattering*, SAS) mit Röntgen- (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) und Neutronenstrahlung (engl.: *small-angle neutron scattering*, SANS). Aus Gleichung 2.59 geht hervor, dass der Winkel unter dem die konstruktive Interferenz zwischen einfallender und austretender Welle erfüllt ist, von der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung und dem Gangunterschied abhängt. Der Gangunterschied ist wiederum direkt mit dem Netzebenenabstand d und damit einer charakteristischen Länge innerhalb der Kristallstruktur verknüpft. Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen: Zum einen streuen größere Strukturen (z.B. Flüssigkristalle oder Nanopartikel) bei kleineren Winkeln als feiner strukturierte Systeme mit Netzebenen-

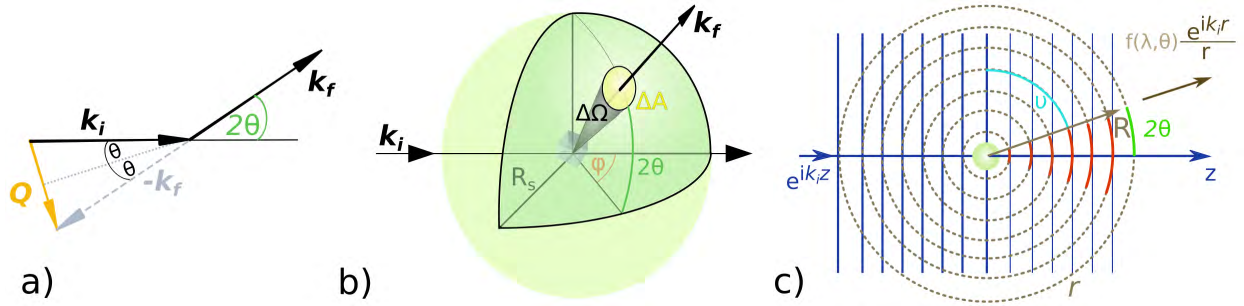


Abbildung 2.13: a) Der Impulsübertragsvektor $\mathbf{Q}$ (orange) ergibt sich aus der Differenz der Wellenvektoren von einfallender und gestreuter Welle $\mathbf{k}_i$ und $\mathbf{k}_f$. b) Schematische Darstellung der Streuung in ein Raumwinkelement $\Delta\Omega$ durch die Ablenkung in 2θ und φ sowie die durch $\Delta\Omega$ aufgespannte Fläche ΔA auf der Kugeloberfläche der Kugel mit Radius R_s . c) Schematische Darstellung eines elastischen, kohärenten Streuvorgangs einer ebenen Welle (blau) an einem isolierten Streuzentrum (grün). Dieses Atom wird zum Zentrum einer neuen Kugelwelle (hellbraun), welche konstruktiv mit der einfallenden Welle interferiert (rot dargestellt).

abständen von wenigen Å wie z.B. Kristalle. Zweitens ändert sich der Streuwinkel sobald in zwei gleichartigen Experimenten unterschiedliche Wellenlängen zur Streuung verwendet werden. Daher ist es sinnvoll, eine wellenlängenunabhängige Größe statt des Streuwinkels einzuführen. Die Vektordarstellung (vgl. Abbildung 2.13a) führt analog zu Gleichung 2.59 zu folgendem Ergebnis: Sowohl für Röntgen- als auch für Neutronenstreuung ist der Betrag des Streuvektors $\mathbf{Q}$ gegeben durch $Q = |\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i|$, wobei $\mathbf{k}_i$ und $\mathbf{k}_f$ die Wellenzahlvektoren der einfallenden und der austretenden Welle sind. Q ergibt sich dann nach:

$$Q^2 = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i|^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos(2\theta) \quad . \quad (2.61)$$

Für elastische Streuung gilt $k = k_f = k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) = \frac{2\pi}{d} \quad (2.62)$$

mit d dem zu Q korrespondierenden Realraumabstand.

Das Ziel eines Streuexperimentes ist es, die durch eine Probe gestreute Intensität mit der Struktur oder Dynamik der Probe zu korrelieren. Hierzu ist es notwendig, die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Probe zu quantifizieren. Nachfolgend wird ein experimenteller Aufbau angenommen, der dem in Abbildung 2.13b schematisch dargestellten Aufbau ähnelt und in folgender Weise beschrieben werden kann: Trifft ein Neutronen- oder Röntgenstrahl auf eine Probe, so wird ein Teil der Strahlung relativ zur Richtung des einfallenden Strahls abgelenkt. Ist der Detektor weit genug von der Probe entfernt, so kann die Anzahl an Photonen bzw. Neutronen pro Sekunde $Z(2\theta, \varphi)$, die in die Richtung gegeben durch φ und 2θ in das Raumwinkelement $\Delta\Omega$ gestreut werden, als $\frac{Z(2\theta, \varphi)}{\Delta\Omega}$ experimentell bestimmt

werden. Die Winkel φ und 2θ sind Teil eines Kugelkoordinatensystems dessen Ursprung sich genau an der Position der Probe befindet. Der Detektor ist soweit von diesem Ursprung entfernt, dass die Abstände der Streuzentren innerhalb der Probe klein gegenüber dem Abstand des Detektors sind (Fernfeld-Näherung). Die Anzahl an Röntgenphotonen bzw. Neutronen pro Sekunde (Zählrate, $Z(2\theta, \varphi)$), die an N identischen Streuzentren gestreut und mit dem Fluss des Primärstrahls Φ_0 (in Photonen bzw. Neutronen pro Sekunde und cm^2) und dem Raumwinkelement $d\Omega$ normiert wurden, wird als differentieller Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ bezeichnet:^[255]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{el} = \frac{Z(2\theta, \varphi)}{N\Phi_0 d\Omega} \quad . \quad (2.63)$$

Gleichung 2.63 gilt für elastische Streuvorgänge (Index el), d.h. die Energie und damit die Wellenlänge von einfallender und gestreuter Welle sind gleich groß. In den durchgeführten Experimenten wurde davon ausgegangen, dass inelastische Streuprozesse eine vernachlässigbare Rolle gespielt haben. Der Raumwinkel Ω ist das dreidimensionale Analogon zum Bogenmaß und wird erhalten durch:

$$d\Omega = \frac{dA}{R_s^2} \quad . \quad (2.64)$$

Hierbei ist dA eine Teilfläche der Kugeloberfläche einer Kugel mit Radius R_s , die durch $d\Omega$ umschlossen wird (siehe 2.13b).

Um Streuvorgänge zu quantifizieren, ist es sinnvoll, zunächst die Streuung einer ebenen Welle an einem isolierten Streuobjekt zu betrachten. Das kann im Fall von Neutronenstreuung ein Atomkern, im Fall von Röntgenstreuung ein Elektron sein. Es wird weiter von einer einfallenden, ebenen Welle ψ_i ausgegangen, die sich in Richtung der Koordinatenachse $\mathbf{z}$ eines kartesischen Koordinatensystems ausbreitet und durch die Amplitude ψ_0 und den Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ ($k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) mit Wellenlänge λ festgelegt ist:^[256]

$$\psi_i = \psi_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{z})} \quad , \quad (2.65)$$

mit der imaginären Einheit i ($i^2 = -1$). Befindet sich das punktförmige Streuobjekt in Ruhe, d.h. dessen Auslenkung ist klein gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Welle, so wird die Abstrahlung einer sich kugelförmig ausbreitenden Welle mit Amplitude ψ_f beobachtet:^[256]

$$\psi_f = \psi_0 f(\lambda, 2\theta) \frac{e^{i(\omega t - \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R})}}{R} \quad . \quad (2.66)$$

Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.13c dargestellt. Die Amplitude der gestreuten Welle hängt von der Streurichtung, also dem Streuwinkel 2θ ab.^[257] $\mathbf{k}_f$ bezeichnet den

Wellenzahlvektor der gestreuten Welle und $\mathbf{R}$ den Abstand vom Kugelwellenzentrum. Die Funktion $f(\lambda, 2\theta)$ enthält die Wahrscheinlichkeit, dass die ebene Welle mit der Wellenlänge λ vom Streuzentrum gestreut wird.

Die Wahrscheinlichkeit $f(\lambda, 2\theta)$ hängt maßgeblich von der Art der Wechselwirkung ab und ist für Neutronen- und Röntgenstrahlung daher verschieden. Neutronen wechselwirken im Wesentlichen mit dem Atomkern. Der Durchmesser des Atomkerns beträgt etwa $\approx 10^{-14}$ m.^[258] Die Wellenlänge von thermischen Neutronen liegt üblicherweise im Bereich von $0.1 - 20$ Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Die Wellenlänge der Neutronen ist damit weit größer als die Länge auf der Wechselwirkungen mit dem Atomkern stattfinden. Für diesen Fall ergibt sich aus der Streutheorie, dass die gestreute Welle kugelsymmetrisch (S-Welle) und damit $f(\lambda, 2\theta)$ unabhängig von 2θ und φ ist.^[259] Für Neutronenstreuung gilt:^[255]

$$f(\lambda, 2\theta) = -b \quad (2.67)$$

Den Betrag von b bezeichnet man als Streulänge. Ist der Betrag von b hoch, ist die Streuwahrscheinlichkeit der Neutronen an einem isolierten Atomkern ebenfalls groß. Besitzt b ein negatives Vorzeichen, sind einfallende und gestreute Welle um 180° phasenverschoben. Die Streulänge ist eine komplexe Funktion, wobei der Imaginärteil die Absorption eines Neutrons durch den Atomkern berücksichtigt. Für die meisten chemischen Elemente und deren Isotope ist der Imaginärteil von b vernachlässigbar klein. Für einige Kerne (z.B. ^{10}B , ^{113}Cd , ^{157}Gd) ist der Imaginärteil von b und damit die Absorption der Neutronen einer bestimmten Wellenlänge groß. Die Streulänge ist isotonenabhängig und ändert sich nicht systematisch mit der Lage des jeweiligen Elementes im Periodensystem der Elemente. Beispielsweise besitzt Wasserstoff eine negative ($b(\text{H}) = -0.374 \cdot 10^{-14} \text{ m}$) und Deuterium eine positive ($b(\text{D}) = 0.668 \cdot 10^{-14} \text{ m}$) Streulänge für Neutronen.^[260] Unter Berücksichtigung der Streulänge ergibt sich aus den Gleichungen 2.66 und 2.67:

$$\psi_f = -\frac{b}{R} \psi_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}_f \mathbf{R})} \quad (2.68)$$

Die Intensität der an einem Atomkern ($N = 1$) gestreuten Strahlung I ergibt sich mithilfe von Gleichung 2.68:

$$I = |\psi_f|^2 = \psi_f \cdot \psi_f^* = \frac{b^2}{R^2} \Phi_0 \quad (2.69)$$

wobei $\Phi_0 = |\psi_0|^2$ die Intensität des einfallenden Neutronenstrahls beschreibt. Die Anzahl an gestreuten Neutronen pro Sekunde (Zählrate der Neutronen, $Z(2\theta, \varphi)$), die auf die Fläche dA

eines Detektors trifft, ergibt sich dann nach:

$$dZ(2\theta, \varphi) = \frac{b^2}{R^2} \Phi_0 dA \quad (2.70)$$

und Gleichung 2.63 vereinfacht sich mithilfe von Gleichung 2.64 zu:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{el} = \frac{b^2}{R^2} \frac{\Phi_0 dA}{\Phi_0 d\Omega} = b^2 \quad (2.71)$$

Hieraus ergibt sich der totale Streuquerschnitt σ_{tot} für die Streuung von Neutronen an einem isolierten Atomkern:^[255,261]

$$\sigma_{tot} = \int_{4\pi} b^2 d\Omega = 4\pi b^2 \quad (2.72)$$

Die Streuung eines Neutrons hängt maßgeblich von der Zusammensetzung und dem Spin des Atomkerns ab. Für die Streuung eines Neutrons mit dem Spin $\frac{1}{2}$ am Atomkern eines Isotops eines Elementes mit Spin s existieren zwei Spin-Zustände $S^+ = s + \frac{1}{2}$ und $S^- = s - \frac{1}{2}$ mit den entsprechenden Streulängen b^+ und b^- . So tragen diese Streulängen mit den Wahrscheinlichkeiten ω^+ und ω^- zum kohärenten Streuquerschnitt σ_{coh} bei:^[256]

$$\sigma_{coh} = 4\pi(\omega^+ b^+ + \omega^- b^-)^2 \quad (2.73)$$

Zwei Isotope des gleichen chemischen Elementes besitzen die gleiche Anzahl an Protonen jedoch verschieden viele Neutronen im Atomkern und hierdurch häufig unterschiedliche Kernspins. Die Folge ist, dass sich die Streulänge b zwischen zwei Isotopen erheblich voneinander unterscheiden kann. Bei einem realen Streuexperimente liegt eine Atomsorte i als Mischungen der jeweiligen Isotope mit entsprechenden Kernspins vor. $\langle b_i \rangle$ bezeichnet die Mittelung der Streulänge der Atomsorte i über deren Isotope und Spinzustände und wird als kohärente Streulänge bezeichnet:^[262]

$$b_i^{coh} = \langle b_i \rangle \quad (2.74)$$

Die inkohärente Streulänge ist definiert als die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung:^[262]

$$b_i^{inc} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (2.75)$$

Nach Gleichung 2.72 ergeben sich kohärenter σ_{coh} und inkohärenter Streuquerschnitt σ_{inc}

Tabelle 2.3: Kohärente und inkohärente Streulängen der Streuung von Neutronen an einem Wasserstoff- (H) und einem Deuterium-Kern (D). Kohärenter (σ_{coh}) und inkohärenter Streuquerschnitt (σ_{inc}) derselben in barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).^[262]

Kern	Spin s	b_i^{coh} / cm	b_i^{inc} / cm	$\sigma_{coh} / \text{barn}$	$\sigma_{inc} / \text{barn}$
H	$\frac{1}{2}$	$-0.38 \cdot 10^{-12}$	$2.52 \cdot 10^{-12}$	1.76	79.90
D	1	$6.67 \cdot 10^{-12}$	$4.03 \cdot 10^{-12}$	5.59	2.04

zu:^[262]

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b_i \rangle^2 \quad (2.76)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi (\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2) = 4\pi \langle (b_i - \langle b_i \rangle)^2 \rangle \quad (2.77)$$

Hieraus ergibt sich der mittlere totale Streuquerschnitt σ :^[255,262]

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (2.78)$$

In Tabelle 2.3 sind die kohärenten und inkohärenten Streulängen sowie Streuquerschnitte für die Streuung von Neutronen an einem Wasserstoff- beziehungsweise Deuterium-Atom zusammengestellt. Der hohe Wert von σ_{inc} gegenüber σ_{coh} für Wasserstoff macht deutlich, dass H-Atome im wesentlichen inkohärent streuen. Die große Differenz der kohärenten Streulängen b^{coh} von Wasserstoff und Deuterium kann gezielt zur Untersuchung wasserstoffhaltiger Strukturen verwendet werden, wie in Abschnitt 2.5.5 beschrieben wird.

Anders als Neutronen werden Röntgenstrahlen fast ausschließlich an den Elektronen der Atome gestreut. Die Streuung von Röntgenstrahlen am Atomkern ist etwa 10^6 mal schwächer als die Streuung an den Elektronen der Atomhülle und kann daher vernachlässigt werden.^[263] Für Röntgenstreuung ist die Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung üblicherweise viel größer als die Resonanzfrequenz der Elektronen, weshalb diese als freibeweglich angesehen und Effekte der chemischen Bindung nicht berücksichtigt werden müssen. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes der Röntgenstrahlen beginnen die Elektronen zu oszillieren und der Streuvorgang kann nach der Thomson-Streuung beschrieben werden. Für eine ebene, monochromatische Welle mit elektrischem Feld:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})} \quad (2.79)$$

ergibt sich die gestreute Welle nach Streuung an einem isolierten, ungebundenen Elektron mit:^[256]

$$\mathbf{E}_f = -\mathbf{E}_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{1}{R} \sin \vartheta \cdot e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R})} \quad (2.80)$$

Hier ist e die Elementarladung, m_e die Ruhemasse eines Elektrons und $R = |\mathbf{R}|$ der Abstand zwischen Detektor und Elektron. Die Amplitude der gestreuten Welle E_f ergibt sich mit $\vartheta = 90 - 2\theta$ zu:^[256]

$$E_f = |\mathbf{E}_f| = E_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{1}{R} \cos 2\theta \quad . \quad (2.81)$$

Die Fernfeld-Näherung für einen hertzschen Dipol führt in Analogie zur Neutronenstreuung zu einer Streulänge eines Elektrons für Röntgenstrahlung b_e :^[263]

$$b_e(2\theta) = \frac{e^2}{m_e c^2} \cos 2\theta = r_e \cos 2\theta \quad , \quad (2.82)$$

mit dem klassischen Elektronenradius $r_e = 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm. Durch diese Gleichung wird deutlich, dass im Gegensatz zur Neutronenstreuung die Streulänge des isolierten Streuzentrums (Elektrons) für Röntgenstrahlung mit zunehmenden Streuwinkel 2θ abnimmt. Der Polarisierungsfaktor $\cos 2\theta$ wird für kleine Winkel eins.

Um die Streuamplitude $f_a(\mathbf{Q})$ eines Atoms mit Z_e Elektronen für Röntgenstreuung zu bestimmen, müssen die Wellenfelder der gestreuten Wellen der einzelnen Elektronen berücksichtigt werden. Hierzu wird die Elektronendichteverteilung $\rho_e(\mathbf{r})$ verwendet, um die zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen am Ort $\mathbf{r}$ zu beschreiben:^[263]

$$f_a(\mathbf{Q}) = r_e \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad . \quad (2.83)$$

Ein isoliertes Atom kann als kugelsymmetrisch angenommen werden. In diesem Fall kann $\mathbf{r}$ durch den Betrag $r = |\mathbf{r}|$ ersetzt werden, indem der Phasenterm $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}$ über alle Richtungen von $\mathbf{r}$ gemittelt wird:^[264]

$$\langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \rangle_{\Omega_r} = \frac{\sin(Qr)}{Qr} \quad (2.84)$$

und Gleichung 2.83 vereinfacht sich zu:^[263]

$$f_a(Q) = r_e \int_0^\infty \frac{\sin(Qr)}{Qr} \rho_e(r) 4\pi r^2 dr \stackrel{Q \rightarrow 0}{=} r_e \int_0^\infty \rho_e(r) 4\pi r^2 dr = r_e Z_e \quad . \quad (2.85)$$

Die Streuamplitude oder auch Atomformamplitude $f_a(Q)$ für ein Atom ergibt sich für kleine Winkel aus $f_a = r_e Z_e$. Für Streuexperimente bei kleinen Winkeln hängt die Streuamplitude unmittelbar mit der Elektronenzahl des Atoms zusammen und steigt proportional mit der Ordnungszahl des chemischen Elementes.

Die bisherigen Betrachtungen zu f_a gingen davon aus, dass die eingestrahlte Röntgenstrahlung weit höhere Energien besitzt als die elektronischen Übergänge innerhalb des streuenden Atoms. Sobald sich die eingestrahlte Energie nahe der Absorptionskante des untersuchten chemischen Elementes befindet, kommt es zu signifikanter Absorption der Röntgenstrahlung und Beeinflussung der Streuamplitude in Abhängigkeit der Energie E der eingestrahlten Welle. Zur mathematischen Beschreibung dieses Effektes existieren zahlreiche Modelle, die beispielsweise in den *International Tables for Crystallography* zusammengefasst sind und hier nicht weiter besprochen werden.^[265] Anschaulich lässt sich die Streuamplitude bei kleinen Streuwinkeln folgendermaßen schreiben:

$$f(E) = f_a + f'(E) + if''(E) \quad . \quad (2.86)$$

f_a beschreibt die Atomformamplitude, wie sie bei großen Energien und damit weit entfernt von Resonanzbedingung auftreten würde. $f'(E)$ und $f''(E)$ sind bei großen Energien vernachlässigbar klein, ändern sich jedoch bei Energien nahe der Absorptionskante des jeweiligen Elementes.

Wird die Streuung einer Welle an einem einzigen Elektron beziehungsweise Atomkern auf eine reale Probe erweitert, so besitzt diese eine Vielzahl von Streuzentren, deren ausgesendete Partialwellen interferieren und letztlich zu einer von Q abhängigen Verteilung der gestreuten Intensität $I(\mathbf{Q}) = |\psi_f|^2$ führen. Hierzu wird zunächst ein einzelnes streuendes Atom j betrachtet, welches sich allgemein nicht im Ursprung des gewählten Koordinatensystems befindet. Die Position dieses Atoms ist durch den Vektor $\mathbf{r}_j$ gegeben und ist zeitlich konstant. In Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit $f(\lambda, \theta)$ eines Streuvorgangs der ebenen Welle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_i = (0, 0, k_i)$ in einen bestimmten Winkel 2θ ergibt sich die Streuamplitude nach Streuung an diesem Atom $[\delta\psi_f]_j$ an der Position $\mathbf{R}$ aus folgender Erweiterung von Gleichung 2.66:

$$[\delta\psi_f]_j = \psi_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R})} f_j(\lambda, 2\theta) \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}_j)}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} \quad , \quad (2.87)$$

wobei $\mathbf{k}_f$ der Wellenzahlvektor der gestreuten Welle ist. Für $\mathbf{r}_j=0$ - also einem Streuzentrum im Koordinatenursprung - erhält man wieder Gleichung 2.66. In den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass die Amplitude der gestreuten Welle gegenüber der ungestreuten Welle vernachlässigbar klein ist, sodass der Primärstrahl als unbeeinflusst angesehen werden kann. Mehrfachstreuung wird nicht berücksichtigt. Wird von diesen Voraussetzungen ausgegangen, gilt die 1. Bornsche Näherung. Die Amplitude der gestreuten Welle ψ_f an der Position $\mathbf{R}$ kann dann als Summe der Einzelbeiträge aller N Atome, die zur Streuung beitragen, berechnet werden. Wird zudem $\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ durch $\mathbf{Q}$ (vgl. Gleichung 2.61) ersetzt, ergibt sich folgende

Form:^[255]

$$\psi_f = \psi_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}_f \mathbf{R})} \sum_{j=1}^N f_j(\lambda, 2\theta) \frac{e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} \quad (2.88)$$

Ist der Abstand zwischen Probe und Detektor ($\mathbf{R}$) groß gegenüber der Größe der Probe, so lässt sich die Fraunhofer- beziehungsweise Fernfeld-Näherung anwenden. Folgende Vereinfachung lässt sich dann durchführen:^[255]

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j| \approx |\mathbf{R}| = R \quad . \quad (2.89)$$

Die gestreute Intensität $I(\mathbf{Q})$ lässt sich analog zu Gleichung 2.69 aus Gleichung 2.88 bestimmen:^[255]

$$I(\mathbf{Q}) = |\psi_f|^2 = \psi_f \cdot \psi_f^* = \frac{\Phi_0}{R^2} \left| \sum_{j=1}^N f_j(\lambda, 2\theta) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad . \quad (2.90)$$

Die Verbindung von Gleichung 2.63, 2.64 und Gleichung 2.70 stellt den Zusammenhang zwischen differentiellen Streuquerschnitt und gestreuter Intensität her:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{dZ(2\theta, \varphi)}{N\Phi_0 d\Omega} = \frac{I(\mathbf{Q})dA}{N\Phi_0 d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N f_j(\lambda, 2\theta) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad . \quad (2.91)$$

Für die Streuung von Neutronen erhält man folglich:^[255]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (2.92)$$

und für Röntgenstreuung:^[255]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N f_{a,j}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad . \quad (2.93)$$

Der differentielle Streuquerschnitt einer Probe lässt sich nun über die Summation der Amplituden aller an j Atomkernen (für Neutronen) beziehungsweise Elektronen (für Röntgenstrahlung) gestreuten Wellenfeldern erhalten. Stattdessen ist es ebenso möglich die Streulängendichte $\rho_b(\mathbf{r}_j)$ (SLD) am Ort $\mathbf{r}_j$ zu verwenden, sodass die Anzahl an Streuzentren in einem Volumenelement dV durch $\rho_b(\mathbf{r}_j)dV$ gegeben ist.^[264] Die Summation kann so durch eine Integration

über das bestrahlte Probenvolumen V ersetzt werden:^[266]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \int_V \rho_b(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} d^3\mathbf{r} \right|^2 . \quad (2.94)$$

Sind die Streuzentren einer bestimmten Streulänge nicht vollständig homogen über die Probe verteilt, so variiert die SLD innerhalb der Probe in Abhängigkeit von der räumlichen Anordnung der Streuzentren. Gleichung 2.94 macht deutlich, dass sich $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ über das Betragsquadrat der Fourier-Transformation der räumlichen Streulängendichte-Verteilung ergibt. Diese räumliche Verteilung der SLD ist direkt mit der atomaren, molekularen und mesoskopischen Struktur der Probe verbunden. Diese Informationen liegen auf unterschiedlichen Längenskalen, weshalb deren Untersuchbarkeit mittels Streumethoden durch den experimentell zugänglichen Q -Bereich eingeschränkt wird. Unter der Annahme eines kompakten Partikels mit konstanter SLD und definierter Größe und Form, wird das Integral in Gleichung 2.94 als Formamplitude $F(\mathbf{Q})$ des Partikels bezeichnet und es ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} |F(\mathbf{Q})|^2 = \frac{1}{N} I(\mathbf{Q}) , \quad (2.95)$$

mit dem Formfaktor $|F(\mathbf{Q})|^2$ des Partikels. Für die Berechnung von $|F(\mathbf{Q})|^2$ ergibt sich folgendes Integral:^[263]

$$I(\mathbf{Q}) = |F(\mathbf{Q})|^2 = F(\mathbf{Q})F^*(\mathbf{Q}) = \int_{V_1} \int_{V_2} \rho_b(\mathbf{r}_1) \rho_b^*(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 . \quad (2.96)$$

Hier besitzen zwei Punkte an den Positionen $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2$ den relativen Abstand $\mathbf{r}$ zueinander:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 . \quad (2.97)$$

Die Lösung von Gleichung 2.96 erfolgt zunächst über die Summation aller Paare mit konstanten Abstand $\mathbf{r}$. Anschließend wird über alle möglichen $\mathbf{r}$ integriert:^[263]

$$I(\mathbf{Q}) = |F(\mathbf{Q})|^2 = \int_V e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \int_{V_1} \rho_b(\mathbf{r}_1) \rho_b^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}_1 = \int_V \Gamma(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} , \quad (2.98)$$

wobei $\Gamma(\mathbf{r})$ mathematisch die Faltung ($\otimes$) der Streulängendichte mit sich selbst und so eine Autokorrelation der Streulängendichte darstellt:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \rho_b(\mathbf{r}) \otimes \rho_b(-\mathbf{r}) . \quad (2.99)$$

$\Gamma(\mathbf{r})$ wird als Patterson-Funktion bezeichnet. Die Streulängendichteverteilung $\rho_b(\mathbf{r})$ ist durch

ein Streuexperiment somit nicht direkt zugänglich.

2.5.4 Kleinwinkelstreuung (SAS) von Neutronen (SANS) und Röntgenstrahlen (SAXS)

Mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung können Nanostrukturen untersucht werden, die sich in einem Medium mit verschiedener Streulängendichte befinden. Hierzu zählen beispielsweise kolloidale Systeme von Nanopartikeln, Mizellen oder Flüssigkristallen in wässriger Lösung aber auch nanoporöse Materialien. Nanopartikel bestehen abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung aus verschiedenen Atom- bzw. Molekülsorten. In SAS-Experimenten betrachtet man einen Q -Bereich in dem die auflösbaren Abstände von $\Gamma(\mathbf{r})$ oberhalb interatomarer Abstände liegen. Mizellen bestehen beispielsweise aus amphiphilen Molekülen, die aus verschiedenen Atomsorten aufgebaut sind. Die Annahme einer konstanten Streulängendichte innerhalb eines anorganischen Nanopartikels beispielsweise vereinfacht die mathematische Modellierung erheblich und ist im geeigneten Q -Bereich zulässig. Die Streulängendichte eines Moleküls oder Nanopartikels ergibt sich dann aus der Summe der einzelnen Streulängen b_j gemittelt über das molekulare Volumen V_m :

$$\rho_b = \frac{\sum_j b_j}{V_m} = \frac{\rho N_A \sum_j b_j}{M} \quad . \quad (2.100)$$

Hierbei entspricht N_A der Avogadrozahl ($N_A = 6,0221367 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$) und M der molaren Masse des Partikels. Im Fall von Röntgenstreuung wird in diese Gleichung die Atomformamplitude $f_{a,j}$ (vgl. Gleichung 2.85) anstelle von b_i eingesetzt.

Für isotrope Systeme lässt sich für Gleichung 2.98 eine wesentliche Vereinfachung herstellen. In den meisten Fällen werden verdünnte Dispersionen von Nanopartikeln untersucht, bei denen die Partikel willkürlich in der Dispersion verteilt und orientiert sind. Es spielt dabei keine Rolle, ob es sich tatsächlich um isotrope Partikel handelt oder anisotrope Partikel, die im zeitlichen Mittel alle möglichen Orientierungen einnehmen, solange die Dauer des Streuexperimentes lang genug ist. Das System kann dann statistisch als strukturell isotrop angenommen werden. Unter dieser Annahme kann die Richtung von $\mathbf{r}$ in Gleichung 2.98 vernachlässigt und für $\mathbf{r}$ der Betrag $|\mathbf{r}| = r$ eingesetzt werden. Hierdurch kann der Phasenterm $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ über alle Richtungen von $\mathbf{r}$ gemittelt werden und vereinfacht sich nach Gleichung 2.84 zu $\frac{\sin(Qr)}{Qr}$. Hierdurch ergibt sich aus Gleichung 2.98:^[263]

$$I(Q) = 4\pi \int r^2 \Gamma(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad . \quad (2.101)$$

Existiert keine langreichweitige Ordnung der Partikel untereinander, so besteht keine Korrela-

tion zweier Punkte zueinander, sofern diese weit genug voneinander entfernt sind. Für große Werte von r erhält man daher die durchschnittliche Streulängendichte $\overline{\rho_b}$ des betrachteten Systems. Am Ort $\mathbf{r}$ innerhalb einer Struktur herrscht die Abweichung $\Delta\rho_b(\mathbf{r})$ vom Mittelwert der Streulängendichte:^[267,268]

$$\rho_b(\mathbf{r}) = \overline{\rho_b} + \Delta\rho_b(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.102)$$

wobei:^[267]

$$\int \Delta\rho_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.103)$$

Hiermit lässt sich eine abgewandelte Form der Korrelationsfunktion aufstellen:^[263,264]

$$\gamma(r) = \frac{1}{V} \langle (\rho_b(\mathbf{r}) - \overline{\rho}) \otimes (\rho_b(\mathbf{r}) - \overline{\rho_b}) \rangle_{\Omega_r} = \frac{1}{V} \langle \Delta\rho_b(\mathbf{r}) \otimes \Delta\rho_b(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega_r} \quad , \quad (2.104)$$

die in folgender Weise mit $\Gamma(\mathbf{r})$ verknüpft ist:^[263]

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r})V - \overline{\rho_b}^2 V \quad . \quad (2.105)$$

Die Annahme einer isotropen Probe führt auch hier wieder zur Mittelung aller Orientierung Ω von $\mathbf{r}$ und damit zu $|\mathbf{r}| = r$. Für $r = 0$ ergibt sich $\gamma(0) = \overline{\Delta\rho_b^2}$ und für große Abstände ($r \rightarrow \infty$) wird $\gamma(r) = 0$ und es ergibt sich:^[264]

$$I(Q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad . \quad (2.106)$$

Betrachtet man ein isoliertes Partikel, indem der maximale Abstand innerhalb des Partikels D_{max} beträgt, so wird $\gamma(r) = 0$ für $r > D_{max}$ und es ergeben sich die Integrationsgrenzen wie folgt:^[269]

$$I(Q) = 4\pi V \int_0^{D_{max}} r^2 \gamma(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad . \quad (2.107)$$

$\gamma(r)$ lässt sich über eine inverse Fourier-Transformation aus der gestreuten Intensität $I(Q)$ bestimmen:^[263,266]

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q^2 I(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (2.108)$$

und beinhaltet wesentliche Informationen zur Partikelgeometrie. Der Term:^[269]

$$P(r) = r^2 \gamma(r) \quad (2.109)$$

entspricht der Paarverteilungsfunktion (engl.: *pair distance distribution function*, *PDDF*). $P(r)$ enthält die Wahrscheinlichkeit der möglichen Abstände zwischen zwei Punkten mit gleicher Streulängendichte und hängt daher von der Geometrie der Partikel ab. Insbesondere für Partikel mit homogen verteilter SLD kann $P(r)$ zur Bestimmung der Partikelmorphologie verwendet werden. Die charakteristische Funktion eines Partikels $\gamma_0(r)$ erhält man durch Normierung von $\gamma(r)$ mit $\gamma(0) = V_p \overline{\Delta\rho_b^2}$, wobei V_p das Partikelvolumen bezeichnet und es ergibt sich:^[269,270]

$$\gamma_0(r) \equiv \frac{\gamma(r)}{\gamma(0)} \quad (2.110)$$

Die charakteristische Funktion eines Partikels $\gamma_0(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, einen Punkt mit gleicher SLD im Abstand r eines anderen Punktes innerhalb des Partikels zu finden. $\gamma_0(r)$ hängt so lediglich von der Partikelform ab.^[269] Für eine kompakte Kugel mit Radius R_s lässt sich $\gamma_0(r)$ analytisch bestimmen. Verschiedene Orientierungen des Partikels müssen durch die Kugelsymmetrie nicht beachten werden und man erhält:^[269]

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R_s} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R_s} \right)^3 \quad (2.111)$$

Die *PDDF* unterscheidet sich für Partikel verschiedener Morphologien.^[255,271] In Abbildung 2.14 sind schematisch einige Partikel und deren *PDDF* gezeigt. Für ein kugelförmiges Partikel ist $P(r)$ symmetrisch. Der größt mögliche Abstand innerhalb einer Kugel ist der Durchmesser D . Entsprechend wird $P(r) = 0$ bei $r > D$, wie in Abbildung 2.14a (gelbe Linie) zu erkennen

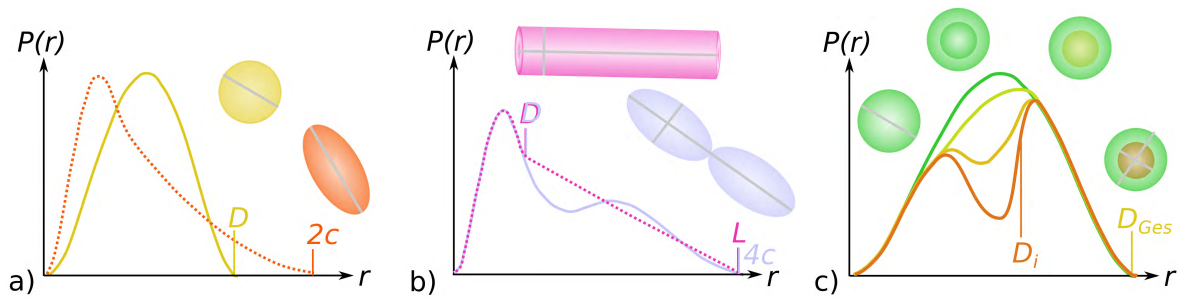


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Paarverteilungsfunktionen einer Kugel mit Durchmesser D (gelb, a), eines Ellipsoides der Gesamtlänge $2c$ (orange, a), eines Zylinders (rosa, b), zweier in Längsrichtung aneinander gebundener Ellipsoide (hellblau, b) und core-shell Kugeln (c) mit von dunkelgrün über hellgrün, gelb und schließlich rot steigender SLD des Kerns, Innendurchmesser D_i und Außendurchmesser D_{Ges} .

ist. Sind die betrachteten Abstände innerhalb des Partikels sehr klein ($r \rightarrow 0$), so wird $\gamma(r)$ zwar groß, $P(0)$ wird nach Gleichung 2.109 hingegen ebenfalls null. In einem biaxialen, langgestreckten Ellipsoid (Rotationsellipsoid) mit den Halbachsen a , b und c ($a = b < c$) sind die Abstände anders verteilt als in einer Kugel. Ist c die längste Halbachse in einem solchen Ellipsoid, so wird $P(r > 2c) = 0$. In zunehmender Wahrscheinlichkeit existieren Abstände die sich zwischen c und $a = b$ befinden. Am häufigsten sind Werte von r , die kleiner als alle dieser Achsen sind. Vergleichbare Partikelmorphologien wie Zylinder oder zwei längsseitig aneinander gereihte Ellipsoide lassen sich so ebenfalls unterscheiden. Hier sind insbesondere die Abstände mit $D < r < L$ im Zylinder bzw. $2a < r < 4c$ im Ellipsoid-Dimer verschieden häufig im Partikel vertreten (vgl. Abbildung 2.14b). Besitzen die Partikel hinsichtlich ihrer SLD-Verteilung einen komplexeren Aufbau als die bisher betrachteten Partikel, so ändert sich $P(r)$ wie in Abbildung 2.14c schematisch dargestellt ist.^[271] Betrachtet man das Beispiel eines kugelförmigen Partikels mit einer Hülle (engl.: *core-shell*) eines Materials einer anderen SLD, so besitzt das Partikel in Hülle und Kern verschiedene SLDs. $P(r)$ für den Kern mit Durchmesser D_i und der Hülle mit Dicke $D_{Ges} - D_i$ überlagern sich dann, wie in Abbildung 2.14c zu sehen ist.

Aus einem Streuexperiment lässt sich die $PDDF$ nach Gleichung 2.108 und 2.109 durch eine inverse Fourier-Transformation der gestreuten Intensität $I(Q)$ erhalten.^[269] Insbesondere für Partikel mit komplexem strukturellem Aufbau können Auswertungen mithilfe der $PDDF$ hilfreich sein, um die Struktur der Partikel zu untersuchen.^[272] In dieser Arbeit wurden keine Auswertungen mithilfe von $P(r)$ durchgeführt. Die Beispiele aus Abbildung 2.14 veranschaulichen jedoch, wie über Experimente mit Kleinwinkelstreuung Informationen über die Partikelmorphologie erhalten werden können. Als Vergleich zu diesen Betrachtungen sind in Abbildung 2.15 simulierte Streukurven für Partikel verschiedener Morphologie gezeigt. Diese verdeutlichen, dass eine eindeutige Aussage über die Form der Partikel mit Hilfe eines einzigen Streuexperimentes häufig nicht möglich ist. Hilfreich können daher Auswertungen mithilfe der $PDDF$ sein, wie sie häufig in der Literatur beschrieben werden. Als Beispiel sei hier die zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung von Goldnanostäbchen und deren Nebenprodukten genannt.^[273]

In den bisherigen Betrachtungen zum differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q})$ wurden Anisotropie oder Polydispersität der betrachteten Partikel nicht beachtet. Die Integration in Gleichung 2.94 erfolgt über das bestrahlte Probenvolumen V indem sich N Teilchen am Ort $\mathbf{r}_j$ befinden. Partikelgröße und -orientierung sind unabhängig von $\mathbf{r}_j$ und so lässt sich schreiben:^[274]

$$I(\mathbf{Q}) = \left| \int_V \rho_b(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} d^3\mathbf{r} \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^N F_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N \langle F_j(\mathbf{Q}) F_{j'}^*(\mathbf{Q}) \rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \right\rangle, \quad ,$$

$$(2.112)$$

mit:^[274]

$$\langle F_j(\mathbf{Q}) F_{j'}^*(\mathbf{Q}) \rangle = [\langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle - |\langle F(\mathbf{Q}) \rangle|^2] \delta_{jj'} + |\langle F(\mathbf{Q}) \rangle|^2 \quad (2.113)$$

und es ergibt sich:

$$I(\mathbf{Q}) = N[\langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle - |\langle F(\mathbf{Q}) \rangle|^2] + N|\langle F(\mathbf{Q}) \rangle|^2 S(\mathbf{Q}) \quad . \quad (2.114)$$

$S(\mathbf{Q})$ ist hierbei der interpartikuläre Strukturfaktor, sofern der Aufenthaltsort $\mathbf{r}_j$ der Partikel unabhängig von deren Größe ist:^[274]

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \right\rangle \quad . \quad (2.115)$$

Der differentielle Streuquerschnitt lässt sich nun nach Gleichung 2.95 schreiben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} I(\mathbf{Q}) = \langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle S'(\mathbf{Q}) \quad , \quad (2.116)$$

wofür:^[274]

$$S'(\mathbf{Q}) = 1 + \beta(\mathbf{Q})[S(\mathbf{Q}) - 1] \quad (2.117)$$

$$\beta(\mathbf{Q}) = \frac{|\langle F(\mathbf{Q}) \rangle|^2}{\langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle} \quad . \quad (2.118)$$

Für monodisperse Kugeln wird $\beta(\mathbf{Q}) = 1$ und Gleichung 2.116 vereinfacht sich zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle S(\mathbf{Q}) \quad . \quad (2.119)$$

$S(\mathbf{Q})$ ist der Strukturfaktor für monodisperse Partikel. $S'(\mathbf{Q})$ gilt zusätzlich für polydisperse Partikelfractionen und ergibt sich aus $S(\mathbf{Q})$ durch den Dämpfungsterm $\beta(\mathbf{Q})$. Für verdünnte Systeme liegen die Partikel soweit voneinander entfernt ($\mathbf{Q} \rightarrow 0$), sodass $S(\mathbf{Q}) = 1$ wird und sich Gleichung 2.119 weiter vereinfacht. $\langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle$ beschreibt die Mittelung des Formfaktors $|F(\mathbf{Q})|^2$ über die verschiedenen Formfaktoren einer polydispersen Partikelfraktion. Geht man beispielsweise von kompakten, kugelförmigen Partikeln mit Radius R_s und homogener SLD aus, so ergibt sich:^[274]

$$\langle |F(Q, R_s)|^2 \rangle = \int_0^\infty |F(Q, R_s)|^2 f(R_s) dR_s \quad , \quad (2.120)$$

wobei $f(R_s)dR_s$ die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass sich der Radius eines kugelförmigen Partikels im Bereich $R_s + dR_s$ befindet.^[275] Für eine Kugel ergibt sich:^[274]

$$F(Q, R_s) = \frac{4}{3}\pi R_s^3 (\rho_b^p - \rho_b^m) \left[3 \frac{\sin(QR_s) - QR_s \cos(QR_s)}{(QR_s)^3} \right] = V_p(R_s) \Delta\rho_b K(Q, R_s) \quad (2.121)$$

Die gestreute Intensität $I(Q)$ für polydisperse Kugeln lässt sich daher auch folgendermaßen schreiben:^[269]

$$I(Q) = (\Delta\rho_b)^2 N S(Q) \int_0^\infty V_p^2(R_s) |K(Q, R_s)|^2 f(R_s) dR_s \quad , \quad (2.122)$$

wobei $\Delta\rho_b = \rho_b^p - \rho_b^m$ der SLD-Kontrast zwischen Partikel (ρ_b^p) und Dispersionsmedium (ρ_b^m) ist. Diese Gleichung ist für ein geplantes Streuexperiment wesentlich, um den Einfluss von Partikelanzahl N , Partikelvolumen V_P , Streukontrast $\Delta\rho_b$ sowie Form- und Strukturfaktor auf die gestreute Intensität zu bestimmen. Für die Untersuchbarkeit einer Nanopartikel-Dispersion mittels Kleinwinkelstreuung ist es wichtig, dass eine ausreichend hohe Anzahl an Partikeln N mit entsprechenden Streulängendichtekontrast $\Delta\rho_b$ existiert. Außerdem erhöht sich $I(Q)$ mit dem Volumen der Partikel. Das führt zu einer erheblich stärkeren Streuung von großen als von kleinen Partikeln bei gleicher Teilchenkonzentration. Die Folge ist, dass kleine Strukturen erst dann ausreichend gut untersucht werden können, wenn diese in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegen. Eine weitere Folge ist, dass eine Verbreiterung der Größenwahrscheinlichkeitsverteilung $f(R)$ stets eine Verschiebung der gestreuten Intensität zu kleineren Q -Werten hervorruft (siehe Abbildung 2.15a,b). Der Grund hierfür ist, dass der Beitrag der großen Partikel zur gestreuten Intensität stärker hervortritt als der der kleineren Partikel. Wie sich mithilfe von Abbildung 2.15c erkennen lässt, beeinflusst $F(Q)$ die gestreute Intensität ebenfalls erheblich. Zur Verdeutlichung der Auswirkungen von Partikelgröße und -form sowie deren Verteilung sind simulierte Kleinwinkelstreu曲ven in einem üblichen Q -Bereich in Abbildung 2.15 dargestellt. Während einheitlich große (monodisperse), kugelförmige Partikel eine Vielzahl an Oszillationen der gestreuten Intensität hervorrufen, führt die Überlagerung mehrerer Partikelfraktionen unterschiedlicher Größe zu einer Ausschmierung dieser Oszillationen (vgl. Abbildung 2.15a). Hat also die Größe der Partikel eine gewisse Verteilungsbreite, so wirkt sich das direkt auf die Dämpfung der Oszillationen der Streukurve aus, wie in Abbildung 2.15b dargestellt ist. Um dies mit in die Berechnung einzubeziehen, werden häufig Größenverteilungen wie Normal- oder logarithmische Normalverteilungen angenommen. In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Untersuchungen an zweiachsig, ellipsoidalen Partikeln durchgeführt. Diese sogenannten Rotationsellipsoide entstehen durch die Rotation um eine der beiden Achsen einer zweidimensionalen Ellipse. Abhängig davon, ob es sich bei dem Rotationsellipsoid um ein langgestrecktes (prolat, $a = b < c$) oder abgeplattetes (oblat, $a = b > c$)

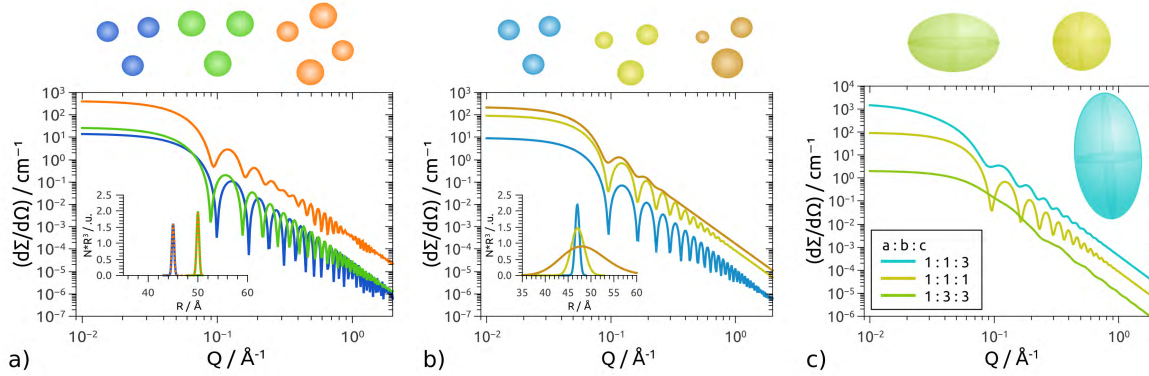


Abbildung 2.15: Darstellungen des Einflusses von Polydispersität (a,b) und Partikelform (c) auf die Kleinwinkelstreuung. Die Überlagerung einzelner (monodisperser) Partikelformen in a) mit 45 Å (blau) und 50 Å (grün) großen Kugelpartikeln führt zur Ausschmierung der Oszillationen in der Gesamtstreu kurve (orange). In b) ist die systematische Zunahme der Polydispersität mit entsprechender Partikelgrößenverteilung gezeigt. In c) ist zu sehen, dass die Verzerrung einer Kugel zu einem Rotationsellipsoid weniger Auswirkung auf die Oszillationen hat, wenn um die lange Achse (prolates Ellipsoid, blau) und nicht um die kurze Achse (oblates Ellipsoid, grün) rotiert wird.

Rotationsellipsoid handelt, ändert sich drastisch die Abstandsverteilungsfunktion innerhalb des Partikels und somit die durch dieses Partikel gestreute Intensität. Monodispers prolate Ellipsoide lassen sich so nur schwer von polydispersen Kugeln unterscheiden (vgl. Abbildung 2.15b, c). Oblate Ellipsoide führen sogar selbst bei Monodispersität zur völligen Auslöschung der Oszillationen. Daher können diese nur schwer als monodisperse Partikelfractionen ohne ein entsprechendes Modell zur Beschreibung der gestreuten Intensität erkannt werden.

Durch Gleichung 2.119 wird deutlich, dass die gestreute Intensität in Abhängigkeit von Q neben der Form der Partikel auch von deren relativer Anordnung zueinander beeinflusst wird, sobald die Partikel nicht als vollständig voneinander isoliert angesehen werden können. In der Kleinwinkelstreuung wird in der Regel von einer gasartigen, zufälligen Anordnung der in einem Medium dispergierten Strukturen ausgegangen (keine langreichweitige Ordnung der Partikel).^[255] Besitzen die Partikel eine ausreichend hohe Konzentration oder starke Wechselwirkungen untereinander, so wird die gestreute Intensität zusätzlich von einem Strukturfaktor $S(Q)$ geprägt. Wie später gezeigt wird (vgl. Kapitel 5.2.3), ist dies aufgrund der großen Oberflächenladung und der damit verbundenen Wechselwirkungen der CTAB-Mizellen (vgl. Kapitel 2.2) untereinander in SANS-Messungen bereits bei verhältnismäßig geringen Partikelkonzentrationen der Fall. Die Anordnung der Partikel ähnelt dann eher einer Flüssigkeit oder einem amorphen Festkörper (vgl. Abbildung 2.16b, c).

Bereits Peter Debye erkannte, dass Diffraktion nicht zwingend eine wohldefinierte Anordnung der einzelnen Spezies (Atome, Moleküle oder Partikel) benötigt und somit auch auf

amorphe Festkörper übertragen werden kann:^[276,277]

$$I(Q) = \sum_m \sum_n F_m(Q) F_n(Q) \frac{\sin Q \mathbf{r}_{m,n}}{Q \mathbf{r}_{m,n}} \quad (2.123)$$

$F_m(Q)$ und $F_n(Q)$ sind hierbei die Formamplituden zweier Teilchen m und n im Abstand $\mathbf{r}_{m,n}$ zueinander. Die Doppelsumme beschreibt damit alle Paare innerhalb eines Ensembles. Für eine Auswertung des Strukturfaktors sind demnach alle Paare innerhalb einer Probe mit in die Berechnung einzubeziehen. Dieser Zusammenhang wurde von Zernike auf Flüssigkeiten übertragen und erweitert.^[278] Aus der Ornstein-Zernicke-Gleichung wird folgender Zusammenhang erhalten:^[263]

$$h(r) = c(r) + n \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}' = c(r) + \gamma(r) \quad (2.124)$$

Hierbei ist die gesamte Korrelation zweier Positionen $h(r)$ eine Kombination aus deren direkten ($c(r)$) und indirekten ($\gamma(r)$) Korrelationen. n ist die Partikelanzahldichte. Die direkte Korrelation beschreibt die Interaktion mit dem nächsten Nachbarn eines Teilchens eines Paares im Abstand r . Die indirekte Wechselwirkungen gibt die Korrelation dieses Teilchens des Paares mit allen anderen Teilchen wieder. Wie in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt ist, besitzen Kristalle durch die streng periodische Anordnung der Atome auf symmetriegleichen Positionen identische Korrelationen zu anderen Atomen innerhalb des Kristalls. In einem amorphen Festkörper ist weiterhin die Nahordnung und damit die direkte Korrelation der nächsten Nachbarn gegeben (siehe Abbildung 2.16b).

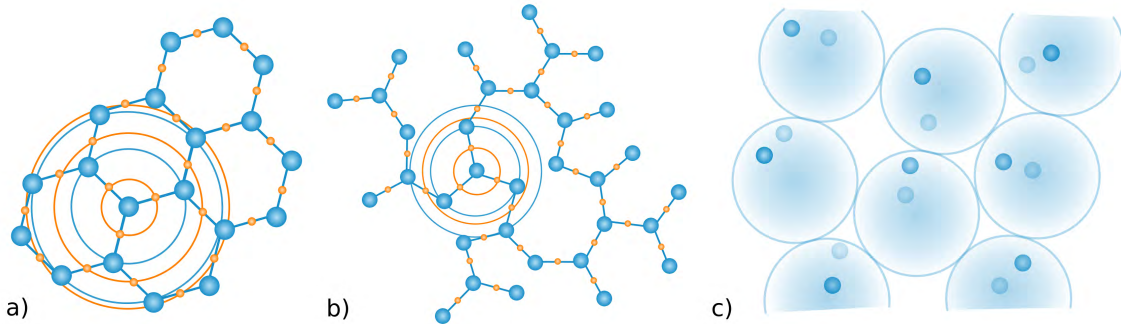


Abbildung 2.16: Schematische Darstellungen eines Kristalls (a) und eines amorphen Festkörpers (b) bestehend aus zwei Atomsorten (blau, orange). Im Kristall sitzen alle blauen und orangen Atome jeweils auf symmetriegleichen Positionen, weshalb pro Atomsorte lediglich eine Korrelationsfunktion existiert (durch Kreise für das blaue Atom symbolisiert). Im amorphen Festkörper sind zwar die nächsten Nachbarn stets im gleichen Abstand, weiter entfernte hingegen von Atom zu Atom verschieden. In c) ist schematisch eine kolloidale Lösung gezeigt, bei der sich mit der Zeit die Position der Partikel verändert (hellblau), wobei diese einer gewissen Wahrscheinlichkeit unterliegt (Farbverlauf). Im Mittel bilden sich hier ebenfalls charakteristische Abstände.

Die Fernordnung der einzelnen Atome hingegen ist im Vergleich zu kristallinen Festkörpern gestört. Somit erhält man anstellen von scharfen Peaks eher breite Signale der gestreuten Intensität. Die Korrelation zwischen beweglichen Partikeln innerhalb einer Dispersion ist zusätzlich zeitabhängig, da die Partikel ihre Positionen stetig ändern können. Die Wahrscheinlichkeit im Umkreis r eines Teilchens ein zweites zu finden, beschreibt die radiale Korrelationsfunktion $g(r)$, wobei $h(r) = 1 - g(r)$ ist. Sind zwei Teilchen eines Paares in guter Näherung unendlich weit voneinander entfernt, wie innerhalb eines idealen Gases, so wird $g(r)$ eins und die Korrelation $h(r) = 0$. In den übrigen Fällen beinhaltet der Strukturfaktor die interpartikuläre Anordnung und ergibt sich als Fourier-Transformation der Korrelationsfunktion:^[263]

$$S(Q) = 1 + n \int [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad . \quad (2.125)$$

Für große Q ergibt sich dann: $\lim_{Q \rightarrow \infty} S(Q) = 1$ und der Strukturfaktor nähert sich daher 1, während für $Q = 0$ gilt:^[263]

$$S(0) = 1 + n \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} \quad . \quad (2.126)$$

Das Integral auf der rechten Seite spiegelt Dichtefluktuationen innerhalb der Flüssigkeit wieder.^[259] Wird eine statistisch isotrope, homogene Flüssigkeit wie Wasser betrachtet, kann es demnach auch dort zur Streuung von Röntgenstrahlung und Neutronen kommen.^[267] Für kleine Q ergibt sich hierdurch für Wasser ein konstanter Streubeitrag der gegeben ist durch:^[280]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \rho_b^2 k_B T \chi_T \quad (2.127)$$

Dieser ist neben der Streulängendichte ρ_b und der Temperatur T von der isothermen Kompressibilität χ_T abhängig. Diese ist ebenfalls temperaturabhängig und besitzt bei 293 K einen Wert von $4.591 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ bei 10^5 Pa .^[279] k_B bezeichnet die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$). Damit ergibt sich aus Gleichung 2.127 ein Wert von $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ für den absoluten Streuquerschnitt von Wasser für Röntgenstrahlung. Andere Lösungsmittel wie Ethanol, Toluol und Pentan besitzen ebenfalls charakteristische, konstante Streubeiträge bei kleinen Q , die in Tabelle 2.4 aufgelistet und aus der Literatur entnommen sind.^[279] Wird die Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität beachtet, so lassen sich diese Lösungsmittel als Kalibriersubstanzen verwenden, um gemessene Streudaten auf absolute Skala $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ zu bringen (vgl. Kapitel 2.5.7).

Tabelle 2.4: Absoluter Streuquerschnitt $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ einiger Lösungsmittel (LM).^[279]

LM	$\frac{d\Sigma}{d\Omega} / \text{cm}^{-1}$
Wasser	$1.65 \cdot 10^{-2}$
Toluol	$2.29 \cdot 10^{-2}$
Ethanol	$2.58 \cdot 10^{-2}$
Pentan	$3.37 \cdot 10^{-2}$

Für Q -Werte mit $0 < Q < \infty$ lässt sich letztlich Folgendes schreiben:^[255]

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_b^2}{nQ|F(Q)|^2} \int_0^\infty r[g(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad . \quad (2.128)$$

Die Auswirkung von Strukturfaktoren auf die in dieser Arbeit gezeigten Kleinwinkelstreudaten wird im Folgenden anhand einiger ausgewählter Beispiele und berechneter Streukurven verdeutlicht. Wasser diente in allen Messungen dieser Arbeit als Dispersionsmedium. In Zusammenhang mit Gleichung 2.127 wurde besprochen, dass Wasser für kleine Q einen konstanten Streubeitrag liefert. Zusätzlich kann ein deutlicher Strukturfaktorpeak von Wasser bei größeren Q beobachtet werden. Wird reines Wasser in einer Glaskapillare gemessen, so ergibt sich eine Streukurve wie in Abbildung 2.17a (grün) gezeigt. Dort befindet sich bei ca. $2 \text{ \AA}^{-1}$ ein Peak mit deutlicher Schulter zu kleineren Q . Wird diese Messung mit der einer leeren Glaskapillare (orange) verglichen, so ist erkennbar, dass sich diese Schulter auf einen Strukturfaktorpeak des Glases zurückführen lässt. Wird die Differenz aus beiden Messungen gebildet, so bleibt ein konstanter Untergrund zwischen 0 und ca. $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und ein Strukturfaktorpeak des Wassers zurück. Durch dieses Beispiel ist erkennbar, dass bereits bei der Messung des Untergrundes signifikante Streubeiträge in SAXS und SANS enthalten sind, die in die Untergrundkorrektur mit einbezogen werden müssen.

Für diese Arbeit waren Strukturfaktoren, die sich durch die interpartikuläre Anordnung der untersuchten Nanoteilchen ergaben, von größerer Bedeutung als Dichtefluktuationen von Wasser. Diese Strukturfaktoren überlagern die Formfaktoren, sobald sie bei ähnlichen Q die gestreute Intensität beeinflussen. Dies wird aus Gleichung 2.119 und Abbildung 2.17b deutlich. Betrachtet man lediglich den Verlauf des Strukturfaktors (vgl. Abbildung 2.17c), so erkennt man, weshalb die Intensitäten bei kleinen Q -Werten erheblich erniedrigt werden können, sobald eine signifikante Nahordnung der Partikel auftritt (vgl. Abbildung 2.17b). An anderer

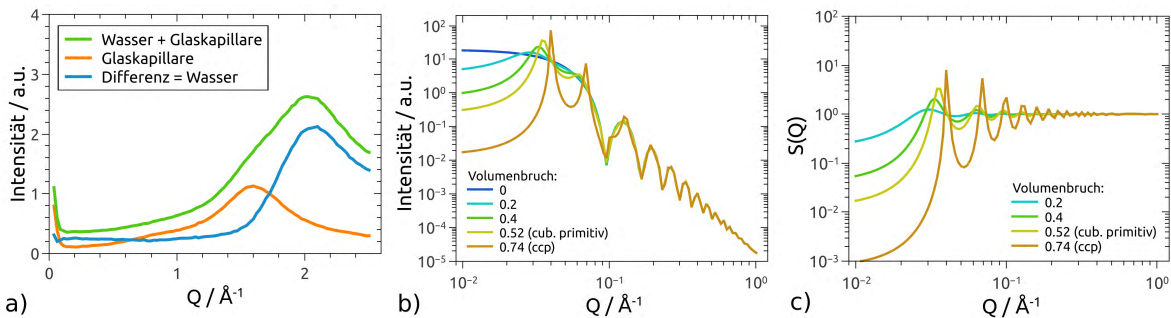


Abbildung 2.17: a) SAXS-Messungen einer wassergefüllten Glaskapillare (grün) und einer leeren Glaskapillare (orange). Die Differenz aus beiden ergibt die Streuung des Wassers (blau). In b) sind die Auswirkungen eines 'hard spheres'-Strukturfaktors auf eine Kleinwinkelstreu-kurve gezeigt. Dabei wurde der Volumenbruch der Teilchen von 0 (blau) über 0.2 (cyan), 0.4 (grün), 0.52 (kubisch primitiv, gelb) und 0.74 (kubisch dichtest gepackt, braun) erhöht. In c) sind die Strukturfaktoren $S(Q)$ aus b separat dargestellt.

Stelle bildet sich ein Maximum aus, dessen Lage vom Abstand der Teilchen untereinander und dessen Schärfe von der Teilchenkonzentration (Volumenbruch) abhängt. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Abbildungen 2.17b und c mit verschiedenen Volumenbrüchen mithilfe des sogenannten *hard spheres*-Strukturfaktors (englisch für feste oder harte Kugeln) mit der SASfit-Software simuliert.^[281] Dieses Modell geht von einander nicht durchdringbaren Kugeln aus, die oberhalb ihres Radius keine Wechselwirkungen zueinander eingehen. Unterhalb des Radius sind die Abstoßungen als unendlich groß angenommen (vgl. Abbildung 2.16c). Die dargestellten Simulationen wurden für den Fall monodisperser kugelförmiger Partikel durchgeführt. Um Polydispersität und Partikelanisotropie mit einzubeziehen, kann $S(Q)$ durch $S'(Q)$ ersetzt werden. Dies wurde im Zusammenhang mit den Gleichungen 2.116, 2.117 und 2.119 diskutiert.^[263,274] Für die Berechnung des *hard spheres*-Strukturfaktors in SASfit wird der Radius der festen Kugeln R_{HS} und deren Volumenanteil benötigt. Durch einen erhöhten Volumenanteil der Partikel werden die durch den Strukturfaktor hervorgerufenen Oszillationen schärfer (vgl. Abbildung 2.17a und b).

Aufbauend auf dem *hard spheres*-Modell lassen sich weitere Strukturfaktoren entwickeln. Werden beispielsweise Wechselwirkungen der Partikel untereinander eingeführt, lassen sich komplexere Partikel-Systeme behandeln. In der vorliegenden Arbeit wurde der sogenannte Hayter-Penfold-Strukturfaktor zur Beschreibung des Strukturfaktors in mizellaren CTAB-Lösungen verwendet.^[147,148] Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, handelt es sich bei den kationischen CTAB-Mizellen um an der Oberfläche hochgradig geladene, selbstorganisierte Strukturen. Die in der Stern- und der Gouy-Chapman-Schicht befindlichen Br^- -Gegenionen führen in Kombination mit den geladenen Mizelloberflächen zu sehr starken Coulomb-Wechselwirkungen der Mizellen untereinander, die durch Gleichung 2.48 berechnet werden können (vgl. Abschnitt 2.4.3).^[134] Die Folge ist, dass sich bereits bei verhältnismäßig geringen CTAB-Konzentrationen ein Strukturfaktor im SAXS-SANS-Signal herausbildet (vgl. Kapitel 5.2.3). Mit steigendem Volumenbruch X_{Vol} der Partikel in Lösung wird dieser Effekt umso ausgeprägter und vergleichbar zum ursprünglichen *hard spheres*-Modell nimmt der mittlere Abstand R_{HS} der Mizellen zueinander ab (vgl. Abbildung 2.18a). Erhöht sich die Anzahl der Gegenionen in

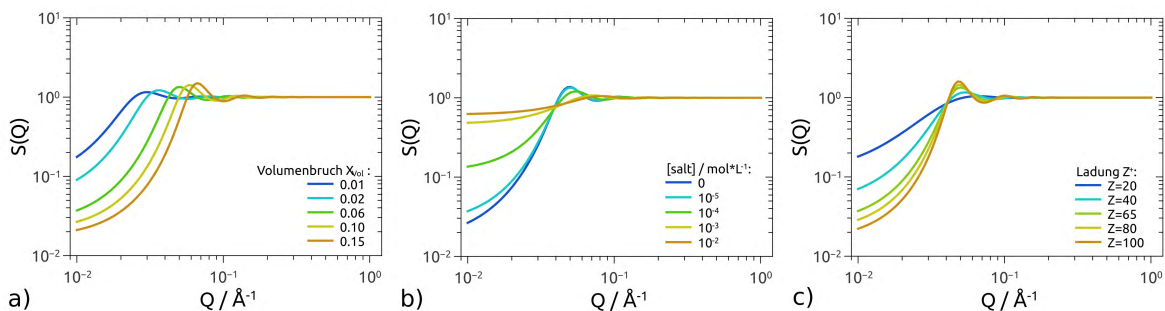


Abbildung 2.18: Simulierter Hayter-Penfold Strukturfaktor $S(Q)$ mit variiertem Volumenbruch der Partikel in der Lösung X_{Vol} (a), Salzkonzentration $[\text{salt}]$ (b) und Oberflächenladung Z^+ der Partikel (c).

der Lösung zum Beispiel durch Zugabe zusätzlichen, monovalenten Salzes (A^+B^-) einer bestimmten Konzentration $[salt]$, so wird das Coulomb-Potential effektiver abgeschirmt und der Strukturfaktoreinfluss schwächer (vgl. Abbildung 2.18b). Diese Abschirmung ist abhängig von der Oberflächenladung der Mizellen Z^+ (vgl. Abbildung 2.18c), der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ϵ_r und der Temperatur T . Da D_2O und H_2O beinahe identische Werte für ϵ_r von 78.30 bei 25° besitzen, wurde dieser Wert sowohl in SANS- als auch in SAXS-Fits verwendet.^[230,282] Die Auswertung der SAXS-SANS-Daten eignet sich jedoch nur bedingt zur physikalisch exakten Deutung des Strukturfaktors, da einige der Parameter ähnliche Effekte auf die Streukurven besitzen. Dies ist zur Verdeutlichung in Abbildung 2.18 für die wichtigsten Parameter zusammengestellt. So führen steigender Volumenbruch (Abbildung 2.18a), zunehmende Salzkonzentration in der Lösung $[salt]$ (Abbildung 2.18b) sowie erhöhte Ladung der Mizellen in vergleichbarer Weise zu deutlicher ausgeprägten Oszillationen des Strukturfaktors, jedoch zu unterschiedlich starker Verschiebung des ersten Maximums zu großen Q . Komplementäre Experimente wie beispielsweise Zeta-Potenzial-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenladung Z^+ der Mizellen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Der Volumenbruch X_{Vol} wurde für jede Probe aus der CTAB-Konzentration und der Größe der Mizellen berechnet (vgl. Kapitel 5.2).

2.5.5 SANS-Kontrastvariation

Die Diskussion von Gleichung 2.122 und Abbildung 2.14c macht deutlich, dass der Streulängendichtekontrast $\Delta\rho_b$ maßgeblich die gestreute Intensität in einem SAXS/SANS-Experiment mitbestimmt. Lässt sich beispielsweise die Streulängendichte des Lösungsmittels variieren, so ändert sich der Streulängendichtekontrast zwischen Partikel und Dispersionsmedium und somit die gestreute Intensität. Dies kann insbesondere bei der Untersuchung komplizierter Strukturen ausgenutzt werden.^[283] Bei SAXS-Experimenten müsste in diesem Fall die Elektronendichte des Lösungsmittels manipuliert werden, indem diese chemisch durch die Zugabe von Zucker oder Salzen verändert wird.^[284] Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass die zu untersuchende Struktur massiv durch diese Zusätze beeinflusst wird. Für die Untersuchung der CTAB-Mizellen bewirkt beispielsweise die Zugabe von KBr zwar das völlige Verschwinden des Strukturfaktors ($S(Q) = 1$) aber zusätzlich eine erhebliche Veränderung der Morphologie der Mizellen (siehe Abschnitt 5.4).

Da im Fall von Neutronen die beiden Isotope Wasserstoff (H) und Deuterium (D) sehr

Tabelle 2.5: *Volumenverhältnis V_{H_2O/D_2O} und Molenbruch X_{H_2O} verschiedener Wassermischungen aus D_2O ($X_{H_2O}=0$) und H_2O ($X_{H_2O}=1$) und deren Streulängendichten ρ_b .*

X_{H_2O}	1.00	1.00	0.75	0.71	0.64	0.55	0.38	0.27	0.00
V_{H_2O/D_2O}	∞	∞	3.00	2.40	1.80	1.20	0.60	0.36	0.00
ρ_b / cm^{-3}	$9.42 \cdot 10^{10}$	$-5.59 \cdot 10^9$	$1.18 \cdot 10^{10}$	$1.48 \cdot 10^{10}$	$1.92 \cdot 10^{10}$	$2.59 \cdot 10^{10}$	$3.76 \cdot 10^{10}$	$4.52 \cdot 10^{10}$	$6.33 \cdot 10^{10}$

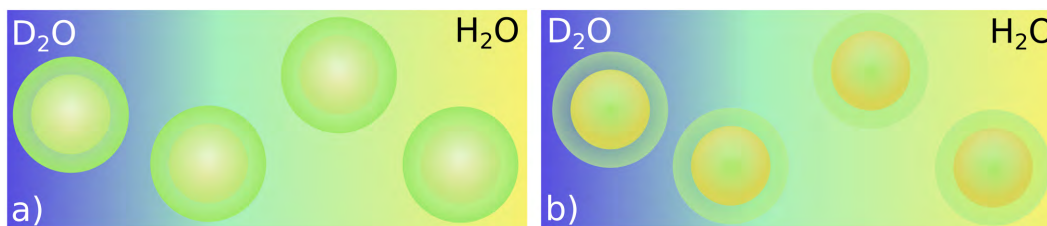


Abbildung 2.19: *core-shell Partikel in einem ortsabhängigen Gemisch aus D_2O (blau) und H_2O (gelb). In a) sind Hülle und Kern nicht mit Lösungsmittel durchsetzt. In b) enthält die Hülle signifikante Mengen an Wasser.*

unterschiedliche Streuquerschnitte (siehe Tabelle 2.3) und somit Streulängendichten besitzen, kann der Kontrast in wässrigen Systemen kontinuierlich verändert werden. Hierfür muss lediglich das Verhältnis von H_2O zu D_2O variiert werden. In Tabelle 2.5 sind einige H_2O/D_2O -Mischungen und deren Streulängendichten aufgelistet. Auch die Deuterierung einzelner Teile oder ganzer Moleküle innerhalb der zu untersuchenden Strukturen kann zur Kontraständerung benutzt werden. Schematisch sind in Abbildung 2.19 zwei Szenarien gezeigt: In beiden Fällen handelt es sich um core-shell-Partikel in einer fließend ineinander übergehenden Mischung von D_2O (blau) und H_2O (gelb). Im ersten Fall (a) ist die Hülle nicht mit Lösungsmittel (LM) durchsetzt und ändert so nicht ihre Streulängendichte simultan zu der des Wassers. Der Kontrast zwischen Hülle und Kern bleibt stets derselbe. Im zweiten Fall enthält die Hülle signifikante Mengen an Wasser und es ändern sich somit drei Kontraste gleichzeitig: Hülle-LM, Kern-LM und Hülle-Kern. In beiden Fällen hilft die Kontrastvariation erheblich, um die Streulängendichten der einzelnen Teile und somit deren chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Im zweiten Fall kann dieses Vorgehen gezielt genutzt werden, um die Menge an LM in der Hülle zu ermitteln (siehe Kapitel 5.3).

2.5.6 SAS-Fitmodelle

Die quantitative Auswertung der Kleinwinkelstreudaten erfolgte stets durch die Anpassung (Fit) eines geeigneten Strukturmodells an die Streukurven mittels des Programms SASfit.^[281] Dieses Programm verwendet zur Anpassung des Modells an die Streudaten die Levenberg-Marquardt-Methode einer nichtlinearen least-square Regression. Für jeden Datensatz lassen sich mehrere Partikelfraktionen annehmen. Jeder dieser Fraktionen liegt ein Formfaktormodell ($|F(Q)|^2$) zugrunde, von welchem ein Parameter (beispielsweise der Radius R_s) ausgewählt werden kann, der mit einer bestimmten Verteilungsfunktion ($f(R_s)$) belegt wird. Für ideal monodisperse Systeme von kugelförmigen Partikeln in einer flüssigen Dispersion wäre das zum Beispiel eine Deltaverteilung des Radius R_s einer Kugel. Zusätzlich lässt sich ein Strukturfaktor ($S(Q)$) für die individuellen Partikelfraktionen hinzuzufügen (vgl. Abbildung 2.17). Eine weitere nützliche Funktion ist das simultane Fitten von mehreren Datensätzen. Hierfür lassen sich die Parameter als global (für alle Datensätze) oder als lokal

(für einen bestimmten Datensatz) definieren. Dies ermöglicht beispielsweise die gleichzeitige Beschreibung der Datensätze einer Serie von Kontrastvariations-SANS-Messungen und die gleichzeitige Auswertung von SAXS- und SANS-Daten unter Beibehaltung aller wesentlicher Fitparameter (vgl. Abbildung 2.19, Kapitel 5.3). Die Streudaten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme konnten mithilfe der in Tabelle 2.6 aufgelisteten homogenen Strukturmodelle beschrieben werden.

Für Gold-Seed-Partikel ergab die Beschreibung der Partikel als polydisperse Kugeln dispergiert in Wasser eine befriedigende Anpassung der SAXS-Daten. Die gestreute Intensität verdünnter Dispersionen dieser Partikel ($S(Q) = 1$) kann nach Gleichung 2.122 in folgender Weise ausgedrückt werden:^[263]

$$I(Q) = \int_0^\infty |F(Q, R_s)|^2 f(R_s) dR_s \quad , \quad (2.129)$$

$$I(Q) = (\Delta\rho_b)^2 N \int_0^\infty V_p^2(R_s) |K(Q, R_s)|^2 f(R_s) dR_s$$

mit:

$$K(Q, R_s) = 3 \frac{\sin(QR_s) - QR_s \cos(QR_s)}{(QR_s)^3} \quad . \quad (2.130)$$

Die Kugeln haben ein Volumen von:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R_s^3 \quad (2.131)$$

Der Kontrast $\Delta\rho_b = \rho_b^{core} - \rho_b^{sol}$ ergibt sich aus der Differenz der Streulängendichten der Kugeln (ρ_b^{core}) und des Dispersionsmediums (ρ_b^{sol}). Für ein kugelförmiges Partikel mit Streulängendichte ρ_b^{core} und Radius R_s sowie einer Hülle der Dicke t mit SLD ρ_b^{shell} ergibt sich folgender Formfaktor:

$$|F(Q)|^2 = \left[(\rho_b^{core} - \rho_b^{shell}) V_p(R_s) K(Q, R_s) + (\rho_b^{shell} - \rho_b^{sol}) V_p(R_s + t) K(Q, (R_s + t)) \right]^2 \quad . \quad (2.132)$$

Um die Daten für CTAB-Mizellen vollständig zu beschreiben, wurde ein Modell prolater, biaxialer core-shell-Rotationsellipsoide gewählt: Die Größe der Ellipsoide ist durch die Halbachsen $b = c < a$ gegeben. Das Innere der Mizellen besitzt die SLD ρ_b^{core} , die Hülle die SLD ρ_b^{shell} und die Dicke t . Das Verhältnis des Kontrastes zwischen Kern und Hülle ($\Delta\rho_b^{in}$) relativ

zum Kontrast zwischen Hülle und Lösungsmittel ($\Delta\rho_b^{out}$) ergibt:

$$\mu = \frac{\rho_b^{core} - \rho_b^{shell}}{\rho_b^{shell} - \rho_b^{sol}} = \frac{\Delta\rho_b^{in}}{\Delta\rho_b^{out}} \quad (2.133)$$

Hierdurch lässt sich die gestreute Intensität für monodisperse core-shell-Ellipsoide schreiben:^[263]

$$\begin{aligned} I(Q) &= \int_0^1 [F(Q, \mu)]^2 d\mu \\ F(Q, \mu) &= \Delta\rho_b^{in} V_c K(x_c) + \Delta\rho_b^{out} V_t K(x_t) \end{aligned} \quad (2.134)$$

$$\begin{aligned} x_c &= Q\sqrt{a^2\mu^2 + b^2(1 - \mu^2)} \\ x_t &= Q\sqrt{(a+t)^2\mu^2 + (b+t)^2(1 - \mu^2)} \quad , \end{aligned}$$

mit den Volumina des ellipsoidalen Kerns V_c und des gesamten Rotationsellipsoids V_t inklusive der Hülle der Dicke t :

$$V_c = \frac{4}{3}\pi ab^2 \quad , \quad V_t = \frac{4}{3}\pi(a+t)(b+t)^2 \quad (2.135)$$

Für die Goldstäbchen wurden Zylinder mit Radius R_z und Länge L angenommen, die nach der Approximation von Porod berechnet werden können:^[263,285]

$$\begin{aligned} |F(Q, R_z, L)|^2 &= (\Delta\rho_b)^2 V_z^2 \frac{2}{QL} \cdot \left[Si_{\frac{\pi}{2}}(QL) \frac{4}{(QR_z)^2} J_1^2(QR_z) - \frac{\omega(2QR_z)}{QL} - \frac{\sin(QL)}{(QL)^2} \right] \\ Si_{\frac{\pi}{2}}(QL) &= \left(\int_0^{QL} \frac{\sin t}{t} dt + \frac{\cos(QL)}{QL} + \frac{\sin(QL)}{(QL)^2} \right) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2} \\ \omega(2QR_z) &= \frac{8}{(2QL)^2} (3J_2(2QR_z) + J_0(2QR_z) - 1) \quad . \end{aligned} \quad (2.136)$$

J_n bezeichnet die zylindrischen Bessel-Funktionen n -ter Ordnung. Gültigkeit besitzt dieses Modell sofern $L > 2R_z$. V_z bezeichnet das Zylindervolumen und ergibt sich aus:

$$V_z = \pi R_z^2 L \quad (2.137)$$

Um die Polydispersität eines Systems zu beschreiben, wurden je nach Anwendung eine

Tabelle 2.6: *Verwendete Strukturmodelle zur Beschreibung der untersuchten Systeme mithilfe des Formfaktors $|F(Q)|^2$, der Verteilung eines seiner Parameter $f(X)$ und eines Strukturfaktors $S(Q)$.*

Partikel	CTAB-Mizellen	Au seed-Partikel	AuNRs
$ F(Q) ^2$	core-shell Ellipsoide	Kugeln	Porod-Zylinder
$f(X)$	Gauß (t)	Lognorm (R_s)	Lognorm (R_z)
$S(Q)$	Hayter-Penfold	-	-

Gauß- oder Logarithmische Normalverteilung verwendet (vgl. Tabelle 2.6):^[263]

$$f_{Gau\beta}(R, \sigma, R_0) = \frac{N}{c_{Gau\beta}} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.138)$$

$$c_{Gau\beta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{R_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] ,$$

wobei $c_{Gau\beta}$ so gewählt ist, dass N das Integral unter der gesamten Verteilung beschreibt:^[263]

$$N = \int_0^{\infty} f_{Gau\beta}(R, \sigma, R_0) dR . \quad (2.139)$$

Die Standardabweichung σ gibt die Verteilungsbreite des Erwartungswertes R_0 an. Die logarithmische Normalverteilung ist gegeben durch:

$$f_{lognorm}(R, \mu, \sigma) = \frac{N}{c_{LN} \cdot R} e^{-\frac{\ln\left(\frac{R}{\mu}\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.140)$$

$$c_{LN} = \sqrt{2\pi} \sigma .$$

Auch hier ist c_{LN} so gewählt, dass N das Integral der Verteilung beinhaltet. Der Erwartungswert R_0 ergibt sich aus:

$$R_0 = \mu \cdot e^{-\sigma^2} \quad (2.141)$$

2.5.7 SAS Absolutkalibrierung und Datenreduktion

Der absolute differentielle Streuquerschnitt ergibt sich durch die Normierung des differentiellen Streuquerschnitts auf das bestrahlte Probenvolumen V :^[122]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} . \quad (2.142)$$

Um die Daten verschiedener Kleinwinkelstreuexperimente an unterschiedlichen Geräten vergleichen zu können, ist es notwendig diese Daten auf absolute Skala des differentiellen Streuquerschnitts zu bringen. Beispielsweise unterscheiden sich bei Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten die bestrahlte Probenmenge und hierdurch die absolute Zahl der zur Streuung beitragenden Teilchen. Die Absolutkalibrierung der Streudaten erfolgt mit Hilfe einer Messung von Substanzen mit bekannten differentiellen Streuquerschnitt.^[286–288] Hieraus kann schließlich ein Kalibrierungsfaktor C_F bestimmt werden, um die Messungen auf absolute Skala zu bringen. Wie in Abschnitt 2.5.4 (Gleichung 2.127) beschrieben, besitzt Wasser einen konstanten Streubeitrag bei kleinen Q , der zur Bestimmung eines Kalibrierungsfaktors verwendet werden kann. Wasser wird daher auch als direkter Standard bezeichnet und häufig für die Absolutkalibrierung an Neutronen- und Synchrotron-Quellen eingesetzt. Andererseits lassen sich Substanzen verwenden, deren differentieller Streuquerschnitt anderweitig bestimmt wurde und daher bekannt ist. Ein solcher sekundärer Standard, der auch in dieser Arbeit für die Absolutkalibrierung von Labor-SAXS-Messungen verwendet wurde, ist amorpher Kohlenstoff (engl.: *glassy carbon*, GC).^[279]

Die in dieser Arbeit durchgeführten SAXS- und SANS-Messungen wurden alle in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Proben befanden sich dabei stets in Kapillaren (bei SAXS-Messungen) oder Küvetten (bei SANS-Messungen) aus Kieselglas mit einer Probendicke von etwa 1 mm, auf die die entsprechende Strahlung senkrecht auftraf und dahinter detektiert wurde. Es handelte sich bei allen Proben um wässrige Dispersionen von Gold-Nanopartikeln und CTAB-Lösungen. Bevor die Messdaten mithilfe des Kalibrierungsfaktors C_F auf absolute Skala gebracht wurden, wurde die von der Probe während der Messdauer τ_{Pr} gestreute Intensität $I_{Pr}(Q)$ zunächst hinsichtlich der folgenden Einflussgrößen korrigiert:

- Transmission der Probe inkl. Lösungsmittel und Probenhalter $\left(\frac{I_{Pr}(Q)}{I_0} = T_{Pr}\right)$ mit der Intensität des Primärstrahls I_0 und der gestreuten Intensität $I_{Pr}(Q)$
- Streuung des Probenhalters inkl. Lösungsmittel (I_{UG})
- Messdauer der Probe τ_{Pr} und des Probenhalters inkl. Lösungsmittel $\tau_{UG}(Q)$
- Probendicke d_p

Die Streuung der Probe $I_{Pr}(Q)$ und die des Untergrunds (Probenzelle gefüllt mit reinem Dispersionsmedium) $I_{UG}(Q)$ wurden durch separate Messungen bestimmt. Die Messung der Probe und die des Untergrundes wurden anschließend durch die Messdauer τ_{Pr} bzw. τ_{UG} und die jeweilige Transmission T_{Pr} bzw. T_{UG} geteilt. Die so korrigierte Intensität $I(Q)$ des Untergrundes konnte anschließend von der korrigierten Messung der Probe abgezogen werden, um die Streuung von Probenzelle und Dispersionsmedium von der Streuung der dispergierten

Partikel abzutrennen. Kalibrierungsfaktor und Probendicke wurden zusätzlich durch folgende Gleichung berücksichtigt:^[279]

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{Pr}(Q) = \frac{C_F}{d_p} \cdot \left[\frac{I_{Pr}(Q)}{\tau_{Pr}T_{Pr}} - \frac{I_{UG}(Q)}{\tau_{UG}T_{UG}} \right] \quad (2.143)$$

$T_{(Pr+UG)}$ lies sich bestimmen, indem die Intensität des durch die Probe transmittierten Strahls $I(Q)$ und des Direktstrahls I_0 bestimmt und der Quotient gebildet wurde. Die Probendicke d_p wurde stets durch folgende Gleichung bestimmt, da fertigungsbedingt unterschiedliche Kapillaren minimal voneinander abweichende Innendurchmesser besitzen:^[289]

$$d_p = -\frac{\ln\left(\frac{T_{UG}}{T_{leer}}\right)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H_2O} \rho_{H_2O}} \quad (2.144)$$

Dies ist letztlich eine Abwandlung des Lambert-Beer-Gesetzes. Es wurden hierfür die Transmissionen der leeren T_{leer} und derselben mit Wasser gefüllten Kapillare T_{UG} gemessen sowie die Dichte ρ_{H_2O} und der Massenabschwächungskoeffizient $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H_2O}$ von Wasser zur Berechnung von d_p herangezogen. $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H_2O}$ ist bei der verwendeten Röntgenstrahlung der Energie von 8 keV und bei Raumtemperatur $10.37 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$.

Ist der differenzielle Streuquerschnitt $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{St}$ des Standards bekannt, lässt sich der Kalibrierungsfaktor C_F analog zu Gleichung 2.143 aus folgender Gleichung bestimmen:^[279]

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{St} = \frac{C_F}{d_p} \cdot \left[\frac{I_{St}(Q)}{\tau_{St}T_{St}} - \frac{I_{UG}(Q)}{\tau_{UG}T_{UG}} \right] \quad (2.145)$$

Ist die Referenzprobe wie im Fall von glassy carbon ohne Probenzelle (UG) messbar, können die entsprechenden Untergrundterme ignoriert werden:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{St} = C_F \cdot \frac{I_{St}(Q)}{d_p \tau_{St} T_{St}} \quad (2.146)$$

Die verwendete GC-Probe wurde von der 15ID-D USAXS Beamline am Synchrotron APS (Advanced Photon Source, Argonne, IL, USA) zur Verfügung gestellt.^[279,290] In allen in dieser Arbeit durchgeführten SAXS- und SANS-Experimenten wurden zur Detektion der gestreuten Intensität Flächendetektoren verwendet. Um C_F zu bestimmen wurde zunächst das gesamte Detektorbild (siehe Abbildung 2.21a) radial integriert und auf die dafür verwendete Anzahl an Pixeln normiert, um so die eindimensionale Form $I(Q)$ zu erhalten. Zuvor wurde die exakte Position des Direktstrahls bestimmt und die Kalibrierung der Q -Skala durchgeführt. Beides lies sich durch die Messung der Substanz Silberbehenat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$, AgBeh)

Tabelle 2.7: Reflexlagen in Q für die ersten Reflexe von Silberbehenat.^[295]

Peak	$Q / \text{\AA}^{-1}$
001	1.076
002	2.153
003	3.229
004	4.305
005	5.381

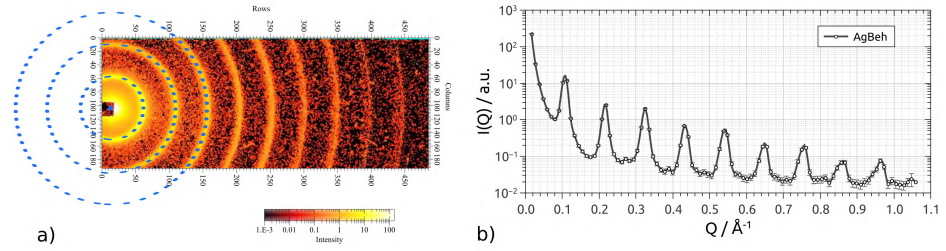


Abbildung 2.20: a) 2D-Detektorbild (Pilatus-100k) eines Silberbehenat-Standards zur Kalibrierung der Q -Skala und des Direktstrahlmittelpunktes. Radiales Aufintegrieren der Intensität und normieren auf die Anzahl der dafür verwendeten Pixel führt zur reduzierten Streukurve in b).

bewerkstelligen.^[291] In der Kristallstruktur von AgBeh stehen die Kohlenwasserstoffketten in Bilayer-artiger Anordnungen zueinander und bilden so entlang der c -Richtung Netzebenenabstände von $58.38 \text{\AA}^{-1}$ aus. Dies führt bei der verwendeten Wellenlänge zu scharfen Bragg-Reflexen im Kleinwinkelbereich (vgl. Abbildung 2.20 und Tabelle 2.7).^[292] Der Schwerpunkt der Debye-Scherrer-Ringe konnte zur Bestimmung des Strahlzentrums genutzt werden. Die Lage der Ringe wurde mithilfe der Software Fit2D ermittelt.^[293] Auf diese Weise wurde die Q -Skala für einen gegebenen Abstand von Probe und Detektor bestimmt und so für alle mit diesem Aufbau durchgeführten Messungen verwendet.^[294]

Nun lies sich C_F über die Messung des GC-Standards bestimmen. Da GC sehr gut streut, kann diese Messung ebenfalls dafür benutzt werden, eine geeignete Maske für den Beamstop und eventuelle Störpixel des Detektors zu erstellen. Der Beamstop schützt den Detektor vor der Bestrahlung mit dem äußerst intensiven Primärstrahl. Störpixel sind fehlerhafte Pixel des Detektors, die die Intensität der auftreffenden Strahlung nicht sinnvoll detektieren

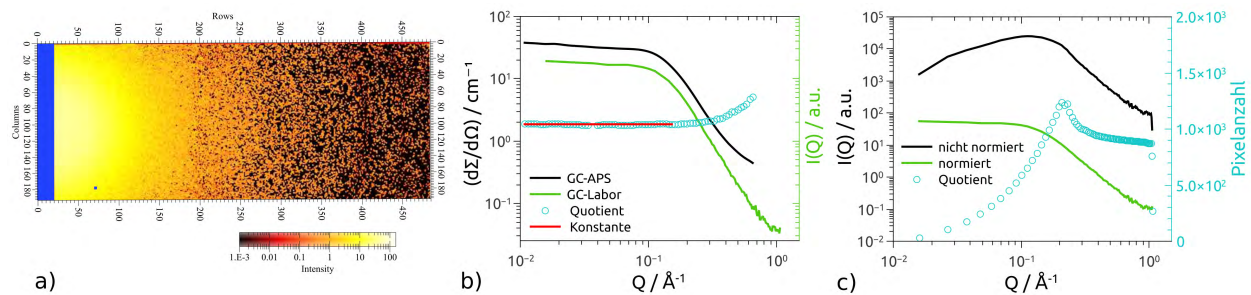


Abbildung 2.21: a) 2D-Detektorbild einer glassy carbon Messung, die zur Bestimmung des Kalibrierungsfaktors C_F benötigt wird und ebenfalls dabei hilft, eine geeignete Integrationsmaske (blau) zu erstellen. In b) ist graphisch das Vorgehen der C_F -Bestimmung dargestellt: Es wird der Quotient (hellblau) aus Standard (schwarz) und eigener Messung (grün) gebildet und im konstanten Bereich (rot) C_F bestimmt. c) Die Anzahl der Pixel, über die integriert wurde, ergibt sich aus dem Quotienten (hellblau) von nicht normierter, integrierter Intensität (schwarz) und auf die Pixelanzahl normierter Intensität (grün).

können. Beamstop und Störpixel führen daher zur Abschwächung der gestreuten Intensität an den Stellen an denen sie im Detektorbild erscheinen (vgl. Abbildung 2.20a und 2.21a) und stören dadurch die Detektion der Intensität der durch die Probe gestreuten Strahlung. Software-seitig können diese Stellen daher ausmaskiert werden, das heißt bei der Auswertung unberücksichtigt bleiben (vgl. Abbildung 2.21a, blau).

Das Programm Fit2D berechnet keine Fehler für die ausgegebenen Intensitäten. Aus diesem Grund wurden sinnvolle Fehlerbalken nach dem folgenden Vorgehen berechnet: Es wird davon ausgegangen, dass die gemessenen Zählraten einer Poisson-Verteilung folgen.^[287] Um die Standardabweichung eines Messwertes ($I(Q)$) zu halbieren, ist entsprechend eine viermal längere Messzeit notwendig. In der Regel wurden die Messungen so vorgenommen, dass der Detektor eine gewisse Zeit belichtet wurde und dieser Vorgang, um die Statistik zu verbessern (die Standardabweichung eines Messwertes zu verringern), entsprechend der Signalstärke mehrfach wiederholt wurde. Die in dieser Arbeit berechneten Fehlerbalken $\Delta I(Q)$ wurden so bestimmt, dass zunächst die integrierte Intensität eines Q -Wertes mit der Gesamtanzahl der dafür verwendeten Pixel N_{pix} pro Messung, sowie der Anzahl an Einzelmessungen n_{acq} normiert wurde. Die Wurzel daraus ergibt den Standardfehler $\Delta I(Q)$ (mittlerer Fehler des Mittelwertes) des entsprechend über $n_{acq}N_{pix}$ Pixel gemittelten Wertes von $I(Q)$:^[296]

$$\Delta I(Q) = \sqrt{\frac{I(Q)}{n_{acq} \cdot N_{pix}}} \quad (2.147)$$

Diese Berechnung lieferte stets eine realistische Fehlerabschätzung der Messwerte. Wie in Abbildung 2.21c dargestellt ist, setzt sich die Messung der gestreuten Intensität bei kleinen Q aus der Integration der detektierten Strahlung weniger Pixel zusammen. Da die gestreute Intensität für kleine Q bei der Messung der meisten Proben gegenüber der größeren Q -Werte groß ist, wird $\Delta I(Q)$ aber verhältnismäßig klein. SAXS-Messungen von wässrigen CTAB-Dispersionen, wie in Abbildung 2.22 gezeigt, zeigen aufgrund des deutlich erkennbaren Strukturfaktors bei kleinen Q wenig Intensität. Daher ergeben sich bei diesen Messwerten verhältnismäßig große Fehlerbalken. N -Hexanol-modifizierte CTAB-Mizellen streuen bei diesen Q stärker (vgl. Kapitel 5.2) und es ergibt sich daher eine geringere Messunsicherheit als bei den Messungen unmodifizierter CTAB-Lösungen nach identischer Messdauer (vgl.

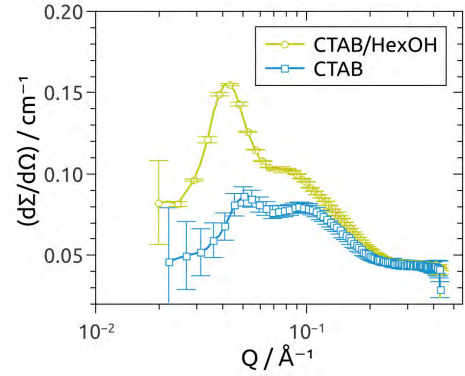


Abbildung 2.22: SAXS-Daten auf absoluter Skala der Messungen von CTAB-Mizellen (blaue Quadrate) und n -Hexanol-modifizierten CTAB-Mizellen (CTAB/HexOH, gelbe Punkte) in Wasser bei einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ mit nach Gleichung 2.147 berechneten Fehlerbalken.

Abbildung 2.22). Bei $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ist die integrale Streuintensität deutlich höher und die Fehlerbalken werden für beide Messungen sehr klein.

Kapitel 3

Instrumentierung

3.1 UV-Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV-Vis-NIR-Absorptionsmessungen in dieser Arbeit wurden an einem TIDAS S 500 /MCS UV/NIR 1910 Spektrometer (J&M Analytik AG, Deutschland) in einem Wellenlängenbereich zwischen 188 und 1016 nm mit einer Wellenlängen-Genauigkeit von unter 1 nm durchgeführt. Die Probe wurde dafür in eine Kieselglas-Küvette (Hellma Analytics, Deutschland) mit einer optischen Weglänge von 10 mm gefüllt. Zur Datenaufnahme wurde die Bio-kine 32 V4.66 Software verwendet. Zur Untergrundkorrektur wurden vor jeder Messreihe der Dunkelstrom des Detektors und die Absorption des Lösungsmittels (Wasser) gemessen und durch die Software von der eigentlichen Messung abgezogen. Als Strahlungsquellen dienten eine Halogen- und eine Deuteriumlampe. Ein Photodiodenarray mit 1024 Pixeln ermöglichte eine schnelle Datenaufnahme. Die Lichtleitung erfolgte über Glasfaserkabel, sodass sehr flexibel Aufbauten ermöglicht werden konnten.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Beinah alle TEM-Abbildungen wurden mit dem CM 300 UT Gerät der Firma Philips angefertigt. Dieses Gerät war vor allem für hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) spezifiziert und verfügte über eine Ultra-Twin Objektivlinse. Die Datenaufnahme erfolgte mittels einer 2k x 2k CCD-Kamera (Tietz FastScan-214). Einige Untersuchungen wurden mit einem Philips CM 30 TEM/STEM Gerät gemacht, welches mit einer Twin- Objektivlinse und einer 1k x 1k CCD-Kamera (Tietz FastScan-114) ausgestattet war. Beide Instrumente verwendeten zur Elektronenstrahlerzeugung LaB₆-Kathoden und Beschleunigungsspannungen von 300 kV und wurden vom *Center for Nanoanalysis and Electron Microscopy* (CENEM) der FAU Erlangen-Nürnberg betrieben.

Sämtliche TEM-Proben wurden durch Auftropfen der Dispersionen auf Kupfernetzchen

hergestellt, die mit einem amorphen Kohlenstofffilm belegt waren. Nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels (i.d.R. Wasser) wurden die Netzchen nochmals in Wasser getaucht, um CTAB-Reste von der Oberfläche zu entfernen.

In Zusammenarbeit mit dem CENEM wurden zusätzlich einige cryo-TEM-Experimente durchgeführt. Die Probenpräparation, sowie die Untersuchungen erfolgten durch Herrn Dipl.-Chem. Robert Branscheid. TEM-Netzchen (Quantifoil) wurden zunächst durch Glimmentladung hydrophilisiert. Zur Herstellung wurden die wässrigen Proben mithilfe eines Vitrobot der Firma FEI bei 25°C sowie 100%iger Luftfeuchtigkeit vitrifiziert. Als Cryo-Transfer-Halter wurde ein Gatan 626 Standardhalter am CM30 (Philips) bei 300 kV verwendet.

In einer weiteren Kooperation im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK1896 "*In situ Microscopy with Electrons, X-rays and Scanning Probes*" wurden durch Herrn Dr.-Ing. Andreas Hutzler vom Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente der FAU Erlangen-Nürnberg komplementäre Untersuchungen zum Silberschichtwachstum auf Goldnanostäbchen in einer von ihm entwickelten und hergestellten Flüssigzelle (engl.: *liquid cell transmission electron microscopy*, LCTEM) durchgeführt.^[246,247]

3.3 Kleinwinkelstreuung

Die meisten SAXS-Messungen wurden am SAXSpace-Instrument der Firma Anton Paar GmbH (Graz, Österreich) durchgeführt. Diese Anlage verfügt über eine Kratky-Kollimation und eine Microfokus-Röntgenröhre, die einen leicht ellipsoidalen Strahlquerschnitt am Probenort mit einer Wellenlänge von 1.5418 Å ($\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$) erzeugt. 2D-Detektorbilder wurden in einem Abstand von ca. 112 bis 308 mm von der Probe mit einem Pilatus-100k-Detektor (Dectris, Baden, Schweiz) aufgenommen wodurch in einem Q -Bereich von 0.02 bis 2.58 Å⁻¹ gemessen werden konnte. Die Proben wurden in einer Kieselglaskapillare mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm und einer Wandstärke von 10 µm vermessen.

Einige der SAXS-Messungen wurden an der SAXS-Beamline I911-4 am MAX IV Laboratory (Lund, Schweden) durchgeführt (ehemals MAXII-Synchrotron).^[297,298] Die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung betrug dort 0.91 Å bei einer Energieauflösung von $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-3}$. Durch den Abstand von Probe zu Detektor (engl.: *sample-to-detector distance*, SDD) von 2350 mm eines Pilatus-1M-Detektors ergab sich ein Q -Bereich von 0.01 bis 0.3 Å⁻¹. An diesem Instrument wurde eine besondere Probenumgebung, das sogenannte SURF-Setup, verwendet. Dieser Aufbau ermöglichte die simultane Messung von SAXS, UV-Vis-NIR-Absorptions-, Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie.^[299] Hiervon wurden jedoch lediglich die SAXS und UV-Vis-Option verwendet. Die eigentliche Probenzelle bestand dabei aus einer 2 mm dicken (Innendurchmesser) Kieselglaskapillare.

An beiden Geräten wurden Pilatus-Detektoren der Firma Dectris verwendet. Diese besit-

zen einen äußerst geringen elektronischen Untergrund. Diese Detektoren sind aus Paneelen von 195×487 Pixeln mit einer Pixelgröße von $172 \mu\text{m}$ aufgebaut. Beim Pilatus-100k besteht die Detektionsfläche entsprechend aus einem einzelnen Paneel und beim Pilatus-1M-Detektor aus zehn Paneelen. Zur Datenreduktion wurde die Software Fit2D^[293] verwendet und die Datenkorrektur beziehungsweise Absolutkalibrierung wurde durchgeführt, wie in Kapitel 2.5.7 beschrieben.

Für SANS-Untersuchungen wurden drei verschiedene Instrumente verwendet. Zum einen die Geräte KWS-1 und KWS-2 welche durch das *Jülich Center for Neutron Science* (JCNS) am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) am FRM-II in Garching bei München betrieben werden.^[23,300] Weiterhin wurden zahlreiche Messungen am D11-Instrument des Institute Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt.^[301] Eine Zusammenfassung der gerätespezifischen Parameter findet sich in Tabelle 3.1. Die Proben befanden sich dabei jeweils in einer Kieselglasküvette (Hellma Analytics, Deutschland) mit 1 mm Probendicke, welche wiederum in temperierbaren Mehrfachprobenwechslern befestigt wurden.

In der Regel wurde bei zwei verschiedenen Detektorabständen gemessen, um einen hinreichend großen Q -Bereich zu erhalten. Vor jeder Messserie wurde die Sensitivität des auf ^3He basierten Neutronendetektors mit einer stark streuenden Probe (H_2O oder Plexiglas) ermittelt und in die Datenreduktion einbezogen. Die Pixelgröße lag bei $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$.^[295] Die Absolutkalibrierung wurde wie in Kapitel 2.5.7 beschrieben durchgeführt. Zur Bestimmung des Dunkelstroms wurden Messungen durchgeführt, bei denen Feststoffe wie Borcarbid oder Cadmium den Direktstrahl vollständig absorbierten. Um die Streuung der Kieselglasküvette zu bestimmen wurde diese ohne Inhalt ebenfalls gemessen.

Die Datenreduktion- und -korrektur der mit den Geräten KWS-1 und KWS-2 durchgeführten Messungen erfolgte mit der Software QtiKWS^[302], die Daten des D11-Instrumentes wurden mittels der Software LAMP reduziert und korrigiert.^[303]

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der gerätespezifischen Parameter für SAXS- und SANS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit.

Parameter	SAXSpace	I911-4	KWS-1	KWS-2	D11
$\lambda / \text{\AA}$	1.5418	0.91	4.5	4.5	6.0
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} / \%$	k.A.	k.A.	10	20	10
SDD / mm	112/308	2350	1400/8000	1400/8000	1200/6000
Q -Bereich / $\text{\AA}^{-1}$	0.02-2.58	0.01-0.30	0.006-0.469	0.006-0.469	0.011-0.515
Standort	Erlangen	Lund	Garching	Garching	Grenoble

Kapitel 4

Materialien und Probenherstellung

4.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 4.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien zusammen mit deren Herstellern und den jeweiligen Reinheiten angegeben. Die aufgelisteten Stoffe wurden wie erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit entsprechender Summenformel, molarer Masse M , Reinheit und Hersteller.

Substanz	Summenformel	$M / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Reinheit	Hersteller
Goldchlorsäure	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	393.83	> 99.99 %	Alfa Aesar
Silbernitrat	AgNO_3	169.88	> 99.9 %	Alfa Aesar
Ascorbinsäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176.12	> 99.9 %	Alfa Aesar
CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	364.45	> 99 %	Sigma
Natriumborhydrid	NaBH_4	37.83	≥ 98 %	Sigma
Methanol	CH_3OH	32.04	> 99.9 %	Roth
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	99.98 %	VWR Germany
<i>n</i> -Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60.10	> 99.5 %	Carl Roth
<i>n</i> -Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74.12	> 99.5 %	Carl Roth
<i>n</i> -Pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88.15	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Pentanol (deut.)	$\text{C}_5\text{D}_{11}\text{OH}$	99.22	98 %	euriso-top
<i>n</i> -Hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	102.18	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexanol (deut.)	$\text{C}_6\text{D}_{13}\text{OH}$	125.26	98 %	euriso-top
<i>n</i> -Octanol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	130.23	≥ 99 %	Roth
<i>n</i> -Decanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	158.28	≥ 99 %	Aldrich
Thioharnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	76.12	≥ 99 %	AppliChem Panreac
Thioharnstoff (deut.)	$\text{CD}_4\text{N}_2\text{S}$	80.12	98 %	Aldrich
Harnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60.06	≥ 99.5 %	Roth
Biuret	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$	103.08	97 %	Alfa Aesar
Hexan	C_6H_{14}	86.18	≥ 99 %	Roth
cyclo-Hexan	C_6H_{12}	84.16	≥ 99 %	Roth
Heptan	C_7H_{16}	100.21	99 %	Alfa Aesar
Lithiumchlorid	LiCl	42.39	99.2 %	VWR Chemicals
Natriumchlorid	NaCl	58.44	99.6 %	VWR Chemicals
Kaliumchlorid	KCl	74.55	≥ 99.5 %	VWR Chemicals
Lithiumbromid	LiBr	86.85	≥ 99 %	Alfa Aesar
Natriumbromid	NaBr	102.89	≥ 99 %	Alfa Aesar
Kaliumbromid	KBr	119.00	≥ 99.5 %	VWR Chemicals
Tetraethylammonium-Bromid	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$	210.16	≥ 98 %	Alfa Aesar
Tetrabutylammonium-Bromid	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$	322.38	≥ 98 %	Alfa Aesar
Tetrahexylammonium-Bromid	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_4\text{NBr}$	434.58	≥ 99 %	Aldrich
Wasser (deut.)	D_2O	20.03	99.96 %	euriso-top

4.2 Herstellung von mizellaren CTAB-Lösungen

Die mizellaren CTAB-Lösungen wurden durch Auflösen des pulverförmigen CTAB in Reinstwasser (Direct-Q 3 UV, Millipore) nach folgender Gleichung hergestellt:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad . \quad (4.1)$$

Eine bestimmte Konzentration c kann somit durch Einwaage m der Substanz mit Massendichte ρ , molarer Masse M (siehe Tabelle 4.1) und damit der Stoffmenge n in einem entsprechenden Volumen V an Lösungsmittel gelöst werden. Für reine Flüssigkeiten wie Wasser oder n -Alkohole kann deren Stoffmengen-Konzentration c_{Abs} folgendermaßen berechnet werden:

$$c_{Abs} = \frac{\rho}{M} \quad . \quad (4.2)$$

Zumeist wurden CTAB-Lösungen einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ verwendet. Um niedrigere Konzentrationen an CTAB zu erhalten, wurden diese durch entsprechendes Verdünnen der $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit Wasser hergestellt, um die Einwaageunsicherheit möglichst klein zu halten. Höher konzentrierte CTAB-Lösungen wurden separat hergestellt. Da bei der Konzentration $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bereits die Löslichkeit von CTAB in Wasser bei Raumtemperatur überschritten wird, wurden die Lösungen vor der Verwendung auf 30°C erwärmt, bis kein Feststoff mehr beobachtet werden konnte und anschließend für die Synthese oder weitere Messungen (beides ebenfalls bei 30°C) verwendet.^[184] Die Herstellung von wässrigen $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit diversen Zusätzen wie KBr, LiCl, HAuCl_4 und/oder Thioharnstoff wurden folgendermaßen hergestellt: Die Zusätze wurden entsprechend der gewünschten Konzentration abgewogen und in die $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit dem sich aus Gleichung 4.1 ergebenden Flüssigkeitsvolumen vermischt. Um den Auflösevorgang zu beschleunigen wurde teilweise ein Ultraschallbad verwendet.

Um wässrige Mischungen mit dem Volumen V_{Ges} aus CTAB (V_{CTAB}) und Alkoholen (V_{Alk}) herzustellen, wurde für diese zunächst das für die Alkohol-Konzentration c_{Alk} nötige Volumen V_{Alk} berechnet:

$$V_{Alk} = \frac{c_{Alk} \cdot V_{Ges}}{c_{Abs}} = \frac{c_{Alk} \cdot (V_{CTAB} + 2V_{Alk})}{c_{Abs}} \quad . \quad (4.3)$$

Die Stoffmengenkonzentration c_{Abs} eines reinen Alkohols kann durch Gleichung 4.2 bestimmt werden und ist in Tabelle 4.2 für alle verwendeten Alkohole aufgelistet. Um das zusätzliche Volumen durch die Alkoholzugabe und die damit verbundene Erniedrigung der CTAB-Konzentration auszugleichen, wurde zusätzlich das gleiche Volumen V_{Alk} einer $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-

Lösung hinzugegeben. Dies erfolgte in der Annahme, dass sich beide Flüssigkeiten ideal und damit additiv miteinander vermischen.

Da die Alkohole mit zunehmender Kettenlänge weniger wasserlöslich werden, konnte bei den längeren Alkoholen (ab PeOH) beobachtet werden, dass diese zunächst zweiphasig neben der wässrigen Phase in Form von Öltröpfchen vorlagen. Nach wenigen Minuten waren diese verschwunden und ergaben außer für OctOH und DecOH farblose, makroskopisch homogene Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu CTAB-Mischungen mit den kürzeren n -Alkoholen wurde für CTAB/HexOH-Mischungen eine deutliche Erhöhung der Viskosität beobachtet.

Tabelle 4.2: Massendichte ρ und Stoffmengenkonzentration c_{Abs} aller in dieser Arbeit verwendeten Alkohole.

Alkohol	Abkürzung	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$c_{Abs} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Methanol	MeOH	0.79	24.66
Ethanol	EtOH	0.79	17.15
n -Propanol	PrOH	0.80	13.31
n -Butanol	BuOH	0.81	10.93
n -Pentanol	PeOH	0.81	9.19
n -Hexanol	HexOH	0.82	8.03
n -Octanol	OctOH	0.82	6.30
n -Decanol	DecOH	0.83	5.24

Um Kontrastvariations-SANS-Experimente durchführen zu können, wurden die entsprechenden Stoffe (CTAB, Alkohole usw.) sowohl in H_2O als auch in D_2O gelöst und so zwei Proben mit gleicher Konzentration des Stoffes hergestellt. Unter der Annahme, dass die Mizellbildung in beiden Lösungen gleich abläuft, wurden die Lösungen in H_2O und D_2O schließlich im Volumenverhältnis $\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{D}_2\text{O}}}$ vermischt. Verschiedene $\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{D}_2\text{O}}}$ sind in Tabelle 4.3 gegeben und führten zu den entsprechenden Streulängendichten (SLD, ρ_b^{sol}) für Röntgen- und

Tabelle 4.3: In dieser Arbeit verwendete Volumenverhältnisse von H_2O zu D_2O $\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{D}_2\text{O}}}$ sowie der Molenbruch an Wasser in diesen Mischungen $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Hieraus ergeben sich die verschiedenen SLDs von Wasser ρ_b^{sol} für Neutronenstreuexperimente. Die entsprechenden SLDs für Röntgenstrahlung (8 keV) sind ebenfalls gegeben. Die Massendichten ergeben sich als Kombination aus $X_{\text{H}_2\text{O}}$ und den Massendichten für reines D_2O und H_2O .

$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{D}_2\text{O}}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\rho_b^{sol} / \text{cm}^{-2}$
∞	1.00	0.998	$9.46 \cdot 10^{10}$ (Röntgen)
∞	1.00	0.998	$-5.49 \cdot 10^9$
3.00	0.75	1.025	$1.18 \cdot 10^{10}$
2.40	0.71	1.029	$1.48 \cdot 10^{10}$
1.80	0.64	1.036	$1.92 \cdot 10^{10}$
1.20	0.55	1.045	$2.59 \cdot 10^{10}$
0.60	0.38	1.062	$3.76 \cdot 10^{10}$
0.36	0.27	1.073	$4.52 \cdot 10^{10}$
0.00	0.00	1.100	$6.33 \cdot 10^{10}$

Neutronenstreuung. Ein signifikanter Isotopeneinfluss von D_2O auf die Größe der Mizellen konnte nicht beobachtet werden. Bemerkenswert war allerdings die erheblich verringerte Löslichkeit von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Mischungen in D_2O . Bei diesen kristallisierte CTAB bereits bei unter 20°C aus, wohingegen dies bei CTAB/HexOH-Mischungen in H_2O erst bei unter 6°C der Fall war.

Zusätzlich zur Kontrastvariation durch die Veränderung der SLD des Lösungsmittels, wurden ebenso Messungen an Dispersionen in D_2O durchgeführt, in denen anstelle der protonierten Alkohole PeOH und HexOH, deren deuterierten Moleküle $d\text{-PeOH}$ und $d\text{-HexOH}$ verwendet wurden. Auch hier wurden die Lösungen aus undeuterierten und deuterierten Alkoholen jeweils separat hergestellt und später miteinander gemischt. Es wurde davon ausgegangen, dass die Alkohole innerhalb einer Mizelle im Mittel die in Tabelle 4.4 aufgelisteten SLDs bei entsprechendem Verhältnis von deuterierten zu undeuterierten Alkohol $X_{d\text{-PeOH}}$ bzw. $X_{d\text{-HexOH}}$ besitzen. Um die Streulängendichte der reinen Alkohole ρ_b^{AlcOH} zu berechnen, muss beachtet werden, dass sich die Massendichte mit dem Grad der Deuterierung ändert. Für die vollständig deuterierten Alkohole kann die Massendichte $\rho_{d\text{-AlcOH}}$ mithilfe der Werte für c_{Abs} aus Tabelle 4.2 und mit Gleichung 4.2 berechnet werden. Die molare Masse M der deuterierten Alkohole ($d\text{-PeOH}$: $C_5D_{11}OH$, $d\text{-HexOH}$: $C_6D_{13}OH$) kann als Summe der Atommassen bestimmt werden ($M(d\text{-PeOH}) = 99.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M(d\text{-HexOH}) = 115.24 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Die Massendichte ρ für die Alkoholmischungen ergibt sich schließlich aus folgender Gleichung:^[263]

$$\rho = X_{d\text{-AlcOH}} \cdot \rho_{d\text{-AlcOH}} + (1 - X_{d\text{-AlcOH}}) \cdot \rho_{\text{AlcOH}} \quad . \quad (4.4)$$

Tabelle 4.4: Molenbruch $X_{d\text{-PeOH}}$ von deuterierten n -Pentanol ($d\text{-PeOH}$) in n -Pentanol (PeOH) und $X_{d\text{-HexOH}}$ von deuterierten n -Hexanol ($d\text{-HexOH}$) in n -Hexanol (HexOH) und die daraus resultierenden Streulängendichten ρ_b^{PeOH} und ρ_b^{HexOH} . Die Massendichten ρ ergeben sich als Kombination aus $X_{d\text{-AlcOH}}$ und der Massendichte von komplett protonierten und deuterierten Alkohol.

$X_{d\text{-PeOH}}$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\rho_b^{\text{PeOH}} / \text{cm}^{-2}$	$X_{d\text{-HexOH}}$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\rho_b^{\text{HexOH}} / \text{cm}^{-2}$
0.00	0.810	$-3.30 \cdot 10^9$	0.00	0.820	$-3.22 \cdot 10^9$
0.25	0.836	$1.26 \cdot 10^{10}$	0.04	0.824	$-0.61 \cdot 10^9$
0.36	0.847	$1.96 \cdot 10^{10}$	0.30	0.852	$1.64 \cdot 10^{10}$
0.45	0.856	$2.53 \cdot 10^{10}$	0.55	0.878	$3.28 \cdot 10^{10}$
0.73	0.884	$4.30 \cdot 10^{10}$	-	-	-
1.00	0.912	$6.02 \cdot 10^{10}$	1.00	0.925	$6.29 \cdot 10^{10}$

4.3 Goldnanopartikelsynthese

4.3.1 Seed-Partikel und Goldnanostäbchen (AuNRs)

Die in dieser Arbeit verwendeten Goldnanostäbchen wurden mittels der *seed-mediated growth* - Synthese hergestellt.^[64–67] In einem ersten Reaktionsschritt wurden 7.5 mL 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung auf 30°C erwärmt, um die CTAB-Kristalle vollständig aufzulösen. Zu dieser Lösung wurden 0.2 mL einer wässrigen 0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl₄-Lösung gegeben. Hierdurch färbte sich die Lösung intensiv gelb-orange. Dies war auf die Bildung des [AuBr₄]⁺-Komplexes zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3.1 Abbildung 2.6a). Um Seed-Partikel in der Größe weniger Nanometer zu erhalten, wurde diese Lösung mit 0.6 mL einer wässrigen 0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaBH₄-Lösung versetzt.^[175] Diese Lösung wurde stets unmittelbar vor der Benutzung frisch hergestellt, um die Zersetzung von NaBH₄ in H₂O nach:



möglichst gering zu halten. Diese Reaktion läuft in saurer Lösung beschleunigt ab, weshalb NaBH₄-Lösungen mithilfe schwacher Säuren gequenchet wurden, bevor sie entsorgt wurden. Die Entstehung elementaren Wasserstoffs ist bei der äußerst schnellen Bildung der Seed-Partikel nach NaBH₄-Zugabe durch Schaumbildung deutlich erkennbar. Zudem färbt sich die Lösung sofort gelbbraun (siehe Kapitel 2.3.1 Abbildung 2.6b). Die entstandenen Partikel werden als Seed-Partikel bezeichnet und sind in dieser Form nicht langzeitstabil. Nach einigen Stunden ändert sich bereits merklich die Farbe der Seed-Partikel-Dispersion und

Tabelle 4.5: Stoffmengen- (*c*) und Massenkonzentration (*wt*-%) aller verwendeten Chemikalien vor (*c*₀, *wt*₀-%) und nach der Zugabe zur Reaktionslösung (*c*, *wt*-%) sowie der entstandenen Partikel (*seeds*, *AuNRs*).

Substanz	<i>V</i> / mL	<i>c</i> ₀ / $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	<i>c</i> / $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	<i>wt</i> ₀ -%	<i>wt</i> -%
seed-Partikel-Synthese					
CTAB	7.500	0.10	0.090	3.516	3.188
HAuCl ₄	0.200	0.01	$0.24 \cdot 10^{-3}$	0.392	0.009
NaBH ₄	0.600	0.01	$0.72 \cdot 10^{-3}$	0.038	0.003
AuNR-Synthese					
CTAB	7.200	0.10	0.096	3.516	3.373
HAuCl ₄	0.225	0.01	$0.30 \cdot 10^{-3}$	0.392	0.011
AgNO ₃	0.045	0.01	$0.08 \cdot 10^{-3}$	0.170	0.001
AscA	0.030	0.10	$0.40 \cdot 10^{-3}$	1.731	0.007
seeds	0.015	$0.24 \cdot 10^{-3}$	$4.81 \cdot 10^{-7}$	0.005	0.000009
AuNRs	7.515	$0.30 \cdot 10^{-3}$	-	0.057	-

diese erhält nach wenigen Tagen die für größere Goldnanopartikel in wässriger Dispersion charakteristische himbeerrote Farbe. Die Seed-Partikel werden daher üblicherweise innerhalb weniger Stunden weiterverarbeitet.^[68] Wie später gezeigt wird, gelang es in dieser Arbeit stabile Seed-Partikel-Dispersionen zu erzeugen. Dies geschah durch die Zugabe von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HexOH zu der ursprünglichen CTAB-Lösung (siehe Kapitel 5.6). Diese Seed-Partikel konnten selbst nach einigen Monaten Lagerung nach ihrer Synthese für die im Folgenden beschriebenen Herstellung von Goldnanostäbchen verwendet werden.

Zur Synthese der Goldnanostäbchen wurden in einem zweiten Syntheseschritt 7.2 mL einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung vorgelegt, in die 0.225 mL einer wässrigen $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -, 0.045 mL einer $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ AgNO_3 - und 0.030 mL einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Ascorbinsäure-Lösung gegeben wurden. Nach Zugabe der Ascorbinsäure-Lösung (AscA) entfärbte sich die gelb-orange Lösung schlagartig beim Schütteln. Die eigentliche Reduktion des Gold-Precursors und damit das Wachstum zu Goldnanostäbchen (AuNRs) erfolgte dann durch Zugabe von 0.015 mL der Seed-Partikel-Dispersion. AgNO_3 fungiert dabei wahrscheinlich als Katalysator und AscA als mildes Reduktionsmittel.^[177] Die genaue Funktion des AgNO_3 ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt (vgl. Kapitel 2.3.2).^[199]

Diese Reaktion dauert je nach Prozessbedingungen und Additiven im Reaktionsgemisch etwa 40 bis 90 Minuten. Das Reaktionsgemisch wurde zu jeder Zeit bei 30°C gelagert. Die erhöhte Temperatur diene dazu die Rekristallisation von CTAB zu verhindern. In diesem Zustand sind die Nanostäbchen-Dispersionen stabil und wurden innerhalb eines Tages folgendermaßen von den chemischen Rückständen der Synthese gereinigt: Die Lösung wurde bei 9000 rpm (Umdrehungen pro Minute, hier: $9000 \text{ rpm} \approx 5460 \text{ g}$) 30 Minuten zentrifugiert und der farblose, klare Überstand wurde anschließend mit einer Pipette entnommen. Der intensiv rote und flüssige 'Bodensatz' wurde schließlich durch Auffüllen der verwendeten Zentrifugegefäße mit $0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung redispergiert, sodass das ursprüngliche Volumen der Dispersion in etwas wieder erhalten wurde. Dieser Vorgang diene der Verringerung der CTAB-Konzentration in Lösung, der Abtrennung ungewollter Nebenprodukte (kleinerer Nanopartikel) und der Entfernung von anderen Edukt- und Produktresten (AscA, AgNO_3). Dieser Schritt wurde mindestens dreimal wiederholt. Anschließend waren die entstandenen AuNRs über Jahre hinweg bei Raumtemperatur stabil. Tabelle 4.5 zeigt eine Übersicht der verwendeten Chemikalien und deren Konzentration vor und nach der Zugabe in das Synthesegemisch. Dabei fällt auf, dass jegliche Konzentrationen außer der von CTAB sehr gering sind und letztlich zu einer AuNR-Dispersion führen, in der lediglich 0.06 wt-%, d.h. $0.3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Gold vorliegen. Werden die Konzentrationen der Edukte signifikant erhöht, so sinkt die morphologische Selektivität dieser Reaktion (eigene Untersuchungen). Daher ist es sinnvoller, eine nachträgliche Aufkonzentration der Partikel durch Zentrifugation zu erzielen. Um eine Aufkonzentration der Partikel zu erzielen, können die Bodensätze nach der Zentrifugation

ohne weitere Zugabe von CTAB-Lösung zusammengegeben werden. Hierdurch ergibt sich eine etwa 8fache Partikelkonzentration gegenüber der durch die Synthese erhaltenen. Diese konzentrierten Dispersionen sind langzeitstabil. Versuche einer weiteren Aufkonzentration darüber hinaus, führten stets zur Aggregation der Partikel.

Zusätzlich zur Standardsynthese wurden Additive in Seed-Partikel- oder Stäbchensynthese hinzugegeben, um deren Einfluss auf die entsprechende Reaktion zu untersuchen. In der Seed-Partikelsynthese wurden beispielsweise verschiedene *n*-Alkohole, aber auch Salze wie LiCl und Tetrabutylammonium-Bromid (Bu_4NBr), hinzugefügt. Erstere wurden entsprechend der mizellaren CTAB/*n*-Alkohol-Lösungen hergestellt (siehe Kapitel 4.2). Zweitere wurden durch die Einwaage der nötigen Salzmenge zu $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen erhalten. Analog hierzu wurden Modifikationen der Stäbchensynthese mit *n*-Hexan, cyclo-Hexan und *n*-Heptan beziehungsweise Harnstoff, Biuret, Tetraethylammonium- (Et_4NBr), Tetrabutylammonium- (Bu_4NBr) und Tetrahexylammonium-Bromid (Hex_4NBr) hergestellt.

4.3.2 AuNRs mit physisorbierten Silberkomplexen

Die Goldnanopartikel werden durch CTAB-Moleküle stabilisiert.^[55] In dieser Arbeit wurden Experimente mit dem Ziel durchgeführt, die CTAB-Stabilisatorschicht der AuNRs durch Silber-Thioharnstoff-Komplexe zu ersetzen. Hierfür wurden die AuNRs wie oben beschrieben hergestellt und durch Zentrifugation aufgereinigt. Der nach dem dritten Zentrifugationsschritt verbliebene Teil der Nanopartikel aus 2 mL Ausgangslösung wurde entsprechend der Angaben in Tabelle 4.6 redispergiert, um verschiedene Konzentrationen an Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, TH) und AgNO_3 zu erhalten. Wichtig hierbei war, dass die AgNO_3 -Zugabe erst am Schluss erfolgte, um einer vorzeitigen AgBr-Bildung entgegenzuwirken. Es wurden jeweils fünf verschiedene Konzentrationen von AgNO_3 und TH getestet, um ein umfangreiches Bild über deren Einfluss auf die Adsorption an den Goldnanopartikeln zu erhalten.

Tabelle 4.6: Verwendete Volumina von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung (V_{CTAB}), $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB / $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH-Lösung (V_{TH}) und $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 -Lösung (V_{AgNO_3}) und die daraus resultierenden Konzentrationen von CTAB (c_{CTAB}) AgNO_3 (c_{AgNO_3}) und TH (c_{TH}).

V_{CTAB} / mL	V_{TH} / mL	V_{AgNO_3} / μL	c_{CTAB} / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_{TH} / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	c_{AgNO_3} / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
2.00	0.00	12 / 24 / 60 / 80	1	0	0.00 / 0.06 / 0.12 / 0.29 / 0.38
1.88	0.12	12 / 24 / 60 / 80	1	1	0.00 / 0.06 / 0.12 / 0.29 / 0.38
1.50	0.50	12 / 24 / 60 / 80	1	5	0.00 / 0.06 / 0.12 / 0.29 / 0.38
1.00	1.00	12 / 24 / 60 / 80	1	10	0.00 / 0.06 / 0.12 / 0.29 / 0.38
0.50	1.50	12 / 24 / 60 / 80	1	15	0.00 / 0.06 / 0.12 / 0.29 / 0.38

4.3.3 AuNRs mit chemisorbierter Silberhülle

Neben der Funktionalisierung von Goldnanostäbchen durch physisorbierte Silber-Thioharnstoff-Komplexe wurde Silber in elementarer Form durch Reduktion von AgNO_3 auf den AuNRs abgeschieden (chemisorbiertes Silber). AgNO_3 kann wie auch HAuCl_4 durch Ascorbinsäure reduziert werden. Für die Reduktion zu elementarem Silber sind jedoch höhere pH-Werte als für die Reduktion zu elementarem Gold erforderlich.^[205] Aus diesem Grund wurde, ähnlich der Synthese von Silbernanodrähten, der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von NaOH drastisch erhöht, um die Reduktion der Ag^+ -Ionen zu ermöglichen.^[54] Für die Herstellung von AuNRs mit

Tabelle 4.7: *Verwendete Volumina (V_{AgNO_3} , V_{AscA}) und die daraus resultierenden Konzentrationen (c_{TH} , c_{AgNO_3}) von Ascorbinsäure (AscA) und AgNO_3 für die Beschichtung von AuNRs mit elementarem Silber.*

$V_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{AscA}}$ / μL	$c_{\text{TH}} / c_{\text{AgNO}_3}$ / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$
12	16
24	31
36	47
48	62
60	77

unterschiedlicher Silberhüllendicke wurde folgendermaßen vorgegangen: 7.6 mL an 1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung wurden vorgelegt, mit den in Tabelle 4.7 angegebenen Volumina von 0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ AgNO_3 -Lösung und 0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ AscA-Lösung zusammengegeben und geschüttelt. Anschließend wurden 50 μL einer 8fach konzentrierten AuNR-Dispersion hinzugegeben. Die eigentliche Reaktion startete in der Regel erst durch Zugabe von 48 μL der 1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaOH-Lösung. In seltenen Fällen kam es bereits vor AuNR- und NaOH-Zugabe zur Gelbfärbung der Lösungen. Dies deutet auf die vorzeitige Bildung von Silbernanopartikeln hin und es wurde in späteren Synthesen die folgende Reihenfolge gewählt: CTAB $\rightarrow$ AuNRs $\rightarrow$ AgNO_3 $\rightarrow$ AscA $\rightarrow$ NaOH. Der Zugabe aller Chemikalien folgte eine rasche Farbänderung der Lösung über verschiedenfarbige Zwischenstufen. Die endgültige Färbung der Dispersion war hierbei abhängig von der entsprechenden Silbermenge, aber auch von den Lichtverhältnissen, unter denen die Reaktion stattfand (siehe Kapitel 5.8.3).

4.3.4 Goldnanopartikel in Anwesenheit von Thioharnstoff

Thioharnstoff-stabilisierte Seed-Partikel

Da die oben beschriebenen Synthesen von Seed-Partikeln und Goldnanostäbchen hohe Mengen an CTAB erfordern, wurde versucht vergleichbare Partikel mit einem effektiver bindenden Stabilisator herzustellen. Eine der wenigen Verbindungsklassen von denen bekannt ist, dass sie stark mit Goldoberflächen wechselwirken, sind Thiole oder ähnliche schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe. Als besonders geeignet hierfür schien deshalb Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, TH) zu sein, da es im Gegensatz zu Harnstoff starke Affinität zu Goldoberflächen aufweist.^[304] Daher wurden sowohl Seed-Partikel- aber auch AuNR-Synthesen in Anwesenheit verschiedener

Konzentrationen von TH durchgeführt.

Wird die Synthesevorschrift für Seed-Partikel (vgl. Kapitel 4.3.1) verwendet und die $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen durch solche mit erniedrigter CTAB-Konzentration und zusätzlichem TH ersetzt, so lassen sich äußerst stabile Goldnanopartikel herstellen. Makroskopisch unterschieden sich die Proben mit unterschiedlichen CTAB- und TH-Konzentrationen (siehe Tabelle 4.8) kaum und zeichnen sich durch eine violett-graue Farbe aus (siehe Kapitel 5.6.13). Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls versucht, völlig auf CTAB in der Lösung zu verzichten. Diese Synthesen führten jedoch nicht zu stabilen Produkten und es entstanden sehr schnell makroskopisch große, schwarze Agglomerate. Aus diesem Grund wurde eine minimale CTAB-Konzentration von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ stets beibehalten.

Tabelle 4.8: CTAB- (c_{CTAB}) und Thioharnstoff-Konzentrationen (c_{TH}) von Lösungen, die analog zur Seed-Partikel-Synthese (vgl. Kapitel 4.3.1) verwendet wurden, um kleine, isotrope Goldnanopartikel herzustellen.

Probe	$c_{\text{CTAB}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$c_{\text{TH}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
TiS055	100	2
TiS081	90	10
TiS180	10	10
TiS179	1	10
TiS091	1	2
TiS165	1	1
TiS203	1	0.3
TiS202	1	0.2
TiS166	1	0.1
TiS167	1	0.001

Tabelle 4.9: Volumina V und resultierende Konzentrationen c von Lösungen, die analog zur Seed-Partikel-Synthese (vgl. Kapitel 4.3.1) hergestellt wurden. Dabei wurden jeweils $0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bzw. $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit einem Volumen V_{CTAB} mit dem von Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ und teilweise n -Hexanol V_{HexOH} vermischt. Die Menge V_{TH} einer wässrigen $0.4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff-Lösung, V_{HAuCl_4} einer wässrigen $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -Lösung sowie V_{NaBH_4} einer wässrigen $0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Lösung hinzugegeben. Um CTAB/HexOH-Lösungen zu erhalten, wurde die Menge V_{HexOH} hinzugegeben.

Probe	TiS640	TiS641	TiS642	TiS666	TiS667	TiS668
$V_{\text{CTAB}} (0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) / \text{mL}$	2.5	-	-	2.5	-	-
$V_{\text{CTAB}} (0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) / \text{mL}$	-	0.75	0.075	-	0.75	0.075
$c_{\text{CTAB}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.091	0.008	0.001	0.09	0.008	0.001
$V_{\text{TH}} (0.4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) / \text{mL}$	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375
$c_{\text{TH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
$V_{\text{HexOH}} / \text{mL}$	-	-	-	0.0934	0.00934	0.002
$c_{\text{HexOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	-	-	-	0.09	0.01	0.002
$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$	3.875	6.375	7.050	3.875	6.375	7.050
$V_{\text{NaBH}_4} (0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) / \text{mL}$	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$c_{\text{NaBH}_4} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.025	0.025	0.025	0.027	0.025	0.025
$V_{\text{HAuCl}_4} (0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) / \text{mL}$	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$c_{\text{HAuCl}_4} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Die außerordentliche Stabilität dieser Nanopartikel konnte ausgenutzt werden, um hochkonzentrierte Thioharnstoff-stabilisierte Seed-Partikel herzustellen. Dafür wurden $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ wässrige TH- und $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -Lösungen mit verschiedenen CTAB- beziehungsweise CTAB/HexOH-Konzentrationen ($1, 10$ und $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) nach Tabelle 4.9 hergestellt. Der erhöhten Goldmenge entsprechend wurde die Konzentration des Reduktionsmittels NaBH_4 angepasst. Dies hatte zur Folge, dass sich unmittelbar nach NaBH_4 -Zugabe die Lösungen scheinbar schwarz färbten und stark schäumten. Um ein Übersäumen zu vermeiden, wurden die Synthesen in größeren Gefäßen als üblich durchgeführt. Teilweise war während der Reaktion der Geruch von Schwefelwasserstoff H_2S deutlich wahrnehmbar. Die entstandenen Lösungen waren zumeist so tiefviolett, dass sie nur schwer von schwarzen unterscheidbar waren. Zudem bildete sich teilweise ein schwarzer Niederschlag, der höchstwahrscheinlich auf größere Goldpartikelaggregate zurückzuführen ist. Die dispergierten Partikel waren so hochkonzentriert, dass einmalige Zentrifugation nur selten zu einem ungefärbten, klaren Zentrifugat führte.

Thioharnstoff-stabilisierte Goldnanoaggregate

Auch für die Synthese von AuNRs wurden Experimente durchgeführt, in denen die CTAB-Konzentration auf $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ herabgesetzt wurde und zusätzlich TH zur Reaktionslösung hinzu-

Tabelle 4.10: CTAB- (c_{CTAB}) und Thioharnstoff-Konzentrationen (c_{TH}) von Lösungen, die analog zur AuNR-Synthese (vgl. Kapitel 4.3.1) verwendet wurden, um größere, anisotrope Goldnanopartikel herzustellen. Zum einen wurden hierfür die nach Tabelle 4.8 hergestellten TH-stabilisierten seed-Partikel verwendet. Andererseits wurden aber auch konventionelle, CTAB-stabilisierte Seed-Partikel (n.s.) benutzt. Die Reaktionstemperatur T ist ebenfalls angegeben.

Probe	seeds	$c_{\text{CTAB}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$c_{\text{TH}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$T / ^\circ\text{C}$
TH-seeds				
TiS052	TiS055	100	2	30
TiS053	TiS055	1	2	30
TiS234	TiS165	1	1	30
TiS236	TiS165	1	0.1	30
CTAB-seeds				
TiS257	n.s.	1	1	30
TiS258	n.s.	1	1	75
TiS261	n.s.	1	0.1	30
TiS262	n.s.	1	0.1	75
TiS263	n.s.	1	0.01	30
TiS264	n.s.	1	0.01	75
TiS265	n.s.	1	0.001	30
TiS266	n.s.	1	0.001	75

gegeben wurde. Hierdurch konnten verschiedenste Gold-Partikelmorphologien erzielt werden. Es wurden hierzu Synthesen mithilfe von Seed-Partikeln und ohne diese Partikel durchgeführt. Für den ersten Fall lassen sich die durchgeführten Experimente danach unterteilen, ob konventionelle, CTAB-stabilisierte Seed-Partikel oder TH-stabilisierte Seed-Partikel zur Synthese verwendet wurden. Die Zusammenstellung der CTAB- und TH-Konzentrationen, sowie die Art der verwendeten Seed-Partikel findet sich in Tabelle 4.10.

Für den Fall der Synthese ohne die Verwendung von Seed-Partikeln sind die Konzentrationen in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Bei diesen Experimenten färbte sich die Lösung bereits nach AscA-Zugabe sehr schnell, ohne dass Keimpartikel zugegeben werden mussten. Diese Proben waren vor der Synthese trüb und klärten erst während der Reaktion auf. Es wird vermutet, dass der Grund für die Trübung die Bildung winziger Kristalle aus den Edukten ist. Bei der Bildung dieser Kristalle scheint Thioharnstoff eine wesentliche Rolle zu spielen. Es ist bekannt, dass TH als recht starker Ligand sowohl Gold- als auch Silberionen komplexieren kann.^[305–308] Diese Komplexe sind höchstwahrscheinlich stabiler als $[\text{AuBr}_4]^-$ und werden daher gegenüber $[\text{AuBr}_4]^-$ bevorzugt gebildet. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass sich die Lösungen bei genügend hoher TH-Konzentration vollständig, bei geringer Konzentration teilweise entfärben (siehe Kapitel 5.7). Komplexbildungskonstanten

Tabelle 4.11: CTAB- (c_{CTAB}) und Thioharnstoff-Konzentrationen (c_{TH}) von Lösungen, die analog zur AuNR-Synthese (vgl. Kapitel 4.3.1) verwendet wurden, um größere, anisotrope Goldnanopartikel herzustellen. Dazu wurden allerdings keine Seed-Partikel eingesetzt. Die Reaktionstemperatur T ist ebenfalls angegeben. Außerdem sind die Prozessbedingung in einigen Fällen leicht verändert worden, wie in den Anmerkungen und im Text beschrieben.

Probe	$c_{\text{CTAB}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$c_{\text{TH}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$T / ^\circ\text{C}$	Anmerkungen
TiS173	1	0.1	30	-
TiS271	1	0.1	30	-
TiS249	1	0.0001	30	-
TiS250	1	0.0001	75	-
TiS251	1	0.001	30	-
TiS252	1	0.001	75	-
TiS253	1	0.01	30	-
TiS254	1	0.01	75	-
TiS255	1	0.1	30	-
TiS267	1	0.1	25	vor AscA bei 25°C
TiS268	1	0.1	40	vor AscA bei 40°C
TiS269	1	0.1	25	vor AscA bei 6°C
TiS270	1	0.1	40	vor AscA bei 6°C
TiS272	1	0.1	30	HAuCl_4 in $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH
TiS276	1	0.1	30	HAuCl_4 in $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH
TiS275	1	0.1	30	HAuCl_4 in $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH

konnten leider weder für Gold- noch für Silber-Thioharnstoff-Komplexe in der Literatur gefunden werden.

In einigen Experimenten wurde versucht, den Einfluss dieser Trübung auf die spätere Partikelbildung zu klären. Hierzu wurde durch Kühlen der Proben vor der eigentlichen Reaktion die Kristallisation maximiert. Die Reaktion begann in diesen Experimenten durch die Zugabe von Ascorbinsäure (AscA). Daher wurden die entsprechenden Proben vor der Zugabe von AscA bei den in Tabelle 4.11 angegebenen Temperaturen gelagert. In einem weiteren Ansatz wurde versucht Goldionen im Vornherein vollständig mit TH zu komplexieren, um Mischformen mit Br^- ausschließen zu können. Hierfür wurde eine $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -Lösung in 0.1, 1 und $10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ TH-Lösung hergestellt, welche anstelle der sonstigen $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -Lösung in der herkömmlichen Synthesevorschrift verwendet wurde. Auch das ist entsprechend in Tabelle 4.11 gekennzeichnet.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Motivation und Überblick

Bei der Synthese der Goldnanopartikel ist konzentrationsbedingt das Verhältnis von CTAB-Mizellen zu Nanopartikeln sehr hoch (vgl. Kapitel 4.3.1 Tabelle 4.5). Das Streusignal dieser Proben ist im Fall von SAXS teilweise, im Fall von SANS fast vollständig durch das der CTAB-Mizellen bestimmt. Daher ist die strukturelle Charakterisierung der Goldnanopartikel durch Kleinwinkelstreuung nur mit detaillierten Kenntnissen der Mizellstruktur möglich (siehe Abbildung 5.1).

Es handelt sich bei dem Streubeitrag durch die CTAB-Mizellen um einen charakteristischen Doppelpeak bei etwa 0.06 und $0.1 \text{ \AA}^{-1}$, welcher sich nicht physikalisch sinnvoll von der

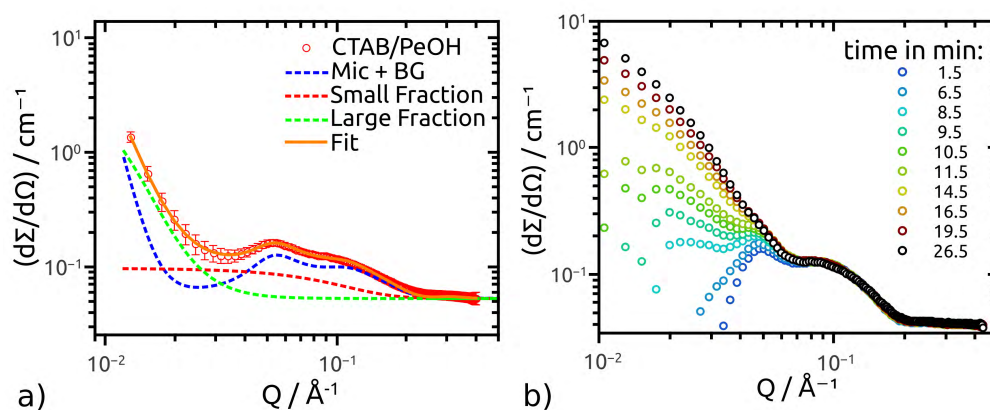


Abbildung 5.1: CTAB-Mizellen tragen maßgeblich zum Streusignal in Dispersionen aus CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln (a) und AuNRs (b) bei. Das äußert sich durch das Vorhandensein eines charakteristischen Doppelpeaks bei etwa 0.06 und $0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Im Fall von Seed-Partikeln (a) wird das Signal (rote Kreise, orangener Fit) zweier Goldpartikelfractionen (grün, rot gestrichelt) beinahe vollständig vom Mizellsignal (blau gestrichelt) überdeckt. Im Fall von AuNRs erschwert dieser Doppelpeak (blaue Punkte) die Analyse von in situ Untersuchungen (b). Abbildung a) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

Streuung der Goldnanopartikel abziehen lässt und daher bei der Modellierung der gestreuten Intensität mit einbezogen werden muss. Daher lassen sich weder Gold-Seed-Nanopartikel (Seed-Partikel) noch Goldnanostäbchen (AuNRs) mittels Streumethoden strukturell untersuchen, solange der Streubeitrag der Mizellen nicht vollständig verstanden ist. Vergleicht man die Konzentration von CTAB-Molekülen ($0.09 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) mit der Konzentration an Goldatomen in der Wachstumslösung ($0.0003 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, vgl. Tabelle 4.5 in Kapitel 4.3.1) und nimmt pro CTAB-Mizelle ca. 100 CTAB-Moleküle an, so liegen in der Dispersion etwa 3 CTAB-Mizellen pro Goldatom vor. Das entspricht ungefähr 1000 CTAB-Mizellen pro Goldnanopartikel (kugelförmiger Seed-Partikel mit Radius $R_s = 1.1 \text{ nm}$). Es stellt sich daher die Frage, weshalb für die Synthese von Seed-Partikeln gleichermaßen wie für AuNRs eine derart hohe Konzentration der Mizellen gegenüber der Goldnanopartikel benötigt wird.

In diesem Zusammenhang ergab sich die zentrale Fragestellung dieser Arbeit nach den Wechselwirkungen und der durch diese Wechselwirkungen hervorgerufene Struktur von Goldnanopartikeln (AuNPs) und CTAB-Molekülen. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, ist die ursprüngliche Annahme, dass sich die CTAB-Moleküle in einer geschlossenen Doppelschicht (engl.: *bilayer*) auf den Goldoberflächen anordnen und so die Nanopartikel sterisch gegen Koagulation stabilisiert werden.^[55,56] Allerdings wurden in unseren Untersuchungen keine Anzeichen einer geschlossenen CTAB-Schicht auf den Goldnanopartikeln gefunden. Die Ergebnisse aus SAXS- und SANS-Experimenten legen die Bildung einer nicht geschlossenen

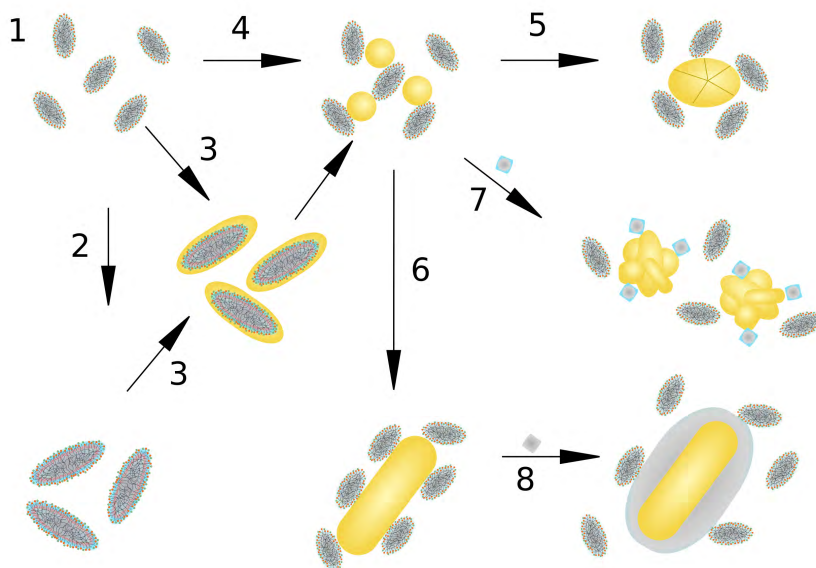


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der durchlaufenen Stadien zur Goldnanopartikelbildung und -stabilisierung: 1. CTAB-Mizellmorphologie, 2. Einfluss von *n*-Alkoholen auf die Mizellmorphologie, 3. Bindung von $[\text{AuBr}_4]^-$ an CTAB-Mizellen, 4. die anschließende Bildung von Seed-Partikeln und 5. deren Alterung bzw. 6. Synthese zu AuNRs und schließlich 7. die Substitution der Mizellen durch Silberkomplexe, die Bildung anderer Morphologien und 8. die Beschichtung der AuNRs mit einer Silberhülle.

Stabilisatorschicht nahe, die nicht aus Doppelschichten sondern aus einzelnen Mizellen besteht. Dies wird seit kurzem ebenfalls in der Literatur diskutiert.^[59,61–63] Nach dieser Überlegung ist es naheliegend, dass eine strukturelle Veränderung der Mizellen einen erheblichen Einfluss auf die Stabilisierung und Bildung der Nanopartikel ausüben kann. Deshalb steht die strukturelle Charakterisierung der CTAB-Mizellen und der Goldnanopartikel (AuNP) im Mittelpunkt dieser Arbeit. Diese Untersuchungen bezogen neben Kleinwinkelstreuung an CTAB-Mizellen verschiedenste Experimente zur Goldnanopartikelsynthese und die Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte mit ein. Abbildung 5.2 beinhaltet in schematischer Form die verschiedenen Synthesen und Experimente, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden: Es wurde beobachtet, dass eine Vergrößerung der CTAB-Mizellen (1) durch Zugabe von *n*-Hexanol (HexOH, 2) zu einer erheblichen Stabilitätssteigerung der Seed-Partikel (4) führt. Zudem konnte gezeigt werden, dass der für die Bildung der AuNPs erforderliche Komplex $[\text{AuBr}_4]^-$ ebenfalls in der Lage ist, diese Struktur zu beeinflussen, vermutlich indem er sich an den Mizellen anlagert (3). Eine unzureichende Stabilisierung der Seed-Partikel führt zur Bildung größerer Aggregate (5), die eine selektive Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) unmöglich machen. Monodisperse AuNRs (und andere Partikelmorphologien) können hingegen dazu verwendet werden kompliziertere core-shell-Strukturen zu synthetisieren (7,8). Konkret wurden Goldnanopartikel sowohl mit einer physisorbierten (7) Silberkomplex- als auch chemisorbierten Silberhülle (8) untersucht. In jeder dieser Synthesen spielt das Zusammenspiel der AuNPs mit den CTAB-Mizellen eine entscheidende Rolle. Ein detailliertes Verständnis von Partikelbildung und -stabilisierung ermöglicht die gezielte Modifikation der endgültigen Partikelmorphologie und -eigenschaften. Insofern soll diese Arbeit zum Verständnis der nanopartikelstabilisierenden Wirkung von Mizellen beitragen und aufzeigen, wie sich die konkrete Mizell-Struktur auf die Partikelbildung und -stabilisierung auswirkt.

5.2 Struktur von CTAB-Mizellen und CTAB/*n*-Alkohol-Mizellen

5.2.1 Strukturmodell

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben und in Tabelle 2.1 zusammengestellt, existieren bereits zahlreiche Untersuchungen der CTAB-Mizellstruktur bei der Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Diese Modelle gehen, wenn auch nicht von exakt denselben Parametern, so doch stets von ellipsoidalen CTAB-Mizellen aus. Alle hier vorgestellten SAXS/SANS-Messungen von CTAB-Mizellen konnten mithilfe eines ellipsoidalen core-shell-Modells als Formfaktor und einem Hayter-Penfold-Strukturfaktor physikalisch sinnvoll und konsistent beschrieben werden. So ergaben sich für die Form der Mizellen langgestreckte Rotationsellipsoide mit den Halbachsen

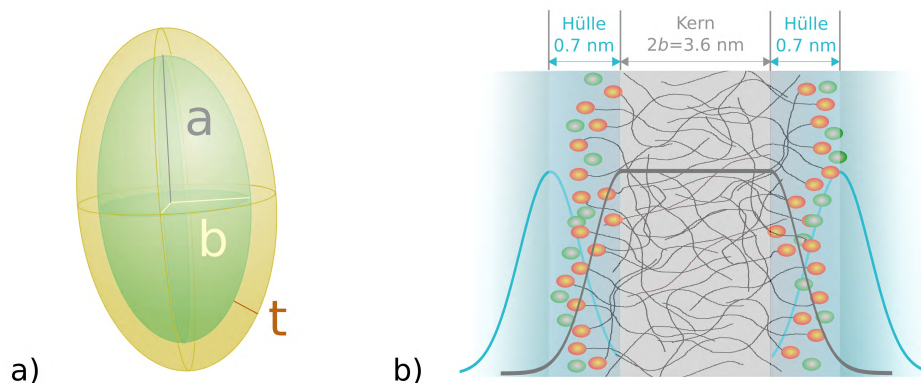


Abbildung 5.3: a) Elongiertes core-shell-Rotationsellipsoid mit den Halbachsen $b = c$ und a sowie der Dicke der Hülle t welches für die Morphologie von CTAB-Mizellen angenommen wurde. b) Schematische Darstellung des Querschnitts einer CTAB-Mizelle mit $b = 17.6 \text{ \AA}$ und $t = 7.0 \text{ \AA}$ die zeigt, dass eine eindeutige Abgrenzung von mizellarem Kern und Hülle nicht möglich ist. Die Verwendung einer breit-verteilten Schichtdicke (blaue Kurve) war notwendig für die Modellierung der SAS-Daten der polydispersen (graue Kurve) CTAB-Mizellen. Abbildung a) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

$b = c < a$ des Kerns und einer Hülle der Dicke t . Ein solches Rotationsellipsoid ist in Abbildung 5.3a schematisch dargestellt. Im Kern befinden sich die Kohlenwasserstoffketten der CTAB-Moleküle und in der Hülle die Trimethylammonium-Kopfgruppen, Bromid-Ionen sowie Wassermoleküle. Der Übergang zwischen mizellarem Kern und der Hülle ist nicht scharf abgegrenzt. Um Polydispersität entlang aller Halbachsen anzunehmen, wurde eine Gauß-Verteilung der Schichtdicke t eingeführt. Als Schwerpunkt dieser Verteilung ergab sich der in der Literatur bekannte Wert von $t = 7 \text{ \AA}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 3.2 \text{ \AA}$.^[135,149] Diese breite Verteilung der Dicke der Hülle war insbesondere notwendig, um die einzige detektierbare Oszillation des Formfaktors bei etwa $Q = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ im SANS-Streusignal exakt und konsistent modellieren zu können (siehe Abbildung 5.3b). Folgende physikalische Interpretation wird für die breite Verteilung der Dicke der Hülle vorgeschlagen: Zum einen handelt es sich bei der Hülle um eine nicht gleichmäßig dicke Schicht, abhängig von der exakten Anordnung der Kopfgruppen und der Bromid-Ionen (vgl. Abbildung 5.3b). Da die CTAB-Mizellen nicht als monodispers betrachten werden können, sollte die Schichtdicke von $7 \text{ \AA}$ als die mittlere Dicke der Hülle bei den wahrscheinlichsten Werten für die Halbachsen a und $b = c$ der Rotationsellipsoide verstanden werden. Zur Verdeutlichung dieser Interpretation dient Abbildung 5.3b. Die blauen Linien geben die wahrscheinlichste Schichtdicke der mizellaren Hülle bei der wahrscheinlichsten Breite $2b$ (graue Linie) des mizellaren Kerns an.

Wurde eine Größenänderung der Mizellen beobachtet, so konnte stets die Veränderung der langen Halbachse a registriert werden, während die Hauptachsen $b = c$ in diesen Fällen konstant bei $17.6 \text{ \AA}$ blieben. Bemerkenswert ist, dass der Wert von $2b \approx 36 \text{ \AA}$ nur geringfügig größer ist, als der Wert von $32 \text{ \AA}$ der üblicherweise für die Dicke der hypothetischen CTAB-Doppelschicht auf Goldnanopartikeln angegeben wird.^[55–58]

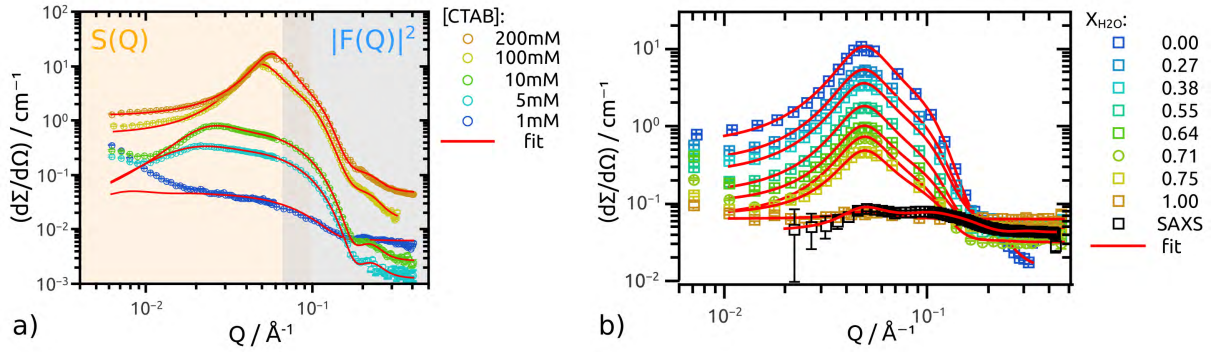


Abbildung 5.4: a) SANS-Daten von CTAB-Mizellen in Lösungen unterschiedlicher CTAB-Konzentration: $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (blau), $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (cyan), $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (grün), $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (gelb) und $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (braun). Die Streukurven sind dominiert vom Formfaktorabfall bei ca. $0.1 \text{\AA}^{-1}$ (grauer Bereich), der von einem ausgeprägten Strukturfaktorpeak (orangener Bereich) überlagert wird. b) SAXS- und Kontrastvariations-SANS-Messungen einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung mit verschiedenen Molenbrüchen an H_2O bezogen auf H_2O - D_2O -Mischungen ($X_{\text{H}_2\text{O}}$). Abbildung b) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'Colloids and Surfaces A'.^[156]

In Abbildung 5.4 sind SANS-Daten von CTAB-Mizellen in Wasser dargestellt, an denen die charakteristische Form der Streukurven der CTAB-Mizellen beobachtet werden kann. In 5.4a sind SANS-Messungen von wässrigen CTAB-Lösungen bei $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (blau), $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (cyan), $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (grün), $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (gelb) und $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (braun) gezeigt. Die Streukurven wurden zur Verdeutlichung in zwei Bereiche unterteilt: ein vom Strukturfaktor ($S(Q)$) und ein vom Formfaktor ($|F(Q)|^2$) geprägter Bereich. Bei etwa $0.1 \text{\AA}^{-1}$ lässt sich der Formfaktorabfall der core-shell-Rotationsellipsoide erkennen. Bei kleineren Q -Werten wird die gestreute Intensität erheblich von $S(Q)$ bestimmt. Während bei CTAB-Konzentrationen nahe der cmc (critical micellization concentration, vgl. Kapitel 2.2) von etwa $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ kein Strukturfaktorpeak zu erkennen ist, wird dieser mit zunehmender CTAB-Konzentration ausgeprägter und verschiebt sich zu größeren Q -Werten. Dieses systematische Verhalten ist bereits ohne Fit plausibel und konsistent mit der Verringerung des mittleren Abstandes der Mizellen untereinander durch die Erhöhung ihrer Anzahlichte. Quantitative Aussagen über die Form der Mizellen lassen sich aber erst anhand der Modellierung der gestreuten Intensität mithilfe eines geeigneten Strukturmodells machen (siehe Tabelle 5.4). Über zahlreiche Messreihen konnte letztendlich ein physikalisch sinnvolles Strukturmodell vorgeschlagen werden, für dessen Modellierung man die folgenden Parameter für den Formfaktor benötigt:

- Länge der langen Halbachse a
- Länge der Haupt-Halbachsen $b = c$
- Schichtdicke t
- Standardabweichung σ der Schichtdicke t

- Anzahl der Mizellen N
- SLD des Lösungsmittels ρ_b^{sol}
- SLD der mizellaren Hülle ρ_b^{shell}
- SLD des mizellaren Kerns ρ_b^{core}

Die Parameter zur Berechnung des Hayter-Penfold-Strukturfaktors setzten sich folgendermaßen zusammen:

- minimal möglicher Abstand der Mizellen untereinander R_{HS}
- Ladung der Mizellen Z^+
- Volumenbruch X_{Vol} der mizellaren Pseudo-Phase
- Salzkonzentration $[salt]$ der Lösung

Um diese Parameter sinnvoll zu bestimmen, wurden Kontrastvariations-SANS-Experimente und SAXS-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.4b) und gemeinsam ausgewertet. Von besonderem Interessen waren dabei die Morphologie und chemische Zusammensetzung der Mizellen, die über die Analyse der erhaltenen Streulängendichten ρ_b^{shell} und ρ_b^{core} bestimmt werden konnten.

Zunächst wurden einige Startparameter genähert. In der Literatur wird angegeben, dass sich im Mittel 2.5 Methylgruppen der Kohlenwasserstoffkette der CTAB-Moleküle in der mizellaren Hülle befinden. Daraus ergibt sich im Mittel eine $C_{13.5}H_{28}$ -Kette im mizellaren Kern.^[149] ρ_b^{core} wurde in den Messungen einer Messreihe eines Kontrastvariations-SANS-Experimentes als konstant angenommen und für eine $C_{13.5}H_{28}$ -Kette mit einer Massendichte von $0.8 \frac{g}{cm^3}$ berechnet ($\rho_b^{core} = -3.78 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für SANS ($\lambda = 6 \text{ \AA}$) und $\rho_b^{core} = 7.79 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für SAXS ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)). Die Massendichte von $0.8 \frac{g}{cm^3}$ entspricht in etwa der eines flüssigen Alkans.^[131,132] Als Startparameter für a , b und t wurden die aus der Literatur bekannten Werte verwendet (siehe Tabelle 2.1 in Kapitel 2.2).^[149] Die Streulängendichte des Lösungsmittels wurde je nach H_2O - D_2O -Zusammensetzung berechnet (siehe

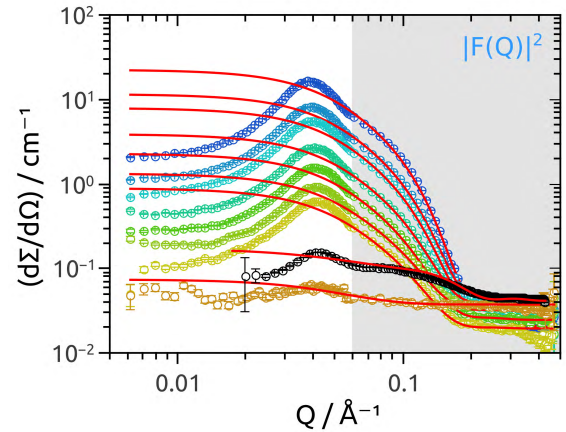


Abbildung 5.5: Kontrastvariations-SANS-Messungen (bunt) und SAXS-Messungen (schwarz) einer $0.1 \frac{mol}{L}$ CTAB/HexOH-Lösung bei der zunächst im Q -Bereich von etwa $0.07 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (grau unterlegt) gefittet wurde. In diesem Q -Bereich gilt: $S(Q) \approx 1$ und $S(Q)$ wurde daher zunächst bei der Modellierung nicht beachtet. Die dargestellten Fits (rote Linien) liegen daher bei kleinen Q nicht auf den Messdaten.

Tabelle 4.3 in Kapitel 4.2). Mit diesen Startparametern wurden die Streukurven zunächst im Q -Bereich von etwa $0.07 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ gefittet, da hier die gestreute Intensität vor allem vom Formfaktor der Mizellen bestimmt wird und angenommen werden kann, dass $S(Q) \approx 1$ ist. In Abbildung 5.5 sind beispielhaft die so modellierten Kontrastvariations-SANS-Daten einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösung inklusive der resultierenden Fits dargestellt. Bei der Anpassung wurde darauf geachtet, dass der Wert von ρ_b^{core} für die SAXS-Daten und die SANS-Daten einen Wert liefert, der einer identischen Massendichte ρ_{core} des mizellaren Kerns entspricht. Über die Anpassung eines konstanten N über alle Datensätze einer Messreihe (Kontrastvariations-SANS und SAXS) wurde schließlich die Massendichte $\rho_{\text{core}} = 0.79 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für den mizellaren Kern erhalten. Schließlich konnten die Parameter a , b und t verfeinert und das Gesamtvolumen einer Mizelle V_t (vgl. Formel 2.135) berechnet werden.

Für die Berechnung des Strukturfaktors wird der Volumenbruch der mizellaren Pseudo-Phase X_{Vol} in der CTAB-Lösung benötigt. Dieser ergibt sich aus V_t , dem Gesamtvolumen aller Mizellen V_{mic} in einem bestimmten Lösungsmittelvolumen V_{sol} und der Gesamtzahl der Mizellen in diesem Volumen:

$$X_{Vol} = \frac{V_{mic}}{V_{sol} + V_{mic}} = \frac{N_{mic}V_t}{V_{tot}} = \frac{N_{CTAB}V_t}{N_{agg}V_{tot}} = \frac{n_{CTAB}N_A V_t}{N_{agg}V_{tot}} \quad (5.1)$$

V_{tot} bezeichnet das gesamte Volumen von mizellarer Pseudo-Phase und Lösungsmittel und N_{CTAB} die Anzahl aller CTAB-Moleküle in der Lösung. Da nicht bekannt ist, wie viele CTAB-Moleküle sich an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser befinden, ist für N_{CTAB} ein gewisser Fehler zu erwarten. Dieser ist allerdings bei der großen Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und der daraus resultierenden Stoffmenge n_{CTAB} vernachlässigbar. N_A ist die Avogadro-Zahl und N_{agg} die Aggregations-Zahl der CTAB-Moleküle, also die Anzahl an CTAB-Molekülen in einer Mizelle:

$$N_{agg} = \frac{\rho_{\text{core}}N_A V_c}{M_{\text{core}}} = \frac{V_c}{V_M} \quad (5.2)$$

Hierbei ist V_c das Volumen des Mizellkerns und M_{core} die molare Masse der $\text{C}_{13.5}\text{H}_{28}$ -Kette ($M_{\text{core}} = 190.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Ebenso lässt sich N_{agg} aus dem Volumen des Kerns V_c und dem Volumen eines einzelnen CTAB-Moleküls V_M beziehungsweise, in diesem Fall das der im Kern befindlichen $\text{C}_{13.5}\text{H}_{28}$ -Kette, bestimmen.

Die verbleibenden unbekannten Parameter des Hayter-Penfold-Strukturfaktors R_{HS} , Z^+ und $[salt]$ wurden global gefittet. Wie in Kapitel 2.5.4 besprochen und in Abbildung 2.18 dargestellt, bewirken Z^+ und $[salt]$ gegensätzliche Effekte mit ähnlichen Auswirkungen auf die Streukurven: Eine hohe Ladung der Mizellen Z^+ bewirkt stärkere Wechselwirkung der Mizellen untereinander und dementsprechend wird der Strukturfaktorpeak schärfer. Dagegen bewirkt eine hohe Konzentration freier Ionen $[salt]$ die Abschirmung dieser Wechselwirkungen und so

eine Abschwächung des Strukturfaktors. Die Konzentration freier Br^- -Ionen beispielsweise wurde in dieser Arbeit nicht gemessen und konnte daher im Fit nicht festgesetzt werden. Auch die Ladung der Mizellen wurde nicht mit einer komplementären Methode bestimmt. Diese beiden Parameter werden daher im Folgenden nicht im Detail besprochen, da sie nicht als verlässlich angesehen werden können. Außerdem wurde beobachtet, dass sich Z^+ vorrangig in der Strukturfaktorpeakschärfe bemerkbar macht, während $[\text{salt}]$ vor allem den Abfall bei kleinen Q -Werten beeinflusst.

Bei der Auswertung der Kontrastvariationsmessungen aus Abbildung 5.4b und Abbildung 5.5 wurde festgestellt, dass die Streulängendichte der Hülle ρ_b^{shell} für die verschiedenen H_2O - D_2O -Mischungen nicht als konstant angenommen werden können, um eine exakte Beschreibung der Daten zu erhalten. Neben ρ_b^{shell} zeigte auch R_{HS} eine Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung und wurde daher ebenfalls für jeden Datensatz separat bestimmt. Die systematische Änderung von ρ_b^{shell} mit dem H_2O -Gehalt der H_2O - D_2O -Mischung bei gleichbleibender Streulängendichte des mizellaren Kerns ρ_b^{core} entspricht physikalisch der Existenz von Wassermolekülen in der mizellaren Hülle, wie im Folgenden diskutiert wird.

In älteren Arbeiten wurde ρ_b^{shell} über eine Kontrastvariations-Messreihe als konstant angenommen und die Abweichungen in der Datenmodellierung durch eine veränderliche Zahl an CTAB-Molekülen N_{agg} innerhalb einer Mizelle in Abhängigkeit der Zusammensetzung der H_2O - D_2O -Mischung ausgeglichen.^[149] Die lineare Abnahme von N_{agg} mit dem H_2O -Gehalt der Wassermischung wurde durch einen Isotopeneffekt erklärt.^[135,149] Der Einbau verschiedener Mengen an CTAB-Molekülen innerhalb einer Mizelle würde zu folgendem Ergebnis führen: Bei gleichbleibender Größe der Mizellen erhöht sich die Anzahldichte von Molekülen in mizellarer Hülle und mizellaren Kern und damit die jeweilige Streulängendichte. Bilden sich hingegen durch die Einlagerung von mehr CTAB-Molekülen größere Mizellen, so bleiben ρ_b^{shell} und ρ_b^{core} konstant. In Gleichung 2.134 in Kapitel 2.5.6 ist zu erkennen, dass für die Modellierung von core-shell-Ellipsoiden die Kontraste zwischen mizellarer Hülle und mizellaren Kern ($\Delta\rho_b^{\text{in}} = \rho_b^{\text{core}} - \rho_b^{\text{shell}}$) sowie Hülle und Lösungsmittel ($\Delta\rho_b^{\text{out}} = \rho_b^{\text{shell}} - \rho_b^{\text{sol}}$) benötigt werden. In dieser Arbeit wurden neben CTAB-Mizellen ebenso n -Alkohol modifizierte CTAB-Mizellen untersucht. Insbesondere bei der Auswertung der Messungen zu CTAB/ n -Hexanol-Mizellen (CTAB/HexOH) wurde deutlich, dass die Daten mit einer veränderlichen Streulängendichte der Hülle ρ_b^{shell} bestmöglich beschrieben werden konnten, ohne eine Änderung der Mizellgröße oder von ρ_b^{core} innerhalb einer Kontrastvariations-Messreihe zu beobachten. Dies wird insbesondere im Vergleich der Kontraste zwischen Kern und Hülle $\Delta\rho_b^{\text{in}}$ sowie Hülle und Lösungsmittel $\Delta\rho_b^{\text{out}}$ deutlich (siehe Abbildung 5.6). Bei unveränderlichem ρ_b^{core} sinkt der Streukontrast zwischen Lösungsmittel und mizellaren Kern linear mit dem Molenbruch von H_2O $X_{\text{H}_2\text{O}}$ in der H_2O - D_2O -Mischung (vgl. Abbildung 5.6a und b). Wäre ρ_b^{shell} ebenfalls konstant, bliebe $\Delta\rho_b^{\text{in}}$ auch konstant und $\Delta\rho_b^{\text{out}}$ würde in gleicher Weise (mit dem gleichen Anstieg der Geraden)

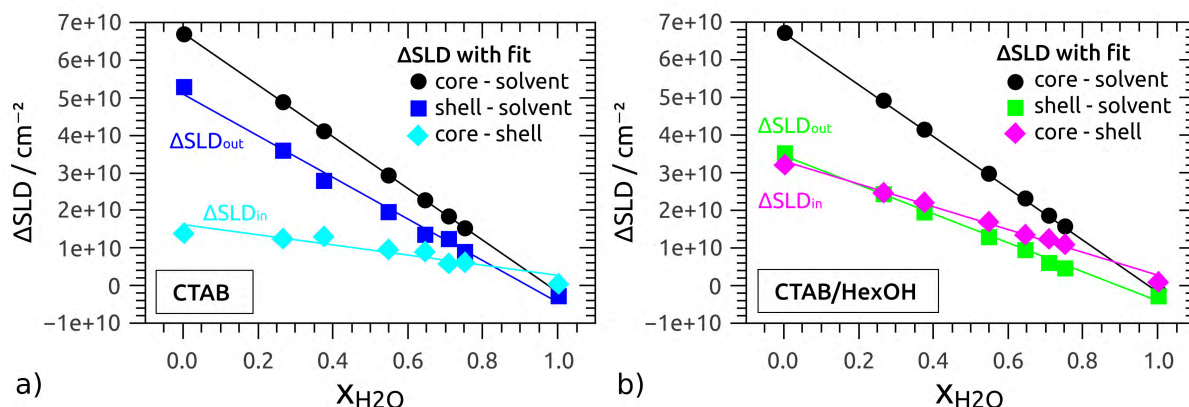


Abbildung 5.6: a) Änderung der Kontraste ΔSLD der SANS-Messungen von CTAB- (a) und CTAB-HexOH-Mizellen (b) in der Konzentration $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. ΔSLD zwischen Mizellkern und Wasser (schwarz), Hülle und Wasser (ΔSLD_{out} , dunkelblau in a), grün in b)) und Kern und Hülle (ΔSLD_{in} , hellblau in a), magenta in b)) in verschiedenen H_2O - D_2O -Mischungen mit dem Molenbruch $x_{\text{H}_2\text{O}}$ von H_2O . Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'Colloids and Surfaces A'.^[156]

wie der Kontrast zwischen Kern und Lösungsmittel abnehmen. Wie in den Abbildungen 5.6a und b zu erkennen ist, konnten beide Kontrast-Verläufe so nicht beobachtet werden. Im Fall von CTAB-HexOH-Mizellen ist die Abweichung von $\Delta\rho_b^{\text{in}}$ von einem konstanten Verlauf weit größer und der Abfall von $\Delta\rho_b^{\text{out}}$ mit zunehmender Menge an H_2O in der Lösung geringer als im Fall von CTAB-Mizellen. Zum zweifelsfreien Nachweis der veränderlichen Streulängendichte der Hülle durch die Einlagerung von Wassermolekülen in der Hülle der CTAB-Mizellen waren insofern die Untersuchungen zur Struktur der CTAB/HexOH-Mizellen äußerst hilfreich, da hier die Auswirkung auf die Streukontraste erheblich größer ist.

5.2.2 Morphologie von CTAB und CTAB/*n*-Alkohol-Mizellen

Der Einbau von zusätzlichen amphiphilen Molekülen in CTAB-Molekülen kann maßgeblich Form und Größe der Mizellen beeinflussen. Diese Moleküle werden daher auch als Co-Tenside (engl.: *co-surfactants*), Co-Stabilisatoren oder Co-Emulgatoren bezeichnet.^[141,142] *N*-Alkohole sind häufig verwendete Co-Tenside, da sie preisgünstig sind und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften bekannt sind.^[139,140,143,144] Der Einfluss der *n*-Alkohole auf die Bildung von CTAB-Mizellen hängt stark von deren Kettenlänge ab. Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH) und *n*-Propanol (PrOH) besitzen unter Normalbedingungen eine vollständige Mischbarkeit mit Wasser.^[309] Diese Alkohole können für Tenside daher als Co-Solvents wirken und deren cmc erhöhen.^[140] Die Löslichkeit von Alkoholen in Wasser nimmt für längere Alkohole drastisch ab und beträgt bei 20°C für *n*-Butanol (BuOH) $77 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, für *n*-Pentanol (PeOH) $22 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, für *n*-Hexanol (HexOH) $5.9 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, für *n*-Octanol (OctOH) $0.3 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ und für *n*-Decanol (DecOH) $0.04 \frac{\text{g}}{\text{L}}$.^[309] Daher

Tabelle 5.1: Konstante Modellparameter für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/ n -Alkohol-Lösungen: Standardabweichung σ der Dicke t der Mizellhülle mit der Haupt-Halbachse b , dem Volumenbruch X_{Vol} und der SLD des Kerns ρ_b^{core} und der des Lösungsmittels D_2O bei einer Temperatur T und Dielektrizitätskonstante ϵ_r

σ	t	b	$\rho_b^{core} / \text{cm}^{-2}$	$\rho_b^{sol} / \text{cm}^{-2}$	X_{Vol}	T / K	ϵ_r
3.2	7.0	17.6	$-3.75 \cdot 10^9$	$6.33 \cdot 10^{10}$	0.06	308	71.08

ist zu erwarten, dass BuOH, PeOH, HexOH, OctOH und DecOH mit steigender Kettenlänge bevorzugt in die Mizellen eingebaut werden.

Um den Einbau der zuvor genannten n -Alkohole in CTAB-Mizellen zu verstehen, wurden $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Alkohol versetzt. Die aus diesen Experimenten resultierenden SANS-Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die durch die Auswertung erhaltenen, über alle Alkohole konstanten Fit-Parameter finden sich in Tabelle 5.1, die der mit dem zugesetzten Alkohol veränderlichen Parameter in Tabelle 5.2. Diese Parameter sind zusätzlich in Abbildung 5.8 in Abhängigkeit der Kettenlänge des zugesetzten n -Alkohols graphisch dargestellt. Während sich die Streukurven der CTAB-Dispersionen mit den kurzen n -Alkoholen stark ähneln, unterscheiden sich die Streukurven der CTAB/HexOH-, CTAB/OctOH- und CTAB/DecOH-Lösungen deutlich von den anderen Proben. Um dies angemessen darzustellen, wurde in Abbildung 5.7a eine einfach logarithmische Darstellung und in Abbildung 5.7b eine doppelt logarithmische Darstellung gewählt. Bis auf die Daten für CTAB/OctOH und CTAB/DecOH konnten alle Datensätze mit dem oben beschriebenen Strukturmodell (vgl. Kapitel 5.2.1) modelliert werden. Mit MeOH, EtOH, BuOH und PeOH modifizierte CTAB-Lösungen unterscheiden sich im Wesentlichen in der Anzahl der Mizellen, nicht aber

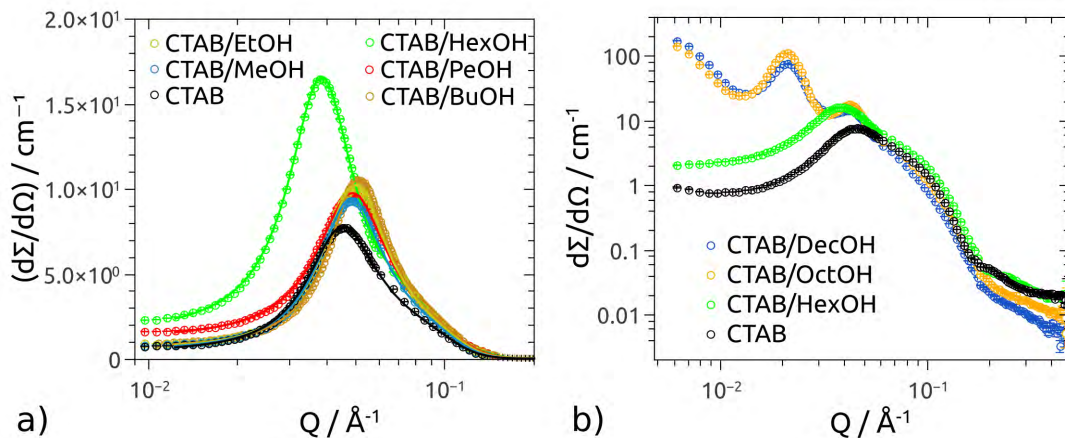


Abbildung 5.7: a) SANS-Daten von CTAB-Mizellen (schwarz) und MeOH- (blau), EtOH- (gelb), BuOH- (braun), PeOH- (rot) und HexOH-modifizierten (grün) CTAB-Mizellen in einfach logarithmischer Darstellung. b) SANS-Daten von CTAB-Mizellen (schwarz), HexOH- (grün), OctOH (orange) und DecOH-modifizierten CTAB-Strukturen (blau) in doppelt logarithmischer Auftragung. Durchgezogene Linien zeigen die entsprechenden Fits.

Tabelle 5.2: *Fitparameter in Abhängigkeit des verwendeten Alkohols in 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/*n*-Alkohol-Lösungen: Fläche unter der Gauß-Verteilung N der Schichtdicke t . Dieser Wert wurde jeweils mit dem für unmodifizierte CTAB-Mizellen normiert ($\frac{N}{N(\text{CTAB})}$). Die Mizellen sind beschrieben durch die Länge der Halbachse a , der SLD der Hülle ρ_b^{shell} , ihren Minimalabstand R_{HS} zueinander, ihrer Gesamtladung Z^+ und der freien Salzkonzentration $[\text{salt}]$ in Lösung.*

<i>n</i> -Alkohol	N	$\frac{N}{N(\text{CTAB})}$	a / Å	ρ_b^{shell} / cm ⁻²	R_{HS} / Å	Z^+	$[\text{salt}]$ / $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
-	$2.9 \cdot 10^{-31}$	1.00	28	$1.15 \cdot 10^{10}$	38	61	$2.4 \cdot 10^{-5}$
MeOH	$3.4 \cdot 10^{-31}$	1.18	29	$1.00 \cdot 10^{10}$	35	64	$3.0 \cdot 10^{-5}$
EtOH	$3.7 \cdot 10^{-31}$	1.28	29	$0.99 \cdot 10^{10}$	34	65	$3.3 \cdot 10^{-5}$
BuOH	$4.1 \cdot 10^{-31}$	1.41	28	$1.04 \cdot 10^{10}$	33	78	$5.7 \cdot 10^{-5}$
PeOH	$4.6 \cdot 10^{-31}$	1.58	30	$2.34 \cdot 10^{10}$	36	86	$12.1 \cdot 10^{-5}$
HexOH	$2.7 \cdot 10^{-31}$	0.93	62	$2.84 \cdot 10^{10}$	47	89	$5.2 \cdot 10^{-5}$

in Größe und Form der Mizellen im Vergleich zu den unmodifizierten CTAB-Mizellen. Die Anzahlkonzentration an Mizellen kann durch die relative Anzahl an Mizellen bezogen auf eine reine 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Dispersion $\frac{N}{N_{\text{CTAB}}}$ zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Systeme anschaulich dargestellt werden (siehe Abbildung 5.8b). $\frac{N}{N_{\text{CTAB}}}$ steigt nahezu linear mit der Kettenlänge des zugesetzten *n*-Alkohols und erreicht für CTAB/PeOH-Mizellen den maximalen Wert von 1.58. Die Größe der ellipsoidalen Mizellen wird durch die Halbachsen a und b sowie der Dicke der mizellaren Hülle t bestimmt (vgl. Abbildung 5.3). In allen Fits betrug $b = 17.6$ Å und $t = 7.0$ Å. Die Änderung der Mizellgröße wird daher im Folgenden stets durch die Änderung der langen Halbachse a ausgedrückt. Der Einbau von *n*-Alkoholen bis zu der Kettenlänge von PeOH in CTAB-Mizellen beeinflusst die lange Halbachse a ($a \approx 30$ Å) und damit die Größe der Mizellen nicht wesentlich (siehe Abbildung 5.7a und Tabelle 5.2). Nimmt die Anzahl der Mizellen bei gleichbleibender Größe zu, so sinkt der mittlere Abstand der Mizellen untereinander. Die systematische Verschiebung des Korrelationspeaks der SANS-Daten für CTAB-, CTAB/MeOH-, CTAB/EtOH- und CTAB/BuOH-Mizellen zu kleineren Q führt in der Modellierung zur Verkleinerung von R_{HS} (vgl. Abbildung 5.7b). Für diese Mizellen ändert sich zudem die Streulängendichte der Hülle ρ_b^{shell} nicht wesentlich (vgl. Abbildung 5.7a und 5.8b). Dieser Wert ändert sich schlagartig für CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen. Dieser Zusammenhang konnte erst durch Kontrastvariations-Messungen verstanden werden und ist entsprechend in Kapitel 5.3 intensiv diskutiert. Der Einbau von HexOH-Molekülen ruft eine deutliche Verlängerung der Mizellen entlang der langen Halbachse a von 30 Å auf 62 Å hervor. Entsprechend sinkt die relative Anzahl an Mizellen $\frac{N}{N(\text{CTAB})}$ im System CTAB/HexOH.

Die Zugabe der längeren Alkohole OctOH und DecOH führt nach wenigen Stunden zu makroskopisch zweiphasigen Proben. Die SANS-Daten dieser Proben wurden nicht weiter ausgewertet, da ein befriedigendes Fitmodell bisher nicht gefunden werden konnte. Mit dem bisherigen Modell lassen sich diese Daten nicht beschreiben. Die Peaks bei $Q = 0.021$ Å

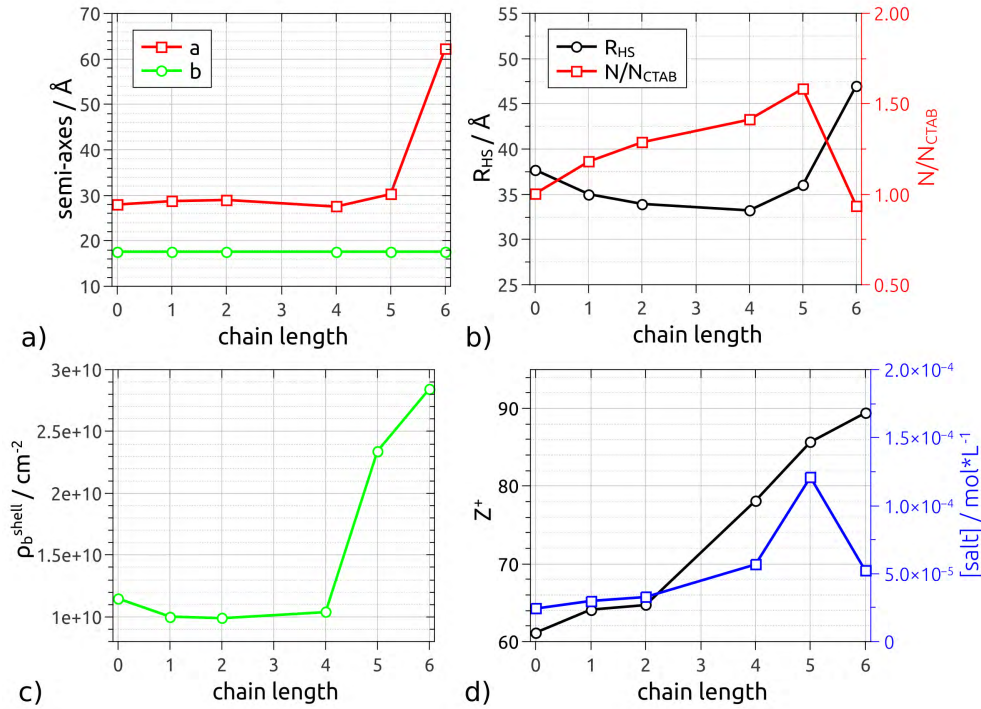


Abbildung 5.8: a) Entwicklung der Halbachsen a (rot) und b (grün) als Funktion der Kettenlänge des n -Alkohols. CTAB- und Alkohol-Konzentration betrugen jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ b) Relative Anzahl an Mizellen bezogen auf eine $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung $\frac{N}{N_{CTAB}}$ (rot) und Minimalabstand der Mizellen untereinander R_{HS} in Abhängigkeit der Kettenlänge des verwendeten n -Alkohols. Von der Kettenlänge abhängig sind ebenfalls: ρ_b^{shell} für Neutronenstreuung (c) sowie die Ladung der Mizellen Z^+ (schwarz, d) und die freie Salzkonzentration $[salt]$ (blau, d).

und $Q = 0.042 \text{ Å}$ deuten auf einen ausgeprägten Strukturfaktor hin, der mit der Bildung geordneter Strukturen zusammenhängen könnte. Denkbar ist beispielsweise die Bildung von stäbchenförmigen Mizellen mit einer ausgeprägten Ordnung der Mizellen untereinander.

5.2.3 Einfluss von Konzentration und Temperatur

Temperatureinfluss auf die Mizell-Morphologie

Konzentration und Temperatur haben einen erheblichen Einfluss auf Größe und Form der CTAB-Mizellen. Der Temperatureinfluss wurde für CTAB und CTAB/HexOH-Mizellen untersucht. Während sich CTAB-Kristalle in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung in D_2O bei unter 30°C bilden, treten diese in CTAB/HexOH-Lösungen erst bei unter 20°C auf. Für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen in H_2O beginnt die Kristallisation sogar erst bei etwa 5°C . Aus diesem Grund wurden CTAB-Lösung ab 30°C und CTAB/HexOH-Lösungen ab 20°C mittels SAXS und SANS gemessen.

Die durch die Mizellen gestreute Intensität verändert sich systematisch mit der Temperatur der mizellaren Dispersionen. Um dies zu demonstrieren sind in Abbildung 5.9 beispielhaft

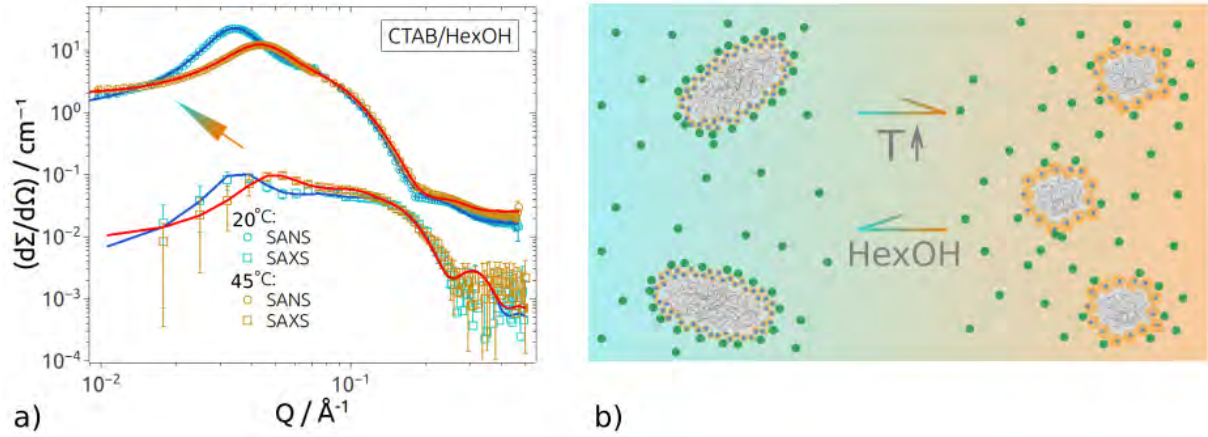


Abbildung 5.9: a) SANS (Kreise) und SAXS-Daten (Vierecke) einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösung bei 20°C (hellblau, dunkelblauer Fit) und 45°C (braun, roter Fit). b) Schematische Darstellung der Bildung längerer CTAB-Mizellen bei Erniedrigung der Temperatur und Zugabe von HexOH.

SAXS- und SANS-Messungen einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösung bei 20°C (blau) und 45°C gezeigt (alle weiteren Messungen befinden sich in Abbildung B.3 im Anhang). In den dargestellten Streukurven ist vor allem eine Verschiebung des Korrelationspeaks mit abnehmender Temperatur zu kleineren Q und höheren $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ zu erkennen. Die Fit-Ergebnisse der systematischen Studie von CTAB- und CTAB/HexOH-Mizellen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst und in Abbildung 5.10 graphisch und in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur dargestellt. Abbildung 5.10 zeigt die Veränderung der langen Halbachse a (5.10a), der SLD der Hülle ρ_b^{shell} (5.10c), des minimalen Abstands R_{HS} der Mizellen untereinander, der relativen Anzahl an Mizellen bezogen auf eine $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung bei 30°C $\frac{N}{N(\text{CTAB})}$ (5.10b) und die freie Salzkonzentration $[\text{salt}]$ (5.10d) in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen 20 und 55°C . Die Halbachse a der ellipsoidalen Mizellen verringert sich sowohl für CTAB- als auch für CTAB/HexOH-Mizellen nahezu linear mit steigender Temperatur, sodass sich bei 55°C beinahe kugelförmige CTAB-Mizellen bilden (vgl. Abbildung 5.10a). Mit steigender Temperatur nimmt zudem die Zahl an Mizellen in der Lösung zu. Die Zunahme von $\frac{N}{N(\text{CTAB})}$ bewirkt wiederum die Verringerung des minimalen Abstands R_{HS} der Mizellen untereinander (siehe Abbildung 5.10b).

Die systematische Veränderung der gefitteten Parameter ist konsistent mit der Morphologieänderung hin zu kugelförmigen Mizellen bei erhöhter Temperatur. So zeigt sich in der Auswertung der SAXS-Daten die Erniedrigung der SLD der mizellaren Hülle ρ_b^{shell} mit steigender Temperatur (vgl. Abbildung 5.10d). Dies hängt mit der Verringerung der Anzahl an Br^- -Ionen in der Hülle zusammen. Die Werte für ρ_b^{shell} aus den SANS-Messungen folgen einem gegensätzlichen Verlauf verglichen mit den Ergebnissen der SAXS-Analyse. Die erhöhte SLD der Hülle im Fall von Neutronenstreuung lässt sich mit einer erhöhten Anzahl an Wassermolekülen in der mizellaren Hülle erklären (vgl. Kapitel 5.2.2). Es findet

Tabelle 5.3: Fitparameter für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2 in Abhängigkeit der Temperatur T .

$T / ^\circ\text{C}$	N	$\frac{N}{N(\text{CTAB})}$	$a / \text{\AA}$	$\rho_b^{\text{shell}} / \text{cm}^{-2}$	$\rho_b^{\text{shell}} / \text{cm}^{-2}$	$R_{\text{HS}} / \text{\AA}$	Z^+	$[\text{salt}] / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
CTAB			SANS		SAXS			
30	$3.6 \cdot 10^{-31}$	1.00	31	$0.75 \cdot 10^{10}$	$10.20 \cdot 10^{10}$	34	66	$2.0 \cdot 10^{-5}$
35	$3.9 \cdot 10^{-31}$	1.11	29	$0.98 \cdot 10^{10}$	$10.17 \cdot 10^{10}$	33	66	$2.5 \cdot 10^{-5}$
40	$4.1 \cdot 10^{-31}$	1.16	27	$1.19 \cdot 10^{10}$	$10.07 \cdot 10^{10}$	32	66	$2.9 \cdot 10^{-5}$
45	$4.4 \cdot 10^{-31}$	1.24	26	$1.45 \cdot 10^{10}$	$10.02 \cdot 10^{10}$	31	66	$3.3 \cdot 10^{-5}$
50	$4.7 \cdot 10^{-31}$	1.31	24	$1.48 \cdot 10^{10}$	$9.97 \cdot 10^{10}$	31	66	$3.7 \cdot 10^{-5}$
55	$5.0 \cdot 10^{-31}$	1.39	22	$1.41 \cdot 10^{10}$	$9.87 \cdot 10^{10}$	30	66	$4.1 \cdot 10^{-5}$
CTAB/HexOH			SANS		SAXS			
20	$1.5 \cdot 10^{-31}$	0.41	104	$2.02 \cdot 10^{10}$	$10.55 \cdot 10^{10}$	51	92	$1.3 \cdot 10^{-5}$
25	$1.8 \cdot 10^{-31}$	0.51	90	$2.55 \cdot 10^{10}$	$10.50 \cdot 10^{10}$	50	92	$2.1 \cdot 10^{-5}$
30	$2.2 \cdot 10^{-31}$	0.61	77	$2.83 \cdot 10^{10}$	$10.44 \cdot 10^{10}$	49	92	$3.5 \cdot 10^{-5}$
35	$2.6 \cdot 10^{-31}$	0.72	65	$2.99 \cdot 10^{10}$	$10.38 \cdot 10^{10}$	47	92	$5.6 \cdot 10^{-5}$
40	$3.1 \cdot 10^{-31}$	0.86	55	$3.14 \cdot 10^{10}$	$10.33 \cdot 10^{10}$	45	92	$8.4 \cdot 10^{-5}$
45	$3.7 \cdot 10^{-31}$	1.03	46	$3.27 \cdot 10^{10}$	$10.24 \cdot 10^{10}$	43	92	$11.8 \cdot 10^{-5}$

also zu einem gewissen Grad eine Substitution von Bromid-Ionen durch Wassermoleküle in der Hülle der Mizellen mit steigender Temperatur statt. Verringert sich die Anzahl der an die Mizellen gebundenen Br^- -Ionen, so erhöht sich die mittlere Br^- -Ionen-Konzentration des Dispersionsmediums und $[\text{salt}]$ steigt mit zunehmender Temperatur (vgl. Abbildung

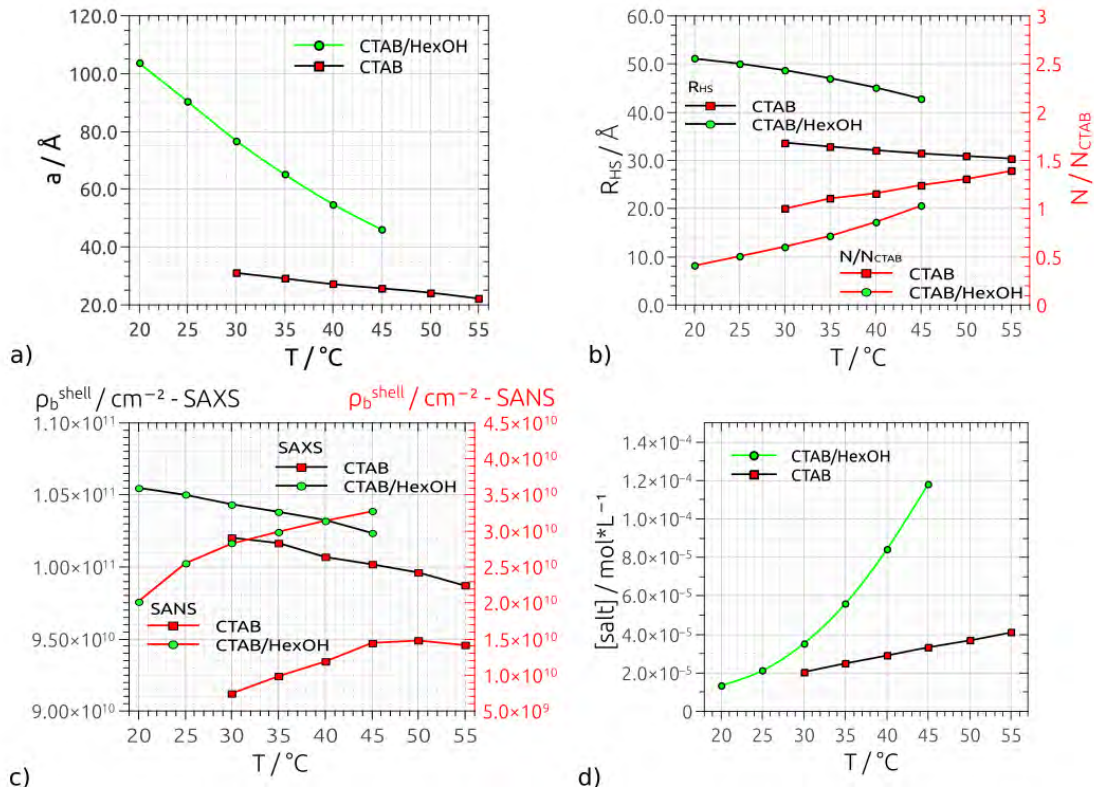


Abbildung 5.10: a) Temperaturabhängige Veränderung der Halbachse a von CTAB- (rote Vierecke) und CTAB/HexOH-Mizellen (grüne Punkte) in Lösungen einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. b) R_{HS} (schwarze Linie) und $\frac{N}{N_{\text{CTAB}}}$ (rote Linie), c) ρ_b^{shell} aus SAXS (schwarze Linie) und SANS (rote Linie) sowie d) die Salzkonzentration $[\text{salt}]$ wurden ebenso als Ergebnisse der simultanen Auswertung der SAXS- und SANS-Daten erhalten.

5.10d). Die Veränderung der Mizellmorphologie mit steigender Temperatur ist schematisch in Abbildung 5.9b dargestellt: Die elektrostatische Abschirmung der Kopfgruppen untereinander wird durch die fehlenden Br^- -Ionen verringert, die Abstoßung der Kopfgruppen untereinander nimmt zu und die effektive Größe der Kopfgruppen vergrößert sich. Dies führt zu einer geringeren Packungsdichte der Kopfgruppen in der mizellaren Hülle und bewirkt bevorzugt die Bildung kugelförmiger gegenüber ellipsoidaler Mizellen nach dem *packing parameter*-Modell (vgl. Kapitel 2.2).

Einfluss von $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ auf die Struktur der Mizellen

Durch temperaturabhängige Untersuchungen von CTAB/HexOH-Lösungen in D_2O beziehungsweise H_2O konnte beobachtet werden, dass sich der Korrelationspeak der SAXS-Daten in Abhängigkeit der Deuterierung von Wasser bei unterschiedlichen Q -Werten befindet. Der gleiche Effekt wurde ebenfalls für CTAB-Lösungen beobachtet, ist hier jedoch weniger deutlich ausgeprägt. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse aus Messungen in D_2O und H_2O ergab, dass sich der Deuterierungsgrad von Wasser auf die Position des Korrelationspeaks und damit auf den Strukturfaktor $S(Q)$ auswirkt. Die Größe der Mizellen bleibt allerdings unbeeinflusst. In Abbildung 5.11a ist zu erkennen, dass der simultane Fit der SANS- und SAXS-Daten für CTAB-HexOH-Mizellen in D_2O unabhängig von der Temperatur zum selben Ergebnis der langen Halbachse a führt wie SAXS-Messungen der Mizellen in H_2O . Im Gegensatz dazu liegt der minimale Abstand R_{HS} der Mizellen untereinander in D_2O stets $5 - 10 \text{ \AA}$ über dem Wert der Mizellen in H_2O (vgl. Abbildung 5.11b). Ein Unterschied des Strukturfaktors für CTAB-Mizellen in H_2O beziehungsweise D_2O war nicht zu erwarten. H_2O ($\epsilon_r = 78.30$) und D_2O ($\epsilon_r = 77.94$) besitzen beinahe identische relative Permittivitäten und wirken sich daher nicht voneinander unterscheidbar auf die Berechnung der Abstoßungs-

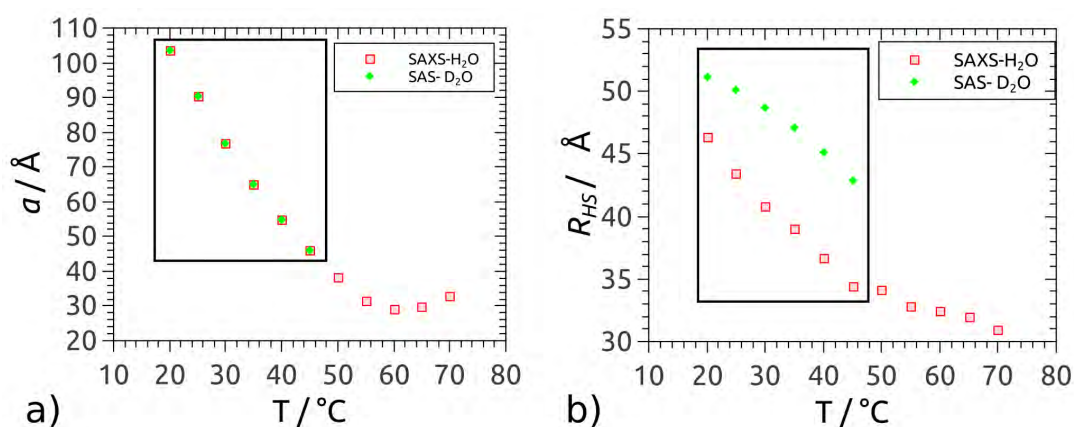


Abbildung 5.11: a) Vergleich der Veränderung der langen Halbachse a mit der Temperatur T für simultan gefittete SAXS- und SANS-Messungen von CTAB/HexOH-Mizellen einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in D_2O sowie SAXS-Messungen von CTAB/HexOH-Mizellen in H_2O (rote Vierecke). b) Temperaturabhängige Entwicklung von R_{HS} ebendieser Analysen.

energie (vgl. Kapitel 2.4.3, Gleichung 2.48) der Mizellen und damit auf die Berechnung des Strukturfaktors aus.^[230,282] Eine befriedigende Erklärung für die Veränderung von R_{HS} mit der D_2O/H_2O -Zusammensetzung des Wassers kann derzeit nicht gegeben werden.

Wie im vorigen Kapitel 5.2.2 beschrieben, beeinflussen die kürzeren n -Alkohole (kürzer als n -Hexanol) die Größe und Form der CTAB-Mizellen nicht. Aus diesem Grund wurden für diese n -Alkohol-modifizierten CTAB-Mizellen keine separaten temperaturabhängigen Untersuchungen zu Mizell-Größe und -form durchgeführt.

Einfluss der CTAB/AlkOH-Konzentration auf die Mizell-Morphologie

Um den Einfluss der Konzentration der amphiphilen Moleküle in Lösung auf die Morphologie der Mizellen zu untersuchen, wurden CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen jeweils mit den Konzentrationen: $0.005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ durch SANS untersucht. Im Fall der CTAB/PeOH und CTAB/HexOH-Lösungen enthielten die Lösungen jeweils die gleichen Konzentrationen an CTAB und Alkohol. Die SANS-Daten für

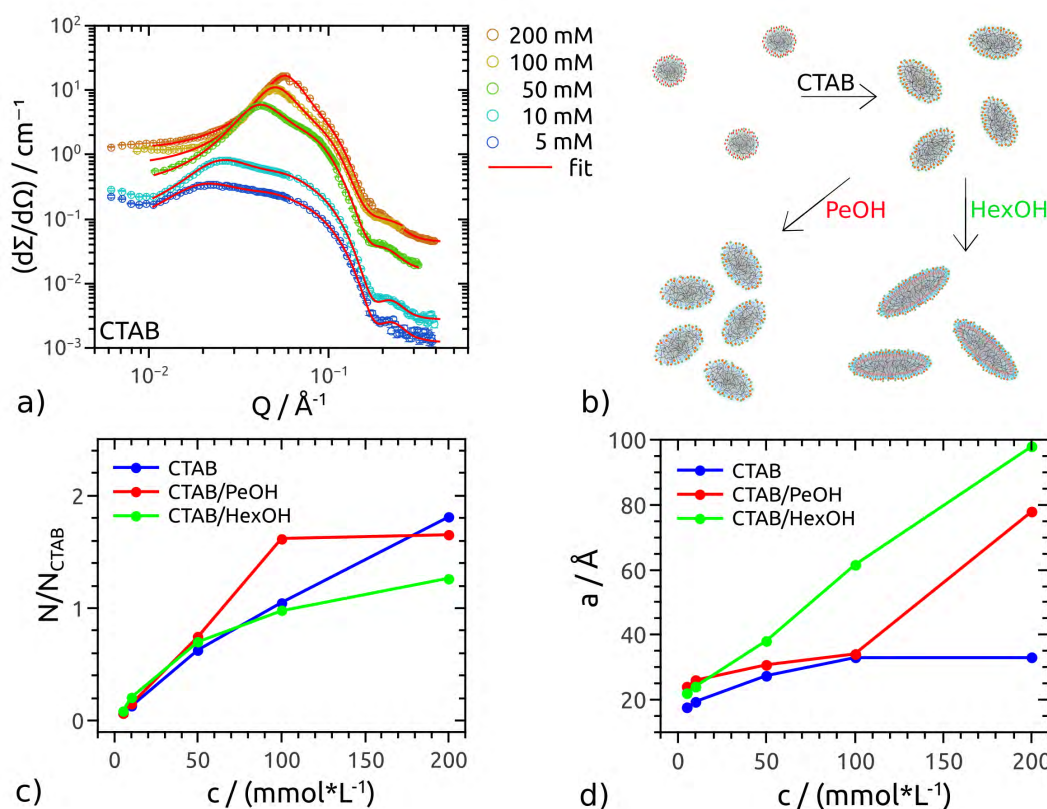


Abbildung 5.12: a) SANS-Daten (Kreise) und Fits (rote Linien) von CTAB-Lösungen der Konzentrationen: 5 (blau), 10 (cyan), 50 (grün), 100 (orange) und $200 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (braun). b) Schematische Darstellung der Auswirkungen der Konzentrationserhöhung von CTAB (obere Reihe) bzw. CTAB/PeOH (links) oder CTAB/HexOH (rechts) auf die Mizell-Morphologie. c) Konzentrationsabhängige Entwicklung der relativen Anzahl der Mizellen bezogen auf eine $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung $\frac{N}{N_{CTAB}}$. d) Veränderung der langen Halbachse a für CTAB (schwarz), CTAB/PeOH (rot) sowie CTAB/HexOH-Mizellen (grün).

Tabelle 5.4: SANS-Fitparameter für konzentrationsabhängige Messungen von CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen mit jeweils identischer Konzentration (*c*). $\frac{N}{N_{CTAB}}$ gibt die relative Anzahl an CTAB-Mizellen bezogen auf eine 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung an. *a* entspricht der langen Halbachse der Rotationsellipsoide und Vol – % dem Volumenanteil der Mizellen in Lösung in %.

<i>c</i> / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$\frac{N}{N_{CTAB}}$			<i>a</i> / Å			Vol – %		
	CTAB	PeOH	HexOH	CTAB	PeOH	HexOH	CTAB	PeOH	HexOH
5	0.06	0.06	0.08	18	25	22	0.3	0.4	0.4
10	0.12	0.14	0.20	20	26	24	0.6	0.8	0.8
50	0.60	0.71	0.67	27	31	38	2.8	3.7	3.9
100	1.00	1.54	0.93	33	34	62	5.7	7.3	7.1
200	1.72	1.57	1.21	33	78	98	11.3	13.3	14.2

die Untersuchungen der reinen CTAB-Mizellen mit steigender Tensid-Konzentration sind in Abbildung 5.12a dargestellt. Die SANS-Daten der CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen verhalten sich in ähnlicher Weise, sind daher hier nicht separat gezeigt und befinden sich in Abbildung B.1 im Anhang. Die nachfolgende Diskussion bezieht sich demnach auf alle drei Systeme. Mit zunehmender CTAB-Konzentration steigt die gestreute Intensität ausgehend von der 0.005 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung bis zu der 0.2 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung um zwei Größenordnungen. Zudem verschiebt sich der Korrelationspeak des Streusignals von $Q \approx 0.02 \text{ Å}^{-1}$ auf $Q = 0.06 \text{ Å}^{-1}$ und wird schärfer (weniger breit) mit zunehmender CTAB-Konzentration. Die wichtigsten Fitparameter zur Modellierung der SANS-Daten für CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Konzentration der amphiphilen Moleküle (CTAB, PeOH, HexOH) die Anzahl an Mizellen in der Dispersion zunimmt. Wie zuvor wird zur Beschreibung dieser Anzahl die relative Zahl an Mizellen bezogen auf eine 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung $\frac{N}{N_{CTAB}}$ im Folgenden diskutiert. Die Anzahl an CTAB-Mizellen nimmt nahezu linear mit der CTAB-Konzentration im untersuchten Konzentrations-Bereich zu. Dieser Zusammenhang lässt sich in Abbildung 5.12c (blaue Daten) erkennen. Im Vergleich dazu nimmt die Anzahl an CTAB/PeOH-Mizellen bis zu einer CTAB/PeOH-Konzentration von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ deutlich schneller zu. Es ergibt sich bei dieser Konzentration in der CTAB/PeOH-Lösung etwa die 1.5fache Menge an Mizellen verglichen mit der CTAB-Lösung. Bei CTAB/PeOH-Konzentrationen oberhalb von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bleibt die Anzahl an Mizellen in der Lösung etwa gleich, während die Zahl der Mizellen in der CTAB-Lösung weiter steigt. In CTAB/HexOH-Lösungen befinden sich dagegen weniger Mizellen als in den CTAB- oder CTAB/PeOH-Lösungen ab einer Konzentration von ca. 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Die Erklärung dafür ergibt sich aus der Betrachtung der konzentrationsabhängigen Veränderung der langen Halbachse *a* und damit der Größe der Mizellen. In Abbildung 5.12d ist für CTAB-Mizellen zu erkennen, dass *a* von ursprünglich 18 Å (bei 0.005 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB) auf 33 Å (bei 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB) nahezu linear ansteigt und sich so konzentrationsabhängig die kugelförmigen CTAB-Mizellen zu Rotationsellipsoiden mit stetig steigendem Aspektverhältnis umformen. Bei CTAB-Konzentrationen oberhalb von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bleibt *a* und damit die Größe

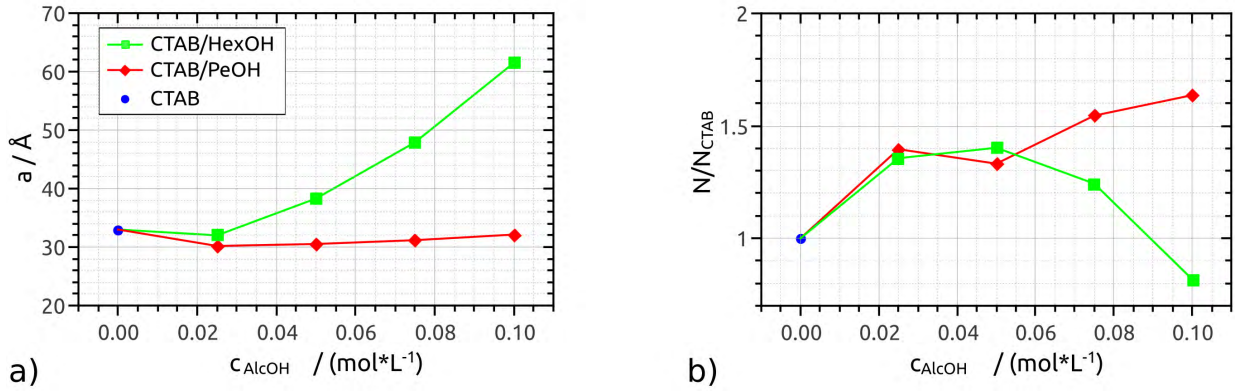


Abbildung 5.13: Veränderung der langen Halbachse a (a) sowie der relativen Anzahl an Mizellen $\frac{N}{N_{CTAB}}$ (b) von CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration. Die CTAB-Konzentration war stets $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Abbildung a) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

der CTAB-Mizellen konstant. Ähnlich verhalten sich die CTAB/PeOH-Mizellen mit dem Unterschied, dass sich oberhalb von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ deutlich die Halbachse a vergrößert und zur Bildung sehr langgestreckter Ellipsoide mit einem Aspektverhältnis von etwa 4.3 führt. Dieser Sprung von a oberhalb von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ deckt sich mit der gleichbleibenden Anzahl an Mizellen. Oberhalb dieser Konzentration bilden sich demzufolge keine weiteren CTAB/PeOH-Mizellen, da CTAB und PeOH in die vorhandenen Mizellen eingebaut werden und sich so größere Mizellen bilden. Im Gegensatz zu CTAB/PeOH-Mizellen verläuft die Bildung von lange gestreckten Mizellen im Fall von CTAB/HexOH kontinuierlich mit Erhöhung der CTAB/HexOH-Konzentration von $0.005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ auf $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Daraus ergeben sich ab etwa einer Konzentration von $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ stets weniger, dafür jedoch größere Mizellen von CTAB/HexOH verglichen mit CTAB- oder CTAB/PeOH-Mizellen.

In den bisher untersuchten Proben waren CTAB- und Alkohol-Konzentration jeweils gleich. Es stellt sich nun die Frage, ob man Anzahl und Größe der CTAB-Mizellen bei

Tabelle 5.5: Fitparameter aus SANS- und SAXS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an *n*-Pentanol (PeOH) und *n*-Hexanol (HexOH) mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2.

$c_{AlCOH} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	N	$\frac{N}{N(CTAB)}$	$a / \text{\AA}$	$\rho_{b,X-ray}^{shell} / \text{cm}^{-2}$	$R_{HS} / \text{\AA}$	Z^+	$[salt] / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
CTAB/PeOH							
0.000	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	$1.02 \cdot 10^{11}$	33.6	66	$2.9 \cdot 10^{-5}$
0.025	$4.6 \cdot 10^{-31}$	1.40	30	$1.00 \cdot 10^{11}$	33.7	68	$3.4 \cdot 10^{-5}$
0.050	$5.4 \cdot 10^{-31}$	1.65	33	$1.00 \cdot 10^{11}$	32.4	80	$8.3 \cdot 10^{-5}$
0.075	$5.1 \cdot 10^{-31}$	1.55	31	$0.99 \cdot 10^{11}$	31.3	71	$5.8 \cdot 10^{-5}$
0.100	$5.5 \cdot 10^{-31}$	1.67	33	$1.00 \cdot 10^{11}$	31.0	89	$1.2 \cdot 10^{-4}$
0.100	$5.4 \cdot 10^{-31}$	1.65	33	$1.00 \cdot 10^{11}$	32.1	56	$5.5 \cdot 10^{-5}$
CTAB/HexOH							
0.000	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	$1.02 \cdot 10^{11}$	33.6	66	$2.9 \cdot 10^{-5}$
0.025	$4.5 \cdot 10^{-31}$	1.36	32	$1.00 \cdot 10^{11}$	32.2	67	$2.9 \cdot 10^{-5}$
0.050	$4.6 \cdot 10^{-31}$	1.39	38	$1.00 \cdot 10^{11}$	32.5	65	$7.5 \cdot 10^{-5}$
0.075	$4.1 \cdot 10^{-31}$	1.24	48	$1.01 \cdot 10^{11}$	37.1	94	$1.1 \cdot 10^{-4}$
0.100	$2.7 \cdot 10^{-31}$	0.80	62	$1.03 \cdot 10^{11}$	45.3	85	$5.5 \cdot 10^{-5}$

einer gegebenen CTAB-Konzentration gezielt durch die Zugabe von PeOH beziehungsweise HexOH steuern kann. Mit diesem Ziel wurden SAXS- und SANS-Messungen an $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen ($0.025, 0.05, 0.075, 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) an PeOH und HexOH durchgeführt. In Tabelle 5.5 sind die Fitparameter aus den Analysen der SAXS- und SANS-Daten zusammengestellt. Die graphische Darstellung der langen Halbachse a der Mizellen als Funktion der Alkoholkonzentration befindet sich in Abbildung 5.13a, die Veränderung der relativen Anzahl der Mizellen bezogen auf eine $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen ist in Abbildung 5.13b abgebildet. Wie zu erwarten bleibt a in CTAB/PeOH-Mizellen nahezu unverändert, während sich die relative Zahl der CTAB/PeOH-Mizellen in der Lösung mit zunehmender Alkoholkonzentration bis auf einen Wert von 1.65 erhöht. Im Gegensatz dazu erreichen CTAB/HexOH-Mizellen eine maximale relative Anzahl von 1.39 bei einer HexOH-Konzentration von etwa $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bei sich stetig mit der Alkoholkonzentration vergrößernder Halbachse a .

5.3 Chemische Zusammensetzung der Mizellen

5.3.1 Wassergehalt der mizellaren Hülle

Bisher wurde vor allem der Einfluss der verschiedenen n -Alkohole auf die Morphologie der CTAB-Mizellen betrachtet. In Kapitel 5.2.1 wurde bereits angedeutet, dass detaillierte Kontrastvariations-SANS-Experimente in Kombination mit SAXS notwendig waren, um ein konsistentes Strukturmodell für die CTAB-Mizellen zu erhalten. Da die Berechnung dieses Strukturmodells eine Vielzahl von Parametern benötigt, waren die SAXS/SANS-Experimente zudem notwendig um die Zahl der freien Fitparameter einzuschränken und zu konsistenten Ergebnissen zwischen verschiedenen Messreihen zu gelangen. Die

Tabelle 5.6: Fitparameter aus Kontrastvariations-SANS- und SAXS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Lösungen von CTAB, CTAB/PeOH und CTAB/HexOH mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2.

Parameter	CTAB	CTAB/PeOH	CTAB/HexOH
N	$3.3 \cdot 10^{-31}$	$5.4 \cdot 10^{-31}$	$2.7 \cdot 10^{-31}$
$\frac{N}{N_{CTAB}}$	1.0	1.6	0.8
$\sigma / \text{\AA}$	3.2	3.2	3.2
$t / \text{\AA}$	7.0	7.0	7.0
$a / \text{\AA}$	33.0	32.7	61.5
$b / \text{\AA}$	17.6	17.6	17.6
$\rho_{b,n}^{core} / \text{cm}^{-2}$	$-3.75 \cdot 10^9$	$-3.75 \cdot 10^9$	$-3.75 \cdot 10^9$
$\rho_{b,X-ray}^{core} / \text{cm}^{-2}$	$7.74 \cdot 10^{10}$	$7.74 \cdot 10^{10}$	$7.74 \cdot 10^{10}$
$\rho_{b,n}^{shell} / \text{cm}^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{10}$	$2.98 \cdot 10^{10}$	$2.80 \cdot 10^{10}$
$\rho_{b,X-ray}^{shell} / \text{cm}^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{11}$	$1.00 \cdot 10^{11}$	$1.03 \cdot 10^{11}$
$\rho_{b,n}^{sol} / \text{cm}^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{10}$	$6.33 \cdot 10^{10}$	$6.33 \cdot 10^{10}$
$\rho_{b,X-ray}^{sol} / \text{cm}^{-2}$	$9.42 \cdot 10^{10}$	$9.42 \cdot 10^{10}$	$9.42 \cdot 10^{10}$
$R_{HS} / \text{\AA}$	33.5	33.4	47.1
Z^+	66	57	85
$[salt] / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$
Vol%	6	7	7

Kontrastvariations-SANS- und SAXS-Daten einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung sind in Abbildung 5.4b gezeigt. Analog zu diesen Messungen wurden $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen ($0.025, 0.05, 0.075, 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) an PeOH und HexOH mittels SAXS und Kontrastvariations-SANS untersucht. Beispielfhaft sind diese für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Lösungen von

CTAB/PeOH und CTAB/HexOH in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Abbildungen für alle weiteren Messreihen befinden sich im Anhang (Abbildung B.4). In den SANS-Daten ist zu erkennen, dass die gestreute Intensität mit zunehmenden Molenbruch X_{H_2O} in der D_2O/H_2O -Mischung sinkt. Der Grund hierfür ist die sinkende Streulängendichte ρ_b^{sol} des Lösungsmittels mit zunehmenden X_{H_2O} (vgl. Tabelle 4.3 in Kapitel 4.2) und damit verbunden ein abnehmender Streulängendichte-Kontrast von mizellarer Hülle zu Lösungsmittel $\Delta\rho_b^{out}$ (vgl. Kapitel 5.2.1). Die Einlagerung von Lösungsmittel-Molekülen in der mizellaren Hülle führt zusätzlich zu einer Verringerung des SLD-Kontrastes zwischen Mizellkern- und -hülle $\Delta\rho_b^{in}$ mit zunehmenden X_{H_2O} . Aus der Analyse der SAXS- und Kontrastvariations-SANS-Daten für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen ergaben sich die Parameter, die in Tabelle 5.6 zusammengefasst sind. Wie in Kapitel 5.2 besprochen, erhöht sich gegenüber der unmodifizierten CTAB-Lösungen die Anzahl an Mizellen durch die Zugabe von PeOH. HexOH hingegen führt zu einer leichten Verringerung der Mizellanzahl bei gleichzeitiger Vergrößerung der Mizellen entlang der langen Halbachse a .

Bei der Auswertung der Kontrastvariations-SANS-Experimente wurde festgestellt, dass sich in der mizellaren Hülle signifikante Mengen an Wasser befinden. Diese Wassermoleküle führen zu einer systematischen Veränderung der Streulängendichte der mizellaren Hülle ρ_b^{shell} , sobald sich die Streulängendichte des Lösungsmittels ρ_b^{sol} (Wasser) durch die Mischung von D_2O und H_2O ändert. Dieser Zusammenhang wurde in dieser Arbeit intensiv dazu verwendet die Wassermenge in der Hülle von CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen zu quantifizieren. Um die Menge an Wasser in der Mizellhülle zu bestimmen, wurden die gefitteten Werte von ρ_b^{shell} von CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen in Abhängigkeit der SLD des entsprechenden H_2O - D_2O -Gemisches ρ_b^{sol} aufgetragen. Entsprechend würde

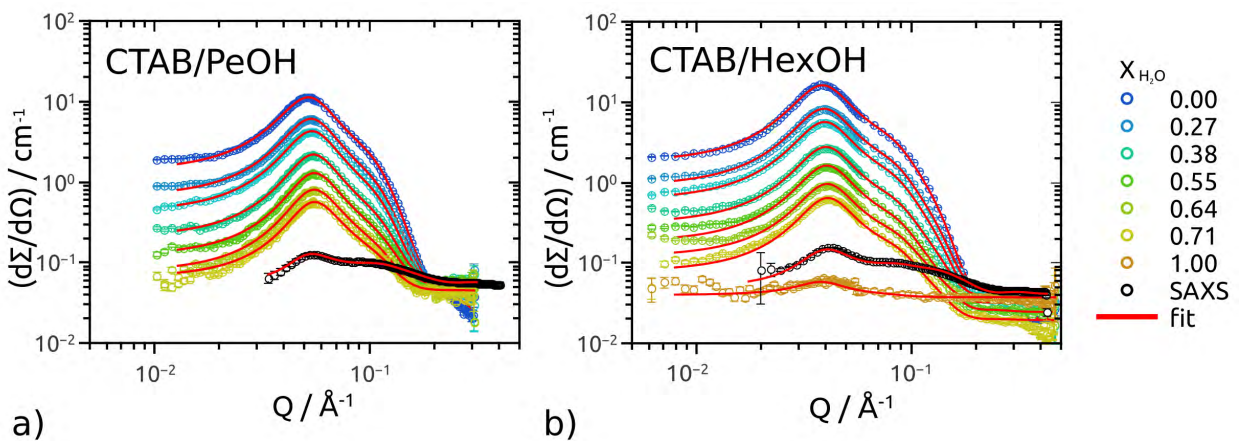


Abbildung 5.14: Kontrastvariations-SANS- (bunte Kreise), SAXS-Daten (schwarze Kreise) und Fits (rote Linien) für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-PeOH- (a) und CTAB-HexOH-Lösungen. Die jeweiligen Molenbrüche des H_2O/D_2O -Gemisches X_{H_2O} sind ganz rechts für beide Messreihen angegeben. Abbildung a) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310], Abbildung b) Teil der eigenen Veröffentlichung in 'Colloids and Surfaces A'.^[156]

ein konstanter Wert einer gleichbleibenden ρ_b^{shell} entsprechen und damit einer wasserfreien mizellaren Hülle. Ein Anstieg zwischen 0 und 1 ist quantitativ mit dem Wassergehalt der mizellaren Hülle verknüpft. Die Streulängendichte der Hülle ρ_b^{shell} setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der Streulänge b_i von Kopfgruppe b_{head} , Bromidionen b_{Br^-} und Lösungsmittel b_{sol} zusammen:

$$\rho_b^{shell} = \frac{\sum_i b_i}{V_{sh}} = \frac{\eta_{head} \cdot b_{head} + \eta_{Br^-} \cdot b_{Br^-} + \eta_{sol} \cdot b_{sol}}{V_{sh} \cdot (\eta_{head} + \eta_{Br^-} + \eta_{sol})} = \eta_{head} \cdot \rho_b^{head} + \eta_{Br^-} \cdot \rho_b^{Br^-} + \eta_{sol} \cdot \rho_b^{sol} \quad (5.3)$$

Hierbei sind η_{sol} , η_{head} und η_{Br^-} die Volumenbrüche des Lösungsmittels, der Kopfgruppen und Bromidionen in der Mizellhülle mit dem Volumen V_{sh} und den entsprechenden Streulängendichten ρ_b^{sol} , $\rho_b^{Br^-}$ und ρ_b^{head} . Mit der Annahme, dass η_{sol} , η_{head} und η_{Br^-} und durch die Zusammensetzung der D₂O/H₂O-Mischung unbeeinflusst bleiben und damit innerhalb einer Kontrastvariations-SANS-Messreihe konstant sind, ergibt sich folgender linearer Zusammenhang aus Gleichung 5.3:

$$\begin{aligned} \rho_b^{shell}(\rho_b^{sol}) &= \eta_{sol} \cdot \rho_b^{sol} + \rho_b^{const} \\ \rho_b^{const} &= \eta_{head} \cdot \rho_b^{head} + \eta_{Br^-} \cdot \rho_b^{Br^-} \end{aligned} \quad (5.4)$$

ρ_b^{shell} ändert sich dann innerhalb einer Kontrastvariations-Serie in Abhängigkeit von ρ_b^{sol} . Der Volumenbruch η_{sol} des Lösungsmittels in der mizellaren Hülle beschreibt den Anstieg der Geraden. Die Streubeiträge der Kopfgruppen und Bromidionen sind in der Konstante ρ_b^{const} zusammengefasst. Der Wassergehalt der Hülle in Volumenprozent $Vol - \%_{sol}$ ergibt sich aus dem Volumenbruch nach:

$$Vol - \%_{sol} = \eta_{sol} \cdot 100 \quad (5.5)$$

Die Werte für ρ_b^{shell} wurden durch die Analyse der Kontrastvariation-SANS-Daten erhalten und sind in Tabelle 5.7 für CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen zusammengefasst. In Abbildung 5.15 sind die Streulängendichten der Mizellhülle ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der SLDs des entsprechenden D₂O/H₂O-Gemisches ρ_b^{sol} für CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen darge-

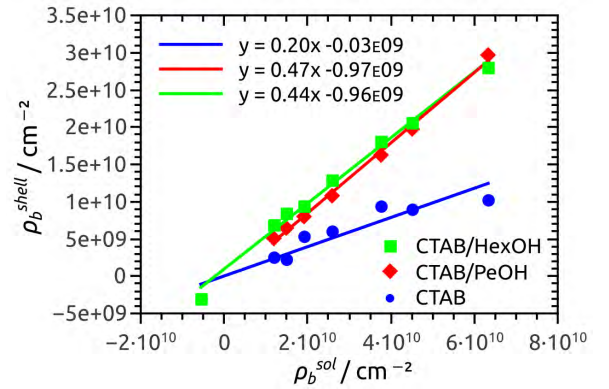


Abbildung 5.15: Entwicklung der SLD der Mizellhülle ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der des H₂O/D₂O-Gemisches ρ_b^{sol} von CTAB- (blaue Punkte), CTAB/PeOH- (rote Karos) und CTAB/HexOH-Mizellen (grüne Quadrate). Die Geraden zeigen die entsprechenden linearen Fits. Die Konzentration der Lösungen betrug für CTAB und die Alkohole jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Tabelle 5.7: SLDs der Mizellhülle ρ_b^{shell} in cm^{-2} von PeOH- und HexOH-modifizierten CTAB-Mizellen in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration c_{PeOH} und c_{HexOH} und der Zusammensetzung der H_2O - D_2O -Mischung mit Molenbruch $X_{\text{H}_2\text{O}}$ und die daraus resultierende Menge an Lösungsmittel in der Hülle $\text{Vol} - \%\text{sol}$ bestimmt nach Formel 5.4.

CTAB/PeOH $c_{\text{PeOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.00	0.27	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.55	0.64	0.75	$\rho_b^{shell}(\rho_b^{sol})$	$\text{Vol} - \%\text{sol}$
0.000	$1.03 \cdot 10^{10}$	$9.03 \cdot 10^9$	$6.02 \cdot 10^9$	$5.39 \cdot 10^9$	$2.51 \cdot 10^9$	$0.20 \cdot \rho_b^{sol} + 0.3 \cdot 10^8$	20
0.025	$1.82 \cdot 10^{10}$	$1.39 \cdot 10^{10}$	$7.37 \cdot 10^9$	$6.86 \cdot 10^9$	$3.72 \cdot 10^9$	$0.28 \cdot \rho_b^{sol} + 0.8 \cdot 10^9$	28
0.050	$1.95 \cdot 10^{10}$	$1.45 \cdot 10^{10}$	$8.30 \cdot 10^9$	$7.64 \cdot 10^9$	$4.56 \cdot 10^9$	$0.29 \cdot \rho_b^{sol} + 1.4 \cdot 10^9$	29
0.075	$2.14 \cdot 10^{10}$	$1.52 \cdot 10^{10}$	$9.18 \cdot 10^9$	$7.98 \cdot 10^9$	$4.05 \cdot 10^9$	$0.32 \cdot \rho_b^{sol} + 0.9 \cdot 10^9$	32
0.100	$2.97 \cdot 10^{10}$	$1.97 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{10}$	$7.83 \cdot 10^9$	$4.94 \cdot 10^9$	$0.46 \cdot \rho_b^{sol} + 1.8 \cdot 10^9$	46

CTAB/HexOH $c_{\text{HexOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0.00	0.27	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.55	0.64	0.75	$\rho_b^{shell}(\rho_b^{sol})$	$\text{Vol} - \%\text{sol}$
0.000	$1.03 \cdot 10^{10}$	$9.03 \cdot 10^9$	$6.02 \cdot 10^9$	$5.39 \cdot 10^9$	$2.51 \cdot 10^9$	$0.20 \cdot \rho_b^{sol} + 0.3 \cdot 10^8$	20
0.025	$1.59 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{10}$	$5.53 \cdot 10^9$	$6.03 \cdot 10^9$	$3.77 \cdot 10^9$	$0.25 \cdot \rho_b^{sol} + 0.6 \cdot 10^9$	25
0.050	$2.32 \cdot 10^{10}$	$2.03 \cdot 10^{10}$	$9.56 \cdot 10^9$	$5.71 \cdot 10^9$	$5.71 \cdot 10^9$	$0.36 \cdot \rho_b^{sol} + 1.4 \cdot 10^9$	36
0.075	$2.95 \cdot 10^{10}$	$2.22 \cdot 10^{10}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{10}$	$6.90 \cdot 10^9$	$0.44 \cdot \rho_b^{sol} + 1.9 \cdot 10^9$	44
0.100	$2.80 \cdot 10^{10}$	$2.06 \cdot 10^{10}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$9.44 \cdot 10^9$	$6.85 \cdot 10^9$	$0.41 \cdot \rho_b^{sol} + 2.1 \cdot 10^9$	41

stellt. Sowohl die CTAB- als auch die Alkohol-Konzentration betrugen in diesen Lösungen $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Durch diese Auftragung ist zu erkennen, dass $\rho_b^{shell}(\rho_b^{sol})$ von CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen jeweils einer Geraden mit etwa gleichem Anstieg folgt. Die Gerade der CTAB-Mizellen verläuft indes wesentlich flacher. Zudem streuen die Datenpunkte stärker um die gefittete lineare Funktion. Nach Gleichung 5.4 und 5.5 lässt sich aus dem Anstieg dieser Geraden der Wasseranteil der mizellaren Hülle in Volumenprozent bestimmen. Entsprechend dieser Auswertung ergab sich ein Wasseranteil von ca. 20 Vol-% in der Hülle von CTAB-, 47 Vol-% in der von CTAB/PeOH- und 44 Vol-% in der von CTAB/HexOH-Mizellen mit jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ der amphiphilen Moleküle in Lösung.

Durch diese Untersuchungen wird deutlich, dass der Einbau von n -Alkohol-Molekülen (PeOH, HexOH) eine Verdopplung des Volumenanteils von Wasser in der mizellaren Hülle bewirkt. Allerdings beziehen sich diese Analysen bisher auf die identische Konzentration von

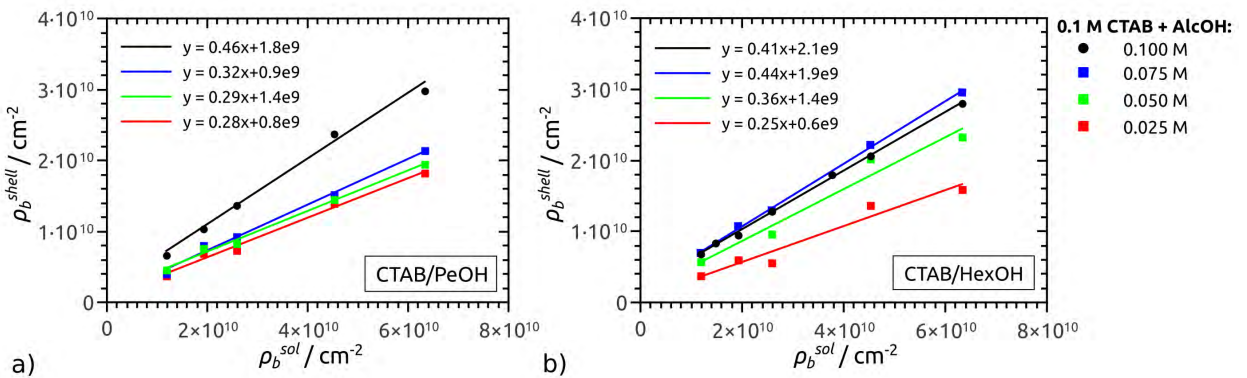


Abbildung 5.16: Entwicklung der Streulängendichte (SLD) der Mizellhülle ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der SLD des verwendeten H_2O - D_2O -Gemisches ρ_b^{sol} von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen c_{AlcOH} von n -Pentanol (PeOH, a) und n -Hexanol (HexOH, b): 0.025 (rot), 0.05 (grün), 0.075 (blau) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (schwarz).

Alkohol und CTAB. Um zu verstehen, weshalb Alkoholmoleküle den Einbau von Wasser in der mizellaren Hülle unterstützen, wurden wie bereits erwähnt Kontrastvariations-SANS-Experimente für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Dispersionen mit verschiedenen Konzentrationen (0.025, 0.05, 0.075, $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) an PeOH und HexOH durchgeführt. Die für die Bestimmung des Wassergehalts der mizellaren Hülle notwendigen Werte von ρ_b^{shell} dieser SANS-Untersuchungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Auftragung der jeweiligen Werte von ρ_b^{shell} in Abhängigkeit von ρ_b^{sol} analog zu Abbildung 5.15 befindet sich für CTAB/PeOH-Mizellen in Abbildung 5.16a, für CTAB/HexOH-Mizellen in Abbildung 5.16b. Für jede untersuchte Alkoholkonzentration konnten die Werte von $\rho_b^{\text{shell}}(\rho_b^{\text{sol}})$ durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden. Dieser steigt mit zunehmender Alkoholkonzentration steiler an. Der Anstieg wurde jeweils zur Bestimmung der Wassermenge in der mizellaren Hülle nach Gleichung 5.4 verwendet.

Durch die Bestimmung des Anstiegs der Geraden der jeweiligen CTAB-Lösungen mit verschiedenem Alkohol-Gehalt konnte der systematische Einbau höherer Wassermengen in der mizellaren Hülle durch die Zugabe der Alkohole PeOH und HexOH beobachtet werden. Um einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Alkoholkonzentration und Wassergehalt in der Mizellhülle herzustellen, wurde die Menge an Wasser in Volumenprozent $\text{Vol} - \%_{\text{H}_2\text{O}}$ in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration c_{AlcOH} in Abbildung 5.17 aufgetragen. Für die weitere Betrachtung wurde sowohl für PeOH- als auch für HexOH-modifizierte CTAB-Mizellen ein linearer Zusammenhang zwischen Alkoholkonzentration und Wassergehalt der mizellaren Hülle angenommen. Für den untersuchten Alkoholkonzentrations-Bereich von 0 bis $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ergab sich für PeOH-modifizierte CTAB-Mizellen eine Zunahme der Wassermenge in der Hülle von ca. 21 Vol-% und für *n*-Hexanol von ca. 26 Vol-%. Die geringfügig erhöhte Wassermenge in der Hülle von CTAB/HexOH- gegenüber den CTAB/PeOH-Mizellen könnte mit der Morphologieänderung der Mizellen zusammenhängen, sollte allerdings nicht überinterpretiert werden. Die Schwankungen der Werte von $\text{Vol} - \%_{\text{H}_2\text{O}}$ um die Geraden beeinträchtigen eine exakte Bestimmung des linearen Zusammenhangs deutlich. Es ist ebenso denkbar, dass der Wassereinbau unabhängig vom zugesetzten Alkohol dem Mittelwert von etwa 24 Vol-% pro $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Alkohol entspricht.

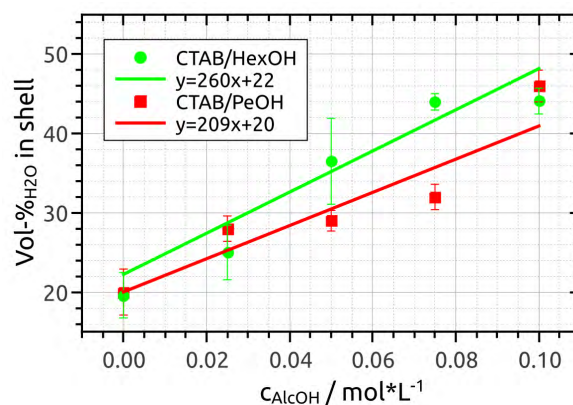


Abbildung 5.17: Aus dem Anstieg der Geraden in Abbildung 5.16 wurde der Wasseranteil in der Mizellhülle (Punkte, Quadrate) nach Gleichung 5.4 bestimmt, in Abhängigkeit von c_{AlcOH} aufgetragen und für PeOH- (rot) und HexOH-modifizierte (grün) CTAB-Mizellen mit Geraden gefittet (durchgezogene Linien). Diese Abbildung ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

5.3.2 Verteilung der Alkoholmoleküle innerhalb der CTAB-Mizellen

Die strukturelle Veränderung der CTAB-Mizellen durch die Zugabe von PeOH und HexOH hat einen erheblichen Einfluss auf die Bildung und Stabilisierung von Goldnanopartikeln (vgl. Kapitel 5.6). Daher ist es sinnvoll zu verstehen, wie genau diese strukturelle Veränderung aussieht und was sie hervorruft. Bisher wurde der Einfluss der Alkohole PeOH und HexOH auf die Form und Größe der CTAB-Mizellen besprochen. Durch die Quantifizierung des Wassergehaltes der Mizellhülle konnten zudem Informationen über die sich ändernde Zusammensetzung der mizellaren Hülle durch Zugabe der Alkohole gewonnen werden. Ob sich die Alkohol-Moleküle in der Hülle, im Kern der Mizellen oder an deren Grenzfläche anordnen, konnte durch die bisher vorgestellten Experimente nicht bestimmt werden. Entsprechend fehlt bisher noch die Erklärung, weshalb sich in CTAB/HexOH-Lösungen langgestreckte Mizellen bilden, während CTAB/PeOH- und CTAB-Mizellen eine nahezu identische Form und Größe besitzen. Es wurde daher vermutet, dass die verschiedene Anordnung der PeOH- beziehungsweise HexOH-Moleküle innerhalb der CTAB-Mizellen die Mizellmorphologie mitbestimmt. Um die Verteilung der Alkohol-Moleküle zwischen Mizellkern und -hülle zu verstehen, können Kontrastvariations-SANS-Experimente mithilfe der deuterierten Alkoholmoleküle durchgeführt werden.

In den im Folgenden beschriebenen Experimenten wurden Kontrastvariations-SANS-Experimente durchgeführt, indem anstelle der Streulängendichte des Dispersionsmediums die SLD des zu untersuchenden Alkohol-Moleküls verändert wurde. Dabei wurde anstelle des herkömmlichen, protonierten Alkohol-Moleküls $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ das entsprechend deuterierte Molekül $\text{CD}_3(\text{CD}_2)_n\text{OH}$ verwendet. Um die Menge an Streukurven vergleichbarer Systeme

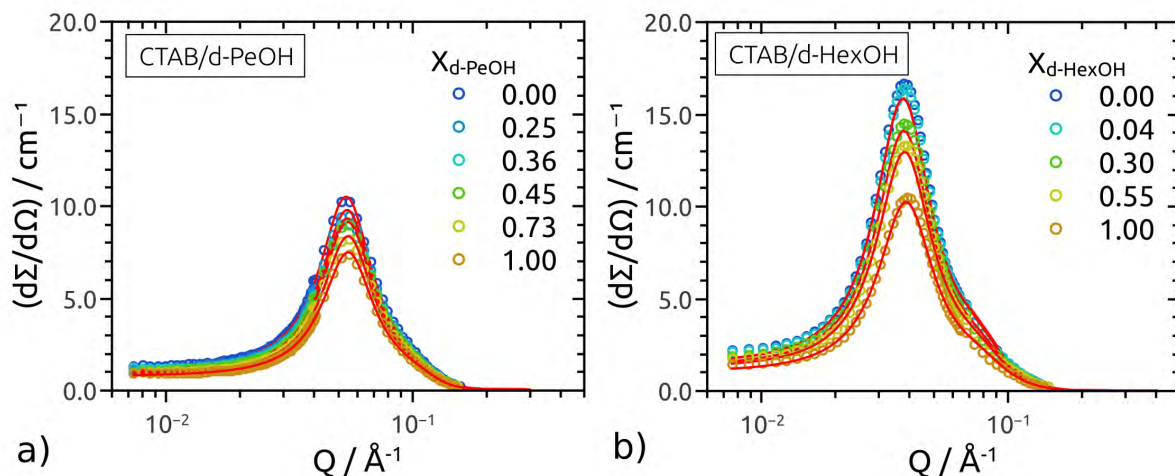


Abbildung 5.18: SANS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/PeOH- (a) und CTAB/HexOH-Lösungen (b) mit verschiedenen Molenbruch an deuterierten zu protonierten Alkohol $X_{d-\text{PeOH}}$ und $X_{d-\text{HexOH}}$. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

mit unterschiedlichen Kontrasten zu erhöhen, können Mischungen zwischen protonierten und deuterierten Molekülen mit dem Molenbruch an deuterierten Alkohol $X_{d-AlcOH}$ verwendet werden (siehe Tabelle 4.4 in Kapitel 4.2). In der Praxis wurden hierfür zwei verschiedene Lösungen hergestellt und im entsprechenden Verhältnis miteinander vermischt. Eine dieser Lösungen enthielt CTAB- und protonierte Alkohol-Moleküle (CTAB/AlcOH), die andere CTAB- und deuterierte Alkohol-Moleküle (CTAB/ d -AlcOH).

In Abbildung 5.18 sind die SANS-Daten der $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Alkohol dargestellt, die sich in der Menge an deuterierten Alkohol-Molekülen voneinander unterscheiden ($X_{d-AlcOH} = 0, 0.25, 0.36, 0.45, 0.73$ und 1.00). Die Abnahme der gestreuten Intensität mit zunehmender Menge an deuteriertem Alkohol ist für CTAB/HexOH-Mizellen (vgl. Abbildung 5.18b) wesentlich besser zu erkennen als für CTAB/PeOH-Mizellen (vgl. Abbildung 5.18a). Um die Unterschiede der SANS-Daten für CTAB/PeOH-Mizellen trotzdem zu erkennen, wurde daher eine einfach logarithmische Darstellung gewählt. Das Absinken der gestreuten Intensität durch die Substitution von protonierten durch deuterierte Alkohol-Moleküle war zu erwarten, da der Einbau von Deuterium sowohl in Mizellhülle als auch -kern eine Absenkung des Streukontrastes zum Dispersionsmedium D_2O herbeiführt. Befänden sich die Alkohole ausschließlich im Kern der Mizellen, so würde sich ρ_b^{core} durch größere $X_{d-AlcOH}$ erhöhen und ρ_b^{shell} konstant bleiben. Der Kontrast zwischen Kern und Hülle $\Delta\rho_b^{in}$ würde sich hierdurch verringern, der zwischen Hülle und D_2O ($\Delta\rho_b^{out}$) allerdings unverändert bleiben. Befinden sich die Alkoholmoleküle ausschließlich in der Hülle, so ändern sich sowohl $\Delta\rho_b^{in}$ als auch $\Delta\rho_b^{out}$ mit der Substitution von protonierten durch deuterierte Alkohol-Moleküle. Befinden sich die Alkohol-Moleküle sowohl in Hülle als auch in Kern, so verringert sich $\Delta\rho_b^{out}$. $\Delta\rho_b^{in}$ ändert sich je nach Verteilung der Alkohol-Moleküle zwischen Kern und Hülle.

Für die Auswertung der Streukurven aus Abbildung 5.18 musste eine simultane Änderung von ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} mit zunehmender Menge an deuterierten Alkohol-Molekülen berücksichtigt werden, um die Daten in befriedigender Weise beschreiben zu können. Die gefitteten Werte für ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen mit verschiedenen $X_{d-AlcOH}$ sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. In Abbildung 5.19 sind die Werte für ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der SLDs der reinen Alkohole ρ_b^{AlcOH} bei dem entsprechenden $X_{d-AlcOH}$ dargestellt. Die Werte für ρ_b^{AlcOH} wurden der Tabelle 4.4 aus dem Kapitel zur Probenherstellung (Abschnitt 4.2) entnommen. Analog zu den Betrachtungen zur Quantifizierung des Wassergehalts der mizellaren Hülle, lässt sich Gleichung 5.4 für die Bestimmung der Alkoholmenge in der Hülle umformulieren:

$$\begin{aligned} \rho_b^{shell}(\rho_b^{AlcOH}) &= \eta_{AlcOH}^{shell} \cdot \rho_b^{AlcOH} + \rho_b^{const} \\ \rho_b^{const} &= \eta_{head} \cdot \rho_b^{head} + \eta_{Br^-} \cdot \rho_b^{Br^-} + \eta_{sol} \cdot \rho_b^{sol} \end{aligned} \quad (5.6)$$

η_{AlcOH}^{shell} bezeichnet hier den Volumenbruch an Alkoholmolekülen in der mizellaren Hülle mit der

mittleren SLD ρ_b^{AlcOH} der Alkoholmoleküle, die sich aus der entsprechenden Zusammensetzung ($X_{d-AlcOH}$) der Alkohalmischung aus deuterierten und protonierten Molekülen ergibt. Der mit $X_{d-AlcOH}$ unveränderliche Beitrag zur Streulängendichte der Hülle ergibt sich aus den SLDs der Kopfgruppen, Bromidionen und Wassermolekülen und ist in ρ_b^{const} zusammengefasst. η_{AlcOH}^{shell} lässt sich nun aus dem Anstieg der Geraden bestimmen, die den systematischen Anstieg von $\rho_b^{shell}(\rho_b^{AlcOH})$ in Abbildung 5.19 (Kreise) darstellt. Unter der Annahme dass der Mizellare Kern ausschließlich aus der Schwanzgruppe (Kohlenwasserstoff-Kette) der CTAB-Moleküle mit der SLD ρ_b^{tail} und Alkoholmolekülen besteht, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}\rho_b^{core}(\rho_b^{AlcOH}) &= \eta_{AlcOH}^{core} \cdot \rho_b^{AlcOH} + \rho_b^{const} \\ \rho_b^{const} &= \eta_{tail} \cdot \rho_b^{tail} \quad .\end{aligned}\tag{5.7}$$

Der Volumenbruch an Alkohol im Kern der Mizelle η_{AlcOH}^{core} berechnet sich dann aus dem Anstieg der Streulängendichte des Kerns ρ_b^{core} mit steigendem $\rho_b^{AlcOH}(X_{d-AlcOH})$ (vgl. Quadrate in Abbildung 5.19).

Die Geraden von $\rho_b^{shell}(\rho_b^{AlcOH})$ und $\rho_b^{core}(\rho_b^{AlcOH})$ für CTAB/PeOH-Mizellen in Abbildung 5.19 (rot) verlaufen parallel zueinander. Der Kontrast zwischen Mizellkern und -hülle $\Delta\rho_b^{in}$ ändert sich damit also nicht durch die Substitution von protonierten durch deuterierte PeOH-Moleküle. Es ergibt sich ein Volumenanteil an PeOH-Molekülen von etwa 13 Vol-% sowohl in der Hülle als auch im Kern der Mizellen. Im Gegensatz dazu verläuft der Anstieg von $\rho_b^{core}(\rho_b^{AlcOH})$ für CTAB/HexOH-Mizellen deutlich steiler als der von $\rho_b^{shell}(\rho_b^{AlcOH})$ (vgl. Abbildung 5.19 grün). Für CTAB-HexOH-Mizellen ergibt sich ein Volumenanteil der HexOH-Moleküle in der Hülle von ca. 7 Vol-%, während der Kern ca. zu 22 Vol-% aus HexOH-Molekülen besteht. Die Gleichungen zu den angefitzten Geraden sind in Tabelle 5.8 zusammengestellt.

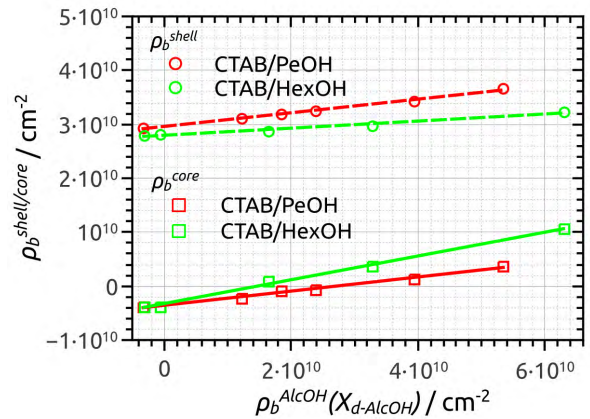


Abbildung 5.19: Die Bestimmung der Abhängigkeit von ρ_b^{shell} (Kreise, Fit als gestrichelte Linie) und ρ_b^{core} (Vierecke, Fit als durchgezogene Linie) von der SLD der reinen Alkohole ρ_b^{AlcOH} ermöglicht die Quantifizierung der Alkoholmenge in Kern und Hülle der CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün). Die Fitfunktionen sind in Tabelle 5.8 gegeben.

Die bisherigen Ergebnisse zum Alkohol-Einbau in CTAB-Mizellen zeigen bereits, dass sich die Verteilung der Alkoholmoleküle zwischen Mizellkern- und -hülle für PeOH- und HexOH-Moleküle erheblich voneinander unterscheidet. Während sich PeOH mit dem gleichen Volumenanteil in Hülle und Kern der Mizellen einbaut, befindet sich wesentlich mehr Volumen

Tabelle 5.8: Fitparameter für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH- Lösungen mit unterschiedlichem Molenbruch von deuterierten zu protonierten Alkohol $X_{d-\text{PeOH}}$ und $X_{d-\text{HexOH}}$. Die Auftragung von ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} gegen die SLD des reinen Alkohols ρ_b^{AlcOH} bei definierten $X_{d-\text{AlcOH}}$ führt zu den linearen Zusammenhängen von $\rho_b(\rho_b^{\text{AlcOH}})$, die in Abbildung 5.19 dargestellt sind.

CTAB/PeOH Parameter	0.00	0.25	$X_{d-\text{PeOH}}$ 0.36	0.45	0.73	1.00	$\rho_b(\rho_b^{\text{PeOH}})$
$\rho_b^{\text{core}}/\text{cm}^{-2}$	$-3.75 \cdot 10^9$	$-1.84 \cdot 10^9$	$-0.50 \cdot 10^9$	$-0.42 \cdot 10^9$	$1.66 \cdot 10^9$	$4.07 \cdot 10^9$	$0.13 \cdot \rho_b^{\text{PeOH}} - 3.6 \cdot 10^9$
$\rho_b^{\text{shell}}/\text{cm}^{-2}$	$3.06 \cdot 10^{10}$	$3.18 \cdot 10^{10}$	$3.26 \cdot 10^{10}$	$3.33 \cdot 10^{10}$	$3.51 \cdot 10^{10}$	$3.73 \cdot 10^{10}$	$0.13 \cdot \rho_b^{\text{PeOH}} + 2.96 \cdot 10^{10}$
$R_{\text{HS}} / \text{\AA}$	32.0	31.7	31.6	31.5	31.4	31.4	-
CTAB/HexOH Parameter	0.00	0.04	$X_{d-\text{HexOH}}$ 0.30	0.55	-	1.00	$\rho_b(\rho_b^{\text{HexOH}})$
$\rho_b^{\text{core}}/\text{cm}^{-2}$	$-3.75 \cdot 10^9$	$-3.83 \cdot 10^9$	$0.97 \cdot 10^9$	$3.64 \cdot 10^9$	-	$10.68 \cdot 10^9$	$0.22 \cdot \rho_b^{\text{HexOH}} - 3.23 \cdot 10^9$
$\rho_b^{\text{shell}}/\text{cm}^{-2}$	$2.80 \cdot 10^{10}$	$2.81 \cdot 10^{10}$	$2.88 \cdot 10^{10}$	$2.98 \cdot 10^{10}$	-	$3.24 \cdot 10^{10}$	$0.07 \cdot \rho_b^{\text{HexOH}} + 2.80 \cdot 10^{10}$
$R_{\text{HS}} / \text{\AA}$	48.3	48.2	47.9	47.5	-	46.9	-

der HexOH-Moleküle im Mizellkern als in der Hülle. Es ist daher wahrscheinlich, dass die unterschiedliche Verteilung der Alkohol-Moleküle innerhalb der Mizelle die Unterschiede in der Morphologie der CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen hervorruft. Ein Zusammenhang mit dem gegenüber von reinen CTAB-Mizellen erhöhten Wassergehalt ist allerdings noch nicht hergestellt.

Mit dem Ziel den Einfluss von PeOH und HexOH auf die Morphologie und den Wassergehalt der CTAB-Mizellen mit der Verteilung der Alkoholmoleküle innerhalb der Mizelle zu verknüpfen, wurden weitere SANS-Messungen durchgeführt. In diesen Experimenten wurden $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Alkoholkonzentrationen ($0.025, 0.05, 0.075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) untersucht. Anstelle verschiedener Mischungen aus protonierten und deuterierten Alkoholmolekülen wurden lediglich zwei Messungen pro Alkoholkonzentration durchgeführt: Zum einen die mit dem vollständig protonierten Alkohol und zum anderen die mit deuteriertem Alkohol. Anstelle des Anstiegs der Geraden von $\rho_b^{\text{core}}(\rho_b^{\text{AlcOH}})$ beziehungsweise $\rho_b^{\text{shell}}(\rho_b^{\text{AlcOH}})$ (vgl. Abbildung 5.19) wird lediglich die Differenz zwischen den Werten von ρ_b^{core} bzw. ρ_b^{shell} aus den Messungen der CTAB-Mizellen mit protonierten (AlcOH) und deuterierten ($d\text{-AlcOH}$) Alkoholen benötigt. Gleichung 5.6 zur Berechnung des Volumenbruchs der Alkohole in der mizellaren Hülle $\eta_{\text{AlcOH}}^{\text{shell}}$ ergibt dann:

$$\eta_{\text{AlcOH}}^{\text{shell}} = \frac{\rho_b^{\text{shell}}(d - \text{AlcOH}) - \rho_b^{\text{shell}}(\text{AlcOH})}{\rho_b^{d-\text{AlcOH}} - \rho_b^{\text{AlcOH}}} = \frac{\Delta \rho_b^{\text{shell}}}{\Delta \rho_b^{\text{AlcOH}}} \quad (5.8)$$

und die Berechnung des Volumenbruchs der Alkohole im mizellaren Kern $\eta_{\text{AlcOH}}^{\text{core}}$ nach Gleichung 5.7 vereinfacht sich:

$$\eta_{\text{AlcOH}}^{\text{core}} = \frac{\rho_b^{\text{core}}(d - \text{AlcOH}) - \rho_b^{\text{core}}(\text{AlcOH})}{\rho_b^{d-\text{AlcOH}} - \rho_b^{\text{AlcOH}}} = \frac{\Delta \rho_b^{\text{core}}}{\Delta \rho_b^{\text{AlcOH}}} \quad (5.9)$$

Der Anteil des Alkohols in Hülle beziehungsweise Kern in Vol-% ergibt sich dann analog

zu Gleichung 5.5 durch Multiplikation des Volumenbruchs mit 100. $\Delta\rho_b^{AlcOH}$ bezeichnet die Differenz der Streulängendichte des reinen deuterierten ($\rho_b^{d-AlcOH}$) und protonierten (ρ_b^{AlcOH}) Alkohols. Für PeOH ergibt sich nach Tabelle 4.4 (siehe Kapitel 4.2): $\Delta\rho_b^{PeOH} = 6.326 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und für HexOH $\Delta\rho_b^{HexOH} = 6.507 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

In Abbildung 5.20 sind die SANS-Messungen der $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen jeweils an protonierten und deuterierten PeOH und HexOH dargestellt. Da sich im Fall von PeOH-modifizierten CTAB-Mizellen die Anzahl und für HexOH-modifizierte CTAB-Mizellen die Größe erhöht, müsste mit steigender Konzentration an protonierten Alkoholmolekülen die gestreute Intensität ebenfalls steigen. Für CTAB/HexOH-Mizellen ist die Zunahme der gestreuten Intensität deutlich, für CTAB/PeOH-Mizellen nur wenig erkennbar (vgl. Abbildung 5.20a, c). Bei der Zugabe der deuterierten Alkohol-Moleküle sinkt der Kontrast zwischen mizellarer Hülle und Dispersionsmedium und damit die gestreute Intensität verglichen mit Mizellen, in denen sich protonierte Alkoholmoleküle befinden. Daher sind in Abbildung 5.20b und 5.20d keine systematischen Änderungen der Streudaten mit

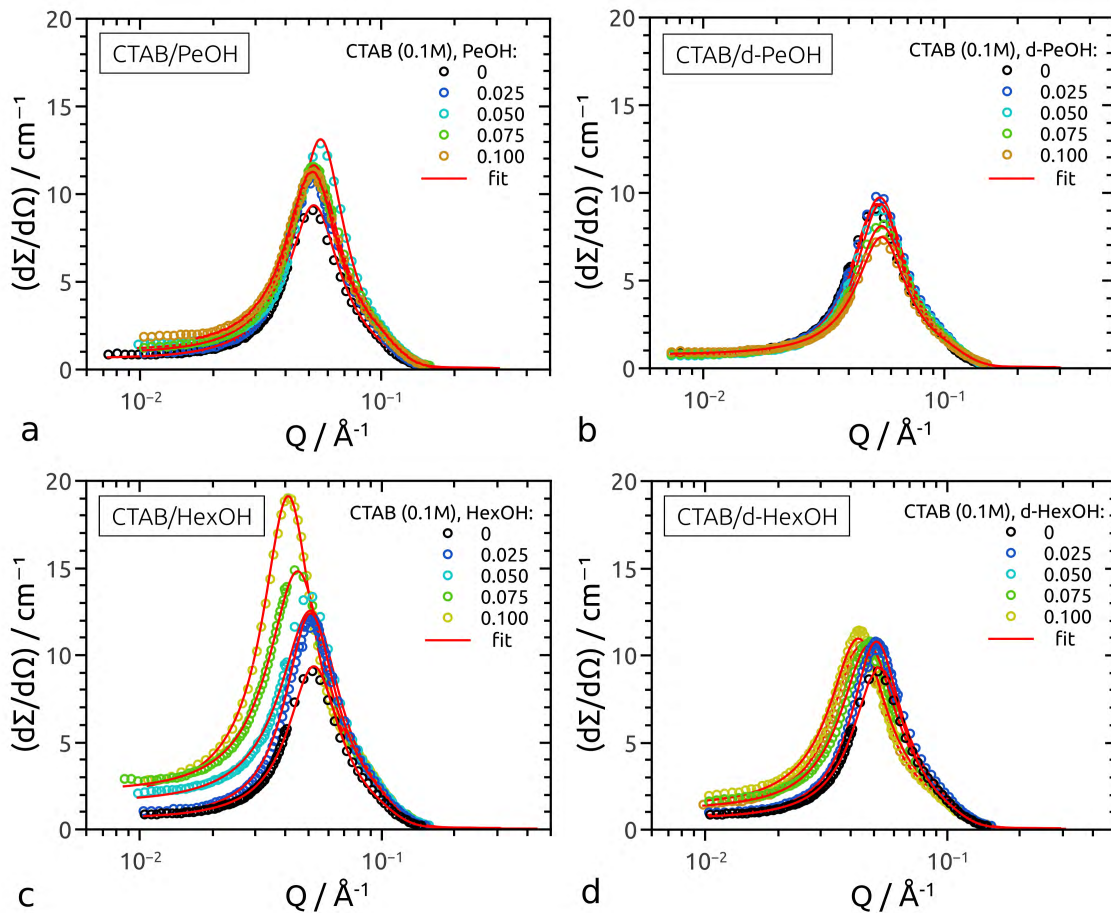


Abbildung 5.20: SANS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an protonierten PeOH (a), HexOH (c) und deuterierten PeOH (b) und HexOH (d) in einfach logarithmischer Darstellung. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

Tabelle 5.9: Gefittete Werte von ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von PeOH c_{PeOH} und HexOH c_{HexOH} bzw. d-PeOH und d-HexOH. Daraus ergibt sich der Molenbruch von Alkohol bezogen auf CTAB von X_0^{AlcOH} in Lösung bzw. in der mizellaren Pseudophase X_{mic}^{AlcOH} . Die Volumenbrüche an Alkohol in Mizellhülle η_{AlcOH}^{shell} und -kern η_{AlcOH}^{core} wurden nach Gleichung 5.8 und 5.9 berechnet. Der Verteilungskoeffizient μ_V wurde nach Gleichung 5.10 bestimmt.

CTAB/PeOH Parameter	0.000	0.025	c_{PeOH} 0.050	0.075	0.100
ρ_b^{core} (d-PeOH) / cm^{-2}	$-3.75 \cdot 10^9$	$-2.80 \cdot 10^9$	$-2.90 \cdot 10^9$	$2.40 \cdot 10^9$	$3.90 \cdot 10^9$
ρ_b^{shell} (d-PeOH) / cm^{-2}	$1.03 \cdot 10^{10}$	$1.95 \cdot 10^{10}$	$2.64 \cdot 10^{10}$	$3.18 \cdot 10^{10}$	$3.66 \cdot 10^{10}$
ρ_b^{shell} (PeOH) / cm^{-2}	$1.03 \cdot 10^{10}$	$1.62 \cdot 10^{10}$	$1.98 \cdot 10^{10}$	$2.38 \cdot 10^{10}$	$2.94 \cdot 10^{10}$
X_0^{AlcOH}	0.00	0.20	0.33	0.43	0.50
X_{mic}^{PeOH}	0.00	0.15	0.30	0.38	0.39
$\eta_{AlcOH}^{core} \cdot 100$	0.0	1.8	6.4	11.5	14.0
$\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot 100$	0.0	5.7	11.6	14.3	12.8
μ_V	-	4.5	2.7	1.8	1.3
CTAB/HexOH Parameter	0.000	0.025	c_{HexOH} 0.050	0.075	0.100
ρ_b^{core} (d-PeOH) / cm^{-2}	$-3.75 \cdot 10^9$	$-1.08 \cdot 10^9$	$5.12 \cdot 10^9$	$9.85 \cdot 10^9$	$5.96 \cdot 10^9$
ρ_b^{shell} (d-PeOH) / cm^{-2}	$1.03 \cdot 10^{10}$	$2.09 \cdot 10^{10}$	$2.89 \cdot 10^{10}$	$3.29 \cdot 10^{10}$	$4.12 \cdot 10^{10}$
ρ_b^{shell} (PeOH) / cm^{-2}	$1.03 \cdot 10^{10}$	$1.59 \cdot 10^{10}$	$2.32 \cdot 10^{10}$	$2.95 \cdot 10^{10}$	$2.80 \cdot 10^{10}$
X_0^{AlcOH}	0.00	0.20	0.33	0.43	0.50
X_{mic}^{HexOH}	0.00	0.21	0.34	0.38	0.41
$\eta_{AlcOH}^{core} \cdot 100$	0.0	4.7	15.8	24.2	26.0
$\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot 100$	0.0	7.6	8.7	5.2	8.8
μ_V	-	2.6	0.8	0.3	0.4

zunehmender Konzentration an deuteriertem Alkohol zu erkennen. Grund dafür ist der gegensätzliche Einfluss von Größe und Zahl der Mizellen und Kontrast der Mizellhülle zum Dispersionsmedium. In Tabelle 5.9 sind die gefitteten Werte für ρ_b^{core} und ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration zusammengefasst und graphisch in Abbildung 5.21 dargestellt. Hierbei wurde ρ_b^{core} im Fall von protonierten Mizellen für alle Alkoholkonzentrationen konstant als $-3.75 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ angenommen. Das ist sinnvoll, da es sich sowohl bei den CTAB- als auch den Alkohol-Ketten um gesättigte Kohlenstoffe handelt, die zwar verschiedene Streulängen b_n besitzen, jedoch durch die Mittelung über ihr molekulares Volumen nach Gleichung 2.100 die gleiche Streulängendichte ρ_b erhalten. Betrachtet man den Verlauf der Streulängendichte des Kerns $\rho_b^{core}(d - AlcOH)$ mit zunehmender Konzentration an deuteriertem Alkohol, so lässt sich erkennen, dass dieser Wert für CTAB/HexOH-Mizellen wesentlich stärker ansteigt als für CTAB/PeOH-Mizellen. $\Delta\rho_b^{core}$ und damit η_{AlcOH}^{core} sind daher in CTAB/HexOH-Mizellen wesentlich größer als in CTAB/PeOH-Mizellen. Hierdurch lässt sich bereits erkennen, dass sich im Vergleich zu PeOH mehr HexOH im Kern der CTAB-Mizellen befinden muss. Im Gegenzug ist $\Delta\rho_b^{shell}$ in CTAB/PeOH-Mizellen i.d.R. größer als in CTAB/HexOH-Mizellen und impliziert daher einen höheren Volumenbruch η_{AlcOH}^{shell} von PeOH-Molekülen in der Hülle der Mizellen verglichen mit HexOH bei gleicher Alkoholkonzentration. Dieser Trend konnte wie zuvor diskutiert bereits bei $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/AlkOH-Lösungen beobachtet werden. Die nach Gleichung 5.8 und Gleichung 5.9 berechneten Werte von η_{AlcOH}^{core} und η_{AlcOH}^{shell} sind für

verschiedene Alkoholkonzentrationen in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass sich PeOH- und HexOH-Moleküle sowohl im Kern als auch in der Hülle der CTAB-Mizellen befinden können. Bisher wurde jedoch nicht diskutiert in welcher Art sich die Alkohol-Moleküle innerhalb der Mizellen anordnen. Es wurde lediglich festgestellt, dass im Vergleich zu CTAB/PeOH-Mizellen ein größerer Anteil der Alkoholmoleküle in CTAB/HexOH-Mizellen im Mizellkern gegenüber der -hülle eingebaut wird. Die Anordnung der PeOH- und HexOH-Moleküle innerhalb der CTAB-Mizellen scheint sich also zu unterscheiden. Um die Anordnung der Alkoholmoleküle innerhalb der Mizellen zu verstehen, kann zunächst die Verteilung der Alkohole zwischen Kern und Hülle betrachtet werden. Unter der Annahme dass sich in beiden Teilen der Mizelle Alkoholmoleküle befinden lassen sich drei realistische Szenarien betrachten, die in Abbildung 5.22 dargestellt sind. Im ersten Fall (A) sind die Alkoholmoleküle zwischen hydrophiler Hülle und hydrophoben Kern so verteilt, dass sich die Alkoholmoleküle als solche vollständig entweder in Kern oder der Hülle der Mizellen befinden. In diesem Szenario existieren keine Alkoholmoleküle die sich an der Grenzfläche zwischen Hülle und Kern anordnen und somit gleichzeitig zur SLD von Kern und Hülle beitragen. Im Gegensatz dazu existieren in Szenario B ausschließlich Alkoholmoleküle, die sich an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle anordnen, sodass sich der hydrophile Teil des Alkohols in der Hülle und die Kohlenwasserstoffkette im Kern befindet. Hierzu kann unterschieden werden, ob sich die Kohlenwasserstoffkette vollständig (B₂) oder nur teilweise (B₁) im Kern befindet. Die Hydroxylgruppe befindet sich hierbei stets in der Hülle. Ein weiteres denkbare Szenario wäre die Kombination aus A und B, also die Co-Existenz von an der Grenzfläche angeordneten, vollständig im Kern und vollständig in der Hülle befindlichen Alkoholmolekülen (C).

Aus dem berechneten Volumenbruch der Alkohole in Mizellhülle η_{AlcOH}^{shell} und -kern η_{AlcOH}^{core}

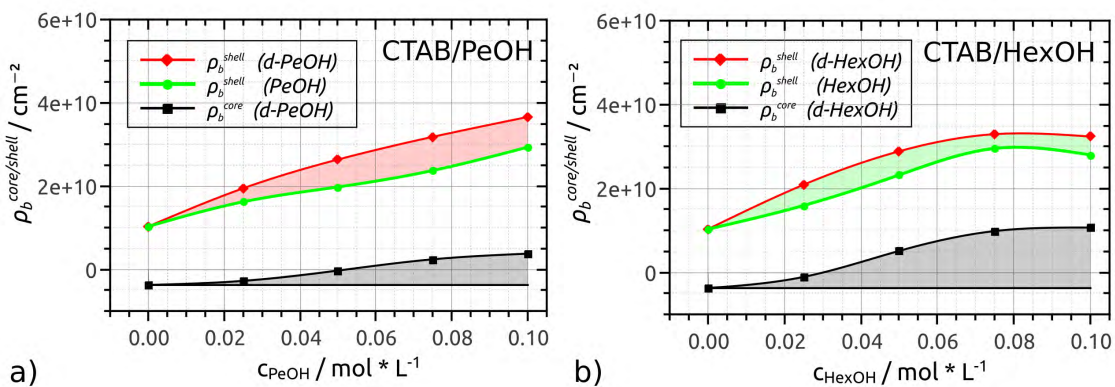


Abbildung 5.21: Entwicklung der gefitteten Streulängendichte von Mizellkern ρ_b^{core} (schwarze Vierecke) und -hülle ρ_b^{shell} (rote Karos) von CTAB-Mizellen in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ mit deuterierten Alkoholmolekülen versetzten Lösungen in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration für PeOH (a) und HexOH (d). Analog ist ρ_b^{shell} für protonierte Alkohole gegeben (grüne Kreise). Rote und grüne Flächen symbolisieren den Kontrast $\Delta\rho_b^{shell}$ und schwarze Flächen $\Delta\rho_b^{core}$. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

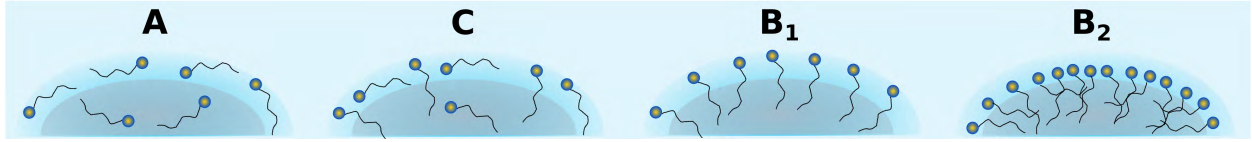


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zur Verteilung von Alkoholmolekülen in einer Mizelle: A) die Solvatisierung kompletter Moleküle in Mizellkern und -hülle. B) Selbstorganisation der Moleküle mit der Hydroxylgruppe in der Hülle und der Kohlenwasserstoffkette im Kern und C) die Mischung aus A und B. Für B lässt sich unterscheiden, ob die Kohlenwasserstoffkette vollständig (B_2) oder nur teilweise (B_1) im Kern lokalisiert ist. Diese Abbildung ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

lässt sich die Verteilung des entsprechenden Alkohols zwischen den beiden Teilen der Mizelle ermitteln. Dies lässt sich durch einen Verteilungskoeffizienten μ_V ausdrücken:

$$\mu_V = \frac{V_{AlcOH}^{shell}}{V_{AlcOH}^{core}} = \frac{\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot V_{sh}}{\eta_{AlcOH}^{core} \cdot V_c} = \frac{\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot (V_t - V_c)}{\eta_{AlcOH}^{core} \cdot V_c} \quad (5.10)$$

Hierbei ist V_{AlcOH}^{shell} das Gesamtvolumen an Alkohol in der Hülle und V_{AlcOH}^{core} das Gesamtvolumen an Alkohol im Kern der Mizelle. V_{sh} ist das Volumen der Hülle und ergibt sich aus dem Kernvolumen V_c und dem Gesamtvolumen der Mizelle V_t nach Gleichung 2.135. Die errechneten Werte von μ_V für den Einbau von PeOH- und HexOH-Molekülen bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Werte von μ_V wird deutlich, dass diese mit steigender Alkoholkonzentrationen abnehmen, also mit steigender Alkoholmenge mehr Alkohol in den Kern gegenüber der mizellaren Hülle eingebaut wird. Diese Werte sind für CTAB/PeOH-Mizellen erheblich größer als in CTAB/HexOH-Mizellen.

In Hinblick auf Szenario A (vgl. Abbildung 5.22) enthält μ_V unmittelbar das Verhältnis von in der Hülle befindlichen Alkoholmolekülen relativ zu denen im Kern. Mithilfe der Volumina der Alkoholmoleküle $V_M(AlcOH)$ und den Werten für η_{AlcOH}^{shell} und η_{AlcOH}^{core} lässt sich die Anzahl an Alkoholmolekülen innerhalb der Hülle N_{AlcOH}^{shell} und des Kerns N_{AlcOH}^{core} der Mizellen bestimmen:

$$N_{AlcOH}^{shell} = \frac{\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot V_{sh}}{V_M(AlcOH)} \quad (5.11)$$

$$N_{AlcOH}^{core} = \frac{\eta_{AlcOH}^{core} \cdot V_c}{V_M(AlcOH)} \quad (5.12)$$

Die Volumina der Alkoholmoleküle $V_M(AlcOH)$ sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Die für die Berechnung notwendigen Volumina von Mizellkern V_c und -hülle ($V_{sh} = V_t - V_c$) sowie die errechneten Werte für N_{AlcOH}^{shell} und N_{AlcOH}^{core} sind in Tabelle 5.10 zusammengestellt. In der graphischen Darstellung in Abbildung 5.23 lässt sich der Verlauf von N_{AlcOH}^{shell} und N_{AlcOH}^{core} in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration erkennen. Für CTAB/PeOH-Mizellen lässt sich

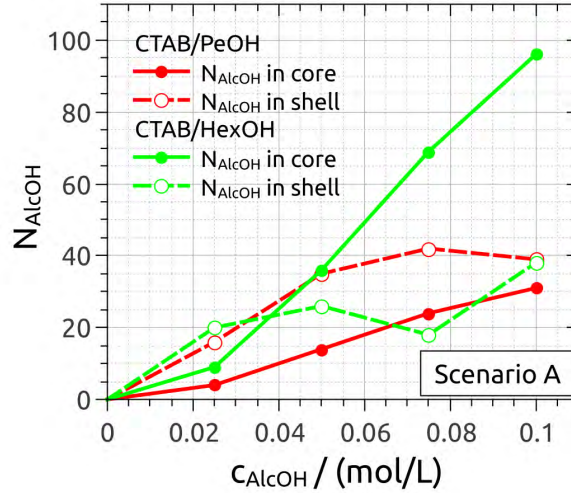


Abbildung 5.23: Anzahl der Alkoholmoleküle im Kern (Punkte, durchgezogene Linie) und der Hülle (Kreise, gestrichelte Linie) von CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) bei der CTAB-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und steigender Alkoholkonzentration c_{AlCOH} , berechnet nach Gleichung 5.11 und 5.12 unter der Annahme von Scenario A.

beobachten, dass bei jeder untersuchten PeOH-Konzentration mehr PeOH-Moleküle in die mizellare Hülle als in den Kern eingebaut werden. Für CTAB/HexOH-Mizellen ist das Gegenteil der Fall: Ab einer HexOH-Konzentration oberhalb von $0.025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ befinden sich deutlich mehr HexOH-Moleküle im Kern der Mizellen verglichen mit der Hülle. Die extreme Zunahme der Zahl an HexOH-Molekülen im Kern ist hierbei besonders auffällig.

Wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, nimmt der Wassergehalt in der Hülle der CTAB-Mizellen mit dem Einbau von PeOH- und HexOH-Molekülen in die Mizellen deutlich zu. Die geringe Wasserlöslichkeit von PeOH und besonders HexOH spricht gegen einen simultanen

Tabelle 5.10: Volumina des mizellaren Kerns V_c und der Hülle V_{sh} bei der CTAB-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und verschiedenen Konzentrationen von PeOH c_{PeOH} und HexOH c_{HexOH} . Nach Gleichung 5.11 und 5.12 unter der Annahme von Scenario A wurde die Anzahl an Alkoholmolekülen in der Hülle $N_{\text{AlCOH}}^{\text{shell}}$ und im Kern $N_{\text{AlCOH}}^{\text{core}}$ berechnet. Die Summe der beiden Werte führt zur Gesamtzahl an Alkoholmolekülen in einer Mizelle $N_{\text{AlCOH}}^{\text{ges}}$.

$c_{\text{PeOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	V_c / nm^3	V_{sh} / nm^3	$N_{\text{PeOH}}^{\text{core}}$	$N_{\text{PeOH}}^{\text{shell}}$	$N_{\text{PeOH}}^{\text{ges}}$
0.025	38.9	54.9	4	16	20
0.050	42.8	58.6	14	35	50
0.075	40.2	56.1	24	42	66
0.100	42.8	58.6	31	39	70
$c_{\text{HexOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	V_c / nm^3	V_{sh} / nm^3	$N_{\text{HexOH}}^{\text{core}}$	$N_{\text{HexOH}}^{\text{shell}}$	$N_{\text{HexOH}}^{\text{ges}}$
0.025	41.5	57.3	9	20	29
0.050	49.3	64.8	36	26	61
0.075	62.3	77.1	69	18	87
0.100	80.4	94.5	96	38	133

Anstieg von Wasser- und Alkoholgehalt in der Hülle der Mizellen. Daher scheint Scenario A - also die Verteilung der Alkoholmoleküle als solche in Hülle oder Kern ohne Anlagerung an der Grenzfläche - als wenig realistisch. Daher wird im Folgenden die Anordnung der Alkoholmoleküle an der Grenzfläche zwischen mizellarer Hülle und Kern nach Scenario B betrachtet. Der Teil der Kohlenwasserstoffkette des Alkoholmoleküls der sich im Kern der Mizellen befindet, wird im Folgenden als Schwanzgruppe betrachtet. Der Teil des Alkohols der sich in der mizellaren Hülle befindet, wird im Folgenden als Kopfgruppe bezeichnet. Die Kopfgruppe beinhaltet hierbei die endständige CH_2OH -Gruppe, kann aber ebenso noch N_{CH_2} -Gruppen der Kette enthalten. Aus dieser Annahme ergeben sich molekulares Volumen von Kopf- (V_{head}) und Schwanzgruppe V_{tail} nach:

$$V_{\text{head}} = V_{\text{CH}_2\text{OH}} + N_{\text{CH}_2} \cdot V_{\text{CH}_2} \quad (5.13)$$

$$V_{\text{tail}} = V_{\text{CH}_3} + (n - N_{\text{CH}_2}) \cdot V_{\text{CH}_2} \quad , \text{ mit } n(\text{PeOH}) = 3 \quad , \quad n(\text{HexOH}) = 4 \quad . \quad (5.14)$$

n entspricht der Zahl an CH_2 -Gruppen des Alkoholmoleküls und ist 3 für PeOH und 4 für HexOH. N_{CH_2} bezeichnet die Zahl der Methylgruppen der Kohlenwasserstoffkette, die sich in der Hülle befinden. V_{CH_2} , V_{CH_3} und $V_{\text{CH}_2\text{OH}}$ sind die Volumina der CH_2 -, der endständigen CH_3 - beziehungsweise der CH_2OH -Gruppe. Die Werte von V_{CH_2} , V_{CH_3} und $V_{\text{CH}_2\text{OH}}$ sind der Literatur entnommen und in Tabelle 5.11 aufgeführt.^[135] Zudem sind in Tabelle 5.11 die Volumina der CTAB-Kopf- und -Schwanzgruppe gegeben.

Für die Annahme in Scenario B, dass sich die Alkoholmoleküle an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle anordnen, ist die Anzahl aller Alkoholmoleküle gleich der Zahl an Alkoholmolekülen sowohl im Kern als auch in der Hülle ($N_{\text{AlcOH}} = N_{\text{AlcOH}}^{\text{core}} = N_{\text{AlcOH}}^{\text{shell}}$). Für das Volumenverhältnis μ_V von Alkohol-Molekülen in der Hülle relativ zum Alkoholvolumen im Kern ergibt sich:

$$\mu_V = \frac{V_{\text{AlcOH}}^{\text{shell}}}{V_{\text{AlcOH}}^{\text{core}}} = \frac{N_{\text{AlcOH}} \cdot V_{\text{head}}}{N_{\text{AlcOH}} \cdot V_{\text{tail}}} \quad . \quad (5.15)$$

Mit der Anzahl an Alkoholmolekülen N_{AlcOH} innerhalb einer Mizelle erhält man durch Kombination der Gleichungen 5.13, 5.14 und 5.15:

$$N_{\text{CH}_2} = \frac{\mu_V}{1 + \mu_V} \cdot \left(\frac{V_{\text{CH}_3}}{V_{\text{CH}_2}} + n \right) - \frac{V_{\text{CH}_2\text{OH}}}{(1 + \mu_V) \cdot V_{\text{CH}_2}} \quad . \quad (5.16)$$

In dieser Gleichung ist zu erkennen, dass sich N_{CH_2} aus der volumenmäßigen Verteilung von Alkohol zwischen Kern und Hülle μ_V bestimmen lässt. N_{CH_2} entspricht in diesen Betrachtungen dem wahrscheinlichsten Wert für die Zahl an Methylgruppen des Alkohols in der mizellaren Hülle pro Alkoholmolekül. In der Realität ist anzunehmen, dass sich die Alkoholmoleküle innerhalb einer Mizelle verschieden und damit mit unterschiedlichem N_{CH_2} anordnen können.

Tabelle 5.11: *Volumina einiger für diese Arbeit bedeutsamer molekularer Gruppen.*^[135]

Gruppe	Volumen / nm ³	Anmerkung
-CH ₂ -	0.027	Methylgruppe
-CH ₃	0.054	endständige Methylgruppe
-CH ₂ OH	0.027	endständige Hydroxylgruppe
-[N(CH ₃) ₃] ⁺	0.102	Trimethylammonium-Gruppe
-(CH ₂) _{2.5} -[N(CH ₃) ₃] ⁺	0.170	CTAB-Kopfgruppe
-(CH ₂) _{12.5} -CH ₃	0.391	CTAB-Schwanzgruppe
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ OH	0.192	<i>n</i> -Pentanol (PeOH)
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ OH	0.219	<i>n</i> -Hexanol (HexOH)
H ₂ O	0.030	Wasser

Daher bezeichnet dieser Wert im Folgenden die wahrscheinlichste dieser Anordnungen. Die Anzahl an Alkoholmolekülen in einer Mizelle lässt sich aus dem Volumenbruch des Alkohols in der Mizellhülle η_{AlcOH}^{shell} und im -kern η_{AlcOH}^{core} (vgl. Tabelle 5.9) berechnen:

$$N_{AlcOH} = \frac{\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot V_{sh}}{V_{head}} = \frac{\eta_{AlcOH}^{core} \cdot V_c}{V_{tail}} \quad (5.17)$$

Das kann wiederum mit Gleichung 5.13 und 5.14 verknüpft werden:

$$N_{AlcOH} = \frac{\eta_{AlcOH}^{shell} \cdot V_{sh}}{V_{CH_2OH} + N_{CH_2} \cdot V_{CH_2}} = \frac{\eta_{AlcOH}^{core} \cdot V_c}{V_{CH_3} + (n - N_{CH_2}) \cdot V_{CH_2}} \quad (5.18)$$

Wird davon ausgegangen, dass sich im mizellaren Kern lediglich die Schwanzgruppen der CTAB- und Alkoholmoleküle befinden, lässt sich mithilfe der Anzahl an Alkoholmolekülen der Molenbruch des Alkohols im Kern:

$$X_{mic}^{AlcOH} = \frac{N_{AlcOH}}{N_{AlcOH} + N_{CTAB}} = \frac{N_{AlcOH}}{N_{agg}} \quad (5.19)$$

berechnen. N_{agg} bezeichnet dabei die Zahl an amphiphilen Molekülen (CTAB, Alkohol) innerhalb der Mizelle, die sich aus der Summe der Anzahl an CTAB-Molekülen N_{CTAB} und Alkoholmolekülen N_{AlcOH} ergibt. N_{CTAB} lässt sich aus dem Volumen des Mizellkerns V_c und dem molekularen Volumen der CTAB-Schwanzgruppe V_{tail}^{CTAB} berechnen:

$$N_{CTAB} = \frac{(1 - \eta_{AlcOH}^{core}) \cdot V_c}{V_{tail}^{CTAB}} \quad (5.20)$$

Die errechneten Werte für N_{CTAB} , N_{AlcOH} , X_{mic}^{AlcOH} sowie N_{CH_2} sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der errechneten Werte für X_{mic}^{AlcOH} erkennt man, dass diese niedriger sind als die erwarteten Werte von X_0^{AlcOH} , die sich aus der Ausgangskonzentration von Alkohol und CTAB ergeben. Das bedeutet, dass die in der Lösung befindlichen Alkoholmo-

Tabelle 5.12: Molenbruch der Alkohole in der Lösung X_0^{AlcOH} und im Mizellkern X_{mic}^{AlcOH} sowie die relative Abweichung ΔX_{rel}^{AlcOH} dieser beiden mit zunehmender Alkoholkonzentration c_{AlcOH} . Anzahl an CTAB- (N_{CTAB}), Alkohol- (N_{AlcOH}) und Wasser-Molekülen (N_{H_2O}) sowie Zahl der CH_2 -Gruppen der Alkoholkette, die sich im Mittel in der mizellaren Hülle befindet.

$c_{PeOH} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	X_0^{PeOH}	X_{mic}^{PeOH}	ΔX_{rel}^{PeOH}	N_{PeOH}	N_{CTAB}	N_{H_2O}	N_{CH_2}
0.025	0.20	0.15	0.25	19	97	546	3.7
0.050	0.33	0.30	0.03	36	95	762	3.1
0.075	0.43	0.38	0.12	51	94	1068	2.5
0.100	0.50	0.39	0.22	71	95	1505	1.9

$c_{HexOH} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	X_0^{HexOH}	X_{mic}^{HexOH}	ΔX_{rel}^{HexOH}	N_{HexOH}	N_{CTAB}	N_{H_2O}	N_{CH_2}
0.025	0.20	0.21	-0.10	22	101	465	3.7
0.050	0.33	0.34	-0.03	44	115	565	1.6
0.075	0.43	0.38	0.12	74	135	672	-0.2
0.100	0.50	0.41	0.18	126	163	801	0.0

leküle nicht vollständig in den Mizellen vorliegen, sondern zu einem gewissen Teil auch in der Lösung selbst. Das entspräche einem Verteilungsgleichgewicht der Alkoholmoleküle zwischen Wasser und den Mizellen (mizellarer Pseudo-Phase). Die relative Abweichung ΔX_{rel}^{AlcOH} lässt sich nach:

$$\Delta X_{rel}^{AlcOH} = 1 - \frac{X_{mic}^{AlcOH}}{X_0^{AlcOH}} \quad (5.21)$$

berechnen. Die relativen Abweichungen zwischen X_0^{AlcOH} und X_{mic}^{AlcOH} sind für CTAB/HexOH-Lösungen stets kleiner als für CTAB/PeOH-Lösungen. Dies hängt vermutlich mit der geringeren Wasserlöslichkeit von HexOH gegenüber PeOH zusammen.^[311] Bei Alkoholkonzentrationen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ scheint sich für beide Alkohole ein signifikanter Anteil ($\approx 20\%$) der Alkoholmoleküle im Wasser und nicht in den Mizellen zu befinden.

Die errechnete Zahl der Methylgruppen N_{CH_2} der Alkohole, die sich in der mizellaren Hülle befinden, verringert sich für PeOH und HexOH mit zunehmender Alkoholkonzentration (siehe Tabelle 5.12 und Abbildung 5.24). Die Werte für HexOH sind verglichen mit denen von PeOH i.d.R. kleiner und werden ab der HexOH-Konzentration von $0.075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ null. Das bedeutet, dass sich ab dieser Konzentration die Alkylkette der HexOH-Moleküle vollständig im

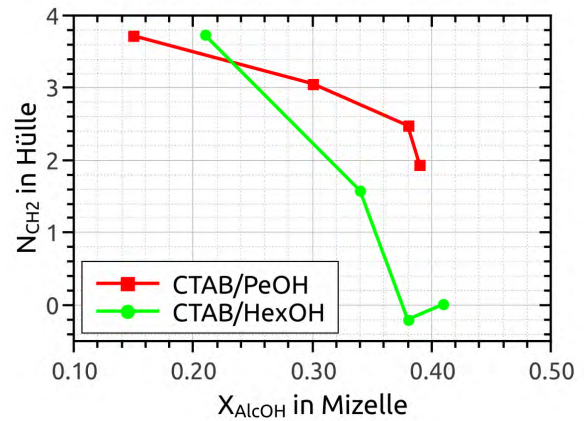


Abbildung 5.24: Entwicklung der Anzahl an Methylketten N_{CH_2} von PeOH (rot) und HexOH (grün) in der Hülle von Mizellen einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Mizellkerns bezogen auf den Molenbruch der Alkoholmoleküle X_{mic}^{AlcOH} .

Kern der Mizellen befindet und lediglich die CH_2OH -Gruppe in der mizellaren Hülle verbleibt. Bei der Alkoholkonzentration von $0.025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ist der Wert von N_{CH_2} für PeOH und HexOH gleich groß ($N_{\text{CH}_2} = 3.7$). Für PeOH bedeutet das, dass sich alle CH_2 -Gruppen und teilweise die CH_3 -Gruppe in der Hülle der Mizellen befindet. Für diese Situation scheint Scenario B nicht ausreichend um die Verteilung der PeOH-Moleküle innerhalb der Mizelle sinnvoll zu beschreiben. Viel eher ist anzunehmen, dass sich bei kleinen Alkoholkonzentrationen die Alkoholmoleküle nur teilweise an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle anordnen und der andere Teil als gesamtes Molekül in der Hülle verteilt vorliegt. Mit zunehmender Alkoholkonzentration ordnen sich immer mehr Alkoholmoleküle an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle an und tragen so sowohl zur Streulängendichte des Kerns ρ_b^{core} als auch zur SLD der Hülle ρ_b^{shell} bei. Nach diesen Überlegungen ist für niedrige Alkoholkonzentrationen eine Situation ähnlich der in Scenario C dargestellten wahrscheinlich (vgl. Abbildung 5.22), in der sowohl Alkoholmoleküle vollständig in der Hülle aber auch andere Alkoholmoleküle an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle angeordnet vorliegen können. Für zunehmende Alkoholkonzentration ordnen sich immer mehr Alkoholmoleküle an und deren Kohlenwasserstoffketten dringen im Mittel weiter in den Kern der Mizellen ein (Übergang von Scenario B1 zu B2 in Abbildung 5.22). In Abbildung 5.24 ist die Anzahl an CH_2 -Gruppen der Alkohole in der Mizellhülle N_{CH_2} in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Mizellkerns $X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}$ aufgetragen. Dort ist für beide Alkohole besonders deutlich zu erkennen, dass sich der in der Hülle befindliche Teil der Alkoholmoleküle mit zunehmender Alkoholkonzentration verringert. Hierdurch verkleinert sich der Teil des Alkoholmoleküls der nach der oben genannten Definition zur Kopfgruppe (CH_2OH - plus $N_{\text{CH}_2} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen) des Alkoholmoleküls beiträgt. Der amphiphile Charakter von HexOH ist wesentlich ausgeprägter als der von PeOH und so befindet sich bereits ab einem $X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}$ von ca. 0.38 die gesamte Alkylkette von HexOH im Mizellkern. Bei einer vergleichbaren Zusammensetzung der PeOH/CTAB-Mizellen sind immer noch im Mittel zwei CH_2 -Gruppen des PeOH-Moleküls in der Hülle lokalisiert.

Wird nun die relative Entwicklung der Anzahl der CTAB- und Alkoholmoleküle innerhalb einer Mizelle mit dem zunehmenden Einbau von Alkoholmolekülen betrachtet, so lassen sich Größe und Zusammensetzung der Mizellen erstmals miteinander korrelieren. Die Anzahl der CTAB- (N_{CTAB}) und Alkoholmoleküle (N_{AlcOH}) innerhalb einer Mizelle kann für die jeweilige Alkoholkonzentration der Tabelle 5.12 entnommen werden und wurde nach Gleichung 5.20 beziehungsweise Gleichung 5.18 berechnet. Die Summe aus N_{CTAB} und N_{AlcOH} ergibt die Gesamtzahl aller amphiphilen Moleküle innerhalb einer Mizelle N_{agg} . Diese drei Werte sind in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration für CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen in Abbildung 5.25a graphisch dargestellt. In PeOH/CTAB-Mizellen nimmt die Anzahl der CTAB-Moleküle N_{CTAB} geringfügig ab, sobald mehr PeOH-Moleküle in die PeOH/CTAB-Mizellen eingebaut werden. Die Gesamtzahl aller amphiphilen Moleküle in der Mizelle N_{agg} steigt

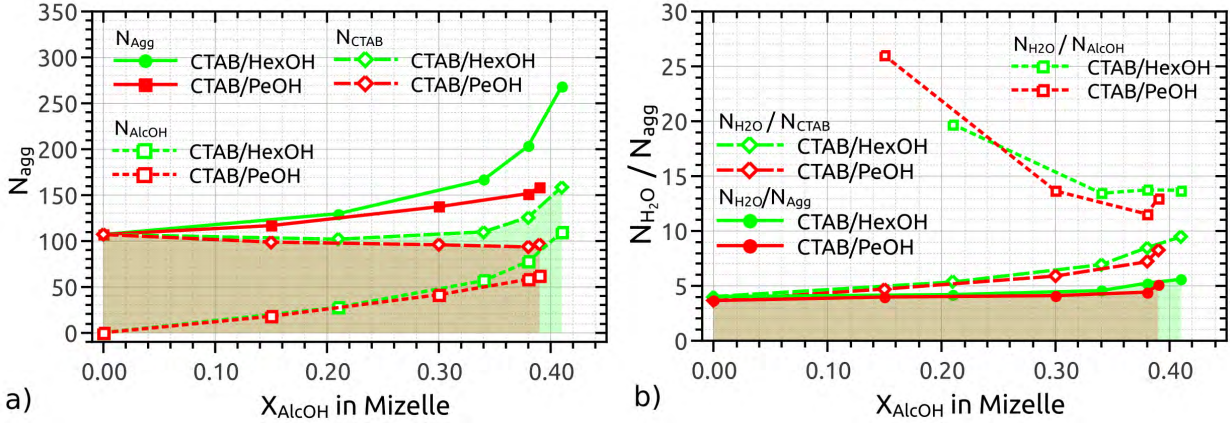


Abbildung 5.25: a) Anzahl aller amphiphilen Moleküle N_{agg} (Kreise, durchgezogene Linie), der CTAB-Moleküle N_{CTAB} (Karos, gestrichelte Linie) und Alkoholmoleküle N_{AlcOH} (Vierecke, gepunktete Linie) abhängig von der Zusammensetzung des Mizellkerns bezogen auf den Molenbruch der Alkoholmoleküle X_{mic}^{AlcOH} . b) Entsprechende Verhältnisse von Wasser- zu amphiphilen Molekülen N_{H_2O}/N_{agg} (Kreise, durchgezogene Linie), Wasser- zu CTAB-Molekülen N_{H_2O}/N_{CTAB} (Karos, gestrichelte Linie) und Wasser- zu Alkoholmolekülen N_{H_2O}/N_{AlcOH} (Vierecke, gepunktete Linie). Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

daher nur geringfügig. Das ist konsistent mit der Bildung von Mizellen gleichbleibender Form und Größe aber größerer Anzahl in der Lösung. Im Gegensatz dazu steigen in CTAB/HexOH-Mizellen sowohl N_{CTAB} als auch N_{AlcOH} und damit N_{agg} sehr stark. Das lässt auf die Bildung größerer Mizellen bei steigender HexOH-Konzentration schließen.

Um nun die Größe, Form und Zusammensetzung der CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen mit dem Wassergehalt der Mizellhülle zu korrelieren, lässt sich zunächst die Anzahl an Wassermolekülen N_{H_2O} durch:

$$N_{H_2O} = \frac{\eta_{sol} \cdot V_{sh}}{V_{H_2O}} \quad (5.22)$$

berechnen. V_{sh} bezeichnet das Volumen der Mizellhülle, V_{H_2O} das Volumen eines Wassermoleküls und η_{sol} den Volumenbruch von Wasser in der mizellaren Hülle. η_{sol} wurde in Kapitel 5.3.1 ausgiebig besprochen und für CTAB/PeOH und CTAB/HexOH-Mizellen experimentell bestimmt. In Abhängigkeit der Alkoholkonzentration c_{AlcOH} in der Lösung wurde für CTAB/PeOH-Mizellen folgender Zusammenhang:

$$\eta_{sol}^{PeOH} = 2.09 \frac{L}{mol} \cdot c_{PeOH} + 0.20 \quad (5.23)$$

und für CTAB/HexOH-Mizellen:

$$\eta_{sol}^{HexOH} = 2.60 \frac{L}{mol} \cdot c_{HexOH} + 0.22 \quad (5.24)$$

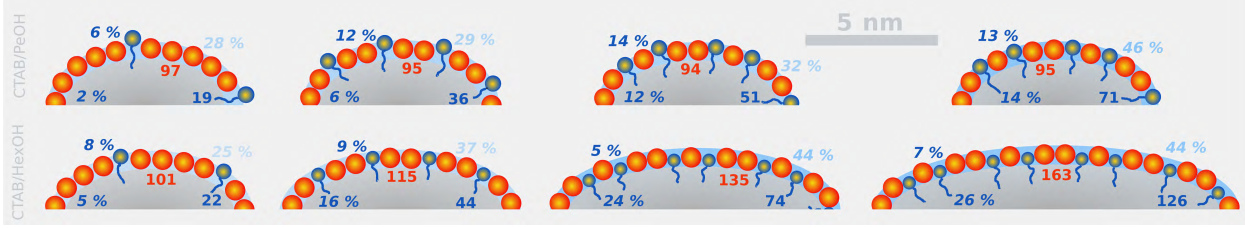


Abbildung 5.26: Maßstabsgetreue Darstellung der Veränderung von Größe und Form von CTAB/PeOH- (oben) und CTAB/HexOH-Mizellen (unten) mit steigender Alkoholkonzentration von links nach rechts. Orangefarbene Kugeln repräsentieren CTAB-, blaue Kugeln Alkohol-Kopfgruppen. Deren Größe gibt deren effektives Volumen wieder. Kursive, dunkelblaue Zahlen geben den Gehalt an Alkohol in Vol-% im Mizellkern (Zahl innerhalb der Mizelle) bzw. -hülle (Zahl außerhalb der Mizelle) an. Hellblaue Ziffern geben den Wassergehalt der Hülle an. Orangefarbene Zahlen beziehen sich auf die Anzahl an CTAB-Molekülen N_{CTAB} , blaue auf die der Alkoholmoleküle N_{AlcOH} in der Mizelle. Zur besseren Übersicht wurden die Alkylkette und Bromidionen von CTAB weggelassen sowie nur eine Hälfte der Mizellen gezeigt. Diese Abbildung ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

erhalten. Entsprechend ergibt sich für die Anzahl an Wassermolekülen in der Mizellhülle:

$$N_{H_2O}(c_{PeOH}) = \frac{(2.09 \frac{L}{mol} \cdot c_{PeOH} + 0.20) \cdot V_{sh}}{V_{H_2O}} \quad (5.25)$$

und

$$N_{H_2O}(c_{HexOH}) = \frac{(2.60 \frac{L}{mol} \cdot c_{HexOH} + 0.22) \cdot V_{sh}}{V_{H_2O}} \quad (5.26)$$

Da die absoluten Werte von N_{H_2O} nicht sehr intuitiv sind, ist es sinnvoller das Verhältnis von Wasser- zu CTAB-Molekülen $\frac{N_{H_2O}}{N_{CTAB}}$, von Wasser- zu Alkoholmolekülen $\frac{N_{H_2O}}{N_{AlcOH}}$ und von Wasser- zur Gesamtzahl aller amphiphilen Moleküle $\frac{N_{H_2O}}{N_{agg}}$ zu betrachten. Diese Werte sind in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration in Abbildung 5.25b dargestellt. N_{H_2O} , N_{CTAB} und N_{AlcOH} sind in Tabelle 5.12 aufgelistet. Bei der Betrachtung von Abbildung 5.25b wird deutlich, dass sich der Verlauf des Wassereinbaus kaum davon unterscheidet, welcher Alkohol zur Modifizierung der CTAB-Mizellen verwendet wurde: $\frac{N_{H_2O}}{N_{AlcOH}}$ nimmt mit zunehmender Alkoholkonzentration ab, $\frac{N_{H_2O}}{N_{CTAB}}$ hingegen nimmt zu. Beide Werte laufen dabei auf einen Wert von etwa 10 Wassermoleküle pro Alkohol- beziehungsweise CTAB-Molekül zu. Dies zeigt sich entsprechend in $\frac{N_{H_2O}}{N_{agg}}$: Für reine CTAB-Mizellen (ohne Alkoholmoleküle) beträgt der Wert zunächst 4 Wassermoleküle pro CTAB-Molekül, wobei dieses Verhältnis leicht mit zunehmender Alkoholkonzentrationen auf einen Wert von 5 Wassermoleküle pro amphiphilem Molekül ansteigt. Das bedeutet, dass jedes amphiphile Molekül von 4 und bei höheren Alkoholkonzentrationen von 5 Wassermolekülen hydratisiert ist. Der Wassergehalt in der Mizellhülle nimmt also lediglich dadurch zu, dass ein zweites hydratisiertes Tensid in der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle eingebaut wird. Die Alkoholmoleküle besitzen eine

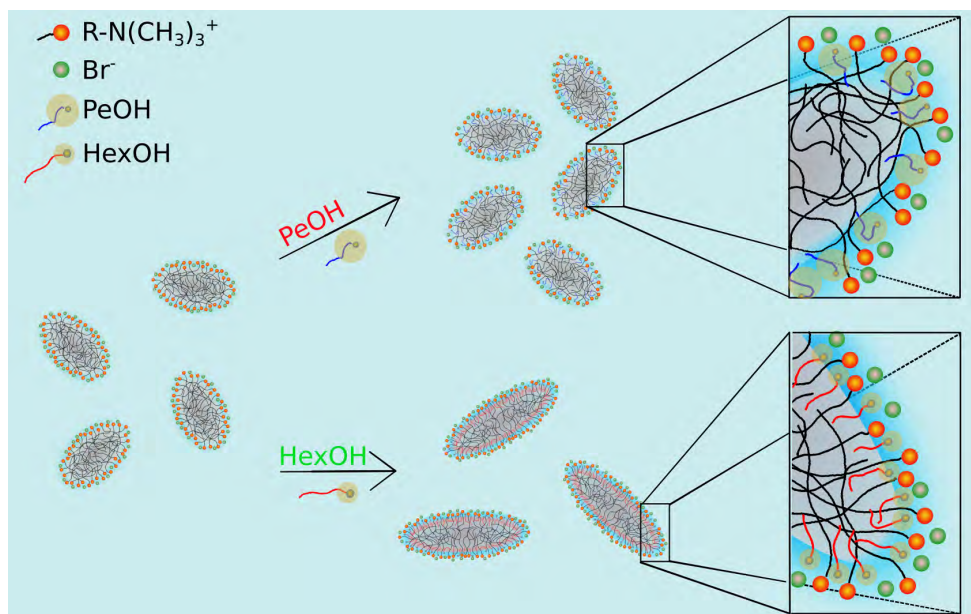


Abbildung 5.27: Schematische Zusammenfassung der Ergebnisse zum Einbau von *n*-Pentanol- (PeOH) und *n*-Hexanol-Molekülen (HexOH) in CTAB-Mizellen und deren Einfluss auf Form, Größe und Anzahl der Mizellen. Diese Abbildung ist Teil der eigenen Veröffentlichung in 'J. Phys.: Condens. Matter'.^[310]

deutlich kleinere effektive Oberfläche der Kopfgruppe als die CTAB-Moleküle und es verringert sich dadurch die durchschnittliche Kopfgruppengröße in der Hülle. Das hat zur Folge, dass die Gesamtzahl der amphiphilen Moleküle in der Mizelle und somit der Wassergehalt der Hülle zunimmt.

Durch diese Betrachtungen lässt sich die Morphologie der CTAB/PeOH- und der CTAB/HexOH-Mizellen mit deren chemischer Zusammensetzung verknüpfen. Hierzu sind Querschnitte der Mizellen maßstabsgetreu in Abbildung 5.26 dargestellt und mit den jeweiligen Werten von N_{AlcOH} , N_{CTAB} , η_{H_2O} , η_{shell} und η_{core} versehen, um die Betrachtungen dieses Kapitels möglichst kompakt zusammenzufassen. Zur Verdeutlichung ist je eine Hälfte der Mizelle ohne die Alkylketten und Bromidionen der CTAB-Moleküle gezeigt. Zusammenfassend lässt sich über die Untersuchungen zu Form und chemischer Zusammensetzung der CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen sagen, dass der strukturelle Einfluss der beiden Alkohole PeOH und HexOH auf diese Mizellen geklärt werden konnte. Während die Alkylkette der HexOH-Moleküle vollständig im Kern lokalisiert ist, befinden sich im Mittel noch zwei CH_2 -Gruppen der PeOH-Alkylkette in der Hülle. Die Bildung langgestreckter Mizellen wird durch HexOH unterstützt. Die Existenz der Alkoholmoleküle in den Mizellen bewirkt zudem einen Anstieg des Wassergehaltes der Hülle. Dieser ist unabhängig von Form und Größe der Mizellen und ist lediglich von der Anzahl der amphiphilen Moleküle in der Mizelle abhängig. Die soeben beschriebenen Veränderungen der Mizellmorphologie durch den Einbau von PeOH und HexOH in CTAB-Mizellen sind schematisch in Abbildung 5.27 dargestellt.

Abschließend wird mithilfe der bisherigen Ergebnisse diskutiert, weshalb HexOH im Gegensatz zu PeOH zur Bildung langgestreckter Mizellen führt. In Kapitel 2.2 wurde folgende Gleichung eingeführt und besprochen:^[158]

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^o}{k_B T}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^o}{k_B T}\right)_{Transfer} + \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right) d + \left(\frac{\alpha}{k_B T}\right) \frac{1}{d} \quad . \quad (5.27)$$

Hier sind α der Abstoßungsparameter der Kopfgruppen, σ bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Alkylkette und d ist ein Abstandsparameter der Kopfgruppen untereinander. Hohe Werte für α und niedrige für σ wirken der Bildung großer Mizellen entgegen. Bauen sich in CTAB/AlkOH-Mizellen nun die Kopfgruppen der Alkoholmoleküle zwischen den Kopfgruppen der CTAB-Moleküle ein, so vergrößert sich der mittlere Abstand der CTAB-Kopfgruppen und der Abstoßungsparameter α wird abgeschwächt. Dieser Effekt sollte für PeOH und HexOH in etwa gleich groß sein, da sie eine vergleichbare Molekülgröße besitzen. Eine Verringerung von α könnte nun für beide Alkohole die Bildung langgestreckter Mizellen bedeuten. Das ist allerdings bei den verwendeten Alkoholkonzentration nur für CTAB/HexOH-Mizellen zu beobachten. Entscheidend für die Bildung verschiedener Morphologien von CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen scheint die unterschiedliche Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Mizellkern σ zu sein. Ist σ groß, so erfolgt die Anordnung der Moleküle innerhalb einer Mizelle so, dass die Kontaktfläche zwischen Mizellkern und Wasser minimiert und d damit kleiner wird. Die Konsequenz ist die Bildung zunehmend anisotroper Mizellen mit steigendem σ . Eine hohe Grenzflächenspannung bewirkt also den gegenteiligen Effekt zur Kopfgruppen-Abstoßung.^[312] Die Ableitung von Gleichung 5.27 liefert den Gleichgewichtsabstand von d bei $d_e = d$:^[158]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dd} \left(\frac{\Delta\mu_g^o}{k_B T}\right) &= 0 \\ \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right) - \left(\frac{\alpha}{k_B T}\right) \frac{1}{d^2} &= 0 \\ d_e &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \quad . \end{aligned} \quad (5.28)$$

d_e entspricht also dem Gleichgewichtsabstand der Kopfgruppen zueinander. Wie bereits besprochen bewirkt der Einbau von PeOH- und HexOH-Molekülen eine Verringerung von α , die für beide Alkohole im Folgenden als gleich angenommen wird. Um die Bildung einer bestimmten Mizellmorphologie vorherzusagen, dient der sogenannte *packing parameter* P (vgl. Grundlagen-Kapitel Abschnitt. 2.2). P lässt sich für Rotationsellipsoide mit den Längen der Halbachsen $b = c$ und a berechnen durch:^[159]

$$P = 1 - \frac{L_{chain}}{2} \cdot \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) + \frac{L_{chain}^2}{3ab} \quad . \quad (5.29)$$

L_{chain} bezeichnet die Länge der Kohlenwasserstoffkette von CTAB im Mizellkern. Diese wird wie bereits besprochen und in der Literatur angegeben im Mittel als $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12.5}$ -Kette angenommen und besitzt daher eine Länge von etwa 1.925 nm.^[135,149] Aus Gleichung 5.29 ergibt sich dann für reine CTAB-Mizellen ein Wert von $P = 0.37$. Für P mit $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$ geht man von der Bildung langgestreckter Mizellen aus und der errechnete Wert von 0.37 ist somit konsistent mit der Bildung ellipsoidaler CTAB-Mizellen. Werden Alkoholmoleküle in die Mizellen eingebaut, ändert sich die Kettenlänge L_{chain} nicht und P kann mit den Werten von a (vgl. Tabelle 5.5) für CTAB-Mizellen bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen berechnet werden. Für CTAB/PeOH-Mizellen bleibt P konstant, da a bei allen untersuchten PeOH-Konzentrationen nahezu unverändert bleibt. Für CTAB/HexOH-Mizellen steigt P entsprechend für größere a bei höheren HexOH-Konzentrationen. Ein steigender Wert für P ist konsistent mit der Bildung zunehmend anisotroper Mizellen durch den Einbau von HexOH-Molekülen. Die Werte für a und P für CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen sind in Tabelle 5.13 angegeben. Der Gleichgewichtsabstand d_e der Kopfgruppen ergibt sich nach:^[159]

$$d_e = \frac{V_{tail}^{eff}}{P \cdot L_{chain}} \quad . \quad (5.30)$$

V_{tail}^{eff} bezeichnet das Volumen der Kohlenwasserstoffkette im Kern der Mizelle. Für reine CTAB-Mizellen ist $V_{CTAB}^{tail} = 0.391 \text{ nm}^3$ und wird $d_e = 0.54 \text{ nm}$. Werden Alkoholmoleküle in die Mizellen eingebaut, so ändert sich wie bereits erwähnt L_{chain} nicht. Durch den Einbau eines Teils der Kohlenwasserstoffkette der Alkohole mit $N_{CH_2} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen in den Mizellkern ändert sich jedoch das mittlere Volumen der Schwanzgruppen der amphiphilen Moleküle innerhalb des Mizellkerns V_{tail}^{eff} nach:

$$V_{tail}^{eff} = \eta_{AlcOH}^{core} V_{AlcOH}^{tail} + (1 - \eta_{AlcOH}^{core}) V_{CTAB}^{tail} \quad . \quad (5.31)$$

Die Bestimmung des Volumenbruchs η_{AlcOH}^{core} der Alkoholmoleküle innerhalb des Mizellkerns wurde bereits ausführlich besprochen (siehe Beginn Kapitel 5.3.2). Die Werte für η_{AlcOH}^{core} sind nochmals in Tabelle 5.13 aufgelistet. Die Bestimmung des Volumens der Kohlenwasserstoffkette des Alkohols V_{AlcOH}^{tail} im Mizellkern in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration wurde in Zusammenhang mit Gleichung 5.13 besprochen. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.13 zu finden. Die Abnahme des mittleren Schwanzgruppen-Volumens V_{tail}^{eff} mit zunehmender Alkoholkonzentration führt zu sinkenden Abständen der Kopfgruppen d_e sowohl in CTAB/PeOH- als auch in CTAB/HexOH-Mizellen. Betrachtet man die Werte für d_e , die in Tabelle 5.13 zusammengestellt sind, erkennt man, dass es zu einer Abnahme von d_e um etwa 11 % durch die Zugabe von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ PeOH kommt. Nach der Zugabe von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HexOH wird d_e hingegen ca. um 22 % kleiner. Durch die Verringerung von d_e wird nach dem *packing parameter* Modell

die Bildung langgestreckter Mizellen unterstützt. Da sich in CTAB/PeOH-Mizellen allerdings P nicht ändert, bleiben diese ihrer Größe nach unverändert. Nach Gleichung 5.28 ist d_e ein Maß für das Verhältnis zwischen dem Abstoßungsparameter der Kopfgruppen α und der Grenzflächenspannung σ zwischen Lösungsmittel und Mizellkern:

$$d_e^2 = \frac{\alpha}{\sigma} \quad . \quad (5.32)$$

Die Werte von d_e^2 für CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen sind in Abhängigkeit des Molenbruchs der Alkoholmoleküle innerhalb des Mizellkerns X_{mic}^{AlcOH} in Abbildung 5.28a dargestellt. Wie zu erkennen ist, sinkt d_e^2 mit zunehmenden Molenbruch des Alkohols im Mizellkern. Für CTAB/PeOH-Mizellen konnte der Verlauf der Daten mit folgender quadratischer Funktion angefitet werden:

$$d_e^2(X_{mic}^{PeOH}) = -0.93 \cdot (X_{mic}^{PeOH})^2 + 0.21 \cdot X_{mic}^{PeOH} + 0.2916 \quad . \quad (5.33)$$

Für CTAB/HexOH-Mizellen ergab sich:

$$d_e^2(X_{mic}^{HexOH}) = -0.93 \cdot (X_{mic}^{HexOH})^2 + 0.10 \cdot X_{mic}^{HexOH} + 0.2916 \quad (5.34)$$

und damit die Differenz:

$$\Delta d_e^2(X_{mic}^{AlcOH}) = d_e^2(X_{mic}^{PeOH}) - d_e^2(X_{mic}^{HexOH}) = 0.11 \cdot X_{mic}^{AlcOH} \quad . \quad (5.35)$$

Im weiteren wird angenommen, dass sich die Verringerung des Abstoßungsparameters α

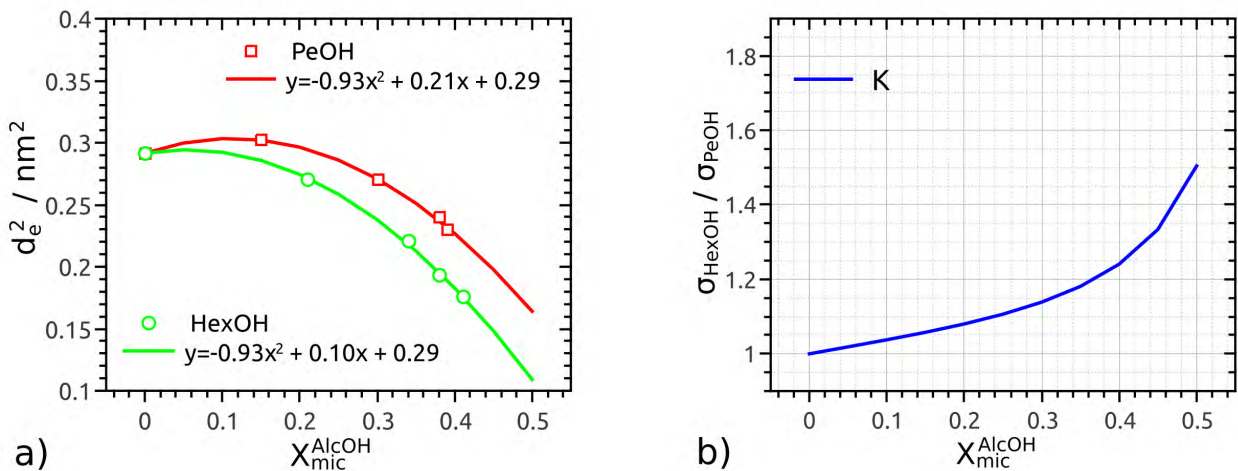


Abbildung 5.28: a) Quadrat des Gleichgewichtsabstandes d_e der Kopfgruppen in der Hülle von CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit steigendem Molenbruch des Alkohols im Mizellkern X_{mic}^{AlcOH} inklusive Fit (Linien) durch eine quadratische Funktion. b) Grenzflächenspannung σ_{HexOH} zwischen Mizellkern und Lösungsmittel von CTAB/HexOH-Mizellen relativ zu σ_{PeOH} von CTAB/PeOH-Mizellen.

Tabelle 5.13: Wesentliche Parameter zur Berechnung des Gleichgewichtsabstandes d_e der Kopfgruppen in der Hülle von CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit steigender Alkoholkonzentration c_{AlcOH} : Molenbruch $X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}$ sowie Volumenbruch $\eta_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}$ des Alkohols im Mizellkern, Schwanzgruppe des Alkohols bzw. CTAB $V_{\text{tail}}^{\text{tail}}$ und das sich daraus ergebene effective Schwanzgruppen-Volumen $V_{\text{eff}}^{\text{tail}}$ sowie die lange Halbachse der Rotationsellipsoide a und die berechneten Werte für den packing parameter P .

$c_{\text{PeOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\eta_{\text{PeOH}}^{\text{core}}$	$X_{\text{mic}}^{\text{PeOH}}$	$V_{\text{tail}}^{\text{tail}} / \text{nm}^3$	$V_{\text{eff}}^{\text{tail}} / \text{nm}^3$	a / nm	P	d_e / nm
0.000	-	-	0.391	0.391	3.3	0.37	0.54
0.025	0.018	0.15	0.035	0.385	3.0	0.37	0.55
0.050	0.064	0.30	0.051	0.369	3.1	0.37	0.52
0.075	0.115	0.38	0.068	0.354	3.3	0.37	0.49
0.100	0.140	0.39	0.084	0.348	3.3	0.37	0.48

$c_{\text{HexOH}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\eta_{\text{HexOH}}^{\text{core}}$	$X_{\text{mic}}^{\text{HexOH}}$	$V_{\text{tail}} / \text{nm}^3$	$V_{\text{tail}}^{\text{eff}} / \text{nm}^3$	a / nm	P	d_e / nm
0.000	-	-	0.391	0.391	3.3	0.37	0.54
0.025	0.047	0.21	0.062	0.376	3.2	0.37	0.52
0.050	0.158	0.34	0.119	0.348	3.8	0.38	0.47
0.075	0.242	0.38	0.167	0.337	4.8	0.40	0.44
0.100	0.260	0.41	0.162	0.331	6.2	0.41	0.42

mit zunehmenden Einbau der Alkoholmoleküle nicht wesentlich zwischen CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen unterscheidet. Mithilfe folgender Gleichung:

$$K(X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}) = \frac{d_e^2(X_{\text{mic}}^{\text{PeOH}})}{d_e^2(X_{\text{mic}}^{\text{HexOH}})} = \frac{\frac{\alpha}{\sigma_{\text{PeOH}}}}{\frac{\alpha}{\sigma_{\text{HexOH}}}} (X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}) = \frac{\sigma_{\text{HexOH}}}{\sigma_{\text{PeOH}}} (X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}) \quad (5.36)$$

lässt sich die Änderung $K(X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}})$ der Grenzflächenspannung in CTAB/HexOH-Mizellen σ_{HexOH} relativ zu der in CTAB/PeOH-Mizellen σ_{PeOH} bestimmen und es ergibt sich:

$$K(X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}) = \frac{\sigma_{\text{HexOH}}}{\sigma_{\text{PeOH}}} (X_{\text{mic}}^{\text{AlcOH}}) = \frac{d_e^2(X_{\text{mic}}^{\text{PeOH}})}{d_e^2(X_{\text{mic}}^{\text{PeOH}}) - 0.11X_{\text{mic}}^{\text{PeOH}}} \quad (5.37)$$

Der Verlauf von K ist in Abhängigkeit des Molenbruchs von HexOH im Mizellkern für CTAB/HexOH-Mizellen in Abbildung 5.28b dargestellt. Es ist zu erkennen, dass K bis zu einem Molenbruch von etwa 0.3 nahezu linear zunimmt und bei höheren Alkoholkonzentrationen stark ansteigt. Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und HexOH wird in der Literatur mit einem Wert von $6.52 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ bei 30°C , die zwischen Wasser und PeOH mit $4.54 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ angegeben. Der Wert von σ für HexOH entspricht also dem 1.44fachen Wert von dem zwischen Wasser und PeOH bei 30°C .^[313] Die errechneten Werte der Abweichung der Grenzflächenspannung K zwischen Mizellkern und Wasser von CTAB/HexOH- relativ zu CTAB/PeOH-Mizellen befinden sich in einem Bereich zwischen $1 < K < 1.5$ und sind daher realistisch. Der Literaturwert von 1.44 wird bei einem HexOH-Molenbruch von etwa 0.48

erreicht und liegt daher knapp unterhalb einer CTAB-zu-Alkohol-Zusammensetzung von 1:1.

Abschließend lässt sich also feststellen, dass vermutlich die erhöhte Grenzflächenspannung des Mizellkerns gegenüber des Lösungsmittels von CTAB/HexOH-Mizellen gegenüber CTAB/PeOH-Mizellen die Hauptursache für die Morphologieänderung der CTAB/HexOH-Mizellen gegenüber den reinen CTAB- oder CTAB/PeOH-Mizellen ist. Aufgrund der erhöhten Grenzflächenspannung verringert sich das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis in CTAB/HexOH-Mizellen gegenüber der CTAB- und CTAB/PeOH-Mizellen. Gleichzeitig befinden sich die HexOH-Moleküle verglichen mit den PeOH-Molekülen - wahrscheinlich ebenso aus Gründen der Grenzflächenspannung - eher im Mizellkern und verringern hierdurch den Kontakt ihrer Kohlenwasserstoffkette zu den in der Hülle befindlichen Wassermolekülen.

5.4 Struktur von CTAB-Mizellen in Anwesenheit von KBr und LiCl

Es wurde in Kapitel 2.2 beschrieben, dass sich Form und Größe von CTAB-Mizellen nicht nur durch die Zugabe von Alkoholen (vgl. Kapitel 5.2.2) sondern auch durch ionische Zusätze gezielt verändern lassen. So ist es möglich durch die Zugabe ionischer Verbindungen - z.B. anorganische Salze wie KCl oder KBr - die Größe und Form der Mizellen in CTAB-Lösungen zu verändern.^[129,136,137,314,315] Die Anionen interagieren durch Coulomb-Wechselwirkungen mit den positiv geladenen CTA⁺-Kopfgruppen und schirmen partiell die Abstoßung der Kopfgruppen untereinander ab. Nach Gleichung 5.27 verringert sich hierdurch der Abstoßungsparameter α und der mittlere Abstand d_e der Kopfgruppen untereinander nimmt ab. Hierdurch können sich gegenüber den ursprünglichen Mizellen langgestreckte, sogar wurmartige CTAB-Mizellen bilden.^[127,158]

Es ist bekannt, dass Halogenidionen im Allgemeinen und Bromidionen im Speziellen einen erheblichen Einfluss auf die Entstehung von Goldnanopartikeln in CTAB-Lösungen haben.^[197,198,217] Wie sich eine Veränderung der Mizellmorphologie durch die Zugabe von beispielsweise KBr auf das Goldnanopartikel-Wachstum und die -Stabilisierung auswirkt, wurde bisher weder untersucht noch diskutiert. Es wurde in dieser Arbeit daher die Charakterisierung der CTAB-Mizellen mittels SAXS und SANS durchgeführt um eine eventuelle Korrelation mit der Wachstumskinetik oder Stabilisierung der Goldnanopartikel in späteren Experimenten erkennen zu können (siehe Kapitel 5.8.1).

Um den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Morphologie der CTAB-Mizellen zu quantifizieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit SANS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen organischen und anorganischen (ionischen) Zusätzen angefertigt. Es wurde festgestellt, dass alle verwendeten organischen Substanzen in der Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ keine signifikanten Änderungen der Mizellmorphologie hervorriefen (siehe Anhang:

Tabelle 5.14: Fitparameter aus simultaner SAXS-SANS-Analyse von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an LiCl und KBr mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2. R_{HS}^n beschreibt R_{HS} für SANS-, $R_{HS}^{X\text{-ray}}$ für SAXS-Messungen.

$c_{\text{salt}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	N	$\frac{N}{N(\text{CTAB})}$	$a / \text{\AA}$	$R_{HS}^n / \text{\AA}$	$R_{HS}^{X\text{-ray}} / \text{\AA}$	$[\text{salt}] / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	P	d_e / nm
CTAB/KBr								
0.00	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	34.9	32.3	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.54
0.02	$2.9 \cdot 10^{-31}$	0.88	37	37.8	37.8	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.38	0.53
0.06	$1.9 \cdot 10^{-31}$	0.57	58	-	-	-	0.41	0.50
0.100	$1.5 \cdot 10^{-31}$	0.44	75	-	-	-	0.42	0.49
CTAB/LiCl								
0.00	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	34.9	32.3	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.54
0.02	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	36.3	32.3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.37	0.54
0.06	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	38.5	34.5	$5.6 \cdot 10^{-4}$	0.37	0.54
0.100	$3.3 \cdot 10^{-31}$	1.00	33	39.9	36.3	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.37	0.54

Abbildung B.2). Bei diesen Zusätzen handelte es sich um Heptan, Hexan, cyclo-Hexan und Harnstoff. Diese Verbindungen sind zwar schwer wasserlöslich, ließen sich jedoch in wässrigen CTAB-Lösungen vollständig auflösen. Im Gegensatz dazu beeinflussten Chlorid- und Bromid-haltige Salze das Streusignal erheblich. Dabei spielte jedoch im Vergleich von LiCl, NaCl, KCl beziehungsweise LiBr, NaBr und KBr die Wahl des Kations keine erkennbare Rolle. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass für die Abschirmung der vielfach positiv geladenen Mizellen vor allem die Anionen verantwortlich sind und die Größe der Kationen dabei eine untergeordnete Rolle spielt. Mehrfach geladenen Kationen wurden nicht untersucht.

Um später den Einfluss der Mizellgröße auf die Bildung und Stabilisierung von Goldnano-

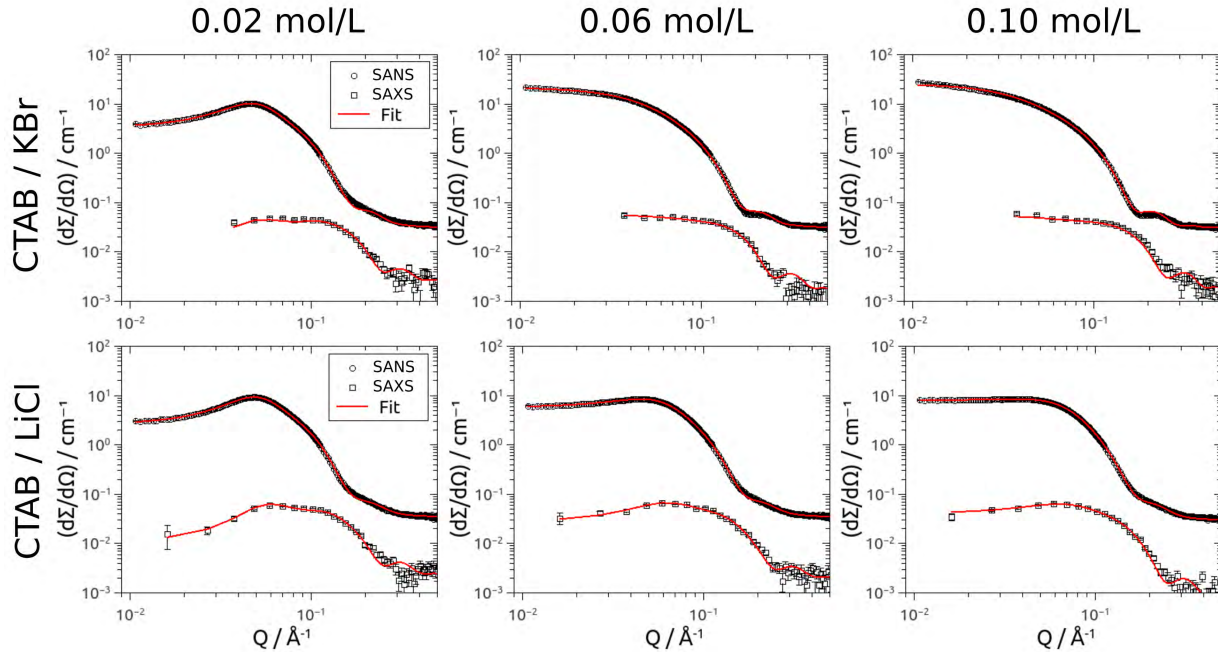


Abbildung 5.29: SAXS- (Vierecke) und SANS-Daten (Kreise) für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen und KBr (oben) sowie LiCl (unten): 0.02 (links), 0.06 (mitte) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (rechts) inklusive simultaner Fits (rote Linien).

partikeln zu untersuchen, wurden $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit je 0.02 , 0.06 und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ LiCl bzw. KBr versetzt und mittels SAXS und SANS untersucht. Makroskopisch war erkennbar, dass während CTAB bei Raumtemperatur unter Zugabe von Br^- -Ionen rasch auszukristallisieren begann, die analogen Lösungen mit Cl^- -Ionen völlig klar und homogen waren. Die Daten der SAXS-SANS-Messungen für diese Lösungen sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Sowohl der Zusatz von KBr als auch LiCl bewirkt mit zunehmender Salzkonzentration das nahezu vollständige Verschwinden des Korrelationspeaks bei etwa $5 \text{ \AA}^{-1}$. Im Vergleich zu LiCl-haltigen Lösungen zeigen die Mizellen der CTAB/KBr-Lösungen einen stärkeren Anstieg der gestreuten Intensität mit zunehmender Salzkonzentration bei kleinen Q . Durch die simultane Auswertung der SAXS/SANS-Daten konnte dies auf die Bildung langgestreckterer CTAB-Mizellen zurückgeführt werden. Die wichtigsten Fitparameter sind in Tabelle 5.14 zusammengestellt und in Abbildung 5.30 in Abhängigkeit der Salzkonzentration graphisch dargestellt. Anhand der Auswertungen von SAXS und SANS bewirkt die Zugabe von LiCl zu den $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen keine Veränderung der CTAB-Mizellmorphologie. Auch die Anzahl an Mizellen in der Lösung bleibt konstant. Lediglich der minimale Abstand R_{HS} der Mizellen untereinander vergrößert sich mit zunehmender LiCl-Konzentration. Dies hängt mit der zunehmenden elektrostatischen Abschirmung der Mizellen durch die Cl^- -Ionen zusammen und somit der erhöhten Separation der Mizellen untereinander. Dies führt bei der Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ LiCl schließlich zum fast vollständigen Verschwinden des Strukturfaktors.

Im Vergleich zu LiCl bewirkt die Zugabe von KBr zu $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen eine deutlich Zunahme der langen Halbachse a von $33 \text{ \AA}$ auf bis zu $75 \text{ \AA}$ bei der KBr-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Durch die Vergrößerung bilden sich verglichen mit den ursprünglichen CTAB-Mizellen weitaus langgestrecktere Mizellen. Die Bildung größerer Mizellen bei gleichbleibender Zahl an CTAB-Molekülen verringert zwangsläufig die Anzahl an Mizellen in der Lösung mit

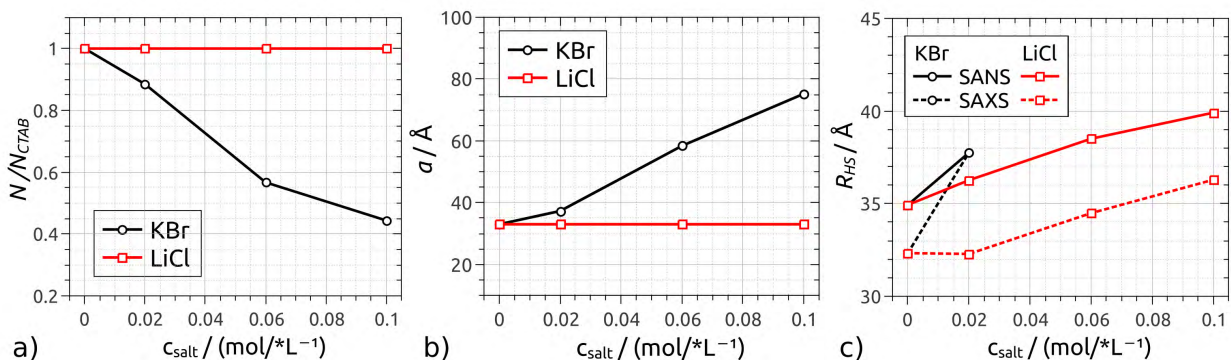


Abbildung 5.30: Entwicklung der relativen Anzahl von Mizellen (a), der langen Halbachse a (b) und dem minimalen Abstand der Mizellen R_{HS} zueinander in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Dispersionen mit unterschiedlicher Konzentration c_{salt} an KBr (schwarz) und LiCl (rot). Mit Ausnahme von R_{HS} wurden die Parameter für SAXS (gepunktete Linien) und SANS (durchgezogene Linien) gleich gefittet.

zunehmender KBr-Konzentration (vgl. Abbildung 5.30a). Der Korrelationspeak im Streusignal verschwindet bei KBr-Konzentrationen oberhalb von $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bereits vollständig und ein Strukturfaktor $S(Q)$ wird nicht weiter benötigt um die gestreute Intensität zu modellieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen decken sich mit älteren Untersuchungen von CTA^+Br^- (CTAB) und CTA^+Cl^- -Mizellen (CTAC) bei denen festgestellt wurde, dass sich in CTAB-Lösungen langgestreckte Mizellen bilden, während CTAC-Lösungen zu näherungsweise kugelförmigen Mizellen führen.^[135,136,316] Die nachträgliche Zugabe von KBr zu CTAC-Lösungen ergab eine Morphologieänderung der Mizellen die denen in CTAB/KCl-Lösungen gleicht.^[136,137] Erklärt wurde das durch die bevorzugte Anlagerung von Br^- -Ionen gegenüber den Cl^- -Ionen an der Mizellhülle und einer erhöhten Packungsdichte der Br^- -Ionen um die Mizellen. In einer Mischung aus CTA^+ -, Cl^- und Br^- -Ionen lagern sich also bevorzugt Br^- -Ionen an den CTA^+ -Mizellen an und bestimmen daher maßgeblich die Mizellform mit. Die Cl^- -Ionen schirmen die elektrostatischen Wechselwirkungen der Mizellen untereinander ab. Diese selektive Verteilung der Cl^- - und Br^- -Ionen wird in diesen Arbeiten als *selective counterion condensation* bezeichnet. Als Erklärung wird die kleinere Hydrathülle der solvatisierten Br^- - gegenüber den solvatisierten Cl^- -Ionen herangezogen, die eine dichtere Packung der Bromidionen an der Mizelloberfläche ermöglicht.^[136] Obwohl die Chloridionen ohne Hydrathülle deutlich kleiner sind als die Bromidionen, befinden sie sich laut diesen Untersuchungen in einer leicht dickeren Schicht von $4.6 \text{ \AA}$ um die CTAC-Mizellen anstatt der $4.2 \text{ \AA}$ dicken Schicht um CTAB-Mizellen.^[146] Der Ionenradius von Chloridionen ohne Hydrathülle beträgt $r_{\text{Cl}^-} = 1.86 \text{ \AA}$, der Radius von Bromidionen $r_{\text{Br}^-} = 2.00 \text{ \AA}$.^[317]

Im Fall einer höheren Bedeckung von Bromidionen an der Oberfläche der Mizellen wäre die Abschirmung der Ladung der Kopfgruppen effizienter als mit Chloridionen und der Absto-

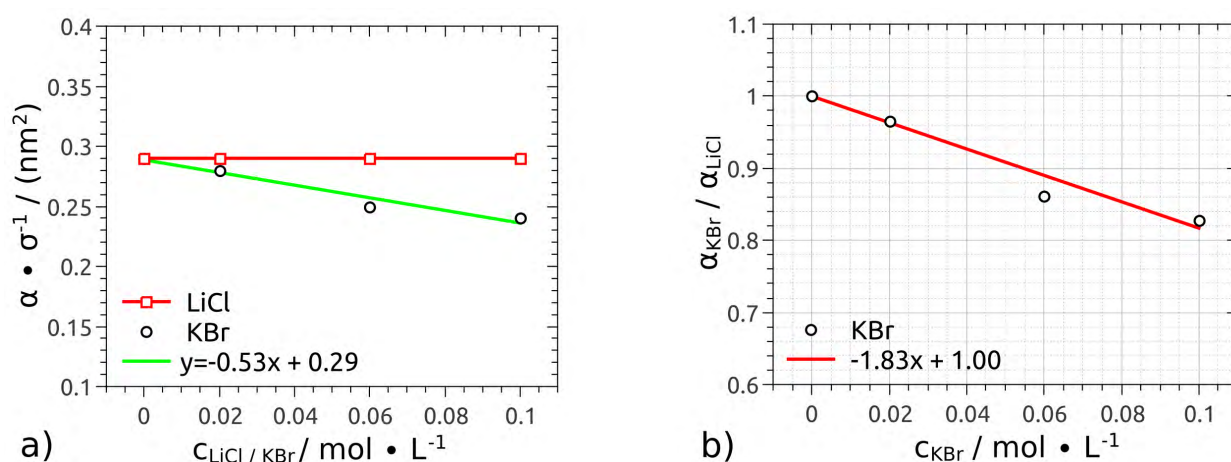


Abbildung 5.31: a) Quadrat des Gleichgewichtsabstandes d_e der Kopfgruppen in der Hülle von CTAB-Mizellen in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit steigender Konzentration an LiCl (rot) bzw. KBr (schwarze Kreise) inklusive Fit (grüne Linie). b) Abstoßungsparameter α_{KBr} (Kreise) der Kopfgruppen in der Hülle von CTAB-Mizellen relativ zu α_{LiCl} inklusive linearem Fit (rote Linie).

ßungsparameter α wäre geringer. Hierdurch wird der Abstand d_e der Gruppen untereinander kleiner und entsprechend Gleichung 5.30 wird der *packing parameter* P größer. Somit bilden sich Mizellen mit längerer Halbachse a , wie sie durch SAXS und SANS nachgewiesen werden konnten. Mithilfe der Gleichungen 5.29 und 5.30 lässt sich d_e in Abhängigkeit der Bromidionen-Konzentration bestimmen. Die errechneten Werte von P und d_e sind in Tabelle 5.14 gegeben. $d_e^2 = \frac{\alpha}{\sigma}$ ist in Abhängigkeit der Salzkonzentration in Abbildung 5.31a dargestellt. Da sich die Größe, Form und Anzahl der CTAB-Mizellen durch die Zugabe von LiCl nicht verändert, bleibt d_e^2 und damit das Verhältnis von Abstoßungsparameter α zu Grenzflächenspannung σ konstant (siehe Gleichung 5.32). P vergrößert sich für CTAB-Mizellen mit zunehmender KBr-Konzentration. Entsprechend nimmt d_e^2 mit zunehmender KBr-Konzentration ab. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Grenzflächenspannung zwischen Mizellkern und Wasser durch die Anlagerung der Ionen nicht ändert und daher für Cl^- - und Br^- -Ionen gleich bleibt und dem ursprünglichen Wert der CTAB-Mizellen σ_{CTAB} entspricht. Nun lässt sich die relative Änderung des Abstoßungsparameters α durch die Zugabe von KBr berechnen:

$$\frac{d_e^2(c_{LiCl})}{d_e^2(c_{KBr})} = \frac{\frac{\alpha_{KBr}}{\sigma_{CTAB}}(c_{KBr})}{\frac{\alpha_{CTAB}}{\sigma_{CTAB}}} = \frac{\alpha_{KBr}(c_{KBr})}{\alpha_{CTAB}} \quad . \quad (5.38)$$

c_{KBr} und c_{LiCl} bezeichnen die jeweilige Konzentration an KBr beziehungsweise LiCl. Die Abnahme von d_e^2 mit zunehmender KBr-Konzentration konnte mit einem linearen Zusammenhang gefittet werden:

$$d_e^2(c_{KBr}) = -0.53 \cdot c_{KBr} + 0.29 \quad . \quad (5.39)$$

Mit dem konstanten Wert für LiCl-modifizierte Mizellen von $d_e^2(c_{LiCl}) = 0.29$ ergibt sich:

$$\frac{\alpha_{KBr}(c_{KBr})}{\alpha_{CTAB}} = -1.83 \cdot c_{KBr} + 1.00 \quad (5.40)$$

für die relative Veränderung des Abstoßungsparameters durch die Zugabe von KBr relativ zu CTAB-Mizellen in Gegenwart von LiCl bzw. ohne Zusätze. Hierdurch ergibt sich, dass die Zugabe von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr zu einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung eine Abnahme von α von etwa 18 % relativ zu den ursprünglichen CTAB-Mizellen bewirkt. Währenddessen hat LiCl keinen erkennbaren Einfluss auf α .

5.5 Struktur von CTAB-Mizellen in Anwesenheit von $[\text{AuBr}_4]^-$

In Kapitel 2.3.2 wurden verschiedene in der Literatur beschriebenen Goldpartikel-Wachstumsmechanismen diskutiert, die Wechselwirkungen zwischen CTAB-Mizellen und Goldnanostäbchen durch die Bildung eines $\text{CTA}^+[\text{AuBr}_4]^-$ -Komplexes berücksichtigen.^[196] Ein experimenteller Nachweis einer solchen Verbindung fehlt, obwohl Hinweise für einen vergleichbaren Silber-CTAB-Komplex vorliegen.^[201,202] Daher wurden Experimente mit dem Ziel durchgeführt, eine entsprechende Goldnanopartikel-Precursor-Verbindung nachzuweisen. Im Verhältnis zur hohen CTAB-Konzentration und der damit verbundenen Anzahl an Mizellen, ist die Menge an HAuCl_4 in den Lösungen für die Herstellung von Goldnanopartikeln sehr gering. Deshalb

wurde die HAuCl_4 -Konzentration den experimentellen Anforderungen angepasst (vgl. Kapitel 4.3.1). Hierzu wurden $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 versetzt. In Abbildung 5.32 sind SANS-Daten in einfach logarithmischer Darstellung aufgetragen, die für CTAB-Mizellen mit verschiedenen Zusätzen aufgenommen wurden. Es ist zu erkennen, dass sich durch die Zugabe von HAuCl_4 (grüne Kurve) zu der CTAB-Lösung (dunkelblaue Kurve) ein signifikanter Anstieg der gestreuten Intensität bei kleinen Q ergab, der allerdings nicht in befriedender Weise durch ein Strukturmodell modelliert werden konnte. Die Zugabe von $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Ascorbinsäure (AscA) zu einer solchen Lösung führte hingegen zu einem auswertbaren Signal. Der Hintergrund für dieses Experiment war, dass AscA in der Synthese von Goldnanostäbchen nicht ausschließlich als Reduktionsmittel sondern auch als Ligand für Au^{3+} dienen könnte. Das würde die plötzliche Entfärbung der Lösung nach AscA-Zugabe erklären (vgl. Kapitel 4.3.1) und ist für andere Metalle bereits bekannt.^[208] Sollten sich Goldkomplexe an der Hülle der CTAB-Mizellen anlagern, so würde man durch Komplexe wie $[\text{AuBr}_4]^+$ nur eine geringe Veränderung des Streusignals erwarten, da der Kontrast zwischen D_2O und Gold verhältnismäßig gering ist. Aus diesem Grund würde sich durch die Komplexbildung mit einem wasserstoffhaltigen Liganden der Streukontrast in SANS zwischen mizellarer Hülle und Kern erhöhen. Hierfür bietet sich neben AscA Thioharnstoff (TH) an, von welchem bekannt ist, dass zumindest mit Silber zahlreiche Komplexe gebildet

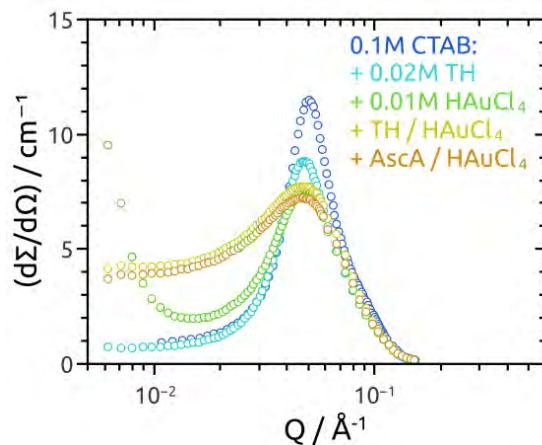


Abbildung 5.32: SANS-Daten von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (blau) mit $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH, türkis), $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 (grün), beidem zusammen (gelb) und $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 mit $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Ascorbinsäure (AscA, braun) in einfach logarithmischer Darstellung.

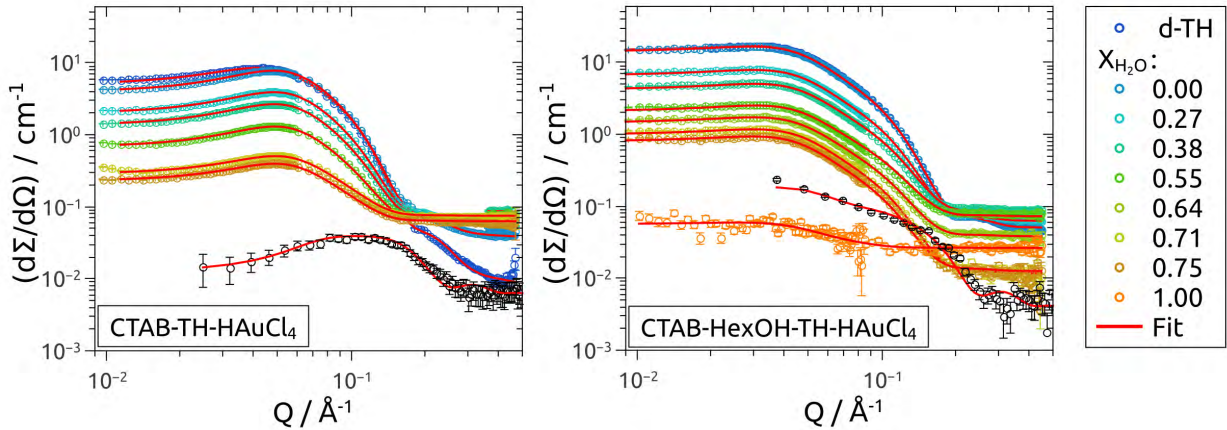


Abbildung 5.33: SAXS- (schwarz) und Kontrastvariations-SANS-Daten (bunt) für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (links) bzw. CTAB/HexOH-Lösungen (rechts) mit je $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 und $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH) bzw. deuterierten TH (d-TH, dunkelblau) und simultanem Fit (rote Linien).

werden können.^[307] Außerdem besitzt TH eine starke Affinität zu Goldoberflächen.^[304] Wie in Abbildung 5.32 zu erkennen ist, besitzen CTAB-Lösungen mit HAuCl_4 und Ligand (TH, AscA) beinahe identische Streukurven. Da sich die AscA-enhaltenden Proben makroskopisch recht schnell verfärbten und sich ein undefinierter Niederschlag bildete, wurde für weitere Untersuchungen TH als Ligand gewählt. Zudem ist TH in seiner deuterierten Form verfügbar. Hierdurch lässt sich komplementär zur Variation der Streulängendichte des Lösungsmittels $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ die SLD der Hülle variieren.

Der Einfluss von HAuCl_4 und TH auf die Struktur der Mizellen wurde zusätzlich zu reinen CTAB-Mizellen auch für CTAB/HexOH-Mizellen untersucht. Hierzu wurden Kontrastvariations-SANS- und SAXS-Messungen durchgeführt. Die entsprechenden Streukurven sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Die Auswertung der Streudaten erfolgte in gleicher

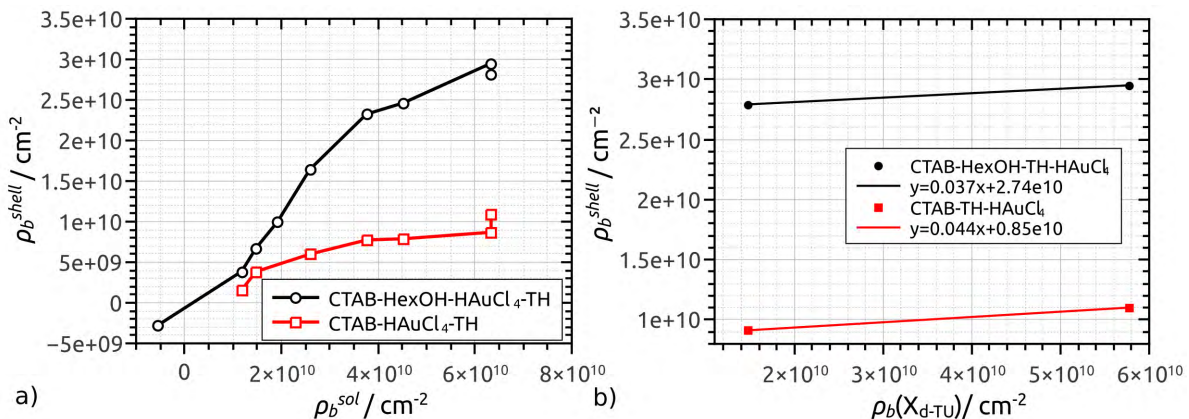


Abbildung 5.34: a) Entwicklung der SLD der Mizellhülle ρ_b^{shell} in Abhängigkeit der des Dispersionsmediums $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ρ_b^{sol} von CTAB- (rot) und CTAB-HexOH-Mizellen (schwarz) mit je $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 und $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH) bzw. deuterierten TH (d-TH). In b) ist die Differenz zwischen ρ_b^{shell} bei Verwendung von TH und d-TH gezeigt und über die theoretische SLD von TH/d-TH $\rho_b(X_{\text{d-TU}})$ aufgetragen.

Tabelle 5.15: *Fitparameter aus Kontrastvariations-SANS- und SAXS-Messungen von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ Lösungen von CTAB und CTAB/HexOH mit je $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ HAuCl_4 und $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ Thioharnstoff (TH) bzw. deuterierten TH (d-TH) mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2.*

Parameter	CTAB	CTAB/HexOH
N	$3.3 \cdot 10^{-31}$	$2.7 \cdot 10^{-31}$
$\frac{N}{N_{CTAB}}$	1.0	0.8
$\sigma / \text{\AA}$	3.2	3.2
$t / \text{\AA}$	7.0	7.0
$a / \text{\AA}$	30.9	74.5
$b / \text{\AA}$	17.6	17.6
$\rho_{b,n}^{\text{core}} / \text{cm}^{-2}$	$-3.75 \cdot 10^9$	$-3.75 \cdot 10^9$
$\rho_{b,X\text{-ray}}^{\text{core}} / \text{cm}^{-2}$	$7.63 \cdot 10^{10}$	$7.61 \cdot 10^{10}$
$R_{HS} / \text{\AA}$	37	53
Z^+	39	40
$[\text{salt}] / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Vol\%}$	7	7
$\rho_b^{\text{shell}}(\rho_b(X_{d-TH}))$	$0.044 \cdot \rho_b(X_{d-TH}) + 0.85 \cdot 10^{10}$	$0.037 \cdot \rho_b(X_{d-TH}) + 2.74 \cdot 10^{10}$

Weise wie bereits für Alkohol-modifizierte CTAB-Mizellen beschrieben (vgl. Kapitel 5.2.2). Hierzu wurde neben der langen Halbachse a die Streulängendichte der Hülle ρ_b^{shell} gefittet. Diese beiden Parameter sowie alle weiteren Fitparameter sind in Tabelle 5.15 zusammengestellt. Die Werte für ρ_b^{shell} sind in Abbildung 5.34a in Abhängigkeit der Streulängendichte des Lösungsmittels ρ_b^{sol} dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu Alkohol-modifizierten CTAB-Mizellen kein linearer Anstieg von $\rho_b^{\text{shell}}(\rho_b^{\text{sol}})$ zu beobachten war. Für CTAB/HexOH-Mizellen ist die Veränderung von ρ_b^{shell} mit steigendem ρ_b^{sol} wesentlich ausgeprägter als für CTAB-Mizellen. Grund hierfür ist der erhöhte Wasseranteil der mizellaren Hülle von CTAB/HexOH-Mizellen gegenüber CTAB-Mizellen (vgl. Kapitel 5.3.1). Die Werte von ρ_b^{shell} sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst. Da die Veränderung von ρ_b^{shell} nicht linear von ρ_b^{sol} abhängt, konnte der Wassergehalt der Hülle nicht wie bisher über einen linearen Fit bestimmt werden, da ρ_b^{shell} offensichtlich von weiteren, noch unbekannten Parametern abhängt. Die Werte von ρ_b^{shell} für Messungen in reinem D_2O bei denen zum einen TH und zum anderen deuteriertes TH verwendet wurden, konnten hingegen dazu verwendet werden den Gehalt an Thioharnstoff in der Mizellhülle zu ermitteln. Für die Bestimmung des Volumenbruchs von Thioharnstoff in der mizellaren Hülle wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\eta_{TH}^{\text{shell}} = \frac{\rho_b^{\text{shell}}(d - TH) - \rho_b^{\text{shell}}(TH)}{\rho_b^{d-TH} - \rho_b^{TH}} = \frac{\Delta \rho_b^{\text{shell}}}{\Delta \rho_b^{TH}} \quad (5.41)$$

Für die Berechnung des Volumenbruchs von TH in der mizellaren Hülle η_{TH}^{shell} wird die SLD von TH ρ_b^{TH} und deuterierten TH (d-TH, ρ_b^{d-TH}) sowie die experimentell bestimmte SLD der mizellaren Hülle unter Zugabe von TH $\rho_b^{\text{shell}}(TH)$ und d-TH $\rho_b^{\text{shell}}(d - TH)$ benötigt. In Abbildung 5.34b ist die graphische Bestimmung von η_{TH}^{shell} dargestellt: Hierzu wurde der Anstieg der Geraden ermittelt, die ρ_b^{shell} für Mizellen mit deuterierten und protonierten TH verbindet. Sowohl für CTAB- als auch CTAB/HexOH-Mizellen ergab sich ein Anstieg der Geraden von etwa 0.04 und damit ein Volumenanteil von Thioharnstoff in der mizellaren

Tabelle 5.16: Gefittete Werte von ρ_b^{shell} von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Lösungen von CTAB und CTAB/HexOH mit je $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl₄ und $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH) bzw. deuterierten TH (d-TH) mit gleicher Nomenklatur wie in Tabelle 5.2.

X_{H_2O}	0.00 (d-TH)	0.00	0.27	0.38	0.55	0.64	0.71	0.75	1.00
CTAB									
$\rho_b^{shell} / \text{cm}^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{10}$	$8.70 \cdot 10^9$	$7.89 \cdot 10^9$	$7.75 \cdot 10^9$	$6.00 \cdot 10^9$	-	$3.85 \cdot 10^9$	$1.57 \cdot 10^9$	-
CTAB/HexOH									
$\rho_b^{shell} / \text{cm}^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{10}$	$2.95 \cdot 10^{10}$	$2.46 \cdot 10^{10}$	$2.33 \cdot 10^{10}$	$1.64 \cdot 10^{10}$	$9.98 \cdot 10^9$	$6.77 \cdot 10^9$	$3.87 \cdot 10^9$	$-2.79 \cdot 10^9$

Hülle von etwa 4 Vol-%.

In diesem Probensystem sind vor allem die von ρ_b^{sol} unabhängigen Fitparameter von Bedeutung. Hierzu zählen die lange Halbachse a , der minimale Abstand der Mizellen R_{HS} untereinander, die Oberflächenladung der Mizellen Z^+ und die freie Salzkonzentration in Lösung $[salt]$. Um die vier Probensysteme: CTAB- und CTAB/HexOH-Mizellen und deren durch HAuCl₄ und TH modifizierten Mizellen CTAB/HAuCl₄/TH und CTAB/HexOH/HAuCl₄/TH vergleichen zu können, sind diese Parameter in Tabelle 5.15 aufgelistet und in Abbildung 5.35 graphisch zusammengefasst. Die Veränderung der Halbachse a der CTAB-Mizellen durch die Zugabe von HAuCl₄ und TH ist gegenüber der von CTAB/HexOH-Mizellen gering. Für beide System ändert sich R_{HS} kaum. Es ist bemerkenswert, dass für CTAB-Mizellen R_{HS} ein wenig größer ist als a . Damit können die Mizellen theoretisch frei innerhalb ihres minimalen Abstands R_{HS} um ihren Schwerpunkt rotieren. CTAB/HexOH-Mizellen hingegen sind so langgestreckt, dass $a > R_{HS}$ und somit eine freie Rotation um die beiden anderen Halbachsen b und $c = b$ nicht möglich ist. Werden die Werte für Z^+ und $[salt]$ verglichen, so wird deutlich, dass die Zugabe von HAuCl₄ und TH eine Zunahme der freien Salzkonzentration $[salt]$ hervorruft. Die simultane Abnahme der Oberflächenladung der Mizellen Z^+ spricht für eine Anlagerung von Goldkomplexen an der Mizellhülle, wodurch deren Ladungsüberschuss partiell kompensiert wird.

Die oben beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass die komplexierten Goldionen (Au^{3+})

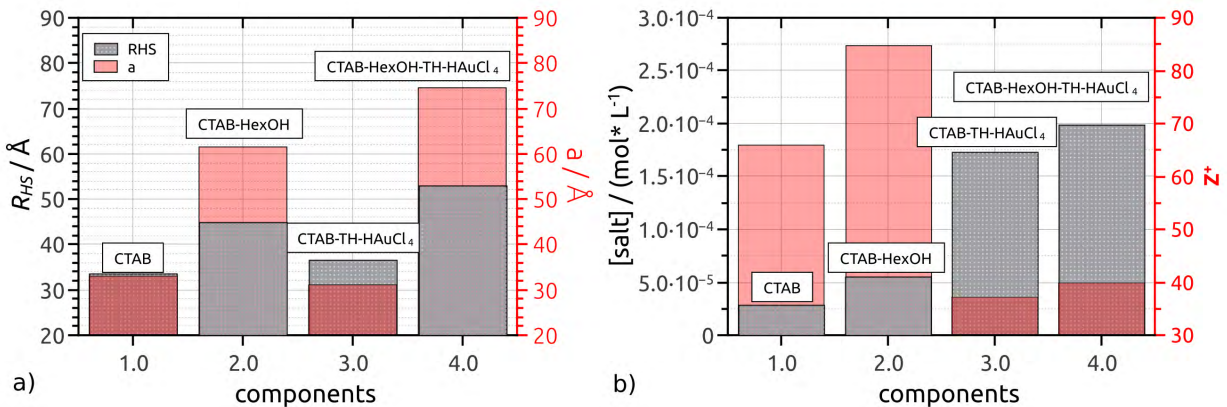


Abbildung 5.35: Fitparameter für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, und CTAB-HexOH-Lösungen sowie mit $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ TH und $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl₄ modifizierte CTAB-, und CTAB-HexOH-Lösungen a) R_{HS} (grau) und a (rot) sowie in b) $[salt]$ (schwarz) und Z^+ (rot).

tatsächlich an die CTAB-Mizellen binden und dabei die Mizell-Struktur verändern können, bevor es zur Reduktion und somit zur eigentlichen Bildung von Goldnanopartikeln kommt. Für die Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel bedeutet das, dass die Nanopartikelbildung in direkter Nähe des eigentlichen Stabilisators passiert und damit besonders kleine Partikel realisiert werden können. Das würde erklären, warum durch die Anwesenheit großer CTAB-Mengen wesentlich kleinere Goldnanopartikel entstehen können als beispielsweise durch die Stabilisierung mit Citrat.^[69] Nun ist allerdings die Frage, welcher Komplex tatsächlich an die CTAB-Mizellen bindet. Um dies zu klären, wurden weitere SANS-Messungen durchgeführt, bei denen die Konzentration von CTAB konstant bei $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und die von HAuCl_4 bei $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gehalten wurde, während verschiedene, ganzzahlige vielfache der HAuCl_4 -Konzentration für Thioharnstoff verwendet wurden. Wie sich zeigte, besitzt die TH-Konzentration bis zu einem Verhältnis von Goldionen zu Thioharnstoffmolekülen $\frac{Au}{TH} = 0.5$ d.h. $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ einen erheblichen Einfluss auf das SANS-Signal der Mizellen. Dies lässt sich in Abbildung

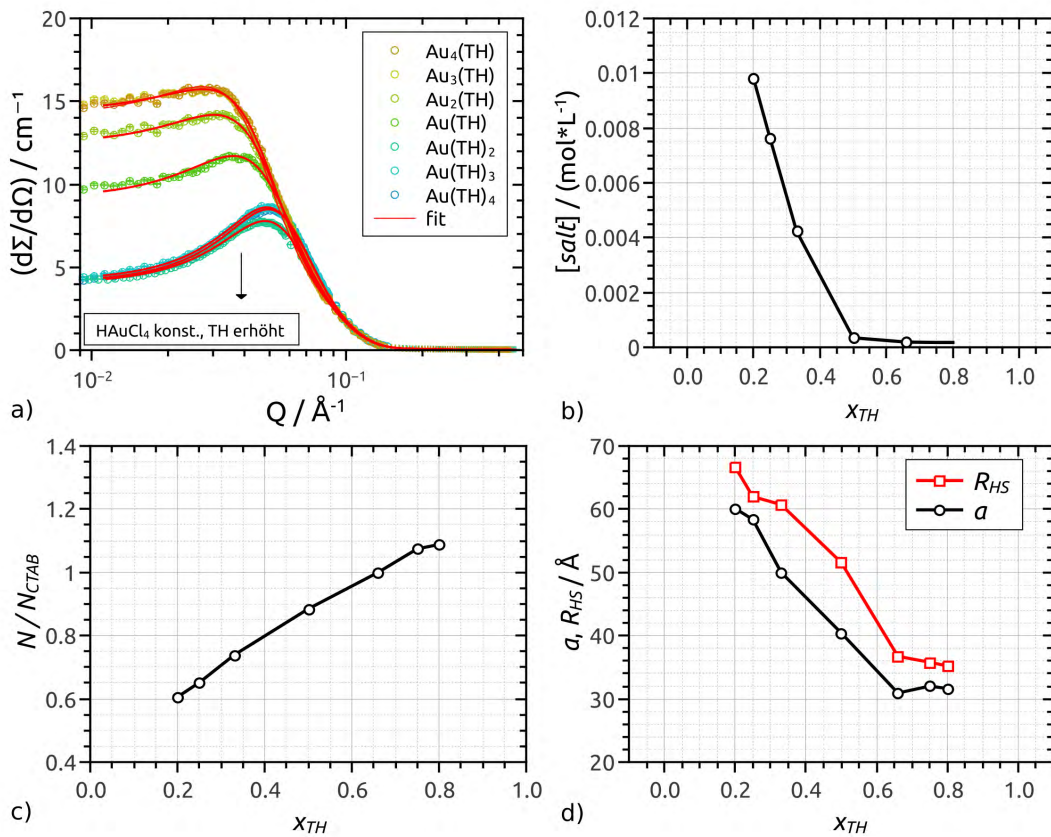


Abbildung 5.36: a) SANS-Daten von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HAuCl_4 -Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von TH (ganzzahlige Vielfache von $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) in einfach logarithmischer Darstellung und Fitergebnisse für die TH-Konzentrations-abhängige Entwicklung der freien Salzkonzentration $[\text{salt}]$ (b), der relativen Anzahl an Mizellen, normiert auf eine $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung N/N_{CTAB} (c), sowie die Länge der langen Halbachse a und der minimale Abstand der Mizellen untereinander R_{HS} . X_{TH} ist hierbei der Molenbruch von TH bezogen auf eine Mischung von HAuCl_4 und TH.

Tabelle 5.17: *Fitparameter aus der SANS-Analyse von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ H_{Au}Cl₄-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Thioharnstoff (TH) c_{TH} , die zu einem Molenbruch X_{TH} von TH bezogen auf das binäre System TH-H_{Au}Cl₄ und damit einer fiktiven Komplexzusammensetzung von $[\text{Au}_x(\text{TH})_y]^{3x+}$ führen.*

$c_{TH} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	X_{TH}	$[\text{Au}_x(\text{TH})_y]^{3x+}$	N	$\frac{N}{N(\text{CTAB})}$	$a / \text{\AA}$	$R_{HS} / \text{\AA}$	$[\text{salt}] / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
2.75	0.20	$[\text{Au}_4(\text{TH})]^{12+}$	$2.00 \cdot 10^{-31}$	0.61	60.1	66.7	$9.8 \cdot 10^{-3}$
3.30	0.25	$[\text{Au}_3(\text{TH})]^{9+}$	$2.15 \cdot 10^{-31}$	0.65	58.4	62.0	$7.6 \cdot 10^{-3}$
5.00	0.33	$[\text{Au}_2(\text{TH})]^{6+}$	$2.44 \cdot 10^{-31}$	0.74	50.0	60.7	$4.2 \cdot 10^{-3}$
10.00	0.50	$[\text{Au}(\text{TH})]^{3+}$	$2.92 \cdot 10^{-31}$	0.88	40.4	51.6	$3.5 \cdot 10^{-4}$
20.00	0.66	$[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$	$3.30 \cdot 10^{-31}$	1.00	30.9	36.7	$1.9 \cdot 10^{-4}$
30.00	0.75	$[\text{Au}(\text{TH})_3]^{3+}$	$3.55 \cdot 10^{-31}$	1.07	32.0	35.8	$1.8 \cdot 10^{-4}$
40.00	0.80	$[\text{Au}(\text{TH})_4]^{3+}$	$3.59 \cdot 10^{-31}$	1.09	31.6	35.2	$1.8 \cdot 10^{-4}$

5.36a erkennen, wo die entsprechenden SANS-Daten dargestellt sind. Mit zunehmender TH-Konzentration zeigt sich hier die Verringerung der gestreuten Intensität bis zu einer TH-Konzentration von $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dies würde einer Zusammensetzung des vermuteten Komplexes von $[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$ entsprechen. Bei höheren TH-Konzentrationen ändert sich die gestreute Intensität nur noch geringfügig. Die Auswertung der entsprechenden Fitparameter (siehe Tabelle 5.17) ergab, dass mit zunehmender TH-Konzentration die Mizellen kleiner werden und sich damit ihre relative Anzahl $\frac{N}{N_{\text{CTAB}}}$ erhöht sowie ihr Abstand R_{HS} zueinander sinkt. Die gefitteten Werte für $\frac{N}{N_{\text{CTAB}}}$ und a sind Abbildung 5.36c und d in Abhängigkeit der TH-Konzentration dargestellt. Insbesondere die Entwicklung der freien Salzkonzentration $[\text{salt}]$ mit zunehmender TH-Konzentration macht deutlich, dass ab einem $\frac{Au}{TH}$ von 0.5, d.h. bei der Zusammensetzung einer Komplexverbindung $[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$ eine Art Sättigung erreicht wird (vgl. Abbildung 5.36b). Unterhalb dieser Zusammensetzung sind die Goldionen nicht ausschließlich in Thioharnstoff-Komplexen gebunden, sondern ebenso in $[\text{AuBr}_4]^-$ oder Mischformen in denen sowohl Br^- -Ionen als auch TH-Moleküle als Liganden gebunden sind. Das komplexe Anion $[\text{AuBr}_4]^-$ kann durch attraktive Coulomb-Wechselwirkungen mit der Mizellhülle wechselwirken, deren positive Ladung partiell abschirmen und somit Einfluss auf Mizellform und -größe nehmen und zur Bildung langgestreckter Mizellen führen. Sind alle Goldionen in kationischen $[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$ -Komplexen gebunden, besteht eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Mizellen und dem Gold-Precursor. Nimmt die TH-Konzentration und damit die Konzentration der $[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$ -Komplexe zu, so verringert sich die Menge an $[\text{AuBr}_4]^-$ -Ionen, die sich an der Oberfläche der positiv geladenen Mizellen anlagern. Als Folge der verringerten Abschirmung der positiven Ladungen der Kopfgruppen bilden sich kürzere Mizellen verglichen mit denen in Anwesenheit größerer Mengen an $[\text{AuBr}_4]^-$ -Ionen. Daher kann diese Untersuchung als indirekter Nachweis eines $\text{CTA}^+ - [\text{AuBr}_4]^-$ -Komplexes betrachtet werden. Ein ungeladener, stärkerer Ligand als Br^- ist somit in der Lage, die Anlagerung der Goldkomplexe an die CTAB-Mizellen zu stören.

5.6 Seed-Partikelbildung und -stabilisierung

5.6.1 CTAB- und CTAB/*n*-Alkohol-stabilisierte Seed-Partikel

In den vorherigen Kapiteln wurde der Einfluss von *n*-Alkoholen und ionischen Verbindungen auf die Struktur und Zusammensetzung von CTAB-Mizellen beschrieben. Die Motivation hinter all diesen Untersuchungen war das Verständnis der spezifischen Beeinflussung von Goldnanopartikelbildung und -stabilisierung durch die CTAB-Mizellen. Im Folgenden wird gezeigt, dass die gezielte Modifizierung der Struktur der Mizellen einen erheblichen Einfluss auf die Bildung und Stabilisierung der Goldnanopartikel (AuNPs) ausüben kann. Die Monodispersität von Goldnanostäbchen (AuNRs) beispielsweise hängt maßgeblich von der Qualität der verwendeten Seed-Partikel ab.^[68] In Kapitel 2.5.1 wurde anhand charakteristischer UV-Vis-NIR-Spektren gezeigt, dass sich die Spektren der Seed-Partikel-Dispersionen innerhalb weniger Stunden drastisch verändern. Die Änderung der optischen Eigenschaften der Seed-Partikel ist auf die Änderung der Partikelform und -größe zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1). Im Folgenden wird der Prozess der Größen- und Formänderung der Seed-Partikel als Alterung bezeichnet. Es wird davon ausgegangen, dass diese Alterung durch die Koaleszenz der Seed-Partikel hervorgerufen wird.^[189] Durch die Bildung größerer Partikel sinkt die Absorption im kurzwelligen Bereich des UV-Vis-NIR-Spektrums und eine Absorptionsbande bei der Wellenlänge $\lambda \approx 520$ nm kann beobachtet werden (siehe Abbildung 5.37). Aus diesem Grund lässt sich der Alterungsvorgang der Seed-Partikel qualitativ mit UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie untersuchen.

Es wurden Versuche durchgeführt um die Stabilität der Seed-Partikel durch Zugabe polarer und unpolarer Zusätze in der Reaktionslösung zu erhöhen. Um die Stabilität der Seed-Partikel abzuschätzen, wurden UV-Vis-NIR-Spektren nach verschiedenen Lagerungs-

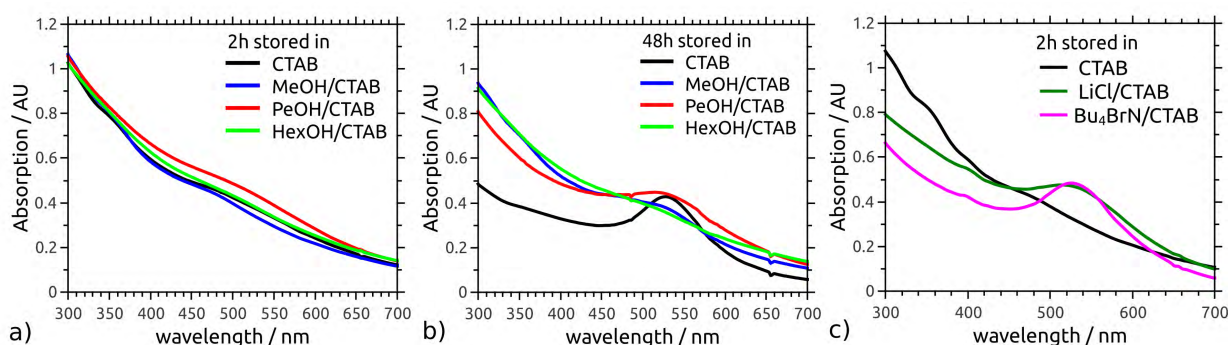


Abbildung 5.37: UV-Vis-Absorptionsspektren von Gold-Seed-Partikel-Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Methanol (MeOH, blau), *n*-Pentanol (PeOH, rot), *n*-Hexanol (HexOH, hellgrün) 2 Stunden (a) und 48 Stunden (b) nach der Synthese sowie mit $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Lithiumchlorid (LiCl, grün) und Tetrabutylammonium-Bromid (Bu_4BrN , magenta) versetzte CTAB-Lösungen nach 2 Stunden Lagerung.

zeitpunkten nach der Synthese gemessen. Abbildung 5.37a zeigt beispielsweise die Spektren verschiedener Seed-Partikel-Dispersionen nach 2 Stunden Lagerung. Die Partikel wurden hierbei in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen unter Zusatz von jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Methanol (blaue Linie), *n*-Pentanol (rote Linie) und *n*-Hexanol (grüne Linie) hergestellt und gelagert. In Abbildung 5.37b sind UV-Vis-NIR-Spektren der selben Dispersionen nach 48 Stunden Lagerungen dargestellt. Für die CTAB- und CTAB/PeOH-Lösung hat sich nach 48 Stunden bereits eine deutliche Absorptionsbande bei $\lambda \approx 520 \text{ nm}$ ausgebildet, die auf die Bildung größerer - durch Koaleszenz der Seed-Partikel gebildeten - Nanopartikel hindeutet. Diese stark gealterten Partikel sind nicht zur weiteren Synthese von AuNRs geeignet.^[190] Durch die Zugabe ionischer Zusätze wie Lithiumchlorid oder Tetrabutylammonium-Bromid ist die Absorptionsbande bereits 2 Stunden nach der Synthese deutlich erkennbar (siehe Abbildung 5.37c). Ionische Zusätze führten stets zu Goldpartikeln, die für eine weitere Verwendung in der AuNR-Synthese unbrauchbar waren. Der einzige untersuchte Zusatz, der die Stabilität und somit die Verwendbarkeit der Seed-Partikel wesentlich erhöhte, war *n*-Hexanol (HexOH). Hiermit konnten im Gegensatz zur Standardsynthese^[175] langzeitstabile Partikel hergestellt werden, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden.^[190]

Makroskopisch ließ sich erkennen, dass durch die Zugabe von *n*-Alkoholen zu $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen die Löslichkeit von CTAB mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols erhöht wird. Die Notwendigkeit der hohen CTAB-Konzentration, die zur Synthese und Stabilisierung der Seed-Partikel verwendet wird, ist bisher nicht verstanden. Daher lag zunächst die Vermutung nah, dass eine Auskristallisation von CTAB dessen Konzentration in Lösung herabsetzt und zusätzlich Nukleationszentren für die Aggregation der Seed-Partikel zur Verfügung stellt. Beides hätte negative Auswirkungen auf die Stabilität dieser Partikel. Daher wurde zuerst ein systematischer Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des zugesetzten Alkohols und der Stabilität der Seed-Partikel vermutet. Um zu prüfen, ob es

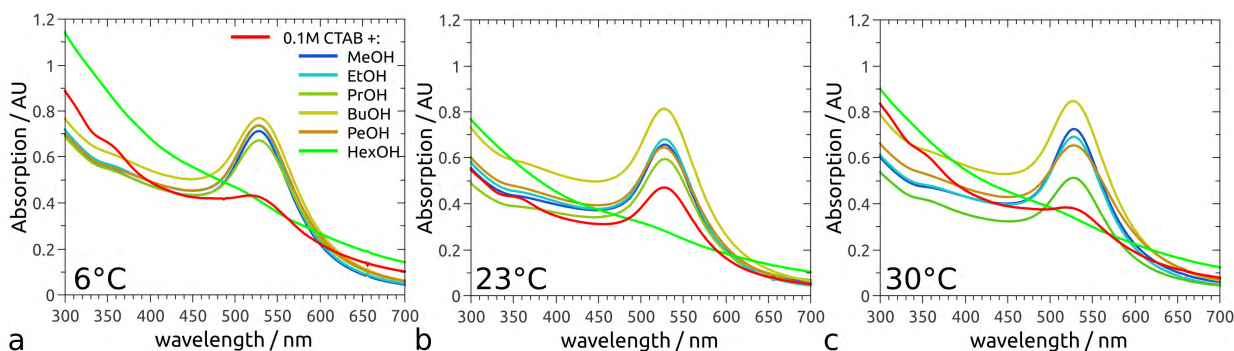


Abbildung 5.38: UV-Vis-Absorptionsspektren von Gold-Seed-Partikel-Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (rot) mit $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Methanol (MeOH, blau), Ethanol (EtOH, türkis), *n*-Propanol (PrOH, hellgrün), *n*-Butanol (BuOH, gelb), *n*-Pentanol (PeOH, braun) und *n*-Hexanol (HexOH, grün) nach 15 Tagen Lagerung bei 6°C (a) 23°C (b) und 30°C .

einen solchen Zusammenhang tatsächlich gibt, wurden Seed-Partikel-Synthesen in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit jeweils $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ *n*-Alkohol durchgeführt. Die untersuchten Alkohole waren: Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), *n*-Propanol (PrOH), *n*-Butanol (BuOH), *n*-Pentanol (PeOH) und *n*-Hexanol (HexOH). Zur Untersuchung der Langzeit-Stabilität der Seed-Partikel wurden die Dispersionen jeweils 15 Tage bei 6°C, 23°C und 30°C gelagert und anschließend mithilfe von UV-Vis-NIR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Spektren sind in 5.38 dargestellt. Ein systematischer Zusammenhang zwischen Kettenlänge des entsprechenden Alkohols und der Stabilität der Seed-Partikel konnte nicht festgestellt werden. Anders als ursprünglich vermutet, besitzen alle getesteten Alkohole mit Ausnahme von HexOH einen negativen Einfluss auf die Langzeit-Stabilität der Seed-Partikel bezogen auf die Standardsynthese. Dahingegen scheint eine Erniedrigung der Lagerungstemperatur die Stabilität der Seed-Partikel zu erhöhen und die daraus resultierende Kristallisation von CTAB zu kompensieren. So zeigt beispielsweise eine bei 23°C gelagerte Standardprobe ohne Zusatz von Alkohol nach 15 Tagen eine schärfere Absorptionsbande als die gleiche Probe gelagert bei 30°C beziehungsweise 6°C. Bei 30°C liegt CTAB vollständig gelöst vor. Unterhalb dieser Temperatur entsteht eine übersättigte Lösung, die schließlich zur Kristallisation von CTAB führt. Damit sinkt die Konzentration an Stabilisator für die Seed-Partikel und diese altern schneller. Die Koaleszenz der Seed-Partikel läuft bei niedrigerer Temperatur langsamer ab, weshalb die Lagerung bei 6°C zu weniger stark gealterten Partikeln führt als die bei 23°C (vgl. Abbildung 5.38). Zusammenfassend lässt sich bereits sagen, dass für die Synthese von Seed-Partikeln für die weitere AuNR-Synthese *n*-Hexanol modifizierte CTAB-Lösungen verwendet werden sollten, da diese weit stabiler sind als alle anderen getesteten Dispersionen. CTAB/HexOH-modifizierte Seed-Partikel-Dispersionen können nach der Synthese bei niedriger Temperatur (z.B. 6°C) gelagert werden, um möglichst wenig gealterte Seed-Partikel für die AuNR-Synthese zur Verfügung zu haben.

Die Menge an CTAB in den Seed-Partikel-Dispersionen erschwert erheblich die Charakterisierung dieser Goldnanopartikel durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Zentrifugation der Seed-Partikel war aufgrund der geringen Teilchengröße durch herkömmliche Laborzentrifugen nicht möglich. Die verwendete Methode zur Probenpräparation für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, vgl. Kapitel 2.5.2) war aufgrund der CTAB-Menge ebenfalls nicht möglich, da dieses sich in kristallisiertem Zustand auf dem TEM-Netzchen absetzte. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Seed-Partikel dabei unverändert bleiben und sich eine kaum noch elektronentransparente Schicht aus CTAB auf das TEM-Grid legte, war eine angemessene TEM-Analyse der Seed-Partikel nicht durchführbar. Entscheidend für die Optimierung der AuNR-Synthese waren zudem zunächst nicht die Kenntnisse der exakten Form und Größe der Seed-Partikel sondern deren Auswirkungen auf die Bildung monodisperser AuNR-Dispersionen. Eine indi-

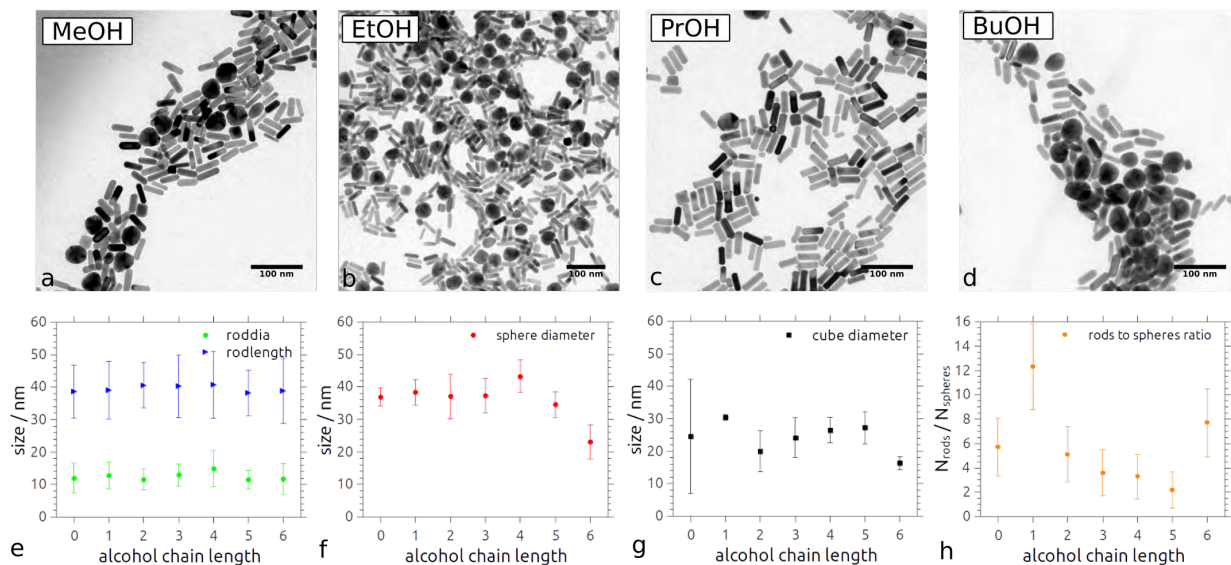


Abbildung 5.39: TEM-Abbildungen von Goldnanostäbchen (AuNRs) synthetisiert mit Seed-Partikeln, die wiederum in Anwesenheit der Alkohole Methanol (MeOH, a), Ethanol (EtOH, b), n-Propanol (PrOH, c) und n-Butanol (BuOH, d) hergestellt wurden. Die quantitative Auswertung von Stäbchendurchmesser (e, grüne Punkte) und -länge (e, blaue Dreiecke) ergab keine wesentlichen Unterschiede. Nebenprodukte wurden in Form von Nanowürfeln (f) und mehrfach verzwilligten, kugelförmigen Partikeln (g) gefunden und über deren Durchmesser charakterisiert. Das Verhältnis von AuNRs zu Nebenprodukten (h) sank systematisch mit Zunahme der Alkohol-Kettenlänge mit Ausnahme von MeOH und HexOH. Für ersteres lag jedoch keine ausreichend gute Zählstatistik vor. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Gauß-Verteilung wieder und keine tatsächlichen Messfehler.

rekte Charakterisierung der Seed-Partikel erfolgte daher zunächst über deren Auswirkung auf die Bildung von AuNRs. Hierzu wurden die Seed-Partikel in Anwesenheit der oben beschriebenen Alkohole hergestellt, für 2 Stunden bei 30°C gelagert und anschließend zur Synthese von AuNRs nach dem Standardverfahren benutzt (siehe Kapitel 4.3.1). Es wurden für alle bereits beschriebenen alkoholischen Zusätze Seed-Partikel hergestellt und für die AuNR-Synthese eingesetzt. Die Partikel der entstandenen AuNR-Dispersionen wurden mit TEM sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht (siehe Abbildung 5.39 und Tabelle 5.18). Neben Goldnanostäbchen wurden mehrfach verzwilligte, kugelartige Aggregate und einkristalline Nanowürfel nachgewiesen. Die Größenbestimmung wurde über einen Gauß-Fit der Größenverteilungsfunktionen vorgenommen.

Dabei ließ sich kein wesentlicher Einfluss der verwendeten Seed-Partikel auf Durchmesser und Länge der AuNRs oder der würfelförmigen Partikel feststellen. Für BuOH, PrOH und HexOH sinkt mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols der Durchmesser der kugelförmigen Partikel. Die wesentliche Information dieser Analyse ist das Verhältnis der gezählten AuNRs relativ zur Anzahl der Nebenprodukt-Partikel. Dieser Wert sinkt (mit Ausnahme bei MeOH) mit der Kettenlänge des in der Seed-Partikel-Synthese eingesetzten Alkohols bis zu PrOH. Bei

Tabelle 5.18: *Ergebnisse der quantitativen TEM-Analyse mit Hilfe von Gauß-Fits für Goldnanostäbchen (AuNRs), die mit Seed-Partikeln hergestellt wurden, denen verschiedene n -Alkohole zugesetzt wurden: Stäbchenlänge L_{AuNR} und -durchmesser d_{AuNR} und das daraus resultierende Aspektverhältnis AR, Durchmesser der kugelförmigen d_{sph} und würfelförmigen Partikel d_{cub} und die jeweilige Standardabweichung σ .*

Alkohol	L_{AuNR} / nm	σ / nm	d_{AuNR} / nm	σ / nm	AR	d_{sph} / nm	σ / nm	d_{cub} / nm	σ / nm
-	38.6	8.2	12.0	4.5	3.2	36.9	2.7	24.5	17.6
MeOH	39.0	8.9	12.8	4.1	3.1	38.3	3.9	30.4	0.9
EtOH	40.6	6.9	11.6	3.2	3.5	37.1	6.8	20.0	6.3
PrOH	40.2	9.6	12.9	3.3	3.1	37.3	5.4	24.2	6.2
BuOH	40.7	10.3	14.9	5.6	2.7	43.3	5.0	26.5	3.9
PeOH	38.1	7.0	11.5	2.8	3.3	34.6	4.0	27.2	4.9
HexOH	38.8	10.0	11.7	4.8	3.3	23.0	5.3	16.3	2.0

HexOH gibt es einen Sprung zu höheren AuNR-Ausbeuten, der weiter unten noch diskutiert wird. Für die MeOH-Probe wurden nicht genügend Partikel analysiert, um einen verlässlichen Wert für das Verhältnis von AuNRs zu Nebenprodukten geben zu können. Daher wird diese Probe in folgenden Diskussionen nicht weiter beachtet. Mit Ausnahme von HexOH (und evtl. MeOH) schadet der Zusatz aller untersuchten n -Alkohole der morphologischen Selektivität der AuNR-Synthese. Der Grund hierfür könnte in der Größe, Form oder Polydispersität der CTAB/ n -Alkohol-stabilisierten Seed-Partikel liegen, da die AuNR-Synthesen mit Ausnahme der verwendeten Seed-Partikel-Dispersionen identisch durchgeführt wurden.

Um neben dem Effekt der verschiedenen Alkohole auf die Seed-Partikel-Synthese den Einfluss der Seed-Partikel-Alterung und ihre Auswirkung auf die AuNRs zu verstehen, wurden für CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Dispersionen zeitabhängige Experimente durchgeführt. Hierfür wurden alle drei Seed-Partikel-Dispersionen nach ihrer Herstellung bei 30°C gelagert und nach definierten Zeitpunkten der Lagerung für die Synthese von AuNRs nach der Standardmethode verwendet. Sowohl die Seeds als auch die daraus hergestellten AuNRs wurden mithilfe von UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht (siehe Abbildung 5.40 und 5.41). Für CTAB-stabilisierte Seed-Partikel (siehe Abbildung 5.40a) ist eine erhebliche Veränderung der UV-Vis-NIR-Spektren nach 48 Stunden Lagerung zu beobachten. Typisch für die Alterung der Seedpartikel sinkt die Absorption im kurzwelligen Bereich des Spektrums unter gleichzeitiger Ausbildung einer Absorptionbande bei $\lambda \approx 520$ nm, die charakteristisch für größere (>10 nm) Goldnanopartikel ist (vgl. Kapitel 2.5.1).^[96,235] Diese Veränderung der Absorptionsspektren mit zunehmender Lagerungsdauer der Seed-Partikel ist für CTAB/PeOH-stabilisierte Seed-Partikel weniger stark ausgeprägt als für rein durch CTAB stabilisierte Seed-Partikel (siehe Abbildung 5.40b). Für CTAB/HexOH-stabilisierte Seed-Partikel ist selbst nach 16 Tagen Lagerung der Seed-Partikel die Änderung des Absorptionsspektrums gering gegenüber den CTAB- und CTAB/PeOH-Lösungen (siehe Abbildung 5.40c). Zusammenfassend bedeutet das, dass weder die Zugabe von PeOH noch von HexOH die Alterung der Partikel vollständig verhindert. Jedoch verlängert HexOH die Verwendbarkeit

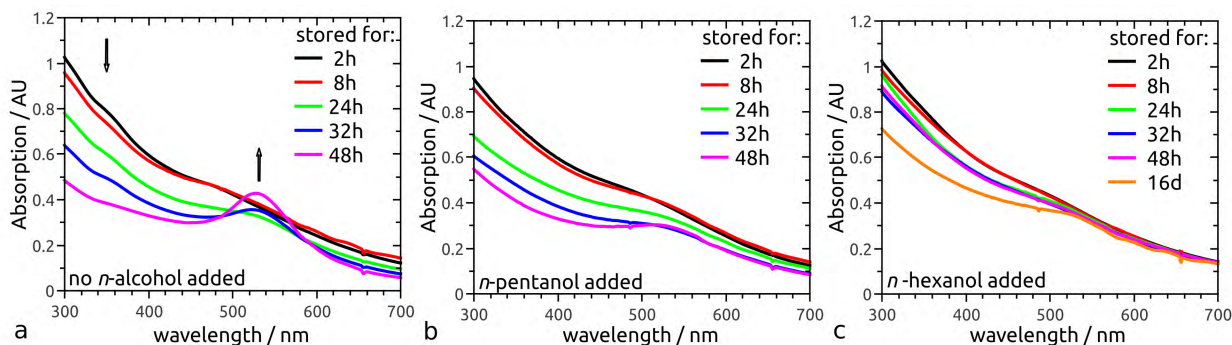


Abbildung 5.40: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von Seed-Partikel-Dispersionen hergestellt in wässrigen $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (a) mit zusätzlich $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ *n*-Pentanol (PeOH, b) und *n*-Hexanol (HexOH, c) nach 2 (schwarz), 8 (rot), 24 (grün), 32 (blau) und 48 (magenta) Stunden Lagerung bei 30°C . Die HexOH-modifizierte Seeds zeigen selbst nach 16 Tagen (c, orange) weniger Alterung als die Dispersionen in a und b nach 48 Stunden. Die Alterung der Partikel äußert sich durch die sinkende Absorption bei niedrigen Wellenlängen und die Ausbildung einer Bande bei ca. 520 nm. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

der Seed-Partikel für die weitere Synthese von AuNRs von wenigen Stunden auf bis zu einigen Monaten.^[190] Werden die kolloidalen Lösungen zudem gekühlt, lässt sich dieser Zeitraum weiter verlängern.

Die selben Seed-Partikel-Dispersionen deren Spektren in Abbildung 5.40 dargestellt sind, wurden zur weiteren AuNR-Synthese verwendet. Somit wurden für die AuNR-Synthese Seed-Partikel in CTAB- CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen nach der Lagerung für 2, 8, 24, 32 und 48 Stunden verwendet. Hierdurch sollte geklärt werden, wie sich die erhöhte Seed-Partikelstabilität durch die Alkoholzugabe auf die Bildung von AuNRs auswirkt.

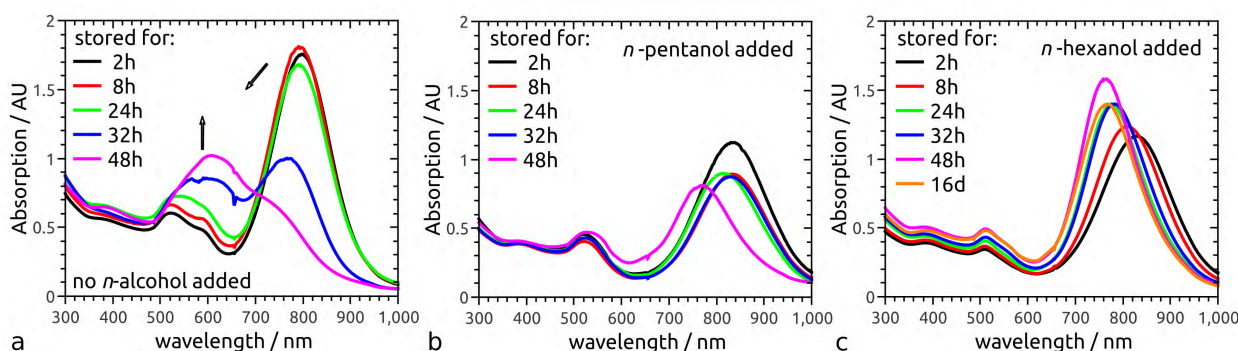


Abbildung 5.41: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der Goldnanostäbchen-Dispersionen (AuNR), für deren Herstellung die in Abbildung 5.40 charakterisierten Seed-Partikel (a: in CTAB, b: in CTAB/PeOH, c: in CTAB/HexOH) verwendet wurden. Die AuNR-Synthese erfolgte nach der Standardsynthese ohne Zusatz von Alkoholen. Die starke Veränderung von Intensität und Position der Absorptionsbanden v.a. in a zeugt von der Bildung von Partikeln undefinierter Morphologie. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

In Abbildung 5.41 sind die Absorptionsspektren der resultierenden AuNR-Dispersionen gezeigt. Für die nur mit CTAB stabilisierten Seed-Partikel ergibt sich nach zwei Stunden Lagerung ein typisches Spektrum für die daraus hergestellten AuNRs: eine Bande bei ca. 520 nm, die der transversalen Oberflächenplasmonenresonanz (TSPR) zugeordnet wird und eine bei ca. 800 nm, die - charakteristisch für das Aspektverhältnis nach Gleichung 2.18 - mit der longitudinalen Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) identifiziert wird (vgl. Kapitel 2.1).^[38,109,110] Zusätzlich finden sich selbst in dieser AuNR-Dispersion bereits deutliche Anzeichen für die Existenz von Nebenprodukten, die in ihrer Form von stäbchenförmigen Partikeln abweichen. Dies wird durch eine dritte Bande bei ca. 580 nm deutlich. Diese Bande kann den mehrfach verzwilligten, kugelförmigen Aggregaten oder einkristallinen Nanowürfeln zugeordnet werden.^[99,113] Im Fall von PeOH-modifizierten Seed-Partikeln ist diese Bande anscheinend der TSPR im AuNR-Spektrum überlagert, weshalb die TSPR-Bande ungewöhnlich breit erscheint. HexOH-modifizierte Seed-Partikel hingegen führen stets zu Spektren der AuNR-Dispersionen, bei denen sich kaum das Vorhandensein einer solchen Bande beobachten lässt. Die Verwendung deutlich gealterter Seed-Partikel für die AuNR-Synthese lässt sich vor allem bei den rein durch CTAB stabilisierten Seed-Partikeln beobachten (vgl. Abbildung 5.41): Während sich innerhalb der ersten 24 Stunden Intensität und Position der LSPR kaum ändert, wird die Absorptionsbande die den Nebenprodukten zugeordnet wird mit zunehmender Lagerungsdauer der Seed-Partikel intensiver. Ab einer Lagerung von mehr als 32 Stunden nimmt die Intensität der LSPR der AuNRs deutlich ab und verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen. Diese Veränderung wird hervorgerufen durch die Bildung von AuNRs mit niedrigerem Aspektverhältnis und Teilchenkonzentration im Vergleich zu den AuNRs, die mit weniger gealterten Seed-Partikeln hergestellt wurden.^[84] Ein ähnlicher Trend kündigt sich bei PeOH-modifizierten Seed-Partikeln im AuNR-Spektrum erst nach 48 Stunden an. Für HexOH-modifizierte Seed-Partikel nimmt das Aspektverhältnis der AuNRs zwar systematisch mit der Lagerungsdauer der Seed-Partikel bis ca. 24 Stunden ab, die LSPR-Banden scheinen jedoch auch schärfer zu werden. Daher ist nicht anzunehmen, dass sich mit der Verwendung der CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikel nach dieser Lagerungsdauer signifikante Mengen an Nebenprodukt-Partikeln bilden. Selbst die Verwendung 16 Tage alter Seeds führt zu qualitativ hochwertigen AuNR-Dispersionen.

UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie eignet sich zur qualitativen Analyse der Entwicklung der Goldnanopartikel-Morphologie bzw. -ausbeute mit der Verwendung verschiedener Seed-Partikel. Sobald sich die verschiedenen Absorptionsbanden jedoch überlagern, werden Aussagen über Form und Größe der Partikel unmöglich. In diesem Fall ist TEM die geeignete Methode, um die Morphologie der entstandenen Partikel zu untersuchen. In Abbildung 5.42 sind die TEM-Abbildungen von AuNRs gezeigt, die mit Seed-Partikeln hergestellt wurden, die für 2 und 48 Stunden in CTAB-Lösungen gelagert (Abbildung 5.42a, b) beziehungsweise

2 Stunden und 16 Tage in CTAB/HexOH-Lösungen (Abbildung 5.42c, d) gelagert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl aus frischen CTAB- als auch CTAB/HexOH stabilisierten Seed-Partikeln vorrangig Goldnanostäbchen bilden. Im Gegensatz dazu führen 48 Stunden gealterte, CTAB-stabilisierte Seed-Partikel zu morphologisch undefinierten Nanopartikeln (siehe Abbildung 5.42b). Die quantitative TEM-Analyse zeigt, ähnlich wie schon in Zusammenhang mit Abbildung 5.39 diskutiert, keine signifikanten Veränderungen von Stäbchenlänge oder -durchmesser durch die Verwendung von CTAB- oder CTAB/HexOH stabilisierten Seed-Partikeln für die AuNR-Synthese.

Die Auswertung der Größe der Nebenprodukte ergab auch für die Verwendung CTAB/HexOH-stabilsierter Seed-Partikel das Vorhandensein zweier Fraktionen, wobei die Würfel (ca. 20 nm Kantenlänge) der kleineren und die Kugeln der größeren (ca. 30 nm Durchmesser) Fraktion zugeordnet werden können. Dabei fällt auf, dass es sich durch Verwendung von CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln für die AuNR-Synthese bei den gebildeten Nebenprodukten vor allem um die größeren, kugelförmigen Nebenprodukte handelt, während CTAB/HexOH-stabilisierte Seed-Partikel eher die Bildung der Nanowürfel unterstützen. Die Verwendung der 16 Tage gealterten CTAB/HexOH-stabilisierten Partikel führt hingegen zur Bildung beider Nebenfraktionen. Die quantitativen Ergebnisse dieser TEM-Analyse sind in

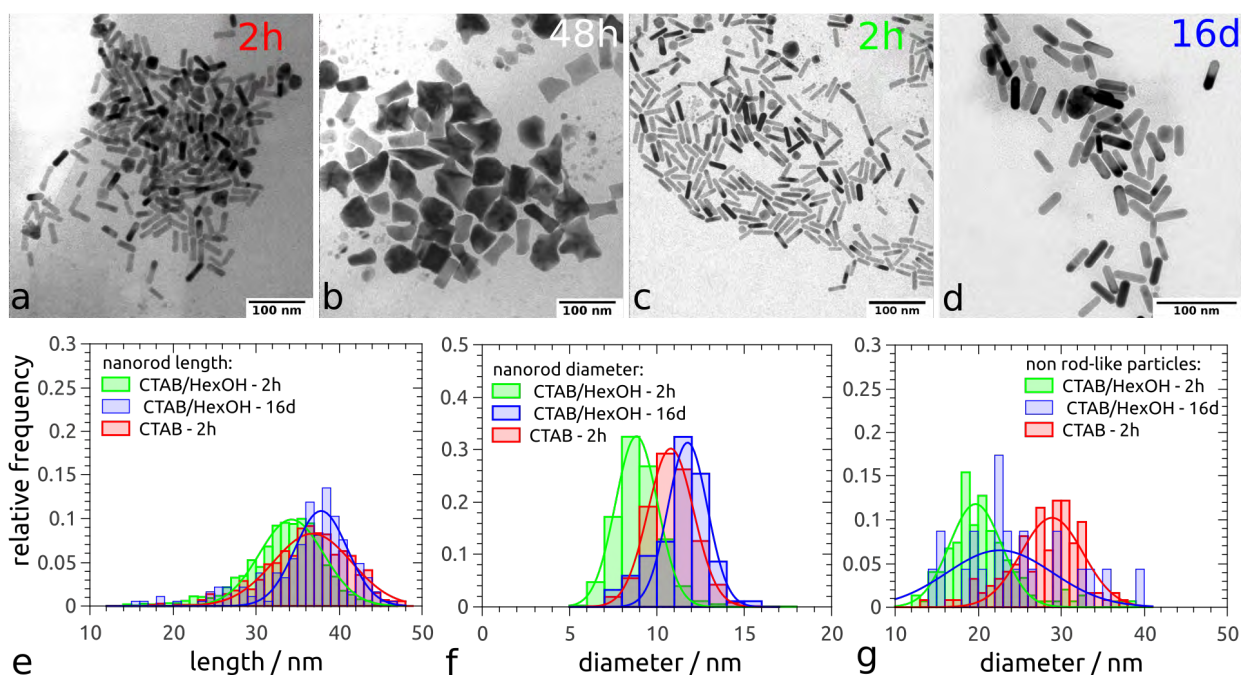


Abbildung 5.42: TEM-Abbildungen von Partikeln aus Goldnanostäbchen-Dispersionen (AuNRs) hergestellt nach der Standardsynthese unter Verwendung von Seed-Partikeln in CTAB- (a,b) und CTAB/HexOH-Lösungen (c,d) nach Lagerung für 2 (a,c) und 48 Stunden (b) und 16 Tagen (d). Die entsprechenden Größenverteilungen sind für Stäbchenlänge (e), und -durchmesser (f) sowie den Durchmesser der Nebenprodukte (g) für die Partikel in a (rot), c (grün) und d (blau) gegeben.

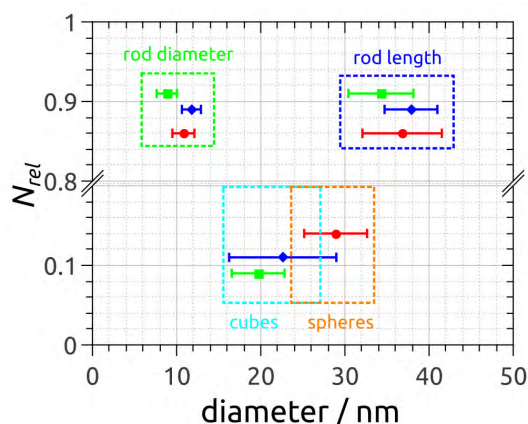


Abbildung 5.43: Zusammenfassung der Fitergebnisse der quantitativen TEM-Analyse von AuNR-Dispersionen die mit 2 Stunden gelagerten CTAB-stabilisierten (rote Punkte) bzw. 2 Stunden (grüne Quadrate) und 16 Tage alten CTAB/HexOH-stabilisierten (grüne Quadrate) Seed-Partikeln hergestellt wurden. Die Balken geben die Standardabweichungen der Gauß-Verteilungen an. Der Anteil einer Partikelform an der Gesamtzahl der Partikel N_{rel} ist gegen Stäbchenlänge (blauer Rahmen) und -durchmesser (grüner Rahmen) sowie Durchmesser der mehrfach verzwilligten Kugeln (orangener Rahmen) bzw. Kantenlänge der einkristallinen Würfel (türkiser Rahmen) aufgetragen.

Abbildung 5.43 graphisch und die Zahlenwerte im Anhang in Tabelle B.8 zusammengefasst. So kann beispielsweise der relative Anteil N_{rel} der Nebenprodukte zur Gesamtheit aller vermessenen Partikel bestimmt werden. Dabei fällt auf, dass die Ausbeute an AuNRs im Fall der Verwendung zwei Stunden alter CTAB/HexOH-stabilisierter Seed-Partikel mit ca. 91% am höchsten ist. Die gleichen Seed-Partikel führen nach 16 Tagen noch zu 89%, was immer noch etwas mehr ist als für frisch hergestellte CTAB-stabilisierte Seeds (86%).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung CTAB-HexOH stabilisierter Seed-Partikel zu weniger und kleineren Nebenprodukt-Nanopartikeln führt. Auch nach langer Lagerungsdauer trifft dies zu, auch wenn der Anteil an nicht-stäbchenförmigen Partikeln mit zunehmender Lagerungsdauer der Seed-Partikel steigt. Es ist zu vermuten, dass während einkristalline Nanowürfel ein natürliches Nebenprodukt der AuNR-Synthese zu sein scheinen, die polykristallinen Kugeln das Ergebnis wenig stabiler Seed-Partikel-Dispersionen sind. Somit besteht die Möglichkeit, das letztere Partikelfraktion bereits in der Seed-Partikel-Dispersion

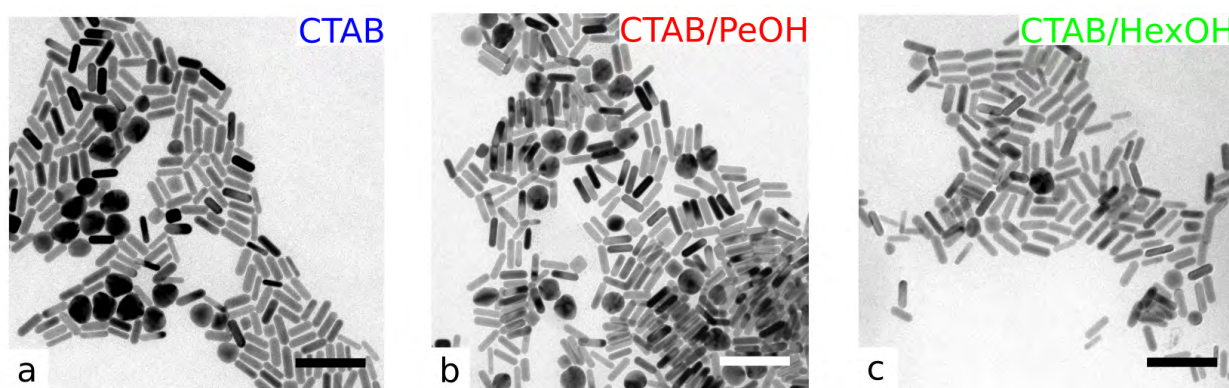


Abbildung 5.44: TEM-Abbildungen von Partikeln einer AuNR-Dispersion, hergestellt aus 2 Stunden gelagerten CTAB- (a), CTAB/PeOH- (b) und CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln (c). Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

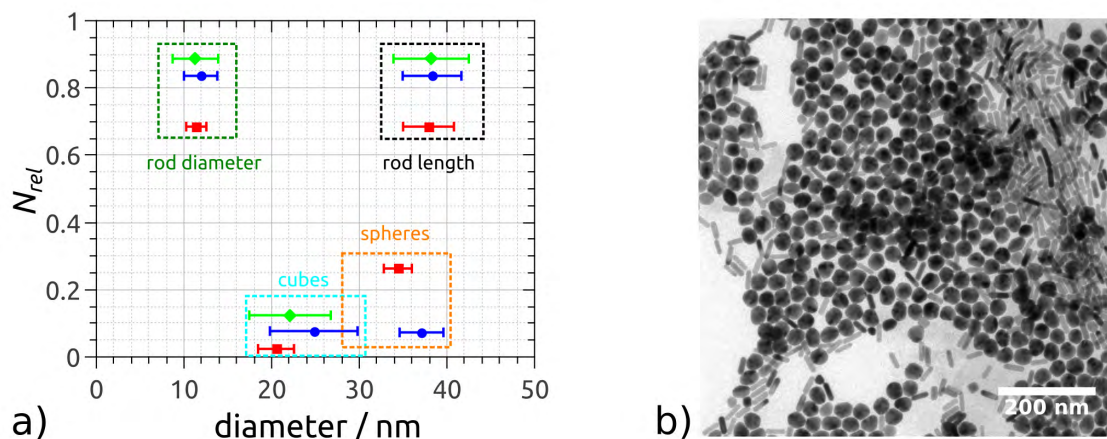


Abbildung 5.45: a) Zusammenfassung der Fitergebnisse der quantitativen TEM-Analyse von AuNR-Dispersionen die mit 2 Stunden gelagerten CTAB- (blaue Punkte) bzw. CTAB/PeOH- (rote Quadrate) CTAB/HexOH-stabilisierten (grüne Karos) Seed-Partikeln hergestellt wurden. Die Balken geben die Standardabweichungen der Gauß-Verteilungen an. N_{rel} ist gegen Stäbchenlänge (schwarzer Rahmen) und -durchmesser (grüner Rahmen) sowie Durchmesser der mehrfach verzwilligten Kugeln (orangener Rahmen) bzw. Kantenlänge der einkristallinen Würfel (türkiser Rahmen) aufgetragen. b) TEM-Abbildung von Partikeln einer AuNR-Dispersion, hergestellt aus 2 Stunden gelagerten CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeln. Abbildung a) ist Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

selbst entsteht und während der AuNR-Synthese lediglich weiter wächst. Dafür spricht die zum großen Teil undefinierte Morphologie der Partikel, die mit stark gealterten Seeds hergestellt wurden (vgl. Abbildung 5.42b).

Wie bereits bei der Verwendung verschiedenster Alkohole in Seed-Partikel-Dispersionen zur Herstellung von AuNRs diskutiert, nimmt die Ausbeute von AuNRs mit zunehmender Kettenlänge der *n*-Alkohole ab (vgl. Abbildung 5.39h). Hierbei steigt die Zahl der mehrfach verzwilligten, kugelförmigen Aggregate drastisch, wie es am Beispiel von CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeln gezeigt wurde. Die UV-Vis-NIR-Spektren in Abbildung 5.40b legen jedoch nahe, dass die Seed-Partikel in CTAB/PeOH-Lösungen stabiler sind als die in CTAB-Lösungen. Dies wird durch die Absorptionsbande der gealterten Seed-Partikel bei ca. 520 nm deutlich, die für CTAB/PeOH-stabilisierte Seed-Partikel bei gleicher Lagerungsdauer weit weniger ausgeprägt ist als die der CTAB-stabilisierten Dispersionen. Die quantitative TEM-Analyse zeigt jedoch, dass es sich durch die Verwendung von CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeln bei ca. 26% der in der AuNR-Synthese gebildeten Partikel um kugelförmige Aggregate und bei ca. 2% um Nanowürfel handelt. Im Vergleich dazu führen rein CTAB-stabilisierte Seeds zu etwa 7% Kugeln und zu 8% zu Würfeln. CTAB/HexOH-stabilisierte Seed-Partikel führen fast zu keinen Kugeln und etwa zu 12 % an Würfeln (siehe Anhang Tabelle B.9). In Abbildung 5.44 sind TEM-Abbildungen von AuNRs dargestellt, die mit 2

Stunden gelagerten CTAB-, CTAB/PeOH- beziehungsweise CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln hergestellt wurden. Die Betrachtung der Bildausschnitte in Abbildung 5.44 macht deutlich, dass die quantitative Aussage zur Partikelgrößenverteilung mit Hilfe nur einer TEM-Abbildung nicht möglich ist. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.45 neben der graphischen Zusammenfassung der Größenverteilungen eine weitere Aufnahme der Partikel einer AuNR-Dispersion gezeigt, die mit CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeln nach zwei Stunden Lagerung hergestellt wurde. Wie dort zu sehen ist, befinden sich in diesem Bereich der TEM-Probe erheblich mehr kugelförmige Partikel als AuNRs.

Nun stellt sich die Frage, warum *n*-Hexanol einen derart positiven, *n*-Pentanol hingegen einen negativen Einfluss auf die Entstehung und Stabilität der Seed-Partikel und somit auf die Qualität der AuNR-Dispersionen besitzt. Wie in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben, führen PeOH und HexOH durch ihren Einbau zu erheblichen Veränderungen der Struktur der CTAB-Mizellen: PeOH erhöht die Anzahl an Mizellen in der Dispersion und lässt dabei die Morphologie weitgehend unbeeinflusst. Dahingegen sind CTAB/HexOH-Mizellen langgestreckter bei gleichbleibender Dicke und damit insgesamt wesentlich größer. In beiden Fällen lagert sich verglichen mit reinen CTAB-Mizellen ca. doppelt soviel Wasser in die Mizellhülle ein. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Mizellstruktur und Stabilität der Seed-Partikel herzustellen, wurden SAXS-Messungen von 2 und 36 Stunden gelagerten

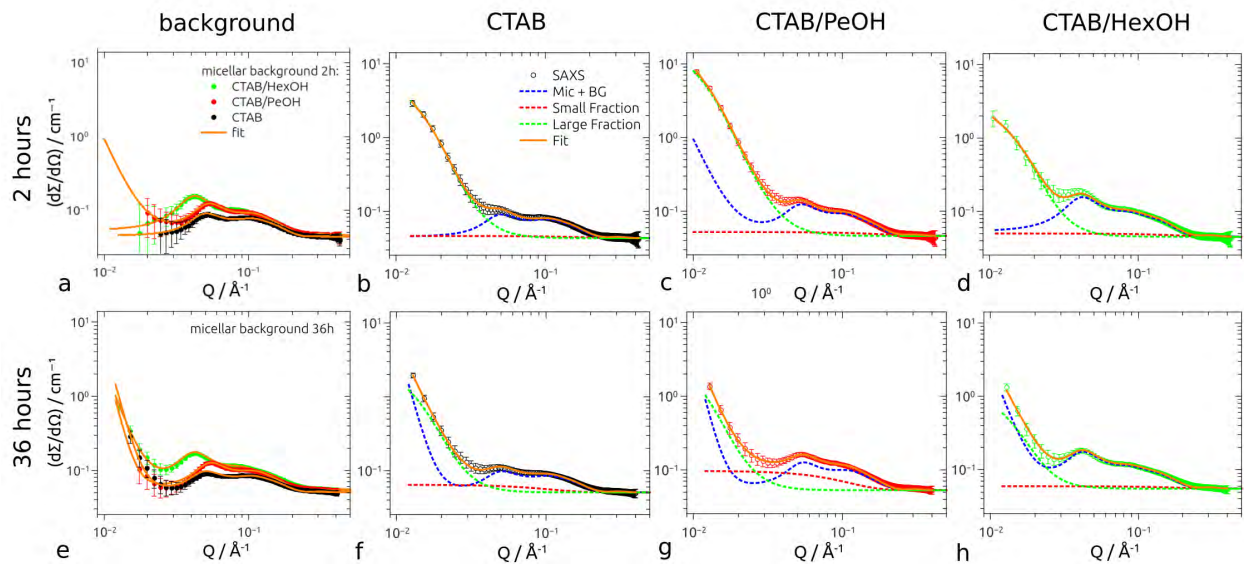


Abbildung 5.46: SAXS-Daten (Kreise) und -Fits (orangene Linien) von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH (rot) und CTAB/HexOH-Lösungen (grün). Die in a und e erhaltenen Fitmodelle wurden als Untergrund für alle Messungen nach 2 (obere Reihe) bzw. 36 Stunden (untere Reihe) nach Seed-Partikel-Synthese verwendet. Orangefarbene Linien symbolisieren den gesamten Fit, blau-gestrichelte Linien den Beitrag vom Untergrund, rot gestrichelte Linien den einer kleinen und grün gestrichelte Linien den einer großen Goldnanopartikel-Fraktion. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

Tabelle 5.19: *Ergebnisse der SAXS-Analyse von Seed-Partikeln in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen 2 und 36 Stunden nach ihrer Synthese. Die kleine Fraktion wurde mit einer LogNorm-Verteilung mit den Werten für Schwerpunkt μ_{SF} und relativer Verteilungsbreite σ_{SF} angenommen. Die größere Partikelfraktion konnte mit einer Gauß-Verteilung mit dem Erwartungswert X_{LF} und der Standardabweichung σ_{LF} beschrieben werden. Die Integrale der Verteilungen N_{SF} und N_{LF} wurden jeweils auf den Wert von CTAB-Dispersionen nach 2 Stunden normiert, um N_{SF}^{norm} und N_{LF}^{norm} zu erhalten.*

Seeds in	N_{SF}	N_{SF}^{norm}	$\mu_{SF} / \text{\AA}$	σ_{SF}	N_{LF}	N_{LF}^{norm}	$X_{LF} / \text{\AA}$	$\sigma_{LF} / \text{\AA}$	Vol-% $_{SF}$
CTAB - 2h	$8.2 \cdot 10^{-15}$	1.00	11.0	0.05	$1.4 \cdot 10^{-17}$	1.00	39.4	64.8	92.5
CTAB - 36h	$9.0 \cdot 10^{-16}$	0.11	20.5	0.05	$4.7 \cdot 10^{-18}$	0.34	39.4	64.8	96.4
CTAB/PeOH - 2h	$1.7 \cdot 10^{-14}$	2.07	11.0	0.05	$1.0 \cdot 10^{-17}$	0.71	39.4	82.6	97.1
CTAB/PeOH - 36h	$3.3 \cdot 10^{-15}$	0.40	19.8	0.05	$1.7 \cdot 10^{-18}$	0.12	39.4	96.7	99.6
CTAB/HexOH - 2h	$1.3 \cdot 10^{-14}$	1.59	11.0	0.05	$6.2 \cdot 10^{-18}$	0.44	39.4	64.8	97.9
CTAB/HexOH - 36h	$1.3 \cdot 10^{-14}$	1.59	11.0	0.05	$2.1 \cdot 10^{-18}$	0.15	39.4	64.8	99.3

Seed-Partikeln in CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen gemacht. In Kapitel 5.1 wurde bereits angedeutet, dass die hohe Konzentration an CTAB-Mizellen sowohl in den Seed-Partikel- als auch in den AuNR-Dispersionen die Auswertung der SAXS-Daten erschwert. Genauer gesagt ist eine exakte Modellierung der gestreuten Intensität ohne eine separate Beschreibung der durch die Mizellen gestreuten Intensität nicht möglich. Besonders deutlich wird das durch die Betrachtung der in Abbildung 5.46 dargestellten SAXS-Daten für Seed-Partikel-Dispersionen in CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen nach jeweils 2 und 36 Stunden Lagerung. Im Vergleich der CTAB-Mizellen besitzen die Goldpartikel zwar einen hohen Streukontrast zum Dispersionsmedium Wasser, allerdings ist die Anzahl der Mizellen um mehrere Größenordnungen höher als die der Seed-Partikel. Aus diesem Grund wurde vor jeder Messung der Seed-Dispersionen eine Wasser-Messung sowie eine Messung des jeweiligen mizellaren Untergrundes gemacht. Die Wassermessung wurde von der Mizell-Dispersions-Messung abgezogen und diese mit den entsprechenden Modellen aus Kapitel 5.2 und einem Polynom zur Beschreibung des Untergrundes durch die Kapillare angepasst. Alle weiteren Messungen wurden dann unter Einbeziehung dieses gefitteten Untergrunds mit zwei Goldpartikelfraktionen beschrieben. Die kleinere der beiden Fraktionen wurde mit einer LogNorm-Verteilung, die größere mit einer Gauß-Verteilung angenommen (vgl. Kapitel 2.5.6). Die gefitteten Werte hierfür finden sich in Tabelle 5.19 und die daraus resultierenden Verteilungsfunktionen sind in Abbildung 5.47 dargestellt. In Abbildung 5.46 ist zu erkennen, dass die SAXS-Streukurven im Bereich von $Q > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ vor allem vom Streubeitrag der Mizellen (blau gestrichelt) bestimmt werden. Bei kleineren Q dominiert die gestreute Intensität der größeren der beiden Goldnanopartikel-Fraktionen (grün gestrichelt). Die kleiner Partikelfraktion (rot gestrichelt) ist im Fit erst in den Streukurven der 36 Stunden gealterten Seed-Partikeln zu erkennen. Besonders ausgeprägt ist das Signal der kleinen Seed-Partikel-Fraktion in den CTAB/PeOH- und CTAB-Dispersionen. Durch die Betrachtung der gefitteten Werte der Partikelgrößenverteilung (vgl. Tabelle 5.19 und Abbildung 5.47) lässt sich

die Entwicklung der Streukurven mit zunehmender Partikelalterung verstehen. Zum einen unterscheidet sich die kleine Fraktion der Seed-Partikel in den CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH nach zwei Stunden Lagerung lediglich in der Anzahl an gebildeten Seed-Partikeln nicht aber in der Teilchengröße (vgl. Abbildung 5.47b). Im Vergleich der integralen Werte der Verteilungsfunktionen ist zu sehen, dass im Vergleich zu CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln die Zugabe von HexOH eine Zunahme der Seed-Partikel-Konzentration um das 1.6fache und die Verwendung von PeOH um das 2.1fache hervorruft. Im Fall von CTAB/PeOH-Mizellen lässt sich das damit erklären, dass während der Nanopartikelentstehung mehr katalytische Zentren in Form von Mizellen zur Verfügung stehen und damit mehr Seed-Partikel gebildet werden. Die Ergebnisse nach 36 Stunden legen nahe, dass diese Partikel ähnlich den unmodifizierten Seed-Partikeln relativ instabil sind. Das führt zu einer Verdopplung ihres Radius von einem auf zwei Nanometer, während die Partikelanzahl erheblich schwindet. Gemessen an der CTAB-Dispersion sind hier jedoch immer noch mehr Seeds vorhanden. Im Vergleich dazu verändern die CTAB-HexOH-stabilisierten Seedpartikel weder Größe noch Anzahl signifikant. Die große Partikelfraktion nimmt in allen drei Dispersionen nach 36 Stunden ab. Vermutlich sind diese Partikel kontinuierlich weiter gewachsen und damit nicht mehr im verwendeten Q -Bereich messbar. Wie zuvor vermutet, scheinen sich einige große Partikel bereits während der Synthese bzw. in den ersten beiden Stunden nach der Synthese der Seed-Partikel zu bilden. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der TEM-Analysen der Reaktionsprodukte der AuNR-Synthesen, durch die bereits vermutet wurde, dass sich durch die Alterung der Seed-Partikel Nukleationszentren für die Bildung morphologisch undefinierter Nanopartikel bilden. In der CTAB/HexOH-Dispersion lagen von vorn herein erheblich weniger große Partikel vor als in den beiden anderen Dispersionen. Für alle drei Dispersionen macht die Menge der großen Partikel zu jedem Zeitpunkt weniger als 8 Vol-% bezogen auf die Menge an kleinen Seed-Partikeln aus, für CTAB/HexOH sogar weniger als 3 Vol-%.

Zusammenfassend lässt sich über die Ergebnisse der SAXS-Analyse sagen, dass die Zugabe von PeOH zur Standardsynthese die Ausbeute der gebildeten Gold-Seed-Partikel im Vergleich zur Standardsynthese in CTAB-Lösung steigert. Die Seed-Partikel sind allerdings durch die CTAB- beziehungsweise CTAB/PeOH-Mizellen nicht ausreichend gut stabilisiert und wachsen durch Koaleszenz der kleinen Seed-Partikel innerhalb einiger Stunden. Die so entstandenen größeren Seed-Partikel führen bei einer Weiterverwendung in der AuNR-Synthese zur erhöhten Bildung von mehrfach verzwilligten, kugelförmigen Partikeln im Vergleich zur AuNR-Synthese unter Verwendung frisch synthetisierter Seed-Partikel. Im Gegensatz dazu scheinen die langgestreckten, verhältnismäßig großen CTAB-HexOH-Mizellen die Seed-Partikel effizient gegen Koaleszenz zu schützen. Die verbesserte Stabilisierung der kleinen Goldnanopartikel durch langgestreckte Mizellen lässt sich folgendermaßen verstehen: Zuerst geht man von der Adsorption von Bromidionen auf den Goldnanopartikeln aus und

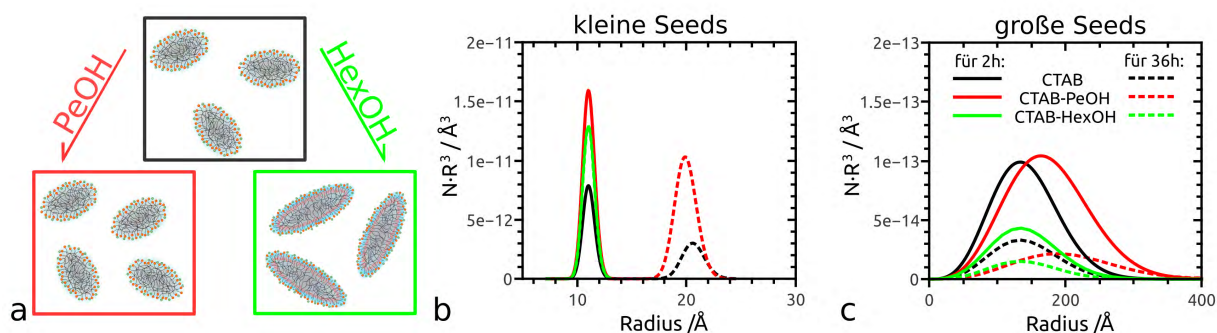


Abbildung 5.47: a) Schematische Darstellung der Morphologieänderung von CTAB-Mizellen (schwarz umrahmt) durch Einbau von *n*-Pentanol (PeOH, rot umrahmt) bzw. *n*-Hexanol (HexOH, grün umrahmt). Größenverteilung des Radius von Seed-Partikeln hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Lösungen (grün) nach 2 (durchgezogene Linien) und 36 Stunden (gestrichelte Linien) der kleinen (b) und der großen (c) Seed-Partikelfraktion. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

damit verbunden der Bildung von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den nun negativ geladenen Goldoberflächen und den positiv geladenen Mizellen (vgl. Kapitel 2.3.4).^[60–63] Damit verbunden adsorbieren die Mizellen direkt an den Goldnanopartikeln und schützen diese sterisch vor der Aggregation mit anderen Partikeln als eine Art Goldpartikel-Mizell-Cluster, wie er für Silbernanopartikel bereits vorgeschlagen wurde.^[59] Um diese Vermutungen zu stützen und den Stabilisierungsmechanismus im Detail zu verstehen, wurden Rechnungen zur Kollisionskinetik der Seed-Partikel-Dispersionen durchgeführt, die in Kapitel 5.6.2 beschrieben werden.

5.6.2 Stoßhäufigkeit von Seed-Partikel und Mizellen

Anhand der Stoßhäufigkeit von Nanopartikeln in Dispersionen lässt sich deren Stabilität abschätzen. Im Folgenden wird die Berührung zweier Partikel als Stoß oder auch Kollision verstanden. Dabei wird der Abstand der Partikeloberflächen zueinander null. Geht man davon aus, dass bei solch einem Stoß zweier Goldnanopartikel diese aneinander haften bleiben, spricht man von Aggregation. Strukturiert sich zusätzlich die Oberfläche des gebildeten größeren Partikels so, dass die entstehende Oberfläche kleiner wird als die der beiden individuellen Ausgangspartikel, so wird der gesamte Vorgang als Koaleszenz bezeichnet. Für CTAB-Mizellen ist die Bildung eines größeren Partikels in Folge einer Kollision nicht zu erwarten, da sich die Mizellen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (vgl. Kapitel 2.2). Daher werden sich diese unverändert nach einem Stoß weiter bewegen, sofern es überhaupt zu einem solchen kommt. Später wird gezeigt, dass die repulsive Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Mizellen so groß ist, dass man davon ausgehen kann, dass diese sich abstoßen, bevor es zu einer Berührung kommt.

Durch Berechnungen der Stoßhäufigkeit von Seed-Partikeln lassen sich mit der Annahme, dass jeder Stoß die Bildung eines größeren Partikels zur Folge hat, quantitative Aussagen über deren Verwendbarkeit in einer weiterführenden AuNR-Synthese machen. Bestehen zwischen den Partikeln abstoßende Kräfte beispielsweise in Form von Coulomb-Wechselwirkungen zweier gleichartig geladener Partikel, so verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer Kollision dieser Partikel. Besitzen die Partikel entgegengesetzte Ladungen, ziehen sich die Partikel gegenseitig an und es kommt zu einer Erhöhung der Kollisionswahrscheinlichkeit. Zudem erhöhen attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Kollisionshäufigkeit der Partikel gegenüber der rein durch die brownische Bewegung getriebenen Stoßrate. In Kapitel 2.4 wurde für die schnelle Koagulation die Gleichung:^[127,223]

$$J_r = -\frac{dn}{dt} = \frac{4k_B T}{3\eta} n^2 = k_r n^2 \quad (5.42)$$

und für die langsame Koagulation die folgende Gleichung formuliert:^[127,223]

$$J_s = -\frac{dn}{dt} = \frac{4k_B T}{3\eta W} n^2 = k_s n^2 \quad . \quad (5.43)$$

J_s bezeichnet die Anzahl an Stößen und somit die Reduzierung der Partikelkonzentration n in einem gewissen Zeitintervall dt . T ist die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und η die dynamische Viskosität. W beinhaltet das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von schneller zu langsamer Koagulation:

$$W = \frac{k_r}{k_s} \quad (5.44)$$

und damit einen Faktor, wie stark sich die Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergien der Partikel untereinander auf die Stoßrate auswirkt. Bei rein attraktiven Wechselwirkungen der Partikeln untereinander ist $0 < W < 1$. Stoßen sich die Partikel hingegen ab, wird $W > 1$ und damit die Stoßrate geringer gegenüber der rein durch die brownische Bewegung bestimmten Stoßhäufigkeit.

Letztlich beschreibt Gleichung 5.42 die Anzahl an Stößen zweier identischer, kugelförmiger Partikel pro Sekunde, die sich daraus ergibt, dass sich diese Partikel aufgrund der brownischen Bewegungen zufällig begegnen. Im Fall CTAB-stabilsierter Seed-Partikel liegen im Idealfall zwei verschiedene Partikel-Fraktionen und somit dreierlei mögliche Wechselwirkung vor: Mizelle zu Mizelle, Seed-Partikel zu Seed-Partikel und Seed-Partikel zu Mizelle. Zudem handelt es sich bei den Mizellen um anisotrope und nicht kugelförmige Partikel, weshalb sich deren Wechselwirkungen miteinander als auch mit Seed-Partikeln erheblich von sphärischen Partikeln unterscheiden. Um diese Gegebenheiten mit in die Berechnung der Stoßhäufigkeit von Seed-Partikeln einzubeziehen, wurde folgendes Vorgehen gewählt, welches im Folgenden

detailliert besprochen wird:

1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_r
2. Berechnung der Wechselwirkungsenergie $V_t = V_R + V_A$ zwischen Seed-Partikeln
3. Berechnung von $V_t = V_R + V_A$ zwischen CTAB-Mizellen unter Berücksichtigung der anisotropen Morphologie
4. Berechnung von $V_t = V_R + V_A$ zwischen CTAB-Mizellen und Seed-Partikeln
5. Bestimmung von W und der Geschwindigkeitskonstanten $k_s = \frac{k_r}{W}$
6. Berechnung der Stoßhäufigkeit von CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln

5.6.3 Dynamische Viskosität

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_r nach Gleichung 5.42 wird die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums benötigt. Diese erhöht sich verglichen mit der des reinen Lösungsmittels, sobald sich Partikel in der flüssigen Phase befinden. Nach Einstein wird die dynamische Viskosität einer verdünnten Dispersion von kugelförmigen Partikeln lediglich durch den Volumenbruch ϕ der Partikel innerhalb der Dispersion und der ursprünglichen dynamischen Viskosität des Dispersionsmediums η_0 bestimmt:^[127,318]

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \dots, \quad (5.45)$$

solange $\phi < 0.1$. Da sich die Volumenbrüche der Mizellen in den oben beschriebenen CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen nur geringfügig voneinander unterscheiden, lässt sich mit dieser Formel nicht erklären, warum CTAB/HexOH-Lösungen makroskopisch wesentlich viskoser sind als CTAB- und CTAB/PeOH-Lösungen. In Kooperation mit Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert und seinem Mitarbeiter Herrn M.Sc. Martin Thoma vom Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) der FAU Erlangen-Nürnberg wurde die dynamische Viskosität für diese drei Dispersionen mittels Rheologie bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.48 graphisch dargestellt. Hieraus ergab sich für CTAB-Dispersionen eine dynamische Viskosität von 1.02 mPas, die etwa dem Wert von reinem Wasser entspricht ($\eta_{H_2O} = 1.005$ mPas bei 20°C).^[319] Die Zugabe von PeOH führt zu einer geringen Erhöhung der Viskosität auf 1.23 mPas, die Zugabe von HexOH zu einer sehr deutlichen Erhöhung auf 2.58 mPas. Vermutlich bewirkt in CTAB/PeOH-Lösungen die erhöhte Konzentration an Mizellen und die damit verbundene Erhöhung von ϕ den Viskositätsanstieg (siehe Gleichung 5.45). In CTAB/HexOH-Lösungen spielt zusätzlich

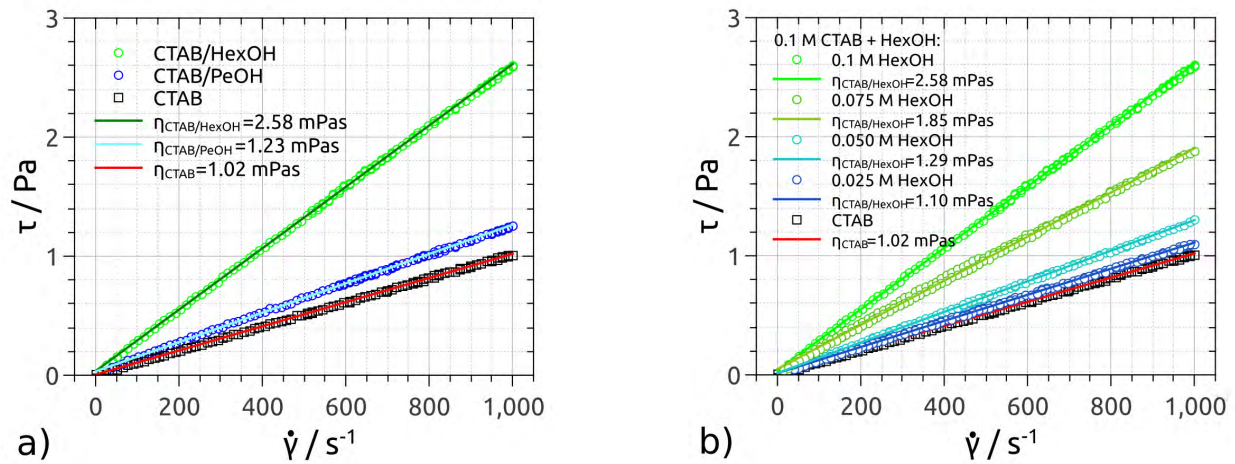


Abbildung 5.48: a) Scherspannung τ als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für wässrige $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (schwarze Vierecke), CTAB/PeOH- (blaue Kreise) und CTAB/HexOH-Lösungen (grüne Kreise) und b) für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (schwarze Vierecke) mit steigender HexOH-Konzentration: 0.025 (dunkelblau), 0.050 (cyan), 0.075 (grasgrün) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (hellgrün). Durchgezogene Linie zeugen lineare Fits aus deren Anstieg die dynamische Viskosität η bestimmt wurde.

die ausgeprägte morphologische Anisotropie der Mizellen eine Rolle. Dies wird durch die steigenden Werte von η mit zunehmender HexOH-Konzentration in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen besonders deutlich. In Abbildung 5.48b ist am zunehmenden Anstieg der Scherspannung τ als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ mit steigender HexOH-Konzentration zu erkennen, dass die dynamische Viskosität mit der HexOH-Konzentration zunimmt. In Kapitel 5.2.3 wurde gezeigt, dass CTAB-Mizellen mit zunehmender HexOH-Konzentration in der Lösung bei gleichbleibender Dicke länger werden und somit morphologisch anisotroper. Die Auftragung

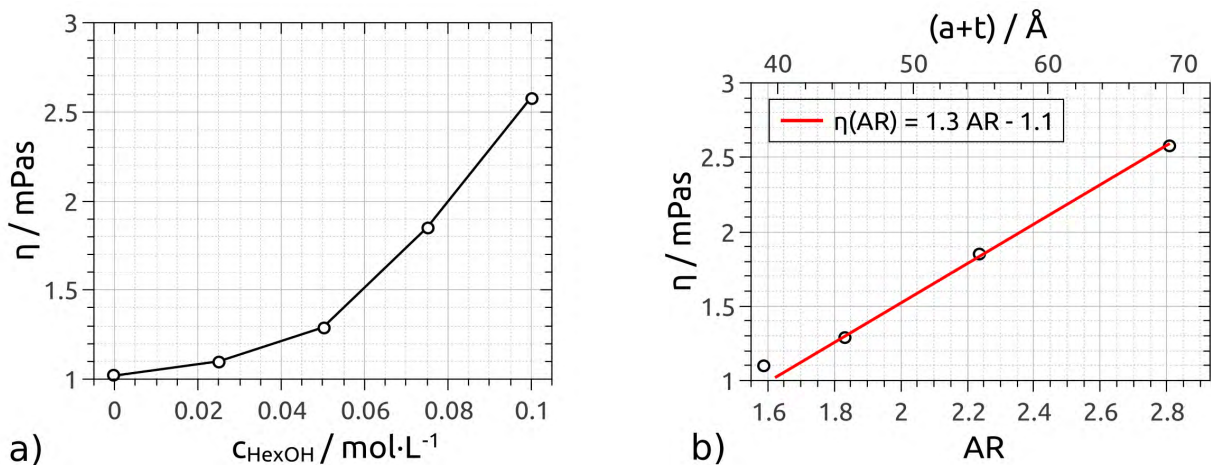


Abbildung 5.49: Dynamische Viskosität η (schwarze Kreise) von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen in Abhängigkeit der HexOH-Konzentration c_{HexOH} (a) sowie vom Aspektverhältnis AR und der langen Halbachse inklusive Dicke der Hülle $a + t$ (b) inklusive linearem Fit (rote Linie).

von η in Abhängigkeit der HexOH-Konzentration (c_{HexOH}) in Abbildung 5.49a beziehungsweise des Aspektverhältnisses AR der CTAB/HexOH-Mizellen (siehe Abbildung 5.49b) macht deutlich, dass die dynamische Viskosität direkt proportional mit dem AR der Mizellen und damit mit deren morphologischer Anisotropie nach:

$$\eta(AR) = 1.3 \cdot AR \text{ mPas} - 1.1 \text{ mPas} \quad (5.46)$$

zunimmt.

5.6.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_r

Um die Kollisionsrate für schnelle Koagulation J_r nach Gleichung 5.42 zu bestimmen, wird neben der dynamischen Viskosität die Partikelkonzentration n benötigt. Wie in Kapitel 5.6.1 beschrieben, führt die Seed-Partikelsynthese in CTAB/PeOH-Lösung zur höchsten Konzentration an Seed-Partikeln verglichen mit den CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen. Daher wurde im Folgenden angenommen, dass es in dieser Synthese zum vollständigen Umsatz von $HAuCl_4$ zu Seed-Partikeln kommt. Die sich ergebende Konzentration an Seed-Partikeln würde in diesem Fall $4.41 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ betragen. Relativ dazu wurden anhand der SAXS-Ergebnisse die Konzentrationen der übrigen Seed-Partikel-Dispersionen berechnet und sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst. Die berechneten Werte für die Stoßraten J_r , die Halbwertszeiten $t_{1/2}$, die Geschwindigkeitskonstanten k_r sowie die Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls in Tabelle 5.20

Tabelle 5.20: *Dynamische Viskosität η , Diffusionskoeffizient D , Korrektur des Reibungskoeffizienten für ellipsoidale Partikel $\frac{f}{f^*}$, Ausgangspartikelkonzentration n_0 und Kollisionsrate J_r für Gold-Seed-Partikel mit $R_s=1.1\text{nm}$ (seeds 2h), $R_s=2.2\text{nm}$ (seeds 36h), CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen und Seed-Partikel in den entsprechenden Dispersionen.*

parameter	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$		$1.23 \cdot 10^{-3}$		$2.58 \cdot 10^{-3}$
$D_{Mic} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$7.36 \cdot 10^{-11}$		$6.11 \cdot 10^{-3}$		$2.26 \cdot 10^{-3}$
$\frac{f}{f^*}$	1.0214		1.0214		1.0988
n_0 / m^{-3}	$5.63 \cdot 10^{23}$		$6.34 \cdot 10^{23}$		$3.69 \cdot 10^{23}$
$J_r / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{30}$		$1.82 \cdot 10^{30}$		$2.95 \cdot 10^{29}$
	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h
n_0 / m^{-3}	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.33 \cdot 10^{19}$	$4.41 \cdot 10^{20}$	$8.56 \cdot 10^{19}$	$3.37 \cdot 10^{20}$
$D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$1.98 \cdot 10^{-10}$	$9.89 \cdot 10^{-11}$	$1.64 \cdot 10^{-10}$	$8.20 \cdot 10^{-11}$	$7.82 \cdot 10^{-11}$
$J_r / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$2.47 \cdot 10^{23}$	$2.98 \cdot 10^{21}$	$8.82 \cdot 10^{23}$	$3.32 \cdot 10^{22}$	$2.46 \cdot 10^{23}$
$k_r / \text{m}^3\text{s}^{-1}$	$5.47 \cdot 10^{-18}$	$5.47 \cdot 10^{-18}$	$4.53 \cdot 10^{-18}$	$4.53 \cdot 10^{-18}$	$2.16 \cdot 10^{-18}$
$t_{1/2} / \text{s}$	$8.60 \cdot 10^{-4}$	$7.83 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$

angegeben. Zusätzlich wurde der Faktor $\frac{f}{f^*}$ für CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen berechnet. Dieser Wert beschreibt den Faktor um den der Diffusionskoeffizient für ellipsoidale Partikel gegenüber volumenäquivalenten Kugeln abnimmt (siehe Kapitel 2.4).^[127] Insbesondere die Betrachtung der Halbwertszeiten, die im Fall der 2 Stunden gealterten Seed-Partikel unterhalb einer Millisekunde liegen und für die 36 Stunden gealterten Proben unter 10 ms, macht deutlich, dass die Theorie der schnellen Koagulation die experimentellen Ergebnisse zur Seed-Partikelstabilität nicht beschreiben kann. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel die Berechnung der Wechselwirkungsenergie und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der langsamen Koagulation $k_s = \frac{k_r}{W}$ aus Gleichung 5.43 im Fokus stehen.

5.6.5 Wechselwirkungsenergie V_t zwischen Seed-Partikeln

Für kugelförmige Partikel ist die Bestimmung der Wechselwirkungsenergie V_t , wie in Kapitel 2.4 ausführlich beschrieben, eindeutig durchführbar. Zur Berechnung des Oberflächenpotentials der Seed-Partikel benötigt man deren Oberflächenladung q . Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Bromidionen, die sich als Gegenionen der CTA^+ -Moleküle in Lösung befinden auf der Goldnanopartikel-Oberfläche mit einer Bedeckung von ca. 1.4 nm^{-2} adsorbieren.^[60,61,63] Das Oberflächenpotential ψ_0 der Seed-Partikel kann dann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\psi_0(R_s) = \frac{-1.4 \cdot e R_s}{\epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa R_s)} \text{nm}^{-2} \quad . \quad (5.47)$$

e entspricht der Elementarladung, R_s ist der Radius der kugelförmigen Partikel, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität des Dispersionsmediums und κ die inverse Debye-Länge. Mithilfe der Van-der-Waals-Anziehung (siehe Kapitel 2.4) und Coulomb-Abstoßung für Seed-Partikel, kann nun die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Partikelabstandes (Abstand der geometrischen Schwerpunkte der Partikel, r) berechnet werden. Die Ergebnisse der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen $V_A(r)$ sowie der repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen $V_R(r)$ sind in Abbildung 5.50a, die Gesamtenergie $V_t(r) = V_A(r) + V_R(r)$ ist in Abbildung 5.50b dargestellt. V_A wird erst bei niedrigen Abständen H_0 der Partikeloberflächen zueinander so stark, um V_R vollständig zu kompensieren. Dementsprechend ist die Wechselwirkungsenergie bei $H_0 \geq 3 \text{ \AA}$ repulsiv und die Stoßwahrscheinlichkeit der Partikel wird gegenüber der schnellen Koagulation geringer. Hierdurch wird die Stoßhäufigkeit gegenüber der schnellen Koagulation herabgesetzt. Wachsen die 2 Stunden gealterten Seed-Partikel aufgrund von Koaleszenz, so sind die größeren Partikel wesentlich stabiler. Grund hierfür ist das steigende Oberflächenpotential, nimmt man eine gleichbleibende Beladungsdichte der Partikeloberfläche mit Bromidionen an. Zusätzlich ist die

Tabelle 5.21: Seed-Partikelradius R_s und Radius einer Kugel mit gleichem Oberflächeninhalt wie dem der Mizellen R_A sowie Anzahl an Elementarladungen z und das daraus errechnetes Oberflächenpotential ψ_0 .

parameter	CTAB	CTAB/PeOH	CTAB/HexOH
R_A / nm	2.95	2.94	3.73
z	66	57	85
ψ_0 / V	0.102	0.088	0.086
	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h
R_s / nm	1.10	2.04	1.10
z	-21.2	-73.6	-21.2
ψ_0 / V	-0.166	-0.213	-0.166

Konzentration der gealterten, größeren Partikel wesentlich geringer und damit nach Gleichung 5.43 ihre Kollisionsrate. Diese Rechnungen erklären, warum größere Goldnanopartikel (z.B. Goldnanorods) wesentlich stabiler sind als die kleinen Seed-Partikel. Jedoch verhindern die starken Van-der-Waals-Anziehungen der Goldpartikel untereinander eine hohe Konzentration von AuNRs in wässrigen Dispersionen.

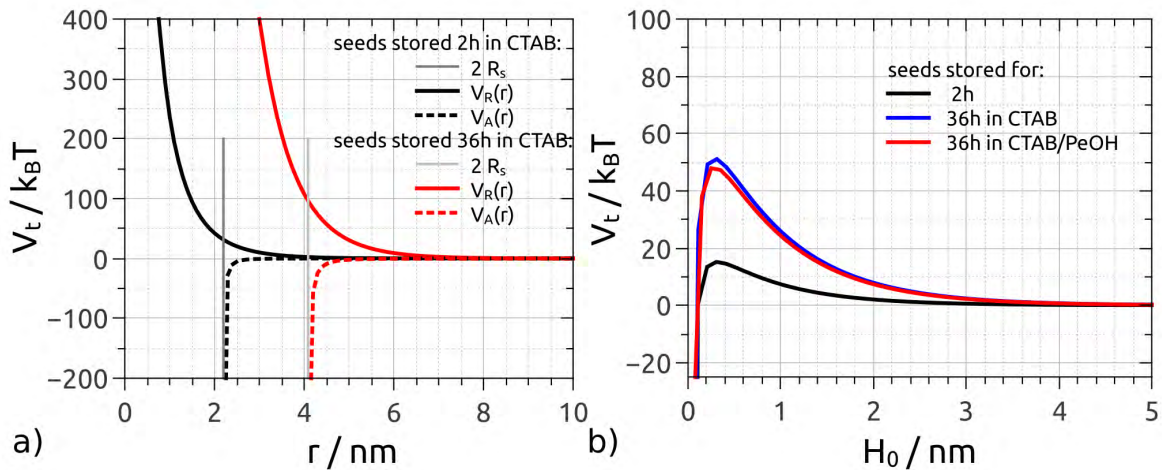


Abbildung 5.50: a) Repulsive V_R (durchgezogene Linien) und attraktive Wechselwirkungsenergie V_A (gestrichelte Linie) von 2 Stunden (schwarz) und 36 Stunden gealterten (rot) Gold-Seed-Partikeln in wässriger $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung als Funktion des Partikelabstandes r . Graue Linien symbolisieren die Berührung der Partikel bei einem Oberflächenabstand von $H_0 = 0$. In b) ist die resultierende gesamte Wechselwirkungsenergie V_t als Funktion von H_0 für 2 (schwarz) und 36 Stunden gealterte Seed-Partikel in CTAB- (blau) und CTAB/PeOH-Lösung (rot) dargestellt. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

5.6.6 Wechselwirkungsenergie V_t zwischen CTAB-Mizellen

Morphologisch isotrope Mizellen

Für die Berechnung des Oberflächenpotentials sowie der Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Mizellen wurde der Radius R_A einer Kugel mit gleichem Oberflächeninhalt angenommen. Eine Kugel mit Radius R_S besitzt den Oberflächeninhalt A_o^{sph} nach:

$$A_o^{sph} = 4\pi R_S^2 \quad . \quad (5.48)$$

Der Oberflächeninhalt eines Rotationsellipsoids mit den Halbachsen a und b kann berechnet werden durch:

$$A_o^{ell} = 2\pi b \left[b + \frac{a^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \right) \right] \quad . \quad (5.49)$$

Für ein core-shell Ellipsoid wie in Abbildung 5.51 dargestellt wird entsprechend a durch $a + t$ und b durch $b + t$ ersetzt. Die Kombination der Gleichungen 5.48 und 5.49 kann zur Bestimmung des Radius R_A einer dem Ellipsoid oberflächenäquivalenten Kugel verwendet werden:

$$R_A = \sqrt{\frac{A_o^{ell}}{4\pi}} \quad . \quad (5.50)$$

Zur Berechnung der Oberflächenladung $q = z \cdot e$ der Mizellen wurde die Anzahl an Elementarladungen z den Fitergebnissen des Strukturfaktors der Kontrastvariations-SANS-Messungen aus Abschnitt 5.3 entnommen. Diese Werte sind in Tabelle 5.21 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich reine CTAB-Mizellen das höchste Oberflächenpotential von etwa 102 mV besitzen, während die Berechnungen für alkohol-modifizierte Mizellen Werte von 88 mV für CTAB/PeOH und 86 mV für CTAB/HexOH lieferten. Das ist konsistent mit der Substitution einiger CTAB-Moleküle innerhalb der Mizellen durch Alkohol-Moleküle, die zwangsläufig zu einer verringerten Oberflächenladungsdichte führt. Im Vergleich dazu verleiht die Adsorption von Bromidionen auf der Goldnanopartikel-Oberfläche den Goldpartikeln eine weit höhere Oberflächenladung und somit ein im Vergleich zu den Mizellen erhöhtes Oberflächenpotential von 166 mV für 2 Stunden und 210 mV für 36 Stunden gealterte Seed-Partikel.

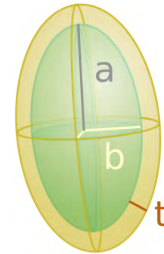


Abbildung 5.51: *Rotationsellipsoid mit den Halbachsen a , $b = c$ und Schichtdicke t . Diese Abbildung ist Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]*

Um $V_t(r)$ der Mizellen zu berechnen, muss die anisotrope Form der CTAB-Mizellen

beachtet werden, da bei gleichbleibendem Abstand der Mizellen zueinander deren relative Orientierung die Stärke der Wechselwirkungsenergie bestimmt. Oberflächenabstand H_0 und Partikelabstand r sind für anisotrope Partikel nicht länger über:

$$H_0 = r - 2R_s \quad (5.51)$$

verbunden, wie in Abbildung 5.52a schematisch dargestellt ist. Bei gleichbleibenden r sind für verschiedene Orientierungen der Mizellen unterschiedlichste Werte für H_0 wahrscheinlich. So besteht bei $r = 2(a + t)$ eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sich die Mizellen treffen, sobald diese in einer Reihe angeordnet sind und somit $H_0 = 0$ wird. Bei $r \leq 2(b + t)$ kollidieren die Mizellen unausweichlich miteinander, da hier eine parallele Orientierung der Mizellen bei minimalen Abstand vorliegt. Um diesen Orientierungseinfluss der morphologisch anisotropen Mizellen auf den Oberflächenabstand H_0 für Berechnungen der Wechselwirkungsenergie zu berücksichtigen, wurde in dieser Arbeit ein effektiver Radius $R_{eff}(r)$ eingeführt. Dieser beschreibt den Radius einer Kugel, der in Abhängigkeit des Partikelabstandes r die Wahrscheinlichkeit einer Partikelkollision beinhaltet. In Abschnitt 5.6.6 wird daher beschrieben, wie $R_{eff}(r)$ berechnet und für die Bestimmung von $V_t(r)$ eingesetzt wurde.

Effektiver Radius von morphologisch anisotropen Mizellen

Die Rotation der ellipsoidalen Mizellen um die Halbachsen b und c führt zu einer Kugel mit Radius $R_s = a + t$ und Oberfläche A_o^{sph} (siehe Gleichung 5.48). Nähern sich zwei Mizellen, so überlappen sich die Rotationskugeln sobald $r < 2(a + t)$. Das sich überlappende Volumen der

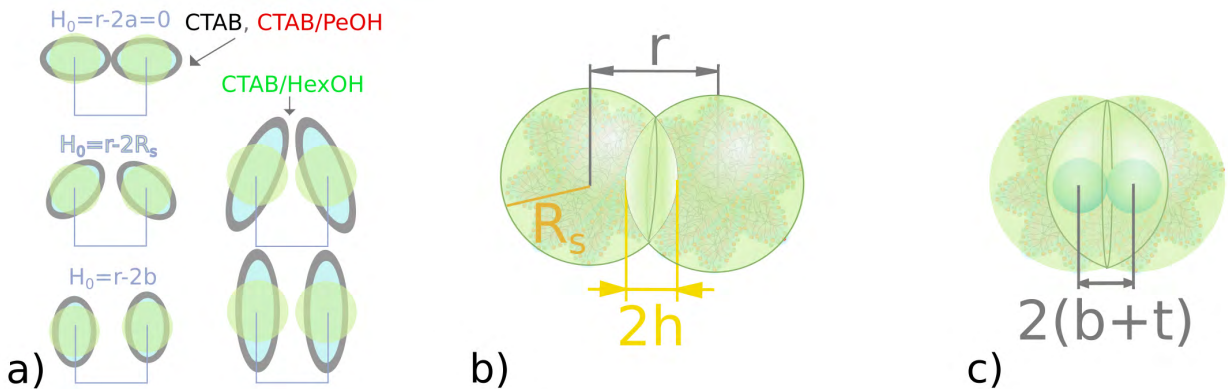


Abbildung 5.52: a) Schematische Darstellung der Orientierungsabhängigkeit von H_0 zweier ellipsoidaler Partikel mit konstanten r zueinander: CTAB-, CTAB/PeOH- (links) und CTAB/HexOH-Mizellen (rechts). In grün ist zum Vergleich eine volumenäquivalente Kugel angedeutet. b) Rotation der Ellipsoide führt zu einer Kugel mit $R_s = a + t$. Zwei sich nähernde Kugeln beginnen sich zu überlappen sobald $r < 2(a + t)$. c) Die maximal mögliche Überschneidung der Kugeln ist bei $r = 2(b + t)$ erreicht, bevor die Mizellen unausweichlich kollidieren.

Kugeln besteht aus zwei Kugelsegmenten mit jeweils der Höhe $h = R_s - \frac{r}{2}$ (siehe Abbildung 5.52b) und dem Flächeninhalt der Kugelkappe A_o^{seg} von:

$$A_o^{seg}(r) = 2\pi R_s \left(R_s - \frac{r}{2} \right) \quad . \quad (5.52)$$

Die maximale Überlappung der Kugeln erfolgt bei $r = 0$, da hier hier das Kugelsegment der einen Kugel genau mit dem verbleibenden Kugelsegment der zweiten übereinander liegt:

$$A_o^{seg}(r = 0) = 2\pi R_s^2 = \frac{A_o^{sph}}{2} \quad . \quad (5.53)$$

Die relative Überlappung lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$A^{rel}(r) = \frac{A_o^{seg}(r)}{\frac{A_o^{sph}}{2}} = \frac{2\pi R_s (R_s - \frac{r}{2})}{2\pi R_s^2} = 1 - \frac{r}{2R_s} = 1 - \frac{r}{2(a+t)} \quad . \quad (5.54)$$

Bei vollständiger Überlagerung der Rotationskugeln wird $A^{rel}(r) = 1$. Befindet sich r im Bereich von $0 < r < 2(a+t)$ ergibt sich eine relative Überlappung zwischen 0 und 1. Im Inneren der Kugeln befinden sich die Mizellen. Diese können einen minimalen Abstand von $r = 2(b+t)$ nicht unterschreiten, da sie sich unterhalb dieses Abstandes durchdringen müssten (vgl. Abbildung 5.52c). Entsprechend ist bei diesem r die Wahrscheinlichkeit γ_{H_0} am größten, dass der Abstand der Oberflächen H_0 einen Werte von $H_0 = 0$ annimmt, sich die Mizellen also berühren müssen. Hierfür gilt dann $\gamma_{H_0} = 1$. Dies ist bei $A_o^{seg}(r) \geq A_o^{seg}[r = 2(b+t)]$ erreicht und es gilt:

$$\gamma_{H_0}(r) = \frac{A_o^{seg}(r)}{A_o^{seg}[r = 2(b+t)]} \quad , \quad \begin{aligned} \gamma_{H_0}[r < 2(b+t)] &= 1 \\ \gamma_{H_0}[r > 2(a+t)] &= 0 \end{aligned} \quad , \quad (5.55)$$

was wiederum unter Berücksichtigung von $A^{rel}(r)$ aus Gleichung 5.54 äquivalent ist zu:

$$\gamma_{H_0}(r) = \frac{1 - \frac{r}{2(a+t)}}{1 - \frac{b+t}{2(a+t)}} \quad , \quad \begin{aligned} \gamma_{H_0}[r < 2(b+t)] &= 1 \\ \gamma_{H_0}[r > 2(a+t)] &= 0 \end{aligned} \quad , \quad (5.56)$$

oder in der intuitiveren, linearen Schreibweise:

$$\gamma_{H_0}(r) = -\frac{1}{(a+t) - (b+t)} \frac{r}{2} + \frac{(a+t)}{(a+t) - (b+t)} \quad , \quad \begin{aligned} \gamma_{H_0}[r < 2(b+t)] &= 1 \\ \gamma_{H_0}[r > 2(a+t)] &= 0 \end{aligned} \quad . \quad (5.57)$$

$A^{rel}(r)$ und $\gamma_{H_0}(r)$ sind als Funktion von $\frac{r}{2}$ in Abbildung 5.53 dargestellt. In diesen Abbildungen ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeit einer Kollision, d.h. $H_0 = 0$ linear zunimmt, sobald der halbe Abstand $\frac{r}{2}$ der Mizellen zueinander kleiner ist als deren lange Halbachse

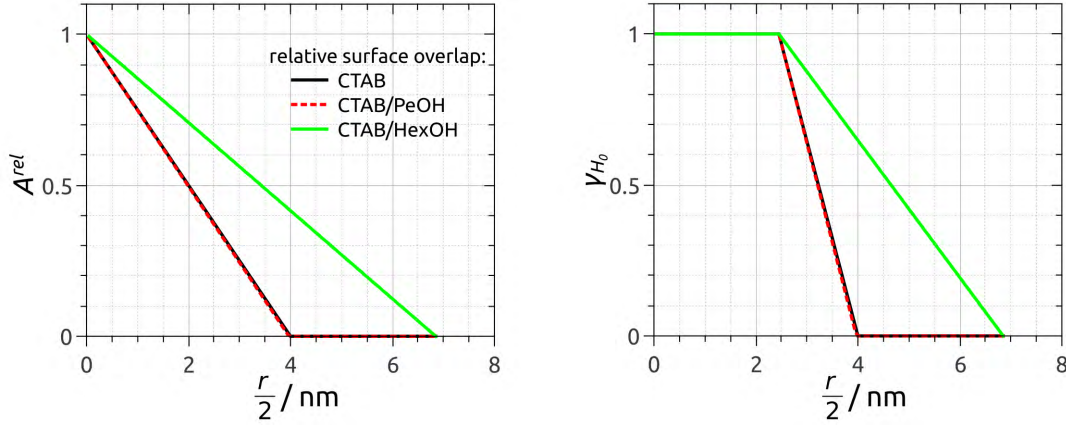


Abbildung 5.53: a) Relative Überlappung A^{rel} zweier Kugeln mit Radius $R_s = a + t$ abhängig von $\frac{r}{2}$ für CTAB- (schwarz, $R_s = 4.00$ nm), CTAB/PeOH- (rot, $R_s = 3.97$ nm) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün, $R_s = 6.85$ nm). b) Wahrscheinlichkeit $\gamma_{H_0}(r)$, dass $H_0 = 0$ mit höchster Wahrscheinlichkeit bei $\frac{r}{2} < b + t = 2.46$ nm.

$(a + t)$ und 1 wird, sobald diese sich bei $\frac{r}{2} = b + t$ unweigerlich berühren. Die Mizellen werden im Folgenden als Kugeln mit einem Radius $R_{eff}(r)$ beschrieben, wobei sich $R_{eff}(r)$ mit dem wahrscheinlichsten Wert für H_0 ändert:

$$R_{eff}(r) = \gamma_{H_0}(r) \cdot \frac{r}{2} + (1 - \gamma_{H_0}(r)) \cdot R_s \quad (5.58)$$

und H_0 wird abhängig von r :

$$H_0(r) = r - 2R_{eff}(r) \quad (5.59)$$

R_s bezeichnet hier den Radius einer Kugel bei großen Abständen r , bei denen die morphologische Anisotropie der Mizellen keine Auswirkungen mehr auf ihre Wechselwirkungsenergie V_t besitzt. Daher können die Mizellen bei großen r als Kugeln mit Radius R_s angenommen und so V_t berechnet werden. Für R_s können verschiedene Werte wie der volumenäquivalente Radius, der oberflächenäquivalente Radius R_A , die kurze $(b + t)$ oder die lange Halbachse $(a + t)$ diskutiert werden. Für die weitere Berechnung des Oberflächenpotentials ist es konsistent R_A (vgl. Gleichung 5.50) für die folgenden Rechnungen zu verwenden und daher in Gleichung 5.58 einzusetzen.

Durch die Kombination der Gleichungen 5.57 und 5.58 entspricht $R_{eff}(r)$ im Bereich von $b + t < \frac{r}{2} < a + t$ einer quadratischen Funktion mit der ersten Ableitung:

$$\frac{dR_{eff}(r)}{dr} = -\frac{1}{(a-b)} \frac{r}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{(a+t) + R_A}{a-b} \right) \quad (5.60)$$

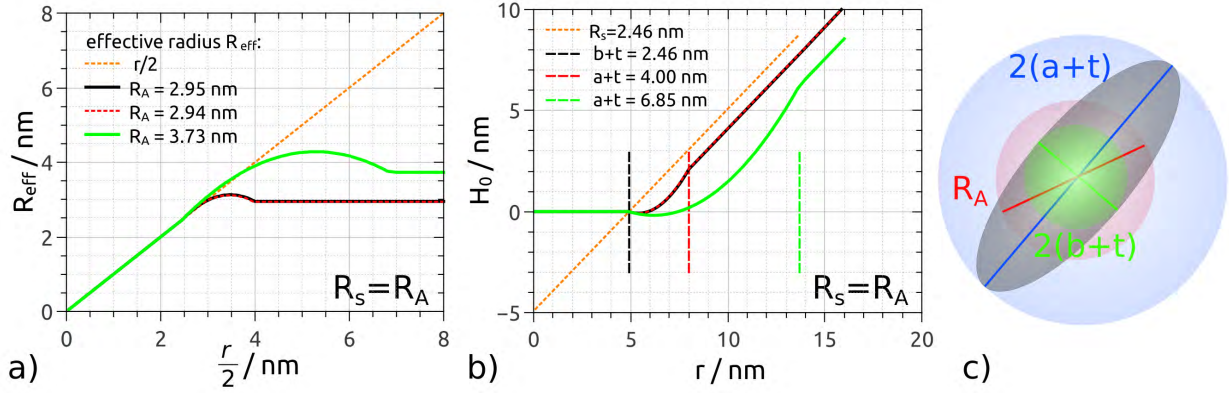


Abbildung 5.54: Effektiver Radius R_{eff} (a) von ellipsoidalen CTAB- (schwarz, $R_A = 2.95$ nm), CTAB/PeOH- (rot, $R_s = 2.94$ nm) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün, $R_s = 3.73$ nm) in Abhängigkeit von $\frac{r}{2}$ und berechnet nach Gleichung 5.58 mit $R_A = R_s$. H_0 (b) als Funktion von r wurde nach Gleichung 5.59 mithilfe von $R_{eff}(r)$ berechnet. In orange ist H_0 für eine Kugel mit Radius $R_s = b + t = 2.46$ nm berechnet worden. Vertikale Linien symbolisieren $r = 2(b + t)$ (schwarz, $2(b + t) = 4.94$ nm) und $r = 2(a + t)$ für CTAB- und CTAB/PeOH- (rot, $2(a + t) = 8.00$ nm) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün, $2(a + t) = 13.70$ nm). In c) sind die Abstände $2(a + t)$ (blau), $2(b + t)$ (grün) und R_A (rot) schematisch anhand einer Ellipse dargestellt.

$R_{eff}(r)$ hat daher ein Maximum bei:

$$\frac{r}{2} = \frac{(a + t) + R_A}{2} \quad (5.61)$$

für $b + t < R_A < a + t$. Der effektive Radius der Mizellen $R_{eff}(r)$ wurde nun für CTAB- ($R_A = 2.95$ nm), CTAB/PeOH- ($R_A = 2.94$ nm) und CTAB/HexOH-Mizellen ($R_A = 3.73$ nm) in Abhängigkeit des halben Abstandes der Kugelschwerpunkte berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.54a dargestellt.

Berechnet man nach Gleichung 5.59 zusätzlich den wahrscheinlichsten Oberflächenabstand H_0 der Mizellen, so erkennt man in Abbildung 5.54b, dass H_0 bei $(b + t) < \frac{r}{2} < R_A$ negativ wird. Der Grund hierfür ist die quadratische Form von $R_{eff}(r)$, die dazu führt, dass in diesem Bereich der effektive Radius $R_{eff}(r)$ größer wird als der halbe Abstand der Mizellen zueinander. Dies würde der Durchdringung der Mizellen entsprechen und ist physikalisch daher unsinnig. Es wird daher eine Berechnung für $R_{eff}(r)$ benötigt, in der $R_{eff}(r)$ für kleine $\frac{r}{2}$ dem minimal möglichen effektiven Radius $b + t$ entspricht ($\lim_{r \rightarrow 0} R_{eff} = b + t$). Für große Werte hingegen muss gelten: $\lim_{r \rightarrow \infty} R_{eff} = R_A$. Mit diesen Anforderungen lässt sich Gleichung 5.58 nun erweitern:

$$\begin{aligned} R_{eff}(r) &= \gamma_{H_0}(r) \cdot R_{eff}(r, b + t) + (1 - \gamma_{H_0}(r)) \cdot R_{eff}(r, R_A) \\ &= \gamma_{H_0}(r) \cdot \left[\gamma_{H_0}(r) \frac{r}{2} + (1 - \gamma_{H_0}(r))(b + t) \right] + (1 - \gamma_{H_0}(r)) \cdot \left[\gamma_{H_0}(r) \frac{r}{2} + (1 - \gamma_{H_0}(r))R_A \right] \\ &= \gamma_{H_0}(r) \cdot [(1 - \gamma_{H_0}(r))(b + t - R_A)] + \gamma_{H_0}(r) \frac{r}{2} + (1 - \gamma_{H_0}(r))R_A \end{aligned}$$

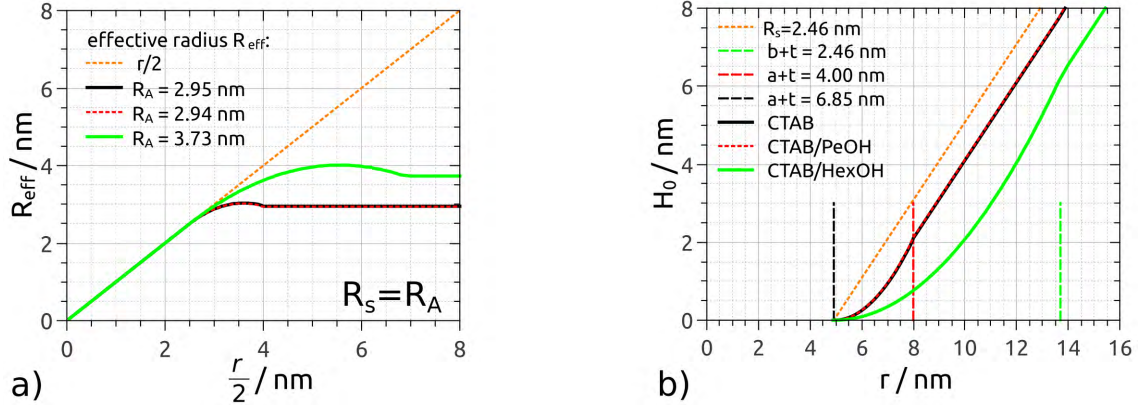


Abbildung 5.55: Effektiver Radius $R_{eff}(r)$ (links) ellipsoidaler CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) in Abhängigkeit von $\frac{r}{2}$ berechnet nach Gleichung 5.62. H_0 (rechts) wurde als Funktion von r nach Gleichung 5.59 mithilfe von $R_{eff}(r)$ berechnet. Hilfslinien sind bezeichnet wie in Abbildung 5.54.

(5.62)

Durch diesen Zusammenhang ist gewährleistet, dass sich bei großen γ_{H_0} , also bei hoher Kollisionswahrscheinlichkeit der Mizellen der Wert für $R_{eff}(r)$ dem minimal möglichen Wert von $(b+t)$ nähert. Wird die Wahrscheinlichkeit einer Kollision kleiner, so nähert sich $R_{eff}(r)$ dem Wert einer Kugel R_A , deren Wechselwirkungen sich von einem anisotropen Teilchen bei genügend großer Entfernung ($\frac{r}{2} > (a+t)$) nicht unterscheiden lassen. Hierdurch bleiben die errechneten Werte für $R_{eff}(r)$ stets unterhalb von $\frac{r}{2}$ und dementsprechend $H_0 \geq 0$. Die Berechnung von $R_{eff}(r)$ führt zu einem Maximalwert von R_{eff} (siehe Abbildung 5.54a) und nimmt für große Abstände der Mizellen den Wert von R_A an. $H_0(r)$ steigt für $\frac{r}{2} > (a+t)$ linear mit $\frac{r}{2}$ an. So ist es nach Gleichung 5.51 ebenfalls für kugelförmige Partikel zu erwarten. Die berechneten $R_{eff}(r)$ und $H_0(r)$ verhalten sich demnach den Erwartung eines anisotropen Partikels entsprechend und scheinen daher ein physikalisch sinnvolles Modell für die Berücksichtigung des Einflusses der Anisotropie der Mizellen auf die Wechselwirkungsenergie zu liefern.

Berechnung von V_t morphologisch anisotroper Mizellen

Die Wechselwirkungsenergie V_t unter Berücksichtigung der Anisotropie der Mizellen wurde nun für $R_s = R_A$ durch die Kombination der Gleichungen 2.46, 2.48 und 2.42 berechnet. Die errechneten Werte von V_t sind in Abhängigkeit des Abstandes der Mizellen zueinander in Abbildung 5.56a dargestellt. Als Vergleich wurde V_t ebenso für kugelförmige Partikel mit $R_s = R_A$ berechnet. Hierzu wurde lediglich R_A in die entsprechenden Gleichungen eingesetzt und nicht der vom Abstand abhängige Wert von R_{eff} wie im Fall der anisotropen Partikel. Vergleicht man die anisotrop berechneten $V_t(r)$ aus Abbildung 5.56a mit den isotrop

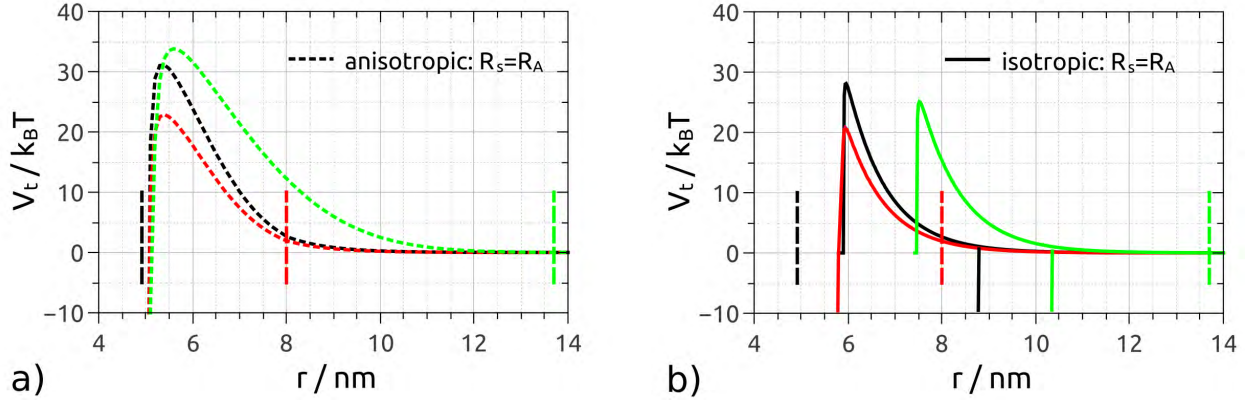


Abbildung 5.56: Wechselwirkungsenergie V_t zwischen zwei CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) als Funktion des Partikelabstandes r . V_t wurde zum Vergleich für anisotrope Partikel mit $R_s = R_A$ nach Gleichung 5.62 (a) und für kugelförmige Partikel mit $R_s = R_A$ (b) berechnet. Vertikale Linien markieren die Abstände $r = b + t$ (schwarz), $r = a + t$ für CTAB- und CTAB/PeOH- (rot) und $r = a + t$ für CTAB/HexOH-Mizellen (grün).

berechneten Kurven in 5.56b, so lassen sich deutliche Unterschiede feststellen. CTAB/PeOH-Mizellen besitzen von den drei betrachteten Systemen laut SAXS-SANS-Analyse das niedrigste Oberflächenpotential (vgl. Tabelle 5.21) und liegen daher bei beiden Berechnungen ein wenig unterhalb der anderen Kurven. CTAB/HexOH-Mizellen erhalten wegen ihrer erhöhten Oberfläche einen größeren Wert für R_A . Im Fall der Rechnung für kugelförmige Partikel ist die Wechselwirkungsenergie hierdurch im Vergleich zu den kleineren Mizellen zu größeren Werten von r verschoben. Ansonsten sind sich die Kurvenverläufe sehr ähnlich. Dies spiegelt allerdings nicht die ausgeprägte Anisotropie der CTAB/HexOH-Mizellen wieder. Die anisotrop gerechneten $V_t(r)$ hingegen ähneln sich bei $r \approx 2(b+t)$ für alle Mizellen, fallen mit steigenden r für CTAB- und CTAB-PeOH-Mizellen jedoch wesentlich schneller ab als für CTAB/HexOH-Mizellen und werden bei $2(a+t) > 8$ nm null. Für CTAB/HexOH-Mizellen ($2(a+t) = 13.7$ nm) ist selbst bei 14 nm noch eine geringe Abstoßung zu erwarten. Da jedoch die Orientierung zweier Mizellen in einer Reihe (longitudinale Anordnung) relativ unwahrscheinlich gegenüber allen weiteren Orientierungen ist, wird $V_t(r)$ an dieser Stelle sehr klein.

Abschließend zu diesem Abschnitt lässt sich sagen, dass die Verwendung eines abstandsabhängigen Parameters $R_{eff}(r)$ zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie $V_t(r)$ zum erwarteten Verlauf von $V_t(r)$ für ellipsoidale Mizellen führt. $R_{eff}(r)$ beinhaltet dabei die morphologischen Parameter, die durch SAXS/SANS-Analysen der Mizellen erhalten wurden. $R_{eff}(r)$ beinhaltet durch γ_{H_0} ein Maß dafür, wie die Stoßwahrscheinlichkeit zweier Mizellen durch ihre Anisotropie mit abnehmenden Abstand r zunimmt. Der Verlauf von $R_{eff}(r)$ ändert sich deutlich mit zunehmender Anisotropie der Mizellen und wirkt sich so unmittelbar auf die Berechnung von $V_t(r)$ aus.

5.6.7 Wechselwirkungsenergie V_t zwischen CTAB-Mizellen und Seed-Partikeln

CTAB-Mizellen und mit Bromidionen bedeckte Gold-Seed-Partikel verfügen über gegensätzlich geladene Oberflächen. Die Coulomb-Wechselwirkungen sind daher - im Gegensatz zu den bisherigen Rechnungen - ausschließlich attraktiv. Qualitativ würde man daher die Bildung von Clustern aus Seed-Partikeln und Mizellen erwarten. Im Folgenden wird daher die Bildung dieser Cluster im Vordergrund stehen. Zur Berechnung von $V_t = V_A + V_R$ wurden die Gleichungen 2.51 (für V_R) und 2.47 (für V_A) verwendet, die jeweils die Wechselwirkungsenergie zweier nicht identischer Partikel beschreiben. Für Seed-Partikel wurde der Radius R_{Au} der durch die SAXS-Analyse in Kapitel 5.6.1 erhalten wurde, verwendet. Das bedeutet für frisch synthetisierte Seed-Partikel (2 Stunden nach ihrer Synthese) wurden Partikel mit $R_{Au} = 1.1$ nm angenommen. Für CTAB und CTAB/PeOH stabilisierte Seed-Partikel-Dispersionen waren nach 36 Stunden Lagerung lediglich noch Partikel mit $R_{Au} = 2.05$ nm für CTAB und $R_{Au} = 1.98$ nm für CTAB/PeOH-Dispersionen vorhanden. Daher sind im Folgenden auch für diese Dispersionen Rechnungen durchgeführt wurden. Da in CTAB/HexOH-Dispersionen keine Veränderung der Seed-Partikelgröße festzustellen war, existieren hierfür ausschließlich Rechnungen der ursprünglichen, kleineren Seed-Partikel. Für die Mizellen wurde in allen Rechnungen für R_s der effektive Radius $R_{eff}(r)$ verwendet, der in Kapitel 5.6.6 ausführlich beschrieben wurde. Der Oberflächenabstand zwischen Seed-Partikeln und Mizellen ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$H_0(r) = r - [R_{Au} + R_{eff}(r)] \quad . \quad (5.63)$$

Die berechneten Wechselwirkungsenergien der 2 und 36 Stunden gelagerten Seed-Partikel in wässrigen $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-, CTAB/PeOH und CTAB/HexOH-Dispersionen sind in Abbildung 5.57 in Abhängigkeit des Partikelabstands dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Anziehung zwischen Seed-Partikeln und Mizellen nahezu unabhängig vom zugesetzten Alkohol. Eine geringfügige Auswirkung der ausgeprägten Anisotropie der CTAB/HexOH-Mizellen ist allerdings im Bereich von $6 \text{ nm} < r < 9 \text{ nm}$ zu erkennen (siehe Abbildung 5.57a). Die Anziehungen zwischen den gealterten, größeren Seed-Partikeln mit den Mizellen sind zudem stärker als die der frischen Seed-Partikel und beginnen bei größeren H_0 wirksam zu werden (siehe Abbildung 5.57b). Für alle Systeme ist V_t negativ für $r < 10$ nm ($H_0 < 4$ nm) und damit ist eine Clusterbildung zwischen Mizellen und Seed-Partikeln hochwahrscheinlich. Die Bildung von Clustern bestehend aus einem Seed-Partikel und mehreren Mizellen wird ausführlich im folgenden Abschnitt (Kapitel 5.6.8) diskutiert.

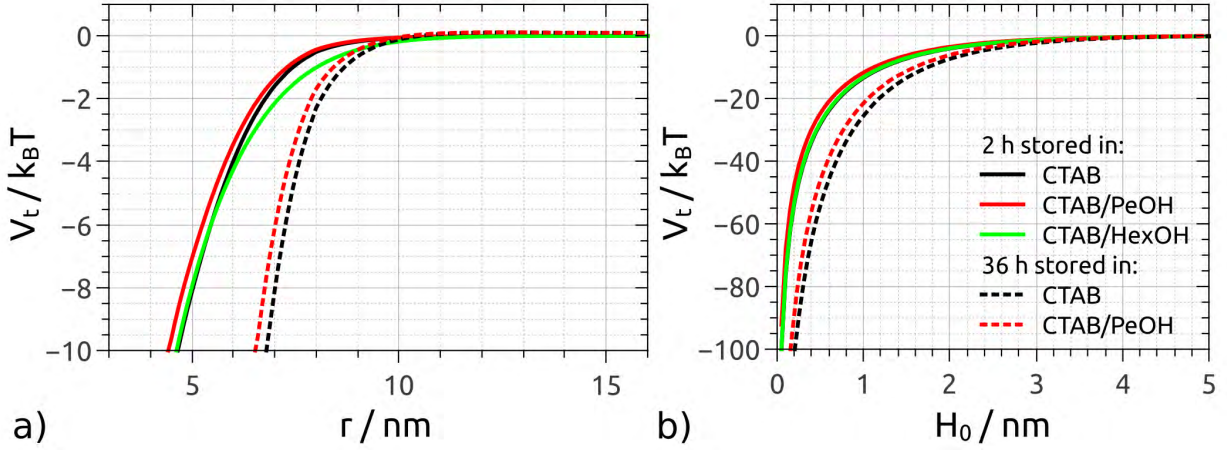


Abbildung 5.57: Wechselwirkungsenergie V_t zwischen 2 Stunden (durchgezogene Linien) und 36 Stunden (gestrichelte Linien) gelagerten Seed-Partikeln mit Radius R_{Au} mit CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün) als Funktion von r (a) und H_0 (b). H_0 wurde mithilfe von Gleichung 5.63 bestimmt. Die Anisotropie der Mizellen wurde, wie in Abschnitt 5.6.6 beschrieben, berücksichtigt.

5.6.8 Thermodynamik der Seed-Partikel-Mizell-Clusterbildung

Bewegen sich zwei anisotrope Partikel aufeinander zu, so ist mit abnehmendem Abstand r der Partikel zueinander eine Ordnung in Bezug auf die Orientierung der Partikel unausweichlich. Während die morphologisch anisotropen Partikel in isolierter Form frei um jede ihrer Achsen rotieren können, wird bei $r < 2(a + t)$ die Rotation um b und $c = b$ erheblich eingeschränkt. Diese Bewegungseinschränkung ist mit einer Entropieverringerung ΔS verbunden:^[90]

$$\Delta S = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) , \quad (5.64)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und Ω die Anzahl der möglichen Orientierungen zwischen Zustand 1 und 2 mit den Energien E und $E + \Delta E$ beschreibt. Die Anzahl der möglichen Orientierungen der Mizellen wird über ihren Abstand r zueinander bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der Parameter $\gamma_{H_0}(r)$ (siehe Gleichung 5.57) eingeführt, der die Wahrscheinlichkeit für den minimalen Oberflächenabstand der Partikel $H_0 = 0$ und somit deren Orientierung relativ zueinander beinhaltet. Sind die Mizellen weit genug voneinander entfernt ist $\Omega_1 = 1$ und es gilt:

$$\Omega_2 = \Omega_1 - \gamma_0(r) = 1 - \gamma_0(r) . \quad (5.65)$$

Nach Gleichung 5.55 lässt sich ΔS als Funktion von r folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta S(r) = k_B \ln \left[1 - \frac{A_o^{seg}(r)}{A_o^{seg}[r = 2(b + t)]} \right] = k_B \ln [1 - \gamma_{H_0}(r)] . \quad (5.66)$$

$\Delta S(r)$ beschreibt hierbei die Entropieänderung einer Mizelle als Funktion des Abstandes zu einer weiteren Mizelle. Die gesamte Entropieänderung zweier sich nähernder Mizellen ergibt sich somit aus der Summe von ΔS beider Mizellen:

$$\Delta S(r) = k_B \ln [1 - \gamma_{H_0}(r)]^2 = 2k_B \ln [1 - \gamma_{H_0}(r)] \quad . \quad (5.67)$$

Der Verlauf von $\Delta S(r)$ für CTAB, CTAB/PeOH und CTAB/HexOH-Mizellen ist in Abbildung 5.58a graphisch dargestellt. $\Delta S(r)$ wird negativ sobald $r \leq 2(a + t)$, da die Rotationskugeln der Mizellen beginnen sich zu überlappen. Außerdem wird $\Delta S(r)$ schlagartig sehr klein bei $r = 2(b + t)$, da sich hier die Mizellen in einer parallelen Konfiguration befinden und kaum noch um b und c rotieren können.

Im vorangegangenen Abschnitt (Kapitel 5.6.7) wurde die Bildung eines Clusters aus einem Seed-Partikel und einer Mizelle diskutiert. Um die Wahrscheinlichkeit abzuschätzen, dass sich durch die Anlagerung weiterer Mizellen an solch einem Cluster größere Cluster bilden, kann die Änderung der Gibbs-Energie (Freie Enthalpie, $\Delta G(r)$) als Triebkraft für eine solche Bildung in Abhängigkeit von r herangezogen werden:^[90]

$$\Delta G(r) = \Delta H(r) - T\Delta S(r) \quad (5.68)$$

Für die Bildung eines Clusters bestehend aus zwei Mizellen (Index 3) und einem Seed-Partikel (Index 2), der sich zwischen diesen Mizellen befindet, kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$\Delta G_{323}(r) = \Delta V_{323}(r) - T\Delta S_{33}(r) \quad (5.69)$$

Die Entropieänderung für diese Clusterbildung ist ausschließlich durch die anisotropen Mizellen ($\Delta S_{33}(r)$) gegeben, da sich die Entropie für die kugelförmigen Seed-Partikel durch die Bildung eines Clusters nicht ändert. Die Wechselwirkungsenergie eines Dimer-Clusters (ein Seed-Partikel und eine Mizelle) $V_{23}(r)$ und einer zweiten Mizelle wird im Folgenden durch $V_{323}(r)$ angegeben. In diesem Fall bezeichnet r den Abstand zwischen dem Seed-Partikel des Clusters und dem geometrischen Mittelpunkt der einzelnen Mizelle, wie es in Abbildung 5.58b dargestellt ist. Für die Berechnung von V_{323} muss beachtet werden, dass r sich vom Abstand der beiden Mizellen $r_{33} = r + (b + t) + R_{Au}$ unterscheidet. Es ergibt sich dann für $\Delta V_{323}(r)$:

$$\Delta V_{323}(r) = V_{23}(r) + V_{33}(r_{33}) \quad (5.70)$$

Hier bezeichnet V_{23} die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Mizelle und einem Seed-Partikel (vgl. Berechnung in Kapitel 5.6.7) und V_{33} die Wechselwirkungsenergie zwischen

zwei Mizellen (vgl. Berechnung in Kapitel 5.6.6). Die Gibbs-Energie $\Delta G_{323}(r)$ lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$\Delta G_{323}(r) = V_{23}(r) + V_{33}(r_{33}) - T\Delta S_{33}(r_{33}) \quad (5.71)$$

Die berechnete Gibbs-Energie für die Bildung eines Trimers bestehend aus zwei Mizellen und einem dazwischen befindlichen Seed-Partikel ist in Abbildung 5.58d als Funktion von r dargestellt. Die individuellen Beiträge von $V_{23}(r)$ (durchgezogene Linien) und $T \cdot \Delta S_{33}(r)$ (gestrichelte Linien) sind in Abbildung 5.58c gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass die Entropie innerhalb eines Clusters für CTAB/HexOH-Mizellen bei Abständen von $r \leq (a + t) + R_{Au}$

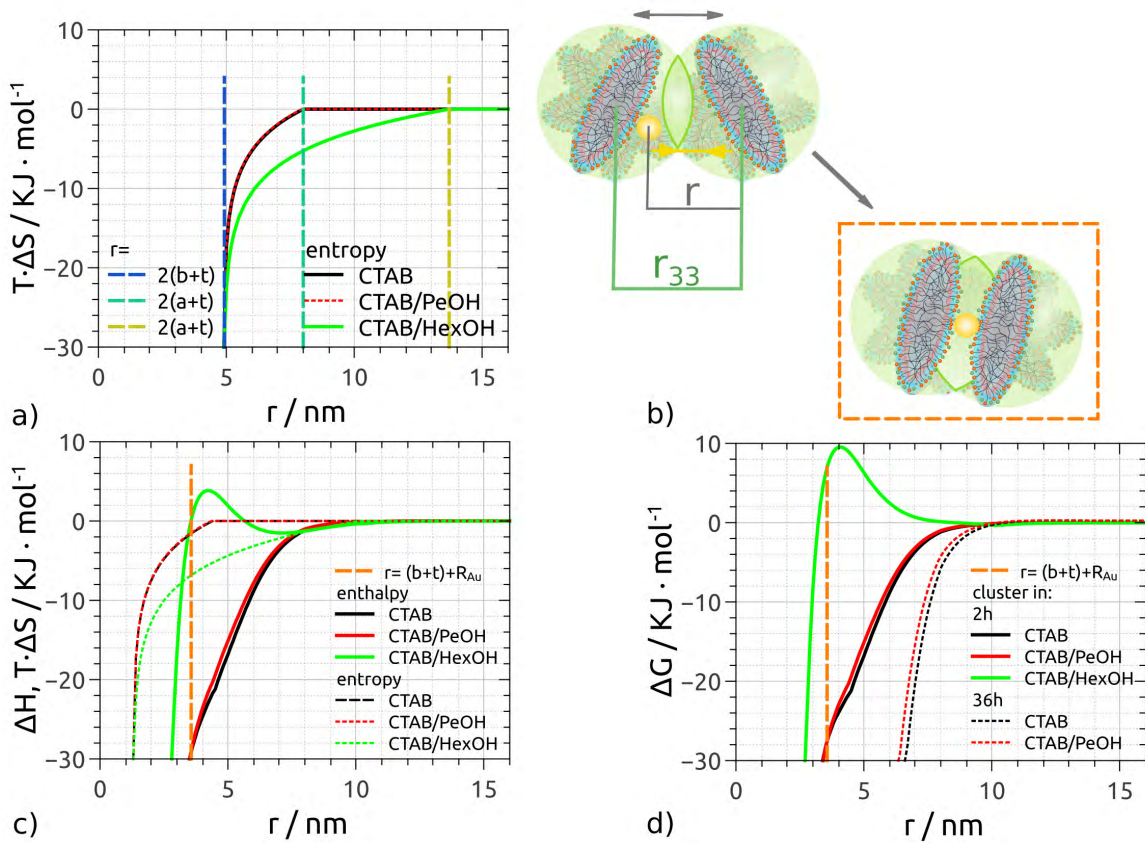


Abbildung 5.58: a) Entropieänderung $T \cdot \Delta S(r)$ als Funktion des Partikelabstandes r von zwei Mizellen bestehend aus CTAB (schwarz), CTAB/PeOH (rot) und CTAB/HexOH (grün) bei 303 K. Gestrichelte Linien symbolisieren charakteristische Abstände: transversale Orientierung der Mizellen ($r = 2(b + t)$, blau), longitudinale Orientierung von CTAB- und CTAB/PeOH-Mizellen ($r = 2(a + t)$, cyan) und CTAB/HexOH-Mizellen ($r = 2(a + t)$, gelb). In c) und d) ist r der Abstand zwischen Seed-Partikel und einer Mizelle, wobei $r > (b+t) + R_{Au}$ wie es schematisch in b) dargestellt ist. In c) repräsentieren durchgezogene Linien die molare Enthalpie $\Delta H(r)$ und gestrichelte Linien die molare Entropie $T \cdot \Delta S(r)$ als Funktion von r . Die orangefarbene Linie gibt den Abstand bei Kontakt von Seed-Partikel und beiden Mizellen wieder. In d) ist die molare Gibbs-Energie $\Delta G(r)$ für 2 h (durchgezogene Linien) und 36 h (gestrichelte Linien) gealterte Seed-Partikel dargestellt.

wesentlich stärker abnimmt verglichen mit CTAB oder CTAB/PeOH-Mizellen. Bei $r = (b + t) + R_{Au}$ sind beide Mizellen in Kontakt mit dem Seed-Partikel ($r_{33} = 2[(b + t) + R_{Au}]$). Für Cluster aus CTAB- und CTAB/PeOH-Mizellen ist $V_{323}(r)$ vollständig attraktiv, während Cluster mit CTAB/HexOH-Mizellen ein Minimum der Wechselwirkungsenergie bei $r \approx 7$ nm und ein Maximum bei $r \approx 4$ nm aufweisen. ΔG wird schließlich null bei einem Wert von $r = (b + t) + R_{Au}$. Dementsprechend wird ΔG für Cluster von Seed-Partikeln mit CTAB- und CTAB/PeOH-Mizellen negativ unterhalb von $r \approx 10$ nm. Das bedeutet, dass Cluster bestehend aus einem Seed-Partikel und zwei CTAB- oder CTAB/PeOH-Mizellen thermodynamisch stabil sind und sich daher höchstwahrscheinlich in diesen Dispersionen bilden. Hingegen können sich mit CTAB/HexOH-Mizellen keine stabilen Cluster mit mehr als einer CTAB/HexOH-Mizelle ausbilden, da hier ΔG stets positiv ist.

5.6.9 Langsame Koagulation isolierter Seed-Partikel und Mizellen

Die Berechnung der Kollisionsrate J_s nach Gleichung 5.43 erfordert die Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten von schneller zu langsamer Koagulation W , das mithilfe des dimensionslosen Abstandparameters s ausgedrückt werden kann (vgl. Kapitel 2.4.2):

$$W_s = 2 \int_0^\infty \exp\left(\frac{V_{t,ij}}{k_B T}\right) \frac{ds}{(s+2)^2} \quad . \quad (5.72)$$

Für Seed-Partikel mit Radius R_{Au} ergibt sich s_{22} zu:

$$s_{22} = \frac{H_0}{R_{Au}} = \frac{r}{R_{Au}} - 2 \quad . \quad (5.73)$$

Um die Anisotropie der Mizellen zu berücksichtigen, wird s_{33} mithilfe von R_{eff} berechnet:

$$s_{33} = \frac{H_0}{R_{eff}(r)} = \frac{r}{R_{eff}(r)} - 2 \quad . \quad (5.74)$$

Für Stöße von Mizellen mit Seed-Partikeln ergibt sich mit Gleichung 5.63 der dimensionslose Abstandsparameter zwischen einer Mizelle und einem Seed-Partikel s_{23} :

$$s_{23} = \frac{r - (R_{Au} + R_{eff}(r))}{\frac{1}{2}(R_{Au} + R_{eff}(r))} = \frac{2r}{R_{Au} + R_{eff}(r)} - 2 \quad . \quad (5.75)$$

Hierdurch lässt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der schnellen relativ zur langsamen Koagulation W jeweils zwischen Seed-Partikeln (W_{22}) und Mizellen (W_{33}) berechnen. Um W zwischen Seed-Partikeln und Mizellen W_{23} zu bestimmen, wird R_{Au} in Gleichung 5.73 durch $\frac{1}{2}[R_{Au} + R_{eff}(r)]$ ersetzt und H_0 durch $r - [R_{Au} + R_{eff}(r)]$. Durch

den Verlauf der Wechselwirkungsenergie $V_{23}(r)$ aus Abbildung 5.57 wurde geschlossen, dass Kollisionen von Mizellen mit Seed-Partikeln spontan unter der Bildung von Clustern ablaufen. $J_{s,23}$ wurde daher nicht für diese Zusammenstöße berechnet. Allerdings sind die Werte von W_{23} in Tabelle 5.22 mit aufgelistet. Diese liegen stets zwischen 0 und 1 und sorgen daher für eine Beschleunigung der Kollisionsrate im Vergleich zur Theorie der schnellen Koagulation. Das unterstreicht ein weiteres mal die rasche Bildung von Seed-Partikel-Mizell-Clustern.

Die Kollisionsgeschwindigkeiten für Seed-Partikel $J_{s,22}$ und CTAB-Mizellen $J_{s,33}$ können mithilfe von Gleichung 5.43 berechnet werden. Hierzu wird die Viskosität des Dispersionsmediums sowie die Partikelkonzentration n benötigt, die bereits in Tabelle 5.20 zusammengefasst wurden. Die Werte für W_{22} und W_{33} finden sich in Tabelle 5.22. Die errechnete zeitliche Veränderung der Partikelkonzentration $\frac{n}{n_0}$ ist in Abbildung 5.59 dargestellt. $\frac{n}{n_0}$ wurde hierfür auf die Ausgangskonzentration von Seed-Partikeln in CTAB/PeOH-Lösung (für die Berechnung von $J_{s,22}$) beziehungsweise die Anzahl an CTAB/PeOH-Mizellen (für die Berechnung von $J_{s,33}$) normiert, um die Kurvenverläufe besser vergleichen zu können:

$$\left(\frac{n(t)}{n_0}\right)_{norm} = \frac{n_0}{n_0(CTAB/PeOH)} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}}\right)} \quad (5.76)$$

Diese Berechnungen wurden aufgrund der Annahme gemacht, jede Partikelkollision hätte die Bildung eines größeren Partikels zur Folge. Dies würde das allmähliche Verschwinden der ersten Partikelfraktion bedeuten. Im Fall der Mizellen trifft das jedoch nicht zu, da es sich bei diesen um im Gleichgewicht befindliche, selbst-organisierte Strukturen handelt. Dennoch erhält man ein Verständnis über die Stoßraten innerhalb der CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen, weshalb die Ergebnisse in Abbildung 5.59b dargestellt sind.

Tabelle 5.22: Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der schnellen relativ zur langsamen Koagulation W von Gold-Seed-Partikeln W_{22} und CTAB-Mizellen W_{33} untereinander sowie Mizellen mit Seed-Goldpartikeln W_{23} sowie die resultierenden Stoßraten $J_{s,ij}$ und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die langsame Koagulation.

parameter	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
W_{33}	$3.67 \cdot 10^{11}$		$1.12 \cdot 10^8$		$3.56 \cdot 10^{12}$
$J_{s,33} / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$4.73 \cdot 10^{18}$		$1.63 \cdot 10^{22}$		$8.28 \cdot 10^{16}$
$t_{1/2} / \text{s}$	$1.19 \cdot 10^5$		$3.88 \cdot 10^1$		$4.46 \cdot 10^6$
	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h
W_{22}	$2.55 \cdot 10^5$	$4.15 \cdot 10^{20}$	$2.55 \cdot 10^5$	$2.15 \cdot 10^{19}$	$2.55 \cdot 10^5$
$J_{s,22} / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$9.72 \cdot 10^{17}$	7.18	$3.46 \cdot 10^{18}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$9.65 \cdot 10^{17}$
$t_{1/2} / \text{s}$	$2.19 \cdot 10^2$	$3.25 \cdot 10^{18}$	$1.27 \cdot 10^2$	$5.55 \cdot 10^{16}$	$3.49 \cdot 10^2$
W_{23}	0.27	0.25	0.28	0.27	0.26

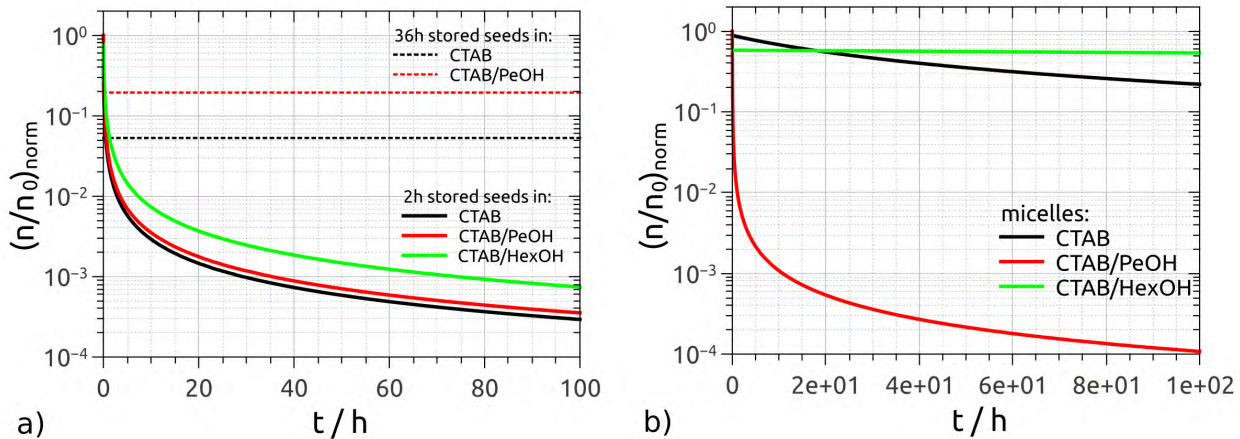


Abbildung 5.59: Zeitliche Veränderung der Partikelkonzentration $\frac{n}{n_0}$ von 2 Stunden (durchgezogene Linien) und 36 Stunden gelagerten (gestrichelte Linien) Seed-Partikeln (a) und Mizellen (b) in CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Lösungen (grün) auf die Maximalanzahl von n_0 in CTAB/PeOH-Lösungen normalisiert.

So kommt es durch die erhöhte Mizell-Konzentration in CTAB/PeOH-Lösungen zu $3.5 \cdot 10^3$ mal mehr Stoßprozessen verglichen mit CTAB-Lösungen. Im Gegensatz dazu kollidieren die CTAB/HexOH-Mizellen lediglich 0.02 mal so häufig wie Mizellen in unmodifizierten CTAB-Lösungen. Diese Aussagen können den Werten für $J_{s,33}$ der Tabelle 5.22 entnommen werden.

Nun lassen sich diese Werte in Zusammenhang mit den TEM-Ergebnissen zur Verwendung der Seed-Partikeldispersionen in der AuNR-Synthese (vgl. Kapitel 5.6.1 Abbildung 5.45) setzen. Durch die Verwendung von CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeln werden mit Abstand die meisten nicht-stäbchenförmigen Partikel gebildet. Dies ist vermutlich auf die Größe und Form der verwendeten Seed-Partikel zurückzuführen. Die erhöhte Stoßrate der CTAB/PeOH-Mizellen während der Seed-Partikel-Synthese könnte eine mögliche Erklärung dafür sein. Geht man davon aus, dass, wie in Kapitel 5.5 beschrieben, $[\text{AuBr}_4]^-$ -Ionen an die Mizelloberfläche binden, so führt die erhöhte Stoßrate der Mizellen untereinander zu einer unkontrollierteren Bildung von Seed-Partikeln als in CTAB- oder CTAB/HexOH-Lösungen. CTAB/HexOH-Mizellen stoßen weit weniger häufig, weshalb eine einheitlichere Seed-Partikelbildung ermöglicht wird.

Betrachtet man die Stoßraten $J_{s,22}$ in Tabelle 5.22 sowie die zeitlichen Verläufe von $\left(\frac{n}{n_0}\right)_{\text{norm}}$ in Abbildung 5.59a, so erkennt man, dass die experimentellen Ergebnisse zur Stabilität der Seed-Partikel nicht gut beschrieben werden können. Im Fall der 2 Stunden gealterten Seed-Partikel ist die errechnete Kinetik viel zu schnell. Nach diesen Berechnungen sind in CTAB-Lösung nach ca. 3 Minuten, in CTAB/PeOH-Lösung nach 2 Minuten und in CTAB/HexOH-Lösung nach 6 Minuten bereits 50% aller ursprünglichen Seed-Partikel koaguliert. Die experimentellen Befunde der UV-Vis-NIR-Untersuchungen zur Seed-Partikel-Stabilität (vgl. Kapitel 5.6.1) zeigen anders als die bisherigen Rechnungen weit stabilere

Partikel. Für CTAB und CTAB/PeOH stabilisierte Seed-Partikel sind ausgehend von den experimentellen Ergebnissen Halbwertszeiten von wenigstens 24 Stunden, für CTAB/HexOH stabilisierte Dispersionen Halbwertszeiten von mehreren Wochen zu beobachten. Der Grund für den großen Unterschied zwischen Experiment und Rechnung ist der Folgende: Die Theorie zur langsamen Koagulation beschreibt lediglich die Stoßrate in einem System mit einer einzigen Partikelfraktion (z.B. isolierte Seed-Partikel). Das bedeutet, dass Stöße zwischen verschiedenartigen Teilchen wie beispielsweise den Seed-Partikeln und den Mizellen nicht berücksichtigt werden.

Wie bereits gezeigt wurde, besitzen Seed-Partikel und CTAB-Mizellen attraktive Wechselwirkungen zueinander und bilden so in Lösung spontan Cluster bestehend aus einem Seed-Partikel und einer CTAB/HexOH-Mizelle oder mehreren CTAB- oder CTAB/PeOH-Mizellen. Im folgenden Abschnitt (Kapitel 5.6.10) werden daher über ein geometrisches Modell die Wechselwirkungen zweier solcher Cluster mit in die Berechnung der Stoßraten zweier Seed-Partikel in CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen einbezogen.

5.6.10 Langsame Koagulation der Seed-Partikel innerhalb von Seed-Partikel-Mizell-Clustern

Berechnung von V_t unter Berücksichtigung der Cluster-Orientierung

In den Kapiteln 5.6.7 und 5.6.8 wurde gezeigt, dass es sich bei den Seed-Partikeln in CTAB-Lösungen nicht um isolierte Goldpartikel handelt, sondern aus Clustern bestehend aus einem Seed-Partikel und einer Mizelle. Die Bildung dieser Dimere erfolgt aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen CTAB-Mizellen und Seed-Partikeln spontan. Die Bildung von Clustern aus einem Seed-Partikel und mehreren Mizellen ist in CTAB- und CTAB/PeOH-Lösungen möglich. Dahingegen sind Cluster eines Seed-Partikels mit mehreren CTAB-HexOH-Mizellen thermodynamisch instabil (siehe Kapitel 5.6.8). In der Betrachtung der Koagulation der Seed-Partikel-Mizell-Cluster müssen daher sowohl die Wechselwirkungsenergien der Seed-Partikel V_{22} untereinander als auch die der Mizellen V_{33} untereinander betrachtet werden. Beiträge durch die Wechselwirkungen zwischen Mizellen und Seed-Partikeln V_{23} können vernachlässigt werden, da sich diese zwischen Clustern mit den ursprünglichen Seed-Partikeln und solchen mit den aggregierten Teilchen nicht unterscheiden.

Die Wechselwirkungsenergie $V_t(r)$ als Funktion des Partikelabstandes zwischen zwei Clustern ist in hohem Maß von deren relativer Orientierung zueinander abhängig. Beispielhaft wurden Berechnungen für die kombinierten Wechselwirkungsenergien $V_t(r)$ für drei verschiedene Situationen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 5.60 graphisch dargestellt. Der erste Fall (Abbildung 5.60b) geht von Dimeren aus, die sich mit einander zugewandten Seed-Partikeln nähern. Dementsprechend ist V_t für große r von der

Abstoßung der Seed-Partikel geprägt. Die Mizellen sind dabei soweit voneinander entfernt, dass deren Abstoßung erst signifikant wird, wenn sich die Seed-Partikel bereits berühren. V_t berechnet sich für diesen Fall mit folgender Gleichung:

$$V_t(r) = V_{22}(r) + V_{33}(r + [2(b+t) + 2R_{Au}]) + 2V_{23} - 2V_{23} = V_{22}(r) + V_{33}(r + 2[b+t + R_{Au}]) \quad (5.77)$$

Wenn sich die Cluster, anders als soeben beschrieben, zunächst mizellseitig einander nähern, so ergibt sich die Situation, die in Abbildung 5.60d dargestellt ist. Hierbei sind die Seed-Partikel durch die Mizellen soweit voneinander getrennt, dass lediglich die Abstoßung der Mizellen eine Rolle spielt. Eine Aggregation der Seed-Partikel ist dabei höchst unwahrscheinlich. V_t

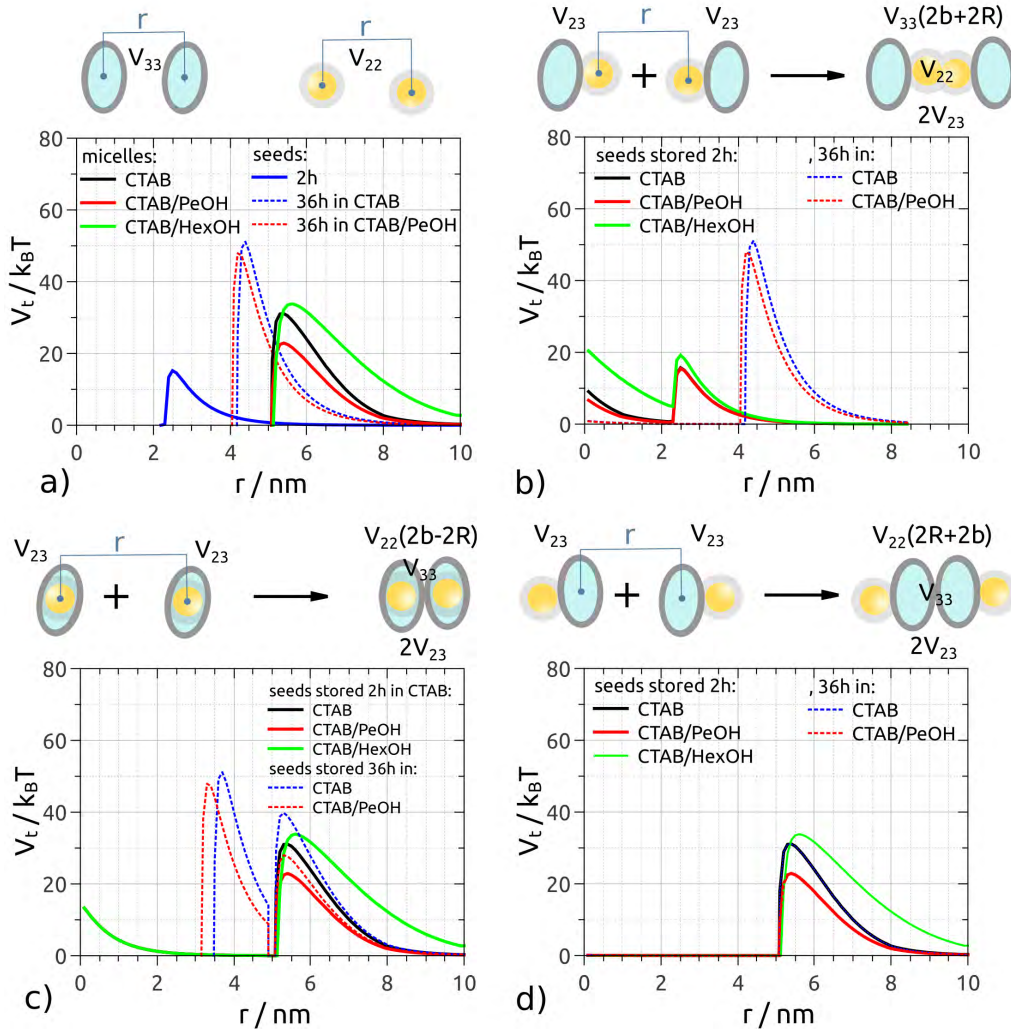


Abbildung 5.60: Wechselwirkungsenergie zwischen Mizellen (V_{33}) und Seed-Partikeln (V_{22}) sowie Dimeren aus einer Mizelle von CTAB (schwarz, blau), CTAB/PeOH (rot) und CTAB/HexOH (grün) und einem Seed-Partikel gealtert für 2 Stunden (durchgezogene Linien) und 36 Stunden (gestrichelte Linien). Drei Szenarien sind gezeigt, die sich nach Gleichung 5.77 (a), 5.79 (b) und 5.78 (c) berechnen lassen.

für dieses Scenario berechnet sich nach:

$$V_t(r) = V_{33}(r) + V_{22}(r + 2[b + t + R_{Au}]) \quad . \quad (5.78)$$

Im dritten Scenario beschreibt r den Abstand sowohl der Mizellen als auch der Seed-Partikel gleichermaßen. Insofern ergibt sich hier eine Überlagerung aus Seed-Partikel- und Mizell-Abstoßung, die sich folgendermaßen berechnen lässt:

$$V_t(r) = V_{33}(r) + V_{22}(r + 2[b + t - R_{Au}]) \quad (5.79)$$

und in Abbildung 5.60c: dargestellt ist.

Stoßwahrscheinlichkeit der Seed-Partikel innerhalb der Cluster

Aus den Betrachtungen des vorherigen Abschnitts wird klar, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei in Seed-Partikel-Mizell-Clustern gebundenen Goldpartikeln stark von der relativen Orientierung der beiden Cluster abhängt. Entsprechend muss diese Orientierungsabhängigkeit in die Berechnung von W nach Gleichung 5.72 einbezogen werden, um die Geschwindigkeitskonstante der langsamen Koagulation k_s nach $k_s = \frac{k_r}{W}$ zu bestimmen. Betrachtet man die Dimere nun als einzelne Partikel, so lassen sich verschiedene Wahrscheinlichkeiten dafür berechnen, ob es innerhalb zweier Dimere zu einer Kollision der Mizellen, der Seed-Partikel oder der Mizelle des einen Clusters mit dem Seed-Partikel des anderen kommt:^[223]

$$\frac{1}{W_s} = \frac{\phi_{22}^2}{W_{22}} + \frac{\phi_{33}^2}{W_{33}} + \frac{\phi_{23}^2}{W_{23}} = \frac{1}{W_{s,22}} + \frac{1}{W_{s,33}} + \frac{1}{W_{s,23}} \quad . \quad (5.80)$$

W_s bezeichnet hier W für den Fall der Seed-Partikel-Mizell-Cluster und ist somit ein Maß für die Stabilität der Seed-Partikel innerhalb der Cluster. ϕ_{22} bezeichnet den Volumenbruch des Seed-Partikels innerhalb eines Dimers und somit ϕ_{22}^2 die statistische Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zweier Seed-Partikel innerhalb der beiden Dimere. Analog dazu beziehen sich ϕ_{33} auf den Volumenbruch der Mizelle innerhalb eines Dimers und ϕ_{23} auf die Summe aus ϕ_{22} und ϕ_{33} . Die Ausdrücke $\frac{1}{W_{ij}}$ spiegeln die Wahrscheinlichkeit wieder, dass Partikelsorte i und Partikelsorte j nach einem Stoß aneinander haften bleiben.^[223] $\frac{1}{W_{s,33}}$ spielt daher in der Betrachtung Stoßrate der Seed-Partikel keine Rolle, da sich die Mizellen voneinander abstoßen, sobald deren Abstand zueinander klein genug wird. Daher würden sich in diesem Fall auch die Seed-Partikel-Mizell-Cluster abstoßen und es würde nicht zu einer Koagulation der Seed-Partikel kommen. $\frac{1}{W_{s,23}}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass der Seed-Partikel eines Dimers mit der Mizelle des anderen Dimers zusammentrifft. Sobald das passiert, würde sich ein größerer Cluster im Vergleich zu einem Dimer bilden. Für CTAB/HexOH-Mizellen wurde in Abschnitt

Tabelle 5.23: *Partikelkonzentration von Seed-Partikel-Mizell-Clustern n_{dim} und Verhältnis der schnellen zur langsamen Koagulation von Seed-Partikeln $W_{s,22}$. Hierfür wurden die Kollisionsgeschwindigkeit J_s und die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für langsame Koagulation nach Gleichung 5.82 berechnet. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.84 bestimmt.*

parameter	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h
n_{dim} / m^{-3}	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.33 \cdot 10^{19}$	$4.41 \cdot 10^{20}$	$8.56 \cdot 10^{19}$	$3.37 \cdot 10^{20}$
ϕ_{22}	0.05	0.27	0.05	0.25	0.03
$W_{s,22}$	$8.62 \cdot 10^7$	$5.77 \cdot 10^{21}$	$8.62 \cdot 10^7$	$3.42 \cdot 10^{20}$	$2.58 \cdot 10^8$
$J_{s,22} / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$1.04 \cdot 10^{15}$	0.23	$3.81 \cdot 10^{15}$	$3.39 \cdot 10^1$	$1.25 \cdot 10^{14}$
$t_{1/2} / \text{s}$	$2.1 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^{20}$	$1.2 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^{18}$	$2.7 \cdot 10^6$
$t_{1/2} / \text{h}$	57	$3 \cdot 10^{16}$	32	$7 \cdot 10^{14}$	747 (31 Tage)

5.6.8 berechnet, dass die Bildung größerer Cluster als die eines Dimers thermodynamisch nicht freiwillig abläuft und somit nicht zu stabilen Clustern führt. Demzufolge wird es in diesem Fall zur Abstoßung zweier CTAB/HexOH-Mizellen kommen, die einer Seed-Partikel-Kollision entgegenwirken. Für die Stoßrate von CTAB/HexOH stabilisierten Partikeln muss daher auch $\frac{1}{W_{s,23}}$ nicht beachtet werden und es ergibt sich:

$$\frac{1}{W_s} = \frac{\phi_{22}^2}{W_{22}} = \frac{1}{W_{s,22}} \quad . \quad (5.81)$$

Für CTAB und CTAB/PeOH stabilisierte Seed-Partikel hingegen könnten sich größere Cluster bilden. Geht man davon aus, dass die Seed-Partikel eine hohe Oberflächendiffusion auf der Mizelloberfläche besitzen, so würde die Bildung von höheren Clustern nicht unbedingt die Stabilität der Seed-Partikel erhöhen. Befinden sich mehrere Seed-Partikel in einem solchen stabilen größeren Cluster, so sind diese lokal wesentlich höher konzentriert, als wären die Dimere isoliert über die gesamte Lösung verteilt. Die hohe Oberflächendiffusion auf den Mizellen innerhalb solcher größeren Cluster würde daher zur Kollision der Seed-Partikel führen und somit einen zusätzlichen Beitrag zur Kollisionswahrscheinlichkeit in CTAB- und CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeldispersionen liefern. Dieser Beitrag zur gesamten Stoßhäufigkeit ist vermutlich so gering, dass er in der Berechnung der Seed-Partikel-Stabilität nicht weiter beachtet werden muss. Im Folgenden werden daher alle Rechnungen nach Gleichung 5.81 erfolgen. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass $W_{s,23}$ in CTAB- und CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikeldispersionen eine Rolle spielen kann. Somit erfolgte die Berechnung der Kollisionsgeschwindigkeit im Folgenden stets durch die Gleichung:

$$J_s = \frac{4k_B T \phi_{22}^2}{3\eta W_{22}} n^2 = k_s n^2 \quad . \quad (5.82)$$

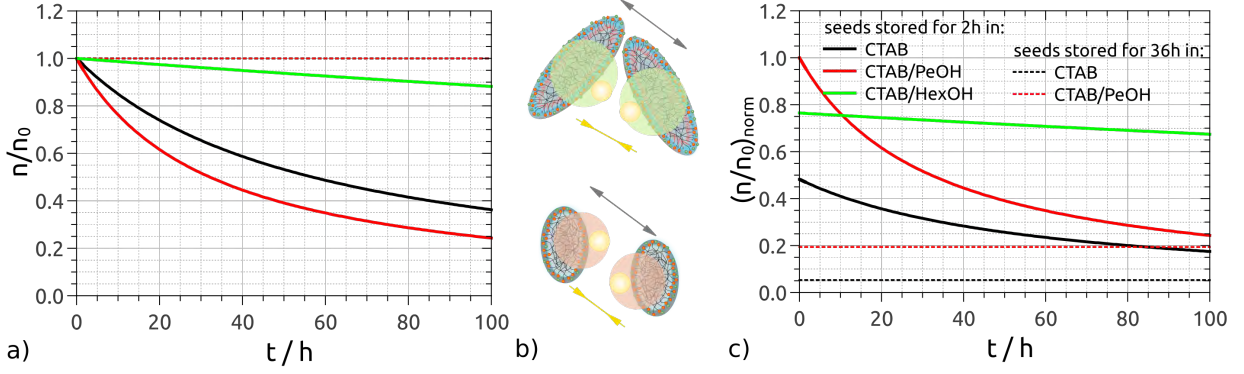


Abbildung 5.61: Zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration n relativ zur Ausgangskonzentration n_0 von Dimeren 2 Stunden gealterter (durchgezogene Linien) und 36 Stunden gealterter Seed-Partikel (gestrichelte Linien) mit CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün). b) Schematische Darstellung der Mizellen und einer Kugel mit gleichem Volumen des Dimers mit $R_{dim} = R_{mic} + R_{Au}$ zur Berechnung von V_{dim} . In c) wurde $\frac{n}{n_0}$ auf die Ausgangskonzentration CTAB/PeOH stabilisierter Seed-Partikel normiert. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.84 berechnet.

Für n wurde die Konzentration der Seed-Partikel verwendet (siehe Tabelle 5.20), da davon ausgegangen werden kann, dass diese sich mit den Mizellen zu Dimeren zusammenschließen und nicht einzeln vorliegen (vgl. Kapitel 5.6.7). Damit ist die Konzentration der Dimere gleich der ursprünglichen Konzentration der Seed-Partikel.

Die Berechnung des Volumenbruchs ϕ_{22} eines Seed-Partikels innerhalb eines Dimers erfordert das Gesamtvolumen des Dimers V_{dim} . Dieses Volumen kann auf verschiedene Arten berechnet werden. Nimmt man beispielsweise für V_{dim} die Summe von Seed-Partikel- und Mizellvolumen an, so ergibt sich:

$$V_{dim} = \frac{4}{3}\pi (R_{Au}^3 + R_{mic}^3) \quad . \quad (5.83)$$

R_{Au} bezeichnet den Seed-Partikelradius und R_{mic} den Radius einer Kugel mit gleichem Volumen, wie der einer ellipsoidalen Mizelle. Somit lässt sich ϕ_{22} folgendermaßen berechnen:

$$\phi_{22} = \frac{V_{Au}}{V_{dim}} = \frac{R_{Au}^3}{R_{Au}^3 + R_{mic}^3} \quad . \quad (5.84)$$

Mit zunehmender Größe der Mizellen sinkt demnach ϕ_{22} und laut Gleichung 5.81 auch $\frac{1}{W_{s,22}}$ und so die Stoßrate $J_{s,22}$ der Seed-Partikel nach Gleichung 5.82. Die berechneten Werte für $J_{s,22}$ sind in Tabelle 5.23 zusammengestellt und der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration n relativ zur Ausgangskonzentration n_0 ist in Abbildung 5.61a abgebildet. Eine schematische Darstellung der Dimere inklusive einer Projektion einer Kugel mit Volumen V_{dim} nach Gleichung 5.83 ist in Abbildung 5.61b zu erkennen. In Abbildung 5.61c wurden zur besseren

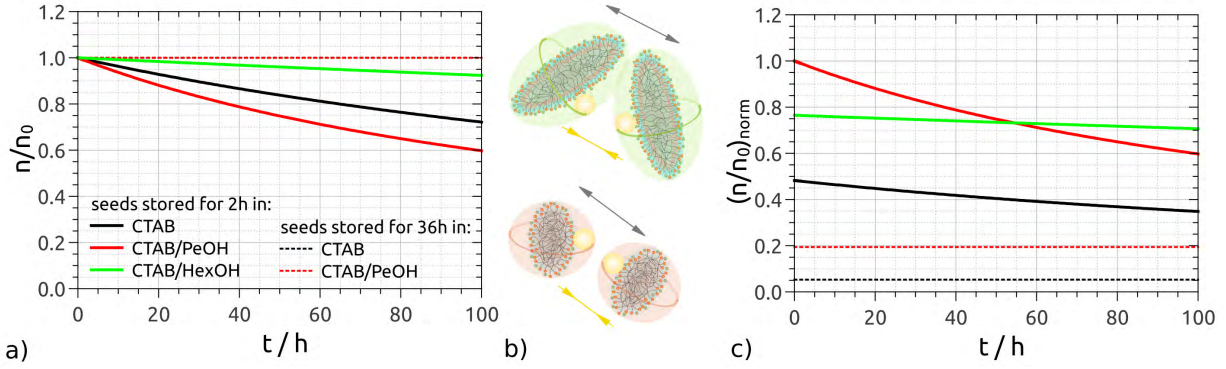


Abbildung 5.62: Zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration n relativ zur Ausgangskonzentration n_0 von Dimeren 2 Stunden gealterter (durchgezogene Linien) und 36 Stunden gealterter Seed-Partikel (gestrichelte Linien) mit CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün). b) Schematische Darstellung der Mizellen und eines Rotationsellipsoids mit $a_{dim} = a + t$ und $b_{dim} = c_{dim} = b + t + 2R_s$ zur Berechnung von V_{dim} . In c) wurde $\frac{n}{n_0}$ auf die Ausgangskonzentration CTAB/PeOH stabilisierter Seed-Partikel normiert. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.85 berechnet.

Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Dispersionen die zeitlichen Verläufe der Stoßrate nach Gleichung 5.76 normiert. Um die verschiedenen Modelle zu vergleichen, ist es sinnvoll die Halbwertszeiten der Partikel zu betrachten. Für dieses Modell liegt $t_{1/2}$ im Bereich weniger Tage für die 2 Stunden gealterten Seed-Partikel und deutlich höher für CTAB/HexOH stabilisierte Seed-Partikel. Jedoch ist $t_{1/2}$ im Fall von CTAB/HexOH-stabilisierten Partikeln kleiner als durch die Experimente zur Seed-Partikelstabilität zu erwarten wäre. In dem bisherigen Modell zur Berechnung von $W_{s,22}$ wird die Anisotropie der Mizellen nicht berücksichtigt sondern lediglich deren Volumen. In den vorangegangenen Kapiteln wurde jedoch gezeigt, dass die Anisotropie der Mizellen einen erheblichen Einfluss auf die Seed-Partikelstabilisierung hat.

Tabelle 5.24: Partikelkonzentration von Seed-Partikel-Mizell-Clustern n_{dim} und Verhältnis der schnellen zur langsamen Koagulation von Seed-Partikeln $W_{s,22}$. Hierfür wurden die Kollisionsgeschwindigkeit J_s und die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für langsame Koagulation nach Gleichung 5.82 berechnet. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.85 bestimmt.

parameter	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h	seeds 36h	seeds 2h
n_{dim} / m^{-3}	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.33 \cdot 10^{19}$	$4.41 \cdot 10^{20}$	$8.56 \cdot 10^{19}$	$3.37 \cdot 10^{20}$
ϕ_{22}	0.02	0.05	0.02	0.05	0.01
$W_{s,22}$	$1.08 \cdot 10^9$	$1.69 \cdot 10^{23}$	$1.07 \cdot 10^9$	$9.57 \cdot 10^{21}$	$3.18 \cdot 10^9$
$J_{s,22} / m^{-3}s^{-1}$	$2.28 \cdot 10^{14}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$8.25 \cdot 10^{14}$	2.94	$7.73 \cdot 10^{13}$
$t_{1/2} / s$	$9.33 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^{21}$	$5.34 \cdot 10^5$	$2.91 \cdot 10^{19}$	$4.36 \cdot 10^6$
$t_{1/2} / Tage$	11	$2 \cdot 10^{16}$	6	$3 \cdot 10^{14}$	51

Um die Anisotropie der Mizellen in die Rechnungen mit einzubeziehen lässt sich ein Dimer aus Seed-Partikel und Mizelle als Rotationsellipsoid mit den Halbachsen $a_{dim} = a + t$ und $b_{dim} = c_{dim} = b + t + 2R_s$ darstellen (vgl. Abbildung 5.62b). ϕ_{22} ergibt sich in diesem Fall nach:

$$\phi_{22} = \frac{V_{Au}}{V_{dim}} = \frac{R_{Au}^3}{(a+t)(b+t+2R_{Au})^2} \quad (5.85)$$

Vergrößert sich in diesem Modell die lange Halbachse a der Mizellen - wie im Fall von CTAB/HexOH-Mizellen im Vergleich zu CTAB-Mizellen - so verringert sich ϕ_{22} und damit verbunden die Kollisionsrate J_s nach Gleichung 5.82. Es ergeben sich die Parameter, die in Tabelle 5.24 aufgelistet sind. Der zeitliche Verlauf der relativen Partikelkonzentration ist in Abbildung 5.62 dargestellt. Vergleicht man die Halbwertszeiten, so scheinen diese für CTAB- und CTAB/PeOH-stabilisierte Seed-Partikel mit 11 und 6 Tagen etwas zu hoch und für CTAB/HexOH stabilisierte Seed-Partikel mit 51 Tagen noch immer etwas zu niedrig zu sein.

Das Modell, das die experimentellen Ergebnisse am besten beschreibt, behandelt die Dimere als frei rotierende Gebilde, sodass sich eine Rotationskugel mit Radius $R_s = a + t$ ergibt, wie sie in Abbildung 5.63b schematisch dargestellt ist. ϕ_{22} berechnet sich innerhalb dieser Kugel nach:

$$\phi_{22} = \frac{V_{Au}}{V_{dim}} = \frac{R_{Au}^3}{(a+t)^3} \quad (5.86)$$

Die Werte dieser Berechnung sind in Tabelle 5.25 zusammengefasst. Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration sowie der normierten Partikelkonzentration sind in Abbildung 5.63a und 5.63c dargestellt. Die errechnete Halbwertszeit der CTAB/PeOH- stabilisierten Seed-Partikel liegt bei rund 3 Tagen. Für CTAB-stabilisierte Seed-Partikel ergibt sich ei-

Tabelle 5.25: Partikelkonzentration von Seed-Partikel-Mizell-Clustern n_{dim} und Verhältnis der schnellen zur langsamen Koagulation von Seed-Partikeln $W_{s,22}$. Hierfür wurden die Kollisionsgeschwindigkeit J_s und die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für langsame Koagulation nach Gleichung 5.82 berechnet. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.86 bestimmt.

parameter	CTAB		CTAB/PeOH		CTAB/HexOH
	seeds 2 h	seeds 36 h	seeds 2 h	seeds 36 h	seeds 2 h
n_{dim} / m^{-3}	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.33 \cdot 10^{19}$	$4.41 \cdot 10^{20}$	$8.56 \cdot 10^{19}$	$3.37 \cdot 10^{20}$
ϕ_{22}	0.021	0.133	0.021	0.124	0.004
$W_{s,22}$	$5.89 \cdot 10^8$	$2.36 \cdot 10^{22}$	$5.63 \cdot 10^8$	$1.40 \cdot 10^{21}$	$1.49 \cdot 10^{10}$
$J_{s,22} / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$4.20 \cdot 10^{14}$	$1.26 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{15}$	$1.80 \cdot 10^1$	$1.66 \cdot 10^{13}$
$t_{1/2} / \text{s}$	$5.06 \cdot 10^5$	$1.85 \cdot 10^{20}$	$2.81 \cdot 10^5$	$4.76 \cdot 10^{18}$	$2.04 \cdot 10^7$
$t_{1/2} / \text{Tage}$	6	$2 \cdot 10^{15}$	3	$6 \cdot 10^{13}$	236

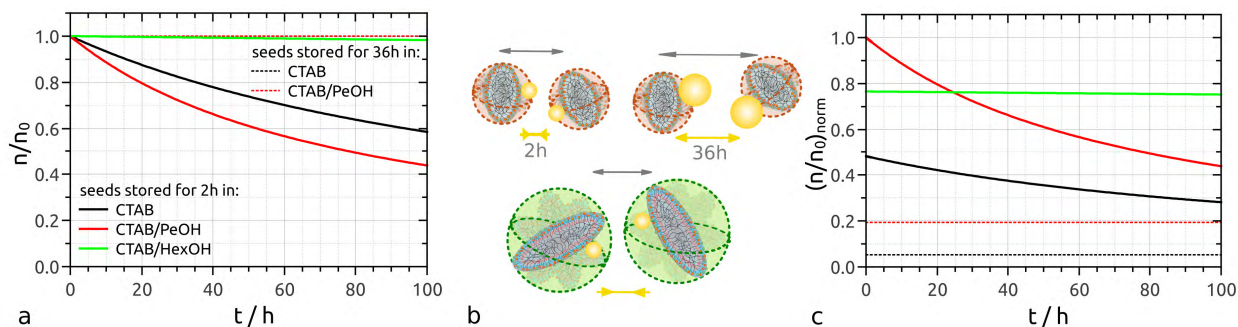


Abbildung 5.63: Zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration n relativ zur Ausgangskonzentration n_0 von Dimeren 2 Stunden gealterter (durchgezogene Linien) und 36 Stunden gealterter Seed-Partikel (gestrichelte Linien) mit CTAB- (schwarz), CTAB/PeOH- (rot) und CTAB/HexOH-Mizellen (grün). b) Schematische Darstellung der Mizellen und deren Rotationskugel mit $R_s = a + t$ zur Berechnung von V_{dim} . In c) wurde $\frac{n}{n_0}$ auf die Ausgangskonzentration CTAB/PeOH stabilisierter Seed-Partikel normalisiert. ϕ_{22} wurde nach Gleichung 5.86 berechnet. Diese Abbildungen sind Teil der eigenen Veröffentlichung in: 'ACS Applied Nano Materials'.^[190]

ne längere Halbwertszeit von etwa 6 Tagen. Nach identischer Lagerungsdauer in CTAB-beziehungsweise CTAB/PeOH-Lösungen ist allerdings die Seed-Partikelkonzentration in CTAB/PeOH-Lösung stets höher als in der CTAB-Lösung. Der Grund hierfür ist, dass die Ausgangskonzentration der CTAB/PeOH-stabilisierten Seed-Partikel deutlich höher war und damit die höchste Stoßrate in diesen Dispersionen zu erwarten ist. Dennoch sind zu jedem Zeitpunkt mehr nicht-aggregierte Seed-Partikel vorhanden als in der analogen CTAB-Lösung. Dies erklärt die experimentellen Befunde, nach denen die Verwendung von 48 Stunden gealterten Seed-Partikeln in CTAB/PeOH-Lösung weiterhin zur Bildung von Goldnanostäbchen führt, während CTAB stabilisierte Seed-Partikel nach der gleichen Lagerungsdauer vorrangig zu Partikeln verschiedenster, undefinierbarer Morphologie führen. Hingegen sind CTAB/HexOH-Mizellen aufgrund ihrer ausgeprägten Anisotropie weitaus effizientere Stabilisatoren für die Seed-Partikel, sodass bei den so stabilisierten Seed-Partikeln die Halbwertszeit bei einigen Monaten liegt. Dieser Wert deckt sich in etwa mit den Erfahrungen im Umgang mit diesen Partikeln für die AuNR-Synthese.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich mit dem hier vorgestellten Vorgehen zur Berechnung der Stoßrate von Seed-Partikeln in CTAB-, CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Lösungen die experimentellen Beobachtungen zur Partikelstabilität sehr gut beschreiben lassen. So zeigen die Berechnungen der Wechselwirkungsenergie zwischen Seed-Partikeln und Mizellen, dass sich spontan Seed-Partikel-Mizell-Cluster in der Dispersion bilden. Zwischen zwei solchen Clustern ist die Wahrscheinlichkeit einer Kollision zweier Seed-Partikel im Vergleich zu Seed-Partikeln ohne Stabilisator erheblich verringert. Die errechneten Halbwertszeiten decken sich mit den experimentellen Beobachtungen zur Seed-Partikelstabilität und tragen zum

Verständnis des Stabilisierungsmechanismus bei.

5.6.11 Einfluss von Temperatur und HexOH-Konzentration auf die Seed-Partikelstabilität

Das Stabilisierungsvermögen der Mizellen gegenüber den Seed-Partikeln hängt maßgeblich von der morphologischen Anisotropie der Mizellen ab und lässt sich entsprechend durch die Konzentration von n -Hexanol steuern. Die im vorigen Abschnitt (Kapitel 5.6.10) beschriebenen Rechnungen können dazu verwendet werden, um quantitative Vorhersagen über den Einfluss von Temperatur und HexOH-Konzentration auf die Seed-Partikel-Stabilität zu machen. Hierdurch lässt sich bestimmen, wie viel HexOH in der CTAB-Lösung benötigt wird, um eine signifikante Stabilitätserhöhung der Seed-Partikel gegenüber unmodifizierten CTAB-Lösungen herbeizuführen. Zusätzlich lässt sich zeigen, dass sich die Lagerung der Seed-Partikel-Dispersionen bei verringerter Temperatur positiv auf deren Stabilität auswirkt.

Einfluss von HexOH-Konzentration auf die Seed-Partikelstabilität

In Kapitel 5.2.3 wurde konzentrationsabhängig die morphologische Veränderung der CTAB-Mizellen durch die Zugabe von HexOH beschrieben. Die Vergrößerung der Mizellen entlang der langen Halbachse a mit zunehmender HexOH-Konzentration und die damit verbundene zunehmende morphologische Anisotropie sind direkt proportional zur dynamischen Viskosität der CTAB/HexOH-Lösungen (siehe Kapitel 5.6.3). Zudem nimmt der Volumenbruch ϕ_{22} der Seed-Partikel in Seed-Partikel-Mizell-Clustern mit zunehmender Anisotropie der

Tabelle 5.26: Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von schneller zu langsamer Koagulation $W_{s,22}$ von Clustern bestehend aus einem Seed-Partikel und einer CTAB/HexOH-Mizelle in Abhängigkeit der HexOH-Konzentration c_{HexOH} in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen. J_s bezeichnet die Stoßrate, $t_{1/2}$ die Halbwertszeit, η die dynamische Viskosität der Lösung, $a + t$ die lange Halbachse der CTAB/HexOH-Mizellen und ϕ_{22} den Volumenbruch eines Seed-Partikels innerhalb eines Clusters.

c_{HexOH}	$0.00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0.025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0.050 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0.075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0.100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
η / mPas	1.02	1.10	1.29	1.85	2.58
$a + t$ / nm	4.00	3.90	4.50	5.50	6.85
AR	1.6	1.6	1.8	2.2	2.8
n_{dim} / m^{-3}	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.13 \cdot 10^{20}$	$2.13 \cdot 10^{20}$
ϕ_{22}	0.021	0.022	0.015	0.008	0.004
$W_{s,22}$	$5.89 \cdot 10^8$	$5.06 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^9$	$3.98 \cdot 10^9$	$1.49 \cdot 10^{10}$
$J_{s,22}$ / $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$4.20 \cdot 10^{14}$	$4.54 \cdot 10^{14}$	$1.64 \cdot 10^{14}$	$3.43 \cdot 10^{13}$	$6.59 \cdot 10^{12}$
$t_{1/2}$ / s	$5.06 \cdot 10^5$	$4.69 \cdot 10^5$	$1.30 \cdot 10^6$	$6.21 \cdot 10^6$	$3.23 \cdot 10^7$
$t_{1/2}$ / Tage	6	5	15	72	374

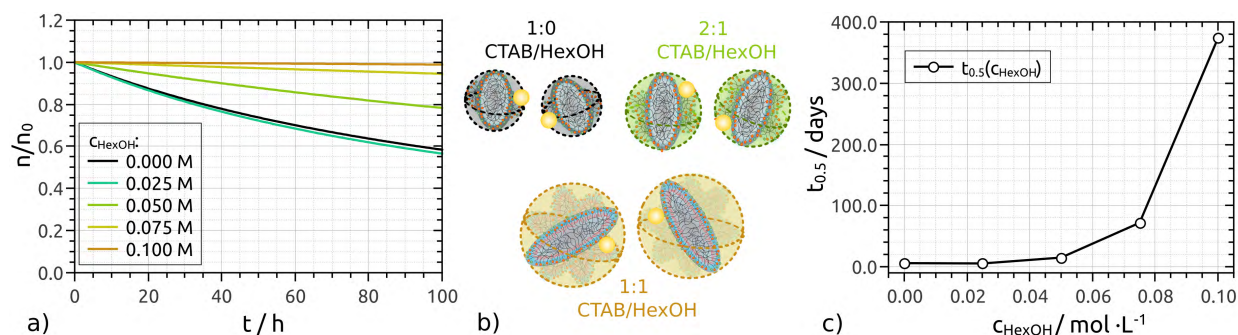


Abbildung 5.64: Zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration n relativ zur Ausgangskonzentration n_0 für Seed-Partikel ($R_s = 1.1 \text{ nm}$) in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung (schwarz) mit zunehmender HexOH-Konzentration (c_{HexOH}): 0.025 (blau), 0.05 (cyan), 0.075 (gelb) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (braun). In b) ist schematisch der Einfluss zunehmender HexOH-Konzentration auf die Morphologie der Mizellen und so die Stabilität der Seed-Partikel gezeigt. In c) sind die berechneten Werte der Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Seed-Partikel als Funktion der HexOH-Konzentration aufgetragen.

CTAB/HexOH-Mizellen ab (siehe Gleichung 5.86). Entsprechend sind Seed-Partikel mit steigender HexOH-Konzentration stabiler. Die Stoßrate $J_{s,22}$ dieser Seed-Partikel sowie deren Halbwertszeit $t_{1/2}$ wurden mithilfe von Gleichung 5.82 berechnet und sind für die HexOH-Konzentrationen: 0.025, 0.050, 0.075 und $0.100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in Tabelle 5.26 zusammengefasst. In dieser Tabelle finden sich ebenfalls die durch SANS bestimmten Werte der langen Halbachse der CTAB/HexOH-Mizellen (vgl. Kapitel 5.2.3). In Abbildung 5.64a ist die zeitliche Entwicklung der Seed-Partikel-Konzentration mit zunehmender HexOH-Konzentration in der Lösung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Seed-Partikel mit steigender HexOH-Konzentration weniger schnell verschwinden und damit stabiler sind. In Abbildung 5.64c sind die hierfür errechneten Halbwertszeiten als Funktion der HexOH-Konzentration dargestellt. Durch diese Auftragung wird deutlich, dass ab einer HexOH-Konzentration von $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ eine drastische Zunahme der Seed-Partikelstabilität gegenüber unmodifizierten CTAB-Lösungen zu erwarten ist. Während CTAB-stabilisierte Seed-Partikel eine Halbwertszeit von 6 Tagen aufweisen, bewirkt die Zugabe von $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HexOH eine Zunahme auf 15 Tage und mehrere Monate bei steigender HexOH-Konzentration.

Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Seed-Partikelstabilität

In Kapitel 5.2.3 wurde gezeigt, dass sich das Aspektverhältnis sowohl von CTAB- als auch von CTAB/HexOH-Mizellen mit zunehmender Temperatur verringert. Entsprechend liegen in diesen Lösungen bei niedrigen Lagerungstemperaturen langgestreckte Mizellen vor. Daher ist anzunehmen, dass Seed-Partikel bei niedrigeren Lagerungstemperaturen deutlich stabiler sind als bei 30°C . Unterhalb dieser Temperatur kristallisiert CTAB allerdings aus den verwendeten $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen aus, wodurch sich die Konzentration des Stabilisators innerhalb der Seed-Partikel-Dispersion verringert. Durch UV-Vis-NIR-Untersuchungen wurde in Kapitel

5.6.1 (Abbildung 5.38) gezeigt, dass Seed-Partikel-Dispersionen bei einer Lagerungstemperatur von 6°C stabiler sind als bei 30°C. Die geringste Stabilität wiesen die Dispersionen bei 23°C auf. Für 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen in H₂O beginnt CTAB erst unterhalb von 6°C auszukristallisieren. Seed-Partikel in 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen sind bei allen getesteten Temperaturen mehrere Monate stabil. Es ist aber anzunehmen, dass die Lagerung der Seed-Partikel-Dispersionen im Kühlschrank deren Stabilität weiter erhöht.

Um die experimentellen Ergebnisse zum Temperatureinfluss auf die Stabilität der Seed-Partikel durch Rechnungen zu stützen, lässt sich ein ähnliches Vorgehen wie im vorigen Abschnitt beschrieben anwenden: Durch die SAXS/SANS-Analyse von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, lässt sich die lange Halbachse a der Mizellen temperaturabhängig bestimmen (siehe Kapitel 5.2.3) und in die Gleichungen 5.82 und 5.86 einsetzen. Hierdurch lassen sich die Stoßraten $J_{s,22}$ und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für verschiedene Lagerungstemperaturen der Seed-Partikel-Dispersionen bestimmen. Diese Werte

Tabelle 5.27: *Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von schneller zu langsamer (k_s) Koagulation $W_{s,22}$ von Clustern bestehend aus einem Seed-Partikel und einer CTAB bzw. CTAB/HexOH-Mizelle in Abhängigkeit der Temperatur T in 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-bzw. CTAB/HexOH-Lösung. J_s bezeichnet die Stoßrate, $t_{1/2}$ die Halbwertszeit, η die dynamische Viskosität der Lösung, $a + t$ die lange Halbachse der Mizellen und ϕ_{22} den Volumenbruch eines Seed-Partikels innerhalb eines Clusters.*

CTAB	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
η / mPas	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
$a + t$ / nm	4.0	3.6	3.4	3.3	3.1	2.9
AR	1.63	1.46	1.38	1.34	1.26	1.18
ϕ_{22}	0.021	0.029	0.034	0.037	0.045	0.055
$W_{s,22}$	$5.89 \cdot 10^8$	$3.13 \cdot 10^8$	$2.22 \cdot 10^8$	$1.86 \cdot 10^8$	$1.28 \cdot 10^8$	$8.55 \cdot 10^7$
k_s	$9.3 \cdot 10^{-27}$	$1.7 \cdot 10^{-26}$	$2.5 \cdot 10^{-26}$	$2.9 \cdot 10^{-26}$	$4.3 \cdot 10^{-26}$	$6.4 \cdot 10^{-26}$
$J_{s,22}$ / $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$4.20 \cdot 10^{14}$	$7.91 \cdot 10^{14}$	$1.11 \cdot 10^{15}$	$1.33 \cdot 10^{15}$	$1.94 \cdot 10^{15}$	$2.89 \cdot 10^{15}$
$t_{1/2}$ / s	$5.06 \cdot 10^5$	$2.69 \cdot 10^5$	$1.91 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^6$	$1.10 \cdot 10^5$	$7.35 \cdot 10^4$
$t_{1/2}$ / Tage	5.9	3.1	2.2	1.8	1.3	0.9
CTAB/HexOH	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
η / mPas	4.88	4.12	3.41	2.76	2.21	1.72
$a + t$ / nm	11.0	9.7	8.4	7.2	6.2	5.3
AR	4.5	3.9	3.4	2.9	2.5	2.2
ϕ_{22}	0.001	0.001	0.002	0.004	0.006	0.009
$W_{s,22}$	$2.69 \cdot 10^{11}$	$1.20 \cdot 10^{11}$	$5.05 \cdot 10^{11}$	$2.00 \cdot 10^{10}$	$8.17 \cdot 10^9$	$3.19 \cdot 10^9$
k_s	$4.3 \cdot 10^{-30}$	$1.1 \cdot 10^{-29}$	$3.2 \cdot 10^{-29}$	$1.0 \cdot 10^{-28}$	$3.1 \cdot 10^{-28}$	$1.0 \cdot 10^{-27}$
$J_{s,22}$ / $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$1.92 \cdot 10^{11}$	$5.12 \cdot 10^{11}$	$1.47 \cdot 10^{12}$	$4.57 \cdot 10^{12}$	$1.40 \cdot 10^{13}$	$4.60 \cdot 10^{13}$
$t_{1/2}$ / s	$1.11 \cdot 10^9$	$4.16 \cdot 10^8$	$1.45 \cdot 10^8$	$4.65 \cdot 10^7$	$1.52 \cdot 10^7$	$4.63 \cdot 10^6$
$t_{1/2}$ / Tage	12797	4809	1680	539	176	54

sind in Tabelle 5.27 für CTAB- und CTAB-HexOH-Lösungen in einem Temperaturbereich zwischen 20-55°C zusammengefasst. Für diese Rechnungen wurde die dynamische Viskosität nicht experimentell bestimmt. Für CTAB-Lösungen wurden die entsprechenden Viskositäten bei Raumtemperatur für alle Rechnungen verwendet. Deshalb sind die Werte von $J_{s,22}$ und $t_{1/2}$ lediglich als Abschätzung zu verstehen. Für eine exakte Berechnung müssten die Viskositäten temperaturabhängig bestimmt werden. Es ist allerdings anzunehmen, dass sich der Trend der Berechnungen qualitativ nicht von den exakten Werten unterscheidet, da für CTAB-Lösungen nur geringe Änderungen der dynamischen Viskosität zu erwarten sind.

Da sich die morphologische Anisotropie von CTAB/HexOH-Mizellen deutlich mit der Temperatur der Lösung ändert, ist die dynamische Viskosität ebenfalls stark temperaturabhängig. In Kapitel 5.6.3 (Abbildung 5.49b) wurde gezeigt, dass die dynamische Viskosität η von CTAB/HexOH-Lösungen direkt proportional zum Aspektverhältnis der CTAB/HexOH-Mizellen ist:

$$\eta(AR) = 1.3 \cdot AR \text{ mPas} - 1.1 \text{ mPas} \quad . \quad (5.87)$$

Daher konnten für CTAB/HexOH-Lösungen die Werte für η anhand der durch SAXS/SANS bestimmten Werte für AR temperaturabhängig berechnet werden und sind in Tabelle 5.27 zusammengestellt. Anhand der errechneten Werte für $t_{1/2}$ ist zu erkennen, dass die Stabilität der Seed-Partikel mit Erniedrigung der Lagerungstemperatur zunimmt. Grund hierfür ist sowohl die Temperaturabhängigkeit der Stoßrate $J_{s,22}$ nach Gleichung 5.82 als auch die steigende morphologische Anisotropie der CTAB- und CTAB/HexOH-Mizellen. Hierbei sinkt die Halbwertszeit von CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln von 6 Tagen auf einen Tag durch Erhöhung der Lagerungstemperatur von 30°C auf 55°C. Für CTAB/HexOH-stabilisierte Seed-Partikel beträgt die Halbwertszeit selbst bei 45°C noch ca. zwei Monate (siehe Abbildung 5.65a und Tabelle 5.27).

Die errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_s für die Lagerung von Seed-Partikeln in 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- und CTAB/HexOH-Lösung können verwendet werden, um über einen Arrhenius-Zusammenhang:^[320]

$$k_s = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5.88)$$

die Aktivierungsenergie E_A der Koagulation zu bestimmen. R bezeichnet hierbei die universelle Gaskonstante ($R = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$), T die Temperatur in K und A eine reaktionsspezifische Konstante.^[89,320] Entsprechend lässt sich durch die Auftragung von $\ln k_s$ als Funktion von $\frac{1}{RT}$ die Aktivierungsenergie E_A über einen linearen Fit bestimmen (siehe Abbildung 5.65c). Für

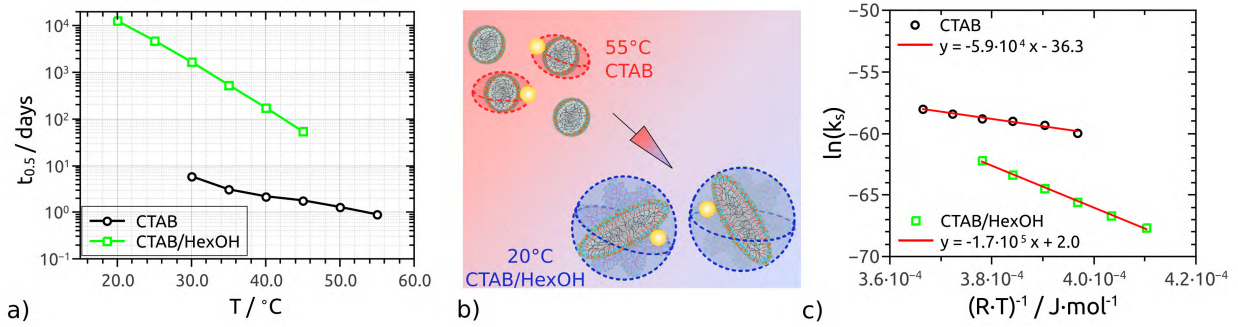


Abbildung 5.65: Temperaturabhängige Entwicklung der Halbwertszeit von Seed-Partikeln in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (schwarze Kreise) und CTAB/HexOH-Lösungen (grüne Quadrate). b) Schematische Darstellung: Die Temperaturerniedrigung der Lösungen führt zu langgestreckten Mizellen und somit zu stabileren Seed-Partikeln. c) Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_s zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A in Form eines linearen Fits (rote Linien).

CTAB-stabilisierte Partikel ergibt sich die lineare Funktion:

$$\ln k_s = -5.9 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{RT} - 36.3 \quad . \quad (5.89)$$

Für CTAB/HexOH-stabilisierte Partikel erhält man:

$$\ln k_s = -1.70 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{RT} + 2.0 \quad . \quad (5.90)$$

Für CTAB-stabilisierte Seed-Partikel ergibt sich damit eine Aktivierungsenergie für die Reaktion zweier Partikel von $59 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ und für CTAB/HexOH-stabilisierte Partikel ein etwa dreimal höherer Wert von $170 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ nach dem zur Berechnung verwendeten Modell. Die meisten chemischen Reaktionen besitzen Aktivierungsenergien im Bereich von $60\text{--}250 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$.^[320] Daher sind die erhaltenen Werte von E_A für die Koagulation von Seed-Partikeln realistisch und geben wieder, dass die Aktivierungsenergie für die Koagulation von CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln relativ niedrig, die der CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikel im Vergleich zu üblichen chemischen Reaktionen eher hoch ist.

Die vorangegangenen Berechnungen sowie die experimentellen Untersuchung zeigen, dass die Synthese von Gold-Seed-Partikeln in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen und eine anschließende Lagerung bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur zu einer erheblichen Stabilitätssteigerung der Partikel gegenüber den rein durch CTAB stabilisierten Seed-Partikeln führt. Die Ergebnisse der experimentell bestimmten Mizellmorphologie konnten erfolgreich in die Berechnungen zur Stoßrate von Seed-Partikeln mit einbezogen werden. Hierdurch konnte der Stabilisierungsmechanismus der Seed-Partikel durch CTAB- CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen verstanden und Vorhersagen über den Einfluss von Lagerungstemperatur und Alkoholkonzentration gemacht werden.

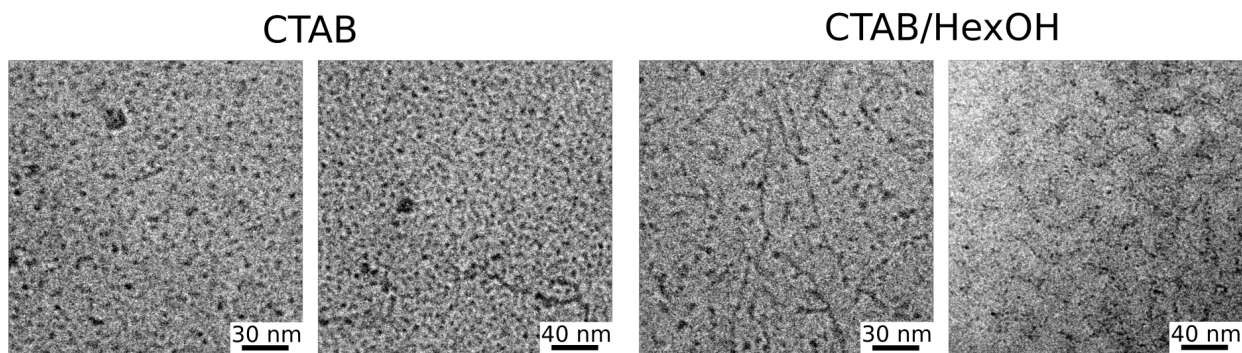


Abbildung 5.66: Je zwei cryo-TEM-Abbildungen von Gold-Seed-Partikeln in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (links) beziehungsweise CTAB/HexOH-Lösung (rechts).

5.6.12 cryo-TEM von Seed-Partikel-Dispersionen

Die enge Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Erdmann Spiecker vom Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung der FAU Erlangen-Nürnberg und insbesondere das Engagement seines Mitarbeiters Herrn Dipl.-Chem. Robert Branscheid ermöglichen cryo-TEM-Untersuchungen, die komplementär für Informationen über die Struktur von Seed-Partikel-Dispersionen herangezogen wurden. Dazu wurden Seed-Partikel in CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen untersucht. Die Probenpräparation ist bei cryo-TEM-Untersuchungen neben der Empfindlichkeit des amorphen Eisfilms gegenüber des Elektronenstrahls eine wesentliche Limitierung. Der geringe Amplitudenkontrast der CTAB-Mizellen gegenüber der Eismatrix erschwert die Untersuchungen ebenso wie die Dicke des Eisfilms.

In Abbildung 5.66 sind jeweils 2 cryo-TEM-Abbildungen von Seed-Partikeln in CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen gezeigt. In diesen lassen sich weder Mizellen noch kleine Goldnanopartikel zweifelsfrei erkennen. Während jedoch die Abbildungen der CTAB-stabilisierten

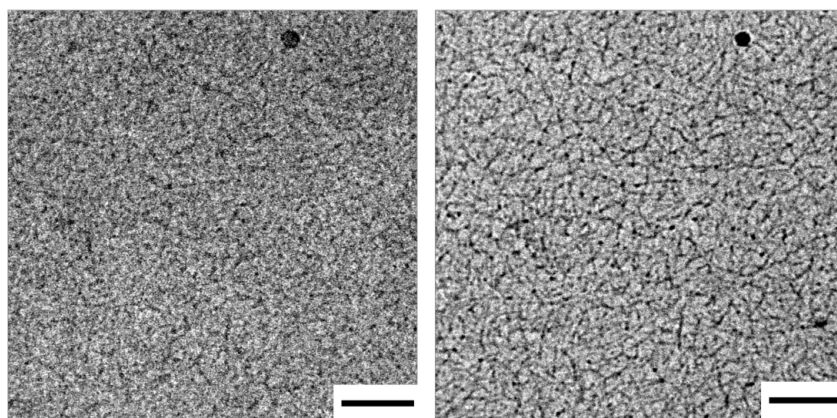


Abbildung 5.67: Je zwei cryo-TEM-Abbildungen von Gold-Seed-Partikeln in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösung bei zwei verschiedenen Defokuswerten. Die Skala beträgt in beiden Fällen 100 nm.

Seed-Partikel ein eher statistisches Rauschen zeigen, lässt sich in den Abbildungen von CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln deutlich eine gewisse Strukturierung der Eis-matrix erkennen. Bei diesen Experimenten war die Beobachtbarkeit dieser Strukturierung sehr stark von der Fokussierung der Bilder abhängig. Dies wird besonders deutlich durch den Vergleich zweier Aufnahmen in Abbildung 5.67. Hier wurde die gleiche Stelle der Probe unter zwei verschiedenen Defokuswerten aufgenommen. Qualitativ ist zu erkennen, dass sich CTAB- und CTAB/HexOH-Lösungen ihrer Struktur nach deutlich voneinander unterscheiden. Vermutlich hängt die Kontrastbildung der cryo-TEM-Aufnahmen mit der ausgeprägten Anisotropie der CTAB/HexOH-Mizellen. Allerdings wären für einen eindeutigen Beweis hierfür weitere Messungen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden.

5.6.13 Thioharnstoff-stabilisierte Seed-Partikel

Substitution von CTAB gegen Thioharnstoff in der Seed-Partikelsynthese

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, dass die Stabilisierung der Goldnanopartikel über reine CTAB-Mizellen für besonders kleine Partikel im Bereich weniger Nanometer unzu-reichend ist. Daher wurden Experimente durchgeführt, um diese Seed-Partikel mit Hilfe eines effektiver bindenden Stabilisators gegen Koaleszenz zu schützen. So ist bekannt, dass Thioharn-

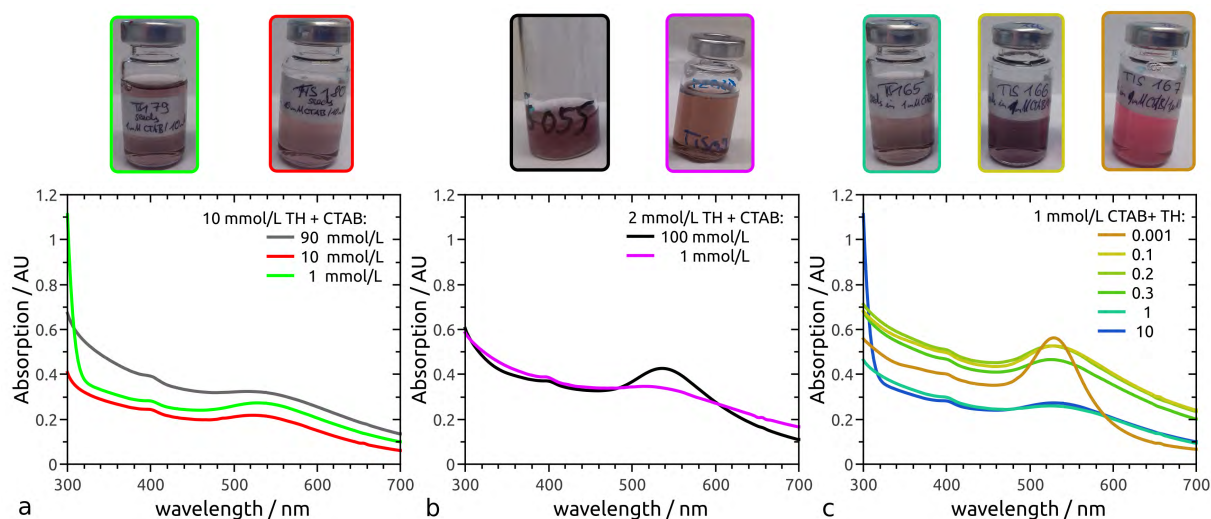


Abbildung 5.68: UV-Vis-Absorptionsspektren von Gold-Seed-Partikel-Dispersionen die in Anwesenheit von $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (a) Thioharnstoff (TH) und $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und verschiedenen CTAB-Konzentrationen hergestellt wurden: 90 (a, grau), 10 (a, rot), 1 (a, hellgrün), 100 (b, schwarz) und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (b, magenta). In c wurden Lösungen mit je $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB und unterschiedlichen TH-Konzentrationen verwendet: 10 (blau), 1 (hellblau), 0.3 (blaugrün), 0.2 (grasgrün), 0.1 (gelb) und $0.001 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (braun). Die Fotografien der jeweiligen Proben sind mit denselben Farben umrahmt.

stoff ($\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{S}$, TH) stark an Goldoberflächen bindet, weshalb es im Austausch mit CTAB als potenzieller Stabilisator in Frage kommt.^[304] In diesem Zusammenhang wurden Gold-Seed-Partikel unter Variation der CTAB-Konzentration bei gleichzeitiger Zugabe von TH hergestellt. Die entstanden Partikel wurden anschließend mit UV-Vis-Absorptionsspektroskopie (siehe Abbildung 5.68) und einige davon mittels TEM strukturell charakterisiert. In jedem Fall scheint TH zu größeren Seed-Partikeln gegenüber der herkömmlichen Synthese in einer $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung zu führen. Dies äußert sich durch die deutlich erkennbare, charakteristische Absorptionsbande im Spektrum bei ca. 540 nm (vgl. Kapitel 5.6.1), die bei CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln erst nach erfolgter Koaleszenz sichtbar wird. Neben der Vergrößerung konnte eine höhere Stabilität der TH-stabilisierten Seed-Partikel gegenüber den herkömmlichen Seed-Partikeln festgestellt werden. Der Versuch diese Partikel für die AuNR-Synthese zu verwenden, führte nicht zu Goldnanostäbchen. Dies liegt vermutlich daran, dass TH stärker als CTAB-Mizellen and die Goldoberfläche der Partikel bindet und so den gesamten Wachstumsmechanismus der AuNRs stört.

Die Verwendung verschiedener Mengen von CTAB in $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH-Dispersionen für die Seed-Partikel-Synthese führt zu keinen signifikanten Auswirkungen auf die Breite der Absorptionsbanden oder deren Position im UV-Vis-Spektrum (siehe Abbildung 5.68a). Tatsächlich scheint sich dahingegen die Ausbeute an Nanopartikeln und damit deren Konzentration in der Dispersion mit abnehmender CTAB-Konzentration zu verringern. Das wird durch eine geringere Absorption im UV-Vis-NIR-Spektrum deutlich (siehe Abbildung 5.68a).

Wird die TH-Konzentration auf $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ erniedrigt, ist der Einfluss der CTAB-Konzentration auf die Partikelgröße erheblich ausgeprägter. Entgegen der ursprünglichen Erwartungen, können hohe CTAB-Mengen bei $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff zu relativ großen Seed-Partikeln führen. Dies wird durch eine ausgeprägte Absorptionsbande bei ca. 540 nm deutlich, die bei Seed-Partikel-Dispersionen beobachtet wird, die in $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH-Lösung mit $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB hergestellt wurden (vgl. Abbildung 5.68b). Diese Absorptionsbande ist erheblich weniger ausgeprägt, wenn bei gleichbleibender TH-Konzentration die CTAB-Konzentration auf $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verringert wird.

Um den Einfluss der TH-Konzentration auf die Partikelgröße zu untersuchen, wurde in den im Folgenden beschriebenen Experimenten eine konstante CTAB-Konzentration von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ gewählt. Die TH-Konzentrationen der Lösungen für die Seed-Partikel-Synthese wurden nun systematisch von 10 auf $0.001 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ erniedrigt. Hierbei wurde beobachtet, dass eine Verringerung der TH-Konzentration auf $0.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ zu einer Erhöhung der Absorption des gesamten Spektrums führt (siehe Abbildung 5.68c). Nach der Lambert-Beer-Gleichung (vgl. Kapitel 2.5.1, Gleichung 2.54) ist die erhöhte Absorption mit einer erhöhten Teilchenkonzentration der Nanopartikeln zu erklären. Wird die TH-Konzentration allerdings zu gering ($0.001 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$), so aggregieren die Goldteilchen bereits während der Synthese zu größeren Partikeln. Das

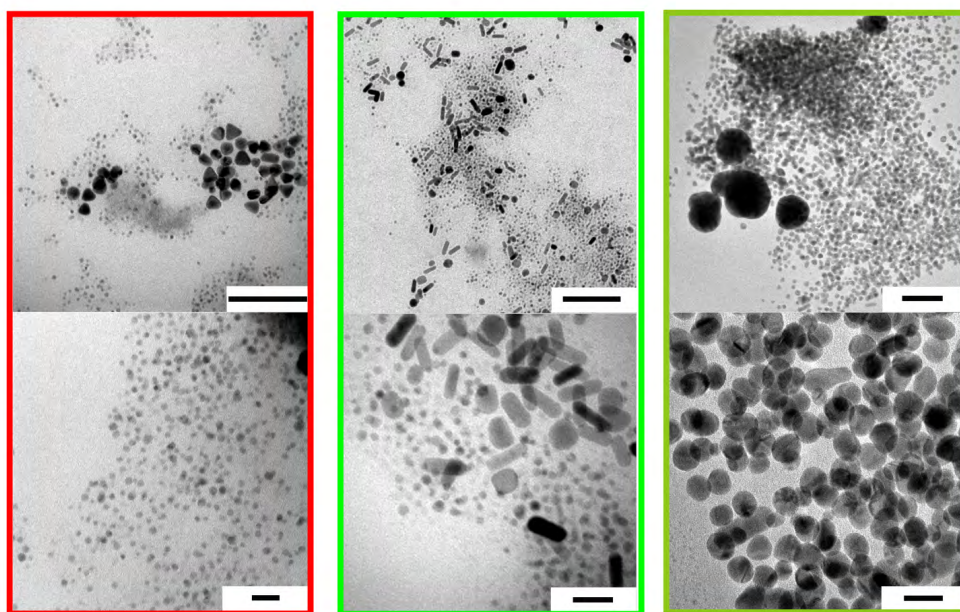


Abbildung 5.69: TEM-Abbildungen von Seed-Partikeln hergestellt in Lösungen aus: $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB/TH (links), $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH, $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB (mitte) und $0.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH, $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB (rechts). Die obere Reihe enthält (Skalenbalken: 100 nm) Ausschnitte in denen stets mindestens zwei Partikelfractionen vorkommen, die untere Reihe (Skalenbalken: 20 nm) stellt diese Bereiche detaillierter dar, um die kleineren Partikel besser zu erkennen.

ist durch eine relativ scharfe Absorptionsbande bei ca. 530 nm und der charakteristisch himbeerroten Färbung der entstandenen Dispersion erkennbar.

Um die Morphologie der TH-stabilisierten Nanopartikel zu untersuchen, wurden an ausgewählten Seed-Partikel-Dispersionen TEM-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden in jeder der Proben mindestens zwei Partikelfractionen festgestellt. Charakteristische Abbildungen der TEM-Untersuchungen sind in Abbildung 5.69 dargestellt. Im Fall gleicher Konzentrationen von CTAB und TH ($10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) ergaben sich kleine, kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von etwa 5 nm und größere, polydisperse Partikel von etwa 20 nm (vgl. Abbildung 5.69 links, roter Rahmen). Wird im Vergleich dazu die CTAB-Konzentration auf $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ herabgesetzt, bildet sich ebenso die kleinere der beiden Partikelfractionen, jedoch ändert sich die Morphologie der größeren Partikel zu Goldnanostäbchen (AuNRs, vgl. Abbildung 5.69 mitte, grüner Rahmen)). Die Bildung von AuNRs bei dieser geringen CTAB-Konzentration von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ war überraschend und ist bislang noch nicht verstanden. Vermutlich können bei diesen CTAB- und TH-Konzentrationen eine gewisse Zahl von Seed-Partikeln zu Stäbchen weiter wachsen, während andere von TH komplett gegen ein weiteres Wachstum blockiert werden. Wird bei gleichbleibender CTAB-Konzentration ($1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) die TH-Konzentration weiter auf $0.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verringert, so erhält man mit hoher Ausbeute eine Partikelfraction die aus etwa 15 nm großen, defektreichen Kugelpartikeln besteht (vgl. Abbildung 5.69 rechts, grasgrüner Rahmen).

Aus diesen Untersuchungen lassen sich bedauerlicherweise kaum allgemeine Aussagen zur Seed-Partikelbildung ableiten. Diese Synthese mit Thioharnstoff in Kombination geringer Mengen an CTAB ermöglicht jedoch eine alternative Synthese kleiner (5 nm) und etwas größerer (15 nm), langzeitstabiler Goldnanopartikel. Eine gezielte Optimierung der Synthese könnte einen alternativen Ansatz zur Synthese von AuNRs darstellen.

Hochkonzentrierte Thioharnstoff-stabilisierte Goldnanopartikel

Ein generelles Problem des *seed-mediated growth*-Ansatzes zur Herstellung von Goldnanostäbchen ist die geringe Konzentration der Goldnanopartikel. Dies erschwert die Herstellung größerer Mengen der Nanopartikel aber auch die Charakterisierung der Seed-Partikel mittels TEM und SAXS. Wie in Kapitel 5.5 beschrieben, wurden in dieser Arbeit auch Mizellen in CTAB-Lösungen mit verhältnismäßig hohen HAuCl_4 -Konzentrationen strukturell charakterisiert. Diese Lösungen wurden ebenfalls für die Synthese von Seed-Partikeln verwendet, um Gold-Nanopartikel in vergleichsweise hohen Konzentrationen herzustellen. Die HAuCl_4 -Konzentration betrug dabei stets $0.01 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und die TH-Konzentration $0.02 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Die Reduktion des Gold-Precursors erfolgte in diesen Lösungen durch NaBH_4 mit einer auf den Goldgehalt angepassten Konzentration analog zur herkömmlichen Seed-Partikelsynthese. Um den Einfluss der CTAB- bzw. CTAB/HexOH-Mizellen auf diese Reaktion abschätzen zu können, wurden Goldnanopartikel jeweils in Lösungen mit CTAB- beziehungsweise CTAB/HexOH-Konzentrationen von 100, 10 und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ hergestellt.

Alle Experimente führten zu tiefschwarzen, teilweise dunkelviolett gefärbten, kolloidalen Lösungen. Alle Dispersionen wurden wie üblich bei 9000 rpm (engl.: *rounds per minute*, $9000 \text{ rpm} \approx 5460 \cdot g$) zentrifugiert. Dabei lies sich feststellen, dass während die Dispersionen mit $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB bzw. CTAB/HexOH zu einem schwarzen Bodensatz und einem farblosen Zentrifugat (Überstand) führten, niedrigere Stabilisatorkonzentrationen stets einen noch intensiv gefärbten Überstand aufwiesen. Daher wurden diese Proben zwei weitere Male bei 4500 rpm ($4500 \text{ rpm} \approx 1366 \cdot g$) zentrifugiert und das Zentrifugat aufbewahrt. In Abbildung 5.70 sind TEM-Abbildungen sowohl der Partikel aus dem Bodensatz (Abbildung 5.70 mitte und rechts) als auch aus dem Zentrifugat (Abbildung 5.70 links) gezeigt. Im Zentrifugat wurden etwa 200 nm große Partikelaggregate beobachtet, die sich aus kleineren Partikeln zusammensetzen. Diese kleineren Partikel besitzen keine eindeutig beschreibbare Morphologie, sind stark polydispers und haben eine Größe von etwa 10-20 nm. Zur Bestimmung der Größenverteilung der Goldpartikel dieser Proben wurden SAXS-Experimente durchgeführt. In Abbildung 5.71a sind hierzu beispielhaft die SAXS-Daten der Seed-Partikel in $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung nach verschiedenen Schritten der Zentrifugation dargestellt. Wie bereits angedeutet fand die erste Zentrifugation bei 9000 rpm und zwei weitere bei 4500 rpm statt. Jeder dieser Zentrifugationsschritte sowie der Bodensatz wurden mittels SAXS untersucht. Die

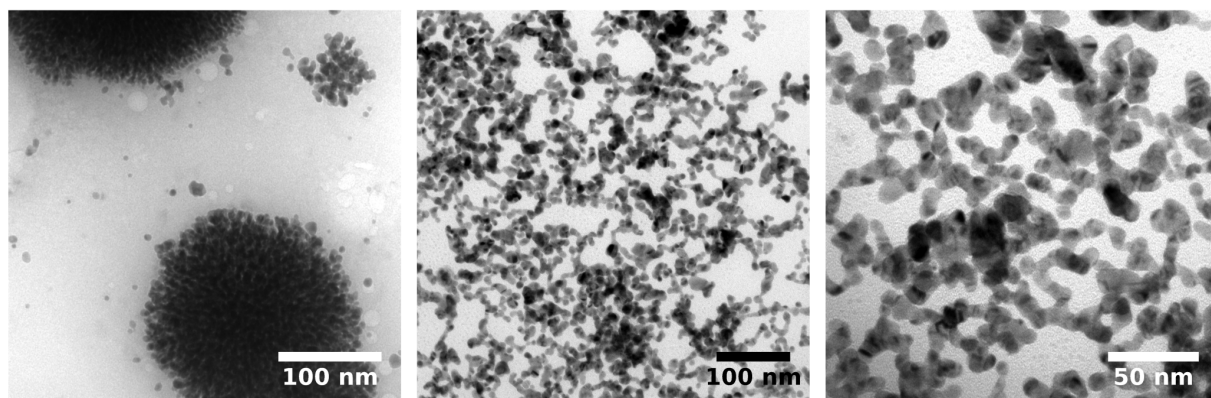


Abbildung 5.70: TEM-Abbildungen von hochkonzentrierten, Thioharnstoff-stabilisierten Gold-Seed-Partikeln, die in wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen hergestellt wurden. Links wurde das Zentrifugat untersucht, welches nach einmal Zentrifugieren bei 9000 rpm erhalten wurde. Dabei ist zu sehen, dass große Aggregate aus sehr vielen kleinen Nanopartikeln zusammengesetzt sind, wie sie ebenfalls im Bodensatz (mitte und rechts) beobachtet werden konnten. Diese kleinen Partikel bilden untereinander verzweigte, kettenartige Aggregate und sind defektreich.

aus der SAXS-Analyse erhaltenen Größenverteilungen für die in CTAB-Lösung hergestellten Seed-Partikel sind in Abbildung 5.71b, für die in CTAB/HexOH hergestellten Seed-Partikel in Abbildung 5.71c dargestellt. Alle SAXS-Daten wurden mit einer lognormal-verteilten Kugelfraktion gefittet. Komplementär zu den TEM-Experimenten ergibt die SAXS-Analyse ebenfalls, dass es sich bei den gebildeten Goldnanopartikeln im Mittel um 10 bis 15 nm große, stark polydisperse Teilchen handelt. Die verschiedenen Zentrifugationsschritte, sowie die verwendete CTAB- bzw. CTAB/HexOH-Menge beeinflussen Position und Breite der Größenverteilung kaum und wirken vor allem auf die Teilchenkonzentration der gebildeten Partikel. Der Bodensatz der Zentrifugation besteht ebenso wie das Zentrifugat aus stabilen Nanopartikeln.

In den TEM-Abbildungen ist zu erkennen, dass die kleinen Partikel untereinander verzweigte, kettenartige Cluster bilden (siehe Abbildung 5.70 mitte und rechts). Zudem besitzen diese kettenartigen Cluster zahlreiche Kristalldefekte (vgl. Kapitel 2.5.2). Die Partikel innerhalb der Cluster weisen keine bevorzugt ausgeprägten Kristallflächen auf und sind scheinbar willkürlich zu Clustern aggregiert. Es wird vermutet, dass die relativ hohe Menge an Thioharnstoff ($20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) zu einer Herabsetzung der Oberflächenenergie der Goldoberflächen führt. Dies fördert die morphologische Transformation von eher kugelförmigen Nanopartikeln zu aggregierten Partikelketten beziehungsweise -netzwerken. Dieser Prozess ist möglicherweise von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche abhängig. Das würde die Bildung verzweigter Ketten, anstelle von isotropen Partikelaggregaten, erklären, wenn man eine unterschiedlich dichte Besetzung der entsprechenden Flächen mit Thioharnstoffmolekülen annimmt. Die langgestreckten CTAB/HexOH-Mizellen scheinen sich zudem negativ auf die Ausbeute

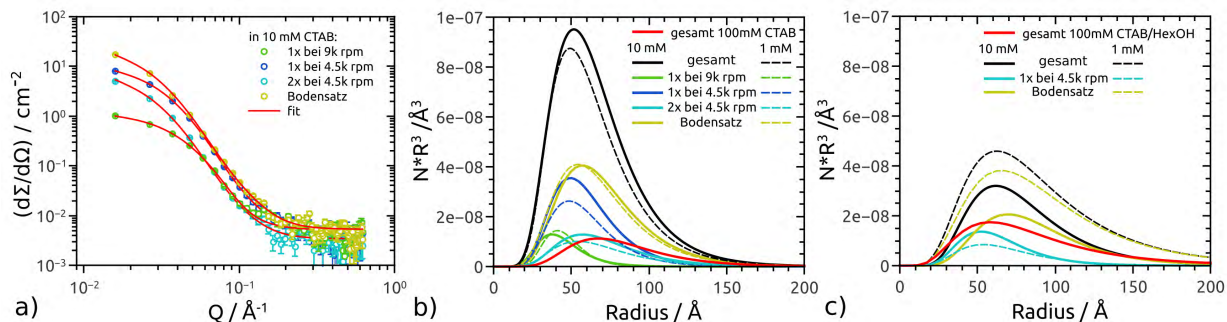


Abbildung 5.71: a) SAXS-Daten von hochkonzentrierten, Thioharnstoff-stabilisierten Seed-Partikeln (TH-Konzentration von $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und HAuCl_4 -Konzentration von $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) hergestellt in einer $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung. Hierzu wurden Messungen des bei 9000 rpm (grün) zentrifugierten und anschließend ein- (dunkelblau) und zweimal (türkis) bei 4500 rpm zentrifugierten Zentrifugates angefertigt. Die Messung des finalen Bodensatzes ist mit gelben Kreisen und die entsprechenden Fits in rot dargestellt. Die resultierenden Größenverteilungen für 100 (rot), 10 (durchgezogene Linien) und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (gestrichelte Linien) sind in b), die für 100 (rot), 10 (durchgezogene Linien) und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB/HexOH-Lösungen in c) dargestellt. Die Summe der jeweiligen Einzelverteilungen ist jeweils in schwarz gegeben.

der Nanopartikel auszuwirken. So erhält man, laut den Ergebnissen der SAXS-Analyse in Abbildung 5.71c, bei einer Konzentration von $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ die wenigsten und bei $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ die meisten Nanopartikel in diesen Dispersionen. Die Verwendung von CTAB/HexOH- anstelle von CTAB-Lösungen zur Synthese der Partikel verbreitert ganz erheblich die Größenverteilung der hochkonzentrierten Thioharnstoff-stabilisierten Goldnanopartikel (siehe Abbildung 5.71c). Der Grund hierfür ist vermutlich der niedrigere Abstand der CTAB-Mizellen zueinander, verglichen mit den CTAB-HexOH-Mizellen. Bei diesen hohen Goldpartikelkonzentrationen kann dies eine erhebliche Rolle spielen, sofern man davon ausgeht, dass sich $[\text{Au}(\text{TH})_2]^{3+}$ -Komplexe, wie in Kapitel 5.5 diskutiert, an der Oberfläche der CTAB- bzw. CTAB-HexOH-Mizellen befinden. Die Reaktion in dicht-gepackteren, mizellaren Dispersionen führt demnach zur Bildung von kleineren Nanopartikeln. Die Stabilisierung der Partikel scheint im Gegensatz zu herkömmlichen Seed-Partikeln nicht über die Mizellen, sondern über Thioharnstoff-Moleküle zu erfolgen, da makroskopisch keine Alterungserscheinungen der Goldnanopartikel festgestellt werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich über die Synthese der hochkonzentrierten Thioharnstoff-stabilisierten Seed-Partikel sagen, dass es tatsächlich möglich ist, große Mengen an Goldnanopartikeln durch Thioharnstoff zu stabilisieren. Die CTAB-Konzentration besitzt einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Morphologie der Goldnanopartikel. Wichtiger für die Stabilisierung der Partikel scheinen die Thioharnstoff-Moleküle zu sein. Die Zugabe von HexOH verbreitert die Größenverteilung der Partikel. Diese Synthese eignet sich nicht für eine gezielte Synthese morphologisch klar definierter, individueller Nanopartikel. Hingegen können nanostrukturierte Goldnetzwerke aus verzweigten Partikelaggregaten erhalten werden. Das

wiedermum könnte für bestimmte Anwendungen wie der chemischen Katalyse von Interesse sein.

5.7 Thioharnstoff-stabilisierte Goldnanoaggregate

5.7.1 Synthese unter Verwendung von Seed-Partikeln

Bisher wurde beschrieben, wie relativ kleine Goldnanopartikel in Anwesenheit von Thioharnstoff hergestellt werden können. Die verwendete Synthese ist, wegen der schnellen Reduktion des Goldprecursors durch NaBH_4 , der Herstellung von Gold-Seed-Partikeln vergleichbar. Im nächsten Schritt wurde, in Analogie der zweiten Stufe der AuNR-Synthese, versucht, größere Partikel auf Seed-Partikeln aufwachsen zu lassen. Dafür wurden sowohl TH-stabilisierte als auch CTAB-stabilisierte Seeds verwendet. Beispielhaft sind in Abbildung 5.72 TEM-Abbildungen von Partikeln gezeigt, die mithilfe TH-stabilsierter Seed-Partikel hergestellt wurden. Die Verwendung von TH-stabilisierten Seed-Partikeln führte vor allem zu morphologisch wenig definierten und vielfach verzwilligten Aggregaten und nur in vernachlässigbaren Ausbeuten zu einkristallinen Stäbchen oder Plättchen. Im UV-Vis-Absorptionsspektrum solcher Dispersionen spiegelt sich das vor allem durch eine breite Absorptionsbande oberhalb von 500 nm wieder. Die Verwendung von TH-stabilisierten Seeds zur Herstellung größerer Partikel führte meist zu einer deutlichen Verzögerung der Reaktion gegenüber der Verwendung von CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln. Farbänderungen konnten teilweise erst nach Stunden makroskopisch beobachtet werden.

Wie in Kapitel 5.6.13 gezeigt, waren die hier verwendeten TH-stabilisierten Seed-Partikel

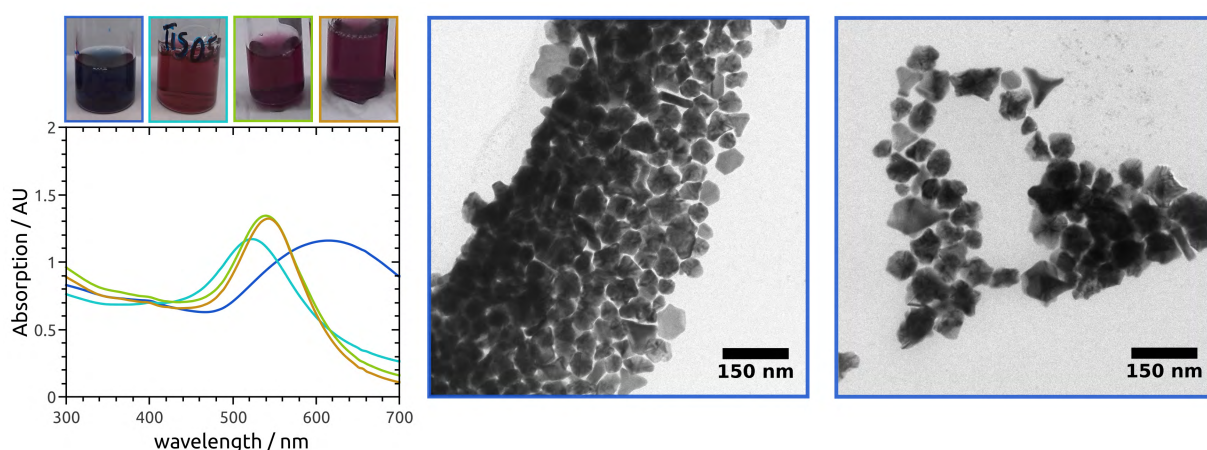


Abbildung 5.72: UV-Vis-Absorptionsspektren (links), Fotografien (oben) und TEM-Abbildungen (mitte, rechts) von Thioharnstoff(TH)-stabilisierten Partikel-Dispersionen hergestellt über den 'seed-mediated growth'-Prozess von TH-stabilisierten Gold-Seed-Partikeln in $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-(blau) und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mit $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (blau, türkis), $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (grün) und $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (braun).

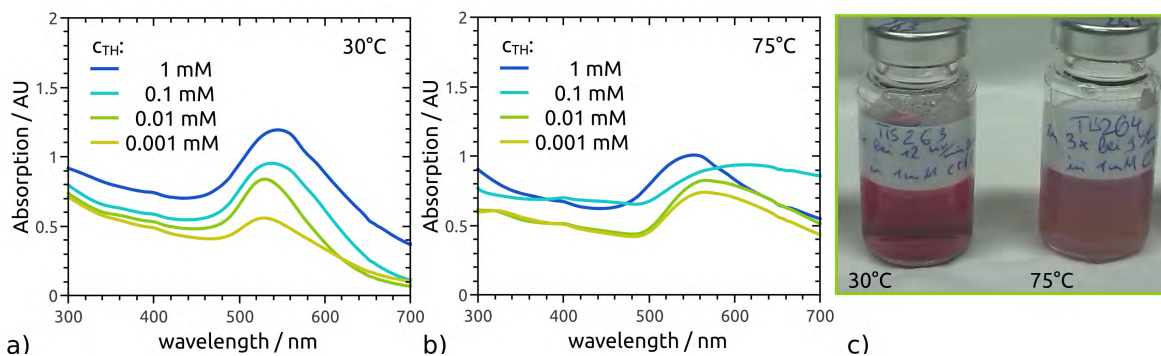


Abbildung 5.73: UV-Vis-Absorptionsspektren (a, b) von Thioharnstoff(TH)-stabilisierten Partikel-Dispersionen hergestellt über den 'seed-mediated growth'-Prozess von konventionellen CTAB-stabilisierten Gold-Seed-Partikeln in Anwesenheit von 1 (dunkelblau), 0.1 (türkis), 0.01 (grün) und $0.001 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (gelb) nach der Reaktion bei 30°C (a) und 75°C (b). In c ist beispielhaft eine Fotografie von Partikeln in $0.01 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH gezeigt.

vermutlich stark defektbehaftet und für den 'seed-mediated growth'-Mechanismus bereits etwas zu groß. Daher wurden auch herkömmliche, CTAB-stabilisierte Seed-Partikel verwendet, um diese in Anwesenheit von Thioharnstoff weiter wachsen zu lassen. Hierfür wurde, verglichen mit der Standardsynthese, stets eine erniedrigte CTAB-Konzentration von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verwendet. Temperatur und Thioharnstoff-Konzentration wurden hingegen variiert. In Abbildung 5.73 sind die UV-Vis-Absorptionsspektren der entstandenen Dispersionen in Anwesenheit von 1, 0.1, 0.01 und $0.001 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff nach der Reaktion bei 30°C und 75°C dargestellt. Die bei gleicher Temperatur hergestellten Dispersionen unterscheiden sich makroskopisch kaum. Bei 30°C bildeten sich Dispersionen mit einer charakteristischen himbeerroten, leicht violetten Farbe. Diese Farbe ist charakteristisch für die Existenz einer Absorptionsbande bei ca. 540 nm im UV-Vis-Spektrum (siehe Abbildung 5.73a). In diesen Spektren lässt sich erkennen, dass sich eine geringere Menge an Thioharnstoff systematisch entweder auf die optischen Eigenschaften oder eine niedrigere Konzentration der Partikel bewirkt. Bei einer Synthesetemperatur von 75°C erhalten die Dispersionen makroskopisch eine bemerkenswerte Zweifarbigkeit. In Transmission erscheinen sie violett, während sie in Reflexion einen ausgeprägten orangefarbenen Schleier besitzen. Ersteres ist durch die relativ breite Absorptionsbande der Oberflächenplasmonenresonanz im UV-Vis-Spektrum zu erklären (siehe Abbildung 5.73b). Diese breite Absorption entsteht vermutlich durch die Kombination einer sehr kleinen, leicht anisotropen, relativ polydispersen Fraktion und einer mehrere hundert Nanometer großen Fraktion an Goldnanopartikeln. Beide Partikelfraktionen konnten durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden und lassen sich in Abbildung 5.74b und c erkennen. In allen bei 75°C hergestellten Proben, finden sich ca. 3 nm große Partikel neben zahlreichen, sehr großen Partikeln. In den Proben bei 30°C hingegen erhält man eine einzige, relativ breitverteilte, leicht anisotrope Partikelfraktion (siehe Abbildung 5.74a, d). Deren Aspektverhältnis ist unsymmetrisch verteilt und hat ihr Maximum bei ca. 1.4 (siehe Abbil-

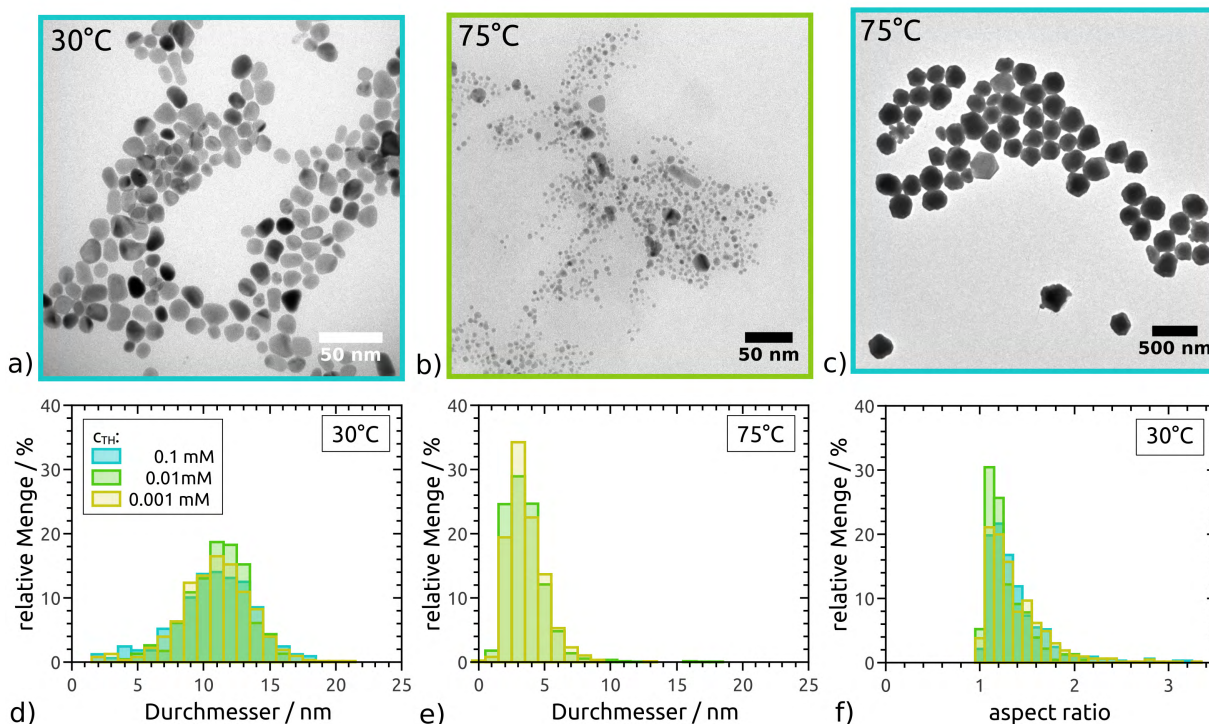


Abbildung 5.74: TEM-Abbildungen (a, b, c) und deren quantitativen Ergebnisse (d,e,f) von Thioharnstoff (TH)-stabilisierten Partikel-Dispersionen hergestellt über den 'seed-mediated growth'-Prozess von konventionellen CTAB-stabilisierten Gold-Seed-Partikeln in Anwesenheit von 0.1 (türkis, a, c), 0.01 (grün, b) und 0.001 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (gelb) nach der Reaktion bei 30°C (a, d, f) und 75°C (b, c, e). In d und e sind die Durchmesser der Partikel nach der Reaktion bei 30°C und 75°C gezeigt, in f die Aspektverhältnisse nach der Reaktion bei 30°C. Die jeweils fehlenden Abbildungen tragen keine zusätzlich relevanten Informationen und befinden sich daher im Anhang in Abbildung B.6.

dung 5.74f). In jedem Fall scheint die Thioharnstoff-Konzentration eine vernachlässigbare Rolle auf Form und Größe der Partikel zu spielen. Möglicherweise wirkt sich jedoch eine erhöhte TH-Konzentration positiv auf die Ausbeute der Nanopartikel aus. Dies lässt sich durch die zunehmend stärkere Absorption der Dispersionen mit steigender TH-Konzentration im UV-Vis-Spektrum erkennen (vgl. Abbildung 5.73a,b).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Herstellung Thioharnstoff-stabilsierter Goldnanopartikel über die 'seed-mediated growth'-Methode unter Verwendung konventioneller CTAB-stabilsierter Seed-Partikel bei 30°C verlässlich zu Nanopartikeln von etwa 12 nm im Durchmesser führt. Diese sind leicht anisotrop und relativ polydispers. Die Bildung größerer Aggregate kann hierbei nicht vollständig unterbunden werden und wird sogar durch die Verwendung einer höheren Prozesstemperatur weiter gesteigert.

5.7.2 Synthese ohne Seed-Partikel

Die im vorangegangenen Abschnitt (Kapitel 5.7.1) beschriebenen Synthesen fanden allesamt unter Zugabe von Seed-Partikeln statt. In vielen Fällen war allerdings die Zugabe von Keimpartikeln nicht erforderlich um die Bildung größerer Partikel zu initiieren. In diesen Proben verfärbte sich die Lösung bereits einige Minuten nach Zugabe der Ascorbinsäure. Abbildung 5.75 zeigt Fotografien und UV-Vis-Absorptionsspektren einiger dieser Dispersionen in Abhängigkeit der TH-Konzentration und der Synthesetemperatur. Durch eine Entfärbung der Lösung makroskopisch beobachtbar, beeinflusst die Menge an TH die Zusammensetzung der solvatisierten Goldkomplexe. Wie bereits erwähnt, stellt TH einen starken Liganden für Au^{3+} -Ionen dar (vgl. Kapitel 5.5). Diese Komplexe sind augenscheinlich farblos, weshalb ab einer TH-Konzentration von etwa $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ die Lösungen vor Zugabe von Ascorbinsäure vollständig klar und farblos erscheinen. Erniedrigt man die TH-Konzentration auf ca. $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$, so ist auch hier die Lösung farblos, jedoch trüb. Unterhalb dieser TH-Konzentration reicht die Menge an TH nicht mehr aus, um die Au^{3+} -Ionen vollständig zu komplexieren, weshalb die Lösungen die typische Orangefärbung der $[\text{AuBr}_4]^-$ -Komplexe besitzen (vgl. Kapitel 2.3.1). Durch die Zugabe von Ascorbinsäure startete dann die Bildung und das Wachstum der Goldnanopartikel. Am Ende der Reaktion entstand stets eine stark gefärbte, klare Lösung. Abhängig von der TH-Konzentration und Prozesstemperatur bildeten sich makroskopisch geringfügig unterscheidbare Dispersionen. Insbesondere die Synthesen bei

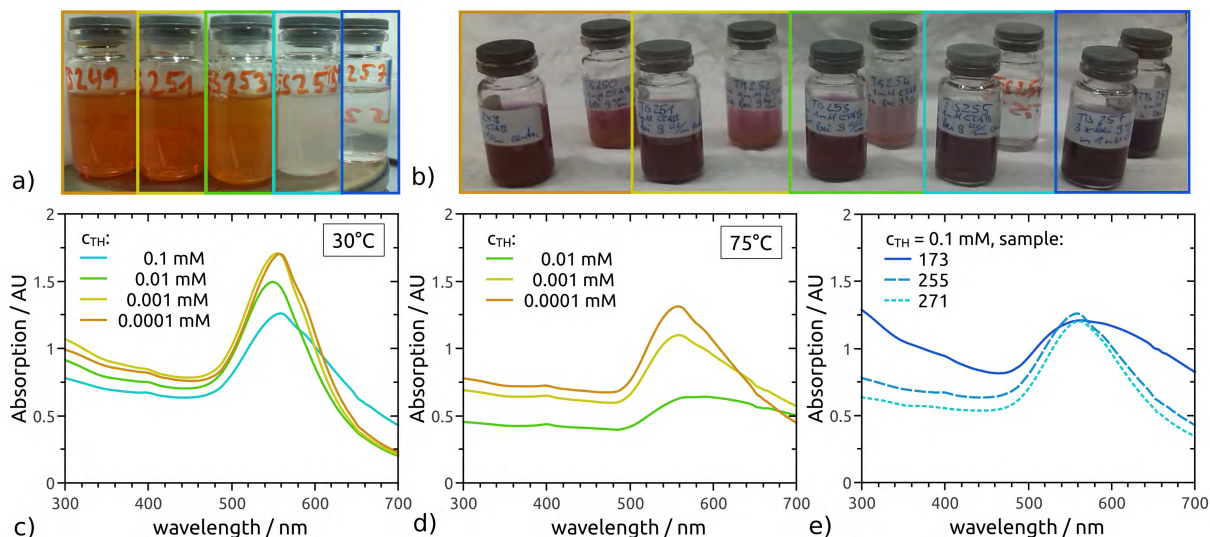


Abbildung 5.75: Fotografien und UV-Vis-Spektren von Thioharnstoff(TH)-stabilisierten Partikel-Dispersionen hergestellt ohne Zusatz von Seed-Partikeln in Anwesenheit von 1 (blau), 0.1 (türkis), 0.01 (grün), 0.001 (gelb) und 0.0001 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (braun) nach der Reaktion bei 30°C (c) und 75°C (d). In a) sind die Lösungen vor Zugabe von Ascorbinsäure in b) die finalen Dispersionen dargestellt. In e) sind zum Vergleich drei Spektren gleichartig hergestellter Dispersionen in 0.1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH mit den Probennummern TiS173, TiS255 und TiS271 dargestellt.

30°C mit verschiedenen TH-Konzentrationen führten zu Dispersionen mit sehr ähnlichen Absorptionsspektren. Die Reaktion bei 75°C hingegen führten zur Bildung von breiteren Absorptionsbanden mit zunehmender TH-Konzentration. Diese Proben zeigten oft die bereits beschriebene Verschiedenfarbigkeit der Dispersionen in Transmission und Reflexion (vgl. Kapitel 5.7.1). Ein Vergleich der Spektren identisch hergestellter Dispersionen (siehe Abbildung 5.75e) zeigt jedoch, dass diese Syntheseroute nicht völlig reproduzierbar ist. Der Grund hierfür ist vermutlich die starke Abhängigkeit der Partikelbildung von der Beleuchtung in diesen Proben, die im Folgenden noch diskutiert wird.

In Abbildung 5.75a ist zu erkennen, dass die Reaktionslösungen bei einer TH-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ farblos aber trüb sind. Diese Trübung deutet auf die Bildung von Kristallen oder ähnlichen makroskopischen Teilchen hin. Diese könnten als Keimpartikel für die folgende Synthese dienen und die Reaktion nicht reproduzierbar beeinflussen. Die Trübung konnte durch Erwärmen der Lösungen auf ca. 80°C nicht aufgelöst werden. Daher wurden Experimente durchgeführt, die Kristallisation durch verschiedene Lagerungstemperaturen möglichst reproduzierbar herbeizuführen. Hierzu wurden die Wachstumslösungen vor Zugabe von Ascorbinsäure bei 6°C, 25°C und 40°C gelagert. In Abbildung 5.76a sind die Spektren der daraus entstandenen Reaktionsprodukte dargestellt. Die Absorption von Dispersionen die bei höheren Prozesstemperaturen hergestellt wurden, war stets höher als die Absorption der Dispersionen, die bei niedrigerer Temperatur hergestellt wurden. Es ist daher anzunehmen, dass die Ausbeute an Partikeln mit zunehmender Temperatur steigt. Die Lagerung der Lösungen bei niedrigen Temperaturen verringerte entsprechend auch die Ausbeute während der eigentlichen Synthese (siehe Abbildung 5.76).

Um den Ursprung der Trübung zu klären, wurden die wässrigen HAuCl_4 -Lösungen, die normalerweise als Gold-Precursorlösung in die Wachstumslösungen gegeben werden, bereits mit 0.1, 1 und $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff versetzt. Auch hier bildete sich in der Regel nach einigen Stunden ein weißer Niederschlag. Es wird daher vermutet, dass es sich bei der Trübung um kristallisierte Thioharnstoff-Komplexe von Au^{3+} handelt. Diese TH-versetzten HAuCl_4 -Lösungen wurden schließlich ebenfalls in der Synthese eingesetzt um einerseits Au^{3+} vollständig zu komplexieren und andererseits die TH-Konzentration in der Wachstumslösung so gering wie möglich zu halten. Die UV-Vis-Absorptionsspektren der entstandenen Dispersionen sind in Abbildung 5.76b dargestellt. Es ist hierbei zu erkennen, dass sich eine erhöhte TH-Konzentration in der HAuCl_4 -Lösung negativ auf die Ausbeute der entstandenen Nanopartikel auswirkt. Das wiederum könnte damit zusammenhängen, dass Au-TH-Komplexe bereits in dieser ausfallen und somit durch Pipettieren dieser Lösung nicht mehr in die Wachstumslösung gelangen und daher für eine Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Mit erhöhter TH-Konzentration ist die Fällung vollständiger und die Nanopartikelausbeute dementsprechend gering.

In Abbildung 5.77 sind TEM-Abbildungen der Dispersionen gezeigt deren Photographien

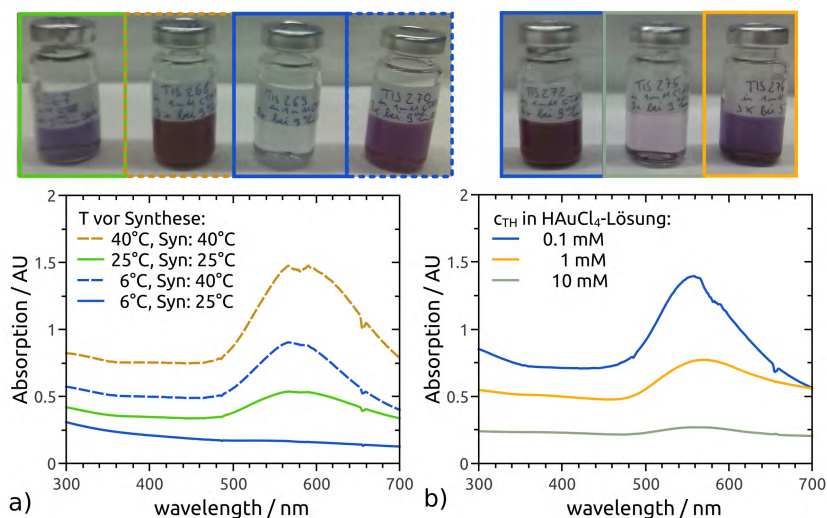


Abbildung 5.76: Fotografien und UV-Vis-Spektren von Thioharnstoff(TH)-stabilisierten Partikel-Dispersionen hergestellt ohne Zusatz von Seed-Partikeln in Anwesenheit von $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (a). Die Wachstumslösungen wurden vor Zugabe von Ascorbinsäure bei 6°C (blau), 25°C (grün) und 40°C (braun) gelagert und reagierten anschließend bei 25°C (durchgezogene Linien) bzw. 40°C (gestrichelte Linien). b) Um die TH-Konzentration in Lösung zu minimieren, wurden HAuCl_4 -Lösungen mit zusätzlich 0.1 (blau), 1 (orange) und $10 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (grau) hergestellt und diese als Precursor in die Wachstumslösung gegeben.

und UV-Vis-Spektren in 5.76 dargestellt sind, um den Einfluss der Temperatur der Lösungen vor der Zugabe von Ascorbinsäure und während der Reaktion zu demonstrieren. Es lässt sich erkennen, dass die Versuche zur gezielten Kristallisation der Gold-Thioharnstoff-Komplexe zu eher großen, relativ polydispersen und kugelförmigen Partikeln von etwa 100 nm Durchmesser führten (siehe Abbildung 5.77a,b). Bemerkenswert sind die Nanopartikel aus der Dispersion, die mit einer $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff-versetzten HAuCl_4 -Lösung hergestellt wurden. Hier lassen sich zwei Partikelfraktionen identifizieren. Die Partikel der kleineren Fraktion sind ca. 50 nm groß und besitzen keine einheitliche, klar definierte Morphologie. Zudem scheinen diese Partikel ihrerseits aus kleineren Teilchen zu bestehen. Dies äußert sich durch zahlreiche Kristalldefekte

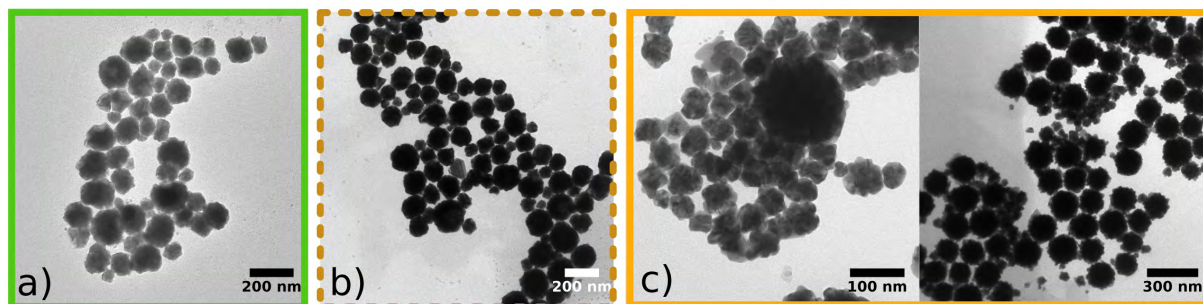


Abbildung 5.77: TEM-Abbildungen von Nanopartikeln der Dispersionen aus Abbildung 5.76 umrahmt in der entsprechenden Farbe.

im Kontrast der TEM-Abbildungen. Die größeren Partikel besitzen einen Durchmesser von ca. 150 nm und sind ebenfalls Aggregate der zuvor betrachteten, kleineren Partikel. Dies verleiht ihnen eine kugelförmige Morphologie, wobei die Oberfläche ungleichmäßig ausgebildet ist, da Teile der aggregierten Partikel aus dem Aggregat herausragen.

In einer der Proben (TiS173, siehe Kapitel 4.3.4) konnten mittels TEM Partikelaggregate mit einer einheitlichen Größe von etwa 50 nm beobachtet werden (siehe Abbildung 5.78). Die Größe dieser Partikel befindet sich im Bereich der soeben besprochenen kleineren Fraktion und sind bezogen auf ihren Durchmesser erstaunlich einheitlich. Diese Aggregate ähneln den in der Literatur bereits bekannten Gold-Nanosternen (siehe Abbildung 5.78).^[321,322] Größere Partikel waren hingegen nicht in dieser Probe zu beobachten. Das UV-Vis-Absorptionsspektrum dieser Dispersion ist in Abbildung 5.75e gezeigt und zeichnet sich durch eine besonders breite Absorptionsbande aus, die zu einer tief-dunkelblauen Dispersion führt. In dieser Abbildung sind zum Vergleich Spektren zweier analog synthetisierter Dispersionen dargestellt. Die TH-Konzentration betrug dabei $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$, die von CTAB $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Der Vergleich der Spektren macht deutlich, dass diese Probe nicht reproduziert werden konnte. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Christopher Dürrbeck (FAU Erlangen-Nürnberg) einige Syntheseparameter systematisch variiert, um den Grund für die Unreproduzierbarkeit dieser Proben zu finden.^[323]

Hierfür wurde zunächst der Silbergehalt in der Wachstumslösung variiert, um den Einfluss von Ag^+ -Ionen auf die Reaktion zu untersuchen. Das Standardverhältnis $[\text{Au}^{3+}]/[\text{Ag}^+]$ von HAuCl_4 zu AgNO_3 beträgt 5 : 1. Die Spektren der resultierenden Proben sind in Abbildung 5.79a gezeigt. Hier lässt sich zunächst ein systematischer Trend erkennen: Es verringert sich die Breite der Absorptionsbande mit zunehmenden Silbergehalt und damit verringerten Verhältnis von Gold- zu Silberionen $[\text{Au}^{3+}]/[\text{Ag}^+]$. Allerdings waren hier erneut die Ergebnisse

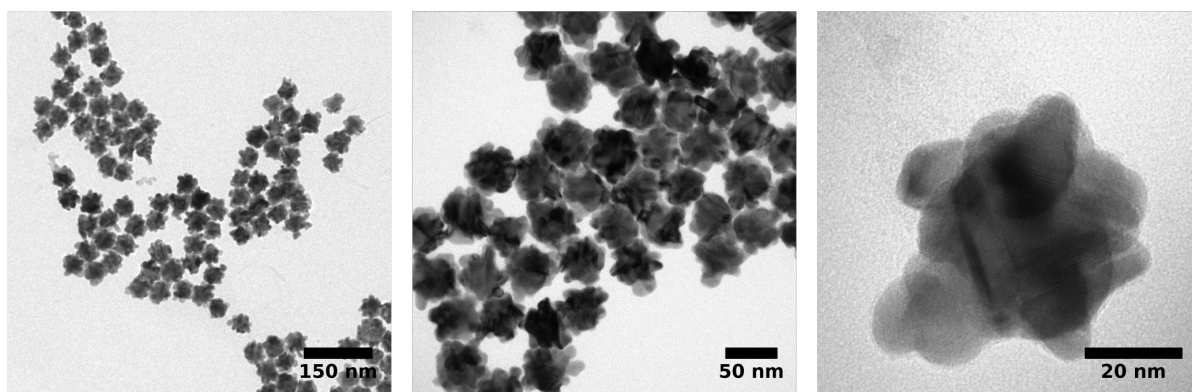


Abbildung 5.78: TEM-Abbildungen von Nanopartikeln der Probe TiS173 mit dem Absorptionsspektrum aus Abbildung 5.75e hergestellt in $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff ohne Verwendung von Seed-Partikeln in drei verschiedenen Vergrößerungen. Es wird deutlich, dass die einheitlich ca. 50 nm großen Aggregate aus kleineren Partikeln bestehen.

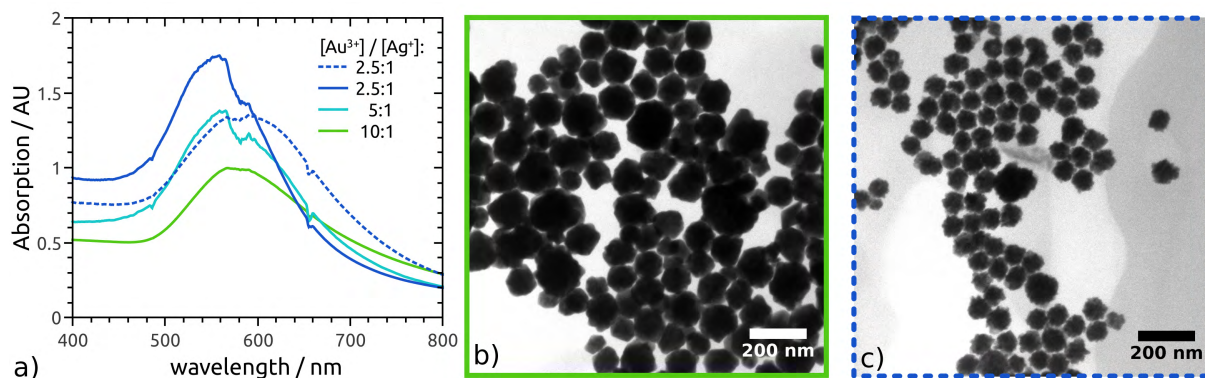


Abbildung 5.79: a) UV-Vis-Absorptionsspektren von Thioharnstoff-stabilisierten Nanopartikel-Dispersionen ohne Zusatz von Seeds in $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB mit verschiedenen Mengen an HAuCl_4 im Verhältnis zu AgNO_3 von: 10:1 (grün), 5:1 (Standardmenge, türkis) und 2.5:1 (blau) für zwei separate Proben und TEM-Abbildungen (b, c) mit der Probe entsprechender Rahmenfarbe.

nicht ausreichend reproduzierbar, wie das Spektrum einer identisch hergestellten Probe mit $[\text{Au}^{3+}]/[\text{Ag}^+] = 2.5 : 1$ zeigt. Bei dieser Silberkonzentration sind die Partikel denen aus Probe TiS173 jedoch am ähnlichsten, verglichen mit allen anderen Experimenten (siehe Abbildung 5.79c). Diese Aggregate sind allerdings ein wenig größer und weniger uniform.

Bei *in situ* Untersuchungen während dieser Bachelorarbeit wurde festgestellt, dass der Teil der Probe innerhalb des Spektrometers nach beendeter Reaktion eine andere Farbe aufwies als das außerhalb befindliche Probenvolumen. Da sonst alle weiteren Parameter gleich waren, wurde daraus geschlossen, dass die Reaktion für verschiedene Lichtverhältnisse unterschiedlich abläuft. Da unter schwacher Beleuchtung stets weniger intensiv gefärbte Dispersionen erhalten wurden, kann von einer photokatalytisch ablaufenden Reaktion ausgegangen werden. In ähnlichen, aus der Literatur bekannten Synthesen wurde ein vergleichbares Verhalten bereits beobachtet.^[324] Um den Einfluss der Beleuchtung zu untersuchen, wurden drei Proben in $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung mit einem $[\text{Au}^{3+}]/[\text{Ag}^+]$ von 5:1 unter verschiedenen Lichtbedingungen zur Reaktion gebracht. Zum einen wurde das UV-Vis-NIR-Licht des Spektrometers auf die Probe gestrahlt. Eine der Proben stand während der Reaktion im prallen Sonnenlicht und die dritte Probe wie üblich im Abzug des Chemie-Labors unter der normalen Raumbeleuchtung des Labors. Als Referenz wurde eine vierte Probe vollständig abgedunkelt aufbewahrt. Dabei wurde festgestellt, dass Letztere unverändert blieb und sich keinerlei Nanopartikel bildeten. Die anderen drei Lösungen reagierten unterschiedlich schnell und wiesen zunächst makroskopisch unterschiedliche, am Ende hingegen ähnliche Färbungen auf. In Abbildung 5.80 sind die entsprechenden UV-Vis-Spektren dieser Dispersionen und TEM-Abbildungen der Partikel gezeigt. So wurde in der unter Laborlicht-Bedingungen bestrahlte Probe eine stark polydisperse Partikelfraktion im Bereich von 100 nm Größe nachgewiesen. Im Vergleich dazu zeichnete sich die unter Spektrometerlicht synthetisierte

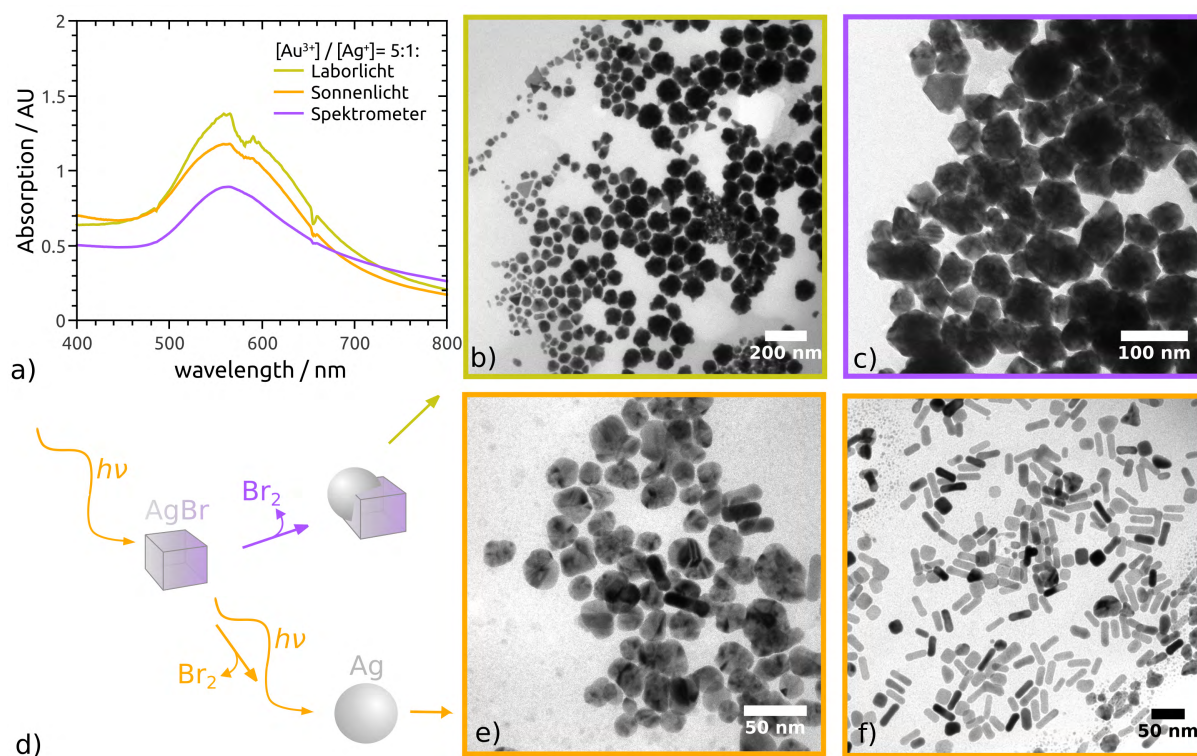


Abbildung 5.80: a) UV-Vis-Absorptionsspektren und TEM-Abbildungen von Thioharnstoff-stabilisierten Nanopartikeln ohne Zusatz von Seeds in $0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff und $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB mit einem $[\text{Au}^{3+}]/[\text{Ag}^+]$ von 5:1 hergestellt unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen: Laborlicht (gelb, b), Sonnenlicht (orange, e,f) und Licht des UV-Vis-NIR-Spektrometers (lila, c). In d) ist schematisch die Bildung von Silberkeimen durch Bestrahlung von AgBr gezeigt, wie sie in der klassischen Schwarz-Weiß-Fotografie verwendet wird.

Dispersion durch eine ähnliche, weniger stark polydisperse Fraktion aus. Die Probe die im Sonnenlicht reagierte, wies hingegen drei Fraktionen auf: etwa 40 nm große, polydisperse, mehrfach verzwilligte Teilchen sowie einkristalline Nanowürfel und Nanostäbchen. Ein systematischer Zusammenhang zwischen Art und Dauer der Bestrahlung mit der Morphologie der gebildeten Nanopartikel konnte bisher nicht hergestellt werden. Eine systematische Studie hierzu steht noch aus.

Eine mögliche Erklärung für die Lichtempfindlichkeit dieser Reaktion liefert die photochemische Zersetzung von AgBr.^[187]:



Durch die Verwendung von CTAB und AgNO_3 in der Wachstumslösung ist die Bildung von AgBr wahrscheinlich.^[204] Wenn sich dieses feinverteilt bildet, so würde man, wie tatsächlich beobachtet, eine Trübung der Wachstumslösung nach AgNO_3 -Zugabe erwarten. Die Bestrahlung mit Licht induziert anschließend den Zerfall der mikroskopischen AgBr-Kristalle zu elementarem Silber und Brom. Ein analoges Vorgehen findet sich in der klassischen

Schwarz-Weiß-Fotografie. Dem AgBr der fotografischen Filme wurden häufig Schwefelverbindungen zugesetzt, um die photochemische Zersetzung zu verstärken.^[187] Es wird davon ausgegangen, dass sich so auf der Oberfläche der AgBr-Kristalle Ag₂S absetzt. Das Ag₂S soll die Lichtempfindlichkeit der Reaktion weiter verstärken. Da in unserem Fall Thioharnstoff in der Lösung vorliegt, ist dieser Vorgang ebenfalls in den hier untersuchten Systemen möglich. Die so gebildeten Silbernanopartikel dienen möglicherweise als Seed-Partikel für das folgende Wachstum der Goldnanopartikel. Damit ist die Reaktion vergleichbar mit dem 'seed-mediated growth'-Mechanismus für die Synthese von Goldnanostäbchen (vgl. Kapitel 2.3.2). Demnach hängt das Partikelwachstum stark von der Größe und der Form der Seed-Partikel ab.^[69,175,176] Findet nun die Umwandlung von AgBr zu Silbernanopartikeln durch unzureichende Lichteinwirkung nicht vollständig statt (wie in Abbildung 5.80d schematisch dargestellt), so besitzen die Keimpartikel eine wenig definierte Morphologie. Das wiederum wirkt sich negativ auf die Qualität der aufwachsenden Goldnanopartikel aus. Bezogen auf die hier untersuchten Dispersionen bedeutet das, dass im Fall der Sonnenstrahlung die höchste Lichtintensität auf die Probe traf. Die Folge war eine nahezu vollständige Umwandlung von AgBr zu Ag-Keimpartikeln. Diese sind sogar in der Lage ein anisotropes Wachstum der Goldnanopartikel zu ermöglichen. In der konventionellen Goldnanostäbchen-Synthese konnte diese Lichtabhängigkeit nicht beobachtet werden. Das legt die Vermutung nahe, dass Thioharnstoff tatsächlich die AgBr-Partikel für den photochemischen Zerfall aktiviert. Zudem bildet sich bei der üblichen, hohen CTAB-Konzentration von $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ kein festes AgBr, da sich durch den Br⁻-Überschuss vermutlich der wasserlösliche Komplex [AgBr₂]⁻ bildet.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Diese photokatalytische Route zur Goldnanopartikelsynthese bildet einen völlig neuen Ansatz zu den bisher etablierten Herstellungsverfahren von Goldnanopartikeln. Hierbei findet die Bildung der Seed-Partikel durch den photochemischen Zerfall von AgBr statt und liefert so Keimpartikel direkt in der Wachstumslösung. Jedoch sind intensive Untersuchungen notwendig, um die Herstellung dieser Nanopartikel kontrollierbar und reproduzierbar zu gestalten. Dafür bietet sich eine Studie der Reaktion unter Verwendung verschiedener, gut definierter und bekannter Lichtquellen an, wobei Parameter wie Wellenlänge bzw. Spektrum, Beleuchtungsdauer sowie -intensität variiert werden können.

5.8 Nanorodbildung und -funktionalisierung

5.8.1 Einfluss anorganischer und organischer Zusätze auf die AuNR-Bildung

In Kapitel 5.6.1 wurde vor allem der Einfluss von Morphologie und Stabilisierung der Seed-Partikel auf die Bildung von Goldnanostäbchen mittels der 'seed-mediated growth'-Prozedur beschrieben. Durch die Verwendung von CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln konnte die Reproduzierbarkeit der Methode, gegenüber der Nutzung von konventionellen, CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln, erheblich gesteigert werden (siehe Kapitel 5.6.1). Da in Form der CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikel im Gegensatz zu den rein CTAB-stabilisierten Seed-Partikeln erstmals langzeitstabile Seed-Partikel zur Verfügung stehen, kann in weiteren Experimenten, die innerhalb einiger Tage stattfinden, die Alterung der Seed-Partikel vernachlässigt werden. Hierdurch können AuNR-Synthesen systematisch durchgeführt und Prozessparameter variiert werden. Der Einfluss verschiedener Zusätze auf die AuNR-Synthese kann hierdurch verlässlicher als zuvor untersucht werden. Zunächst wurden AuNRs in Anwesenheit verschiedener organischer und anorganischer Zusätze und unter Verwendung von CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln synthetisiert. In Abbildung 5.81 sind die Absorptionsspektren der AuNR-Dispersionen gezeigt, die mit den organischen Zusätzen Harnstoff, Cyclohexan und Heptan in der Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ hergestellt wurden. Diese Spektren unterscheiden sich vom Spektrum der standardmäßig in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB hergestellten AuNR-Dispersion vor allem in der Höhe der transversalen (TSPR) und longitudinalen Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPR) sowie der Absorptionbande bei ca. 560 nm, die den nicht-stäbchenförmigen Partikeln zugeordnet wird (vgl. Kapitel 5.6.1). Durch die Betrachtung des Signals der nicht-stäbchenförmigen Partikel kann Folgendes für die Zugabe von Harnstoff, Cyclohexan und Heptan zur AuNR-Synthese gefolgert werden: Qualitativ wirken sich diese

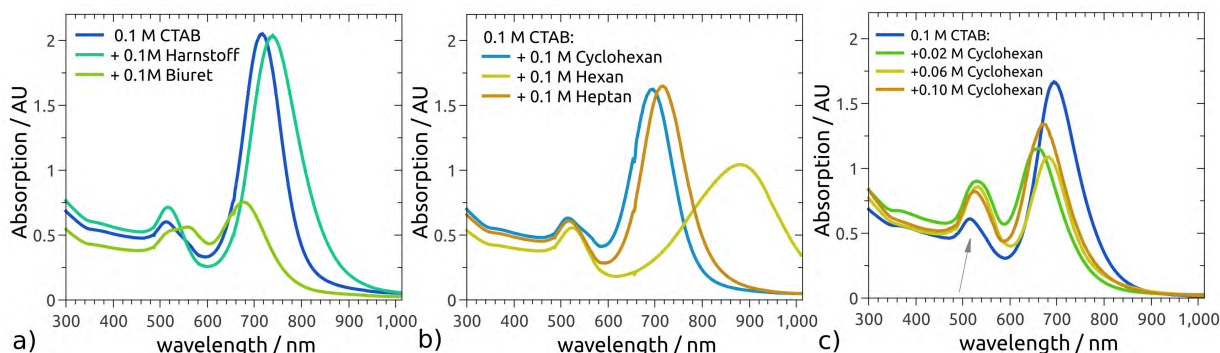


Abbildung 5.81: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (a,c dunkelblau) unter Zusatz von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$: a) Harnstoff (türkis), Biuret (grasgrün), b) cyclo-Hexan (blau), Hexan (gelb), Heptan (braun) und unter Verwendung verschiedener cyclo-Hexan-Konzentrationen (c): 0.02 (grün), 0.06 (gelb) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (braun).

Zusätze negativ auf die morphologische Selektivität des Stäbchenwachstums aus, da der Peak bei ca. 560 nm gegenüber der herkömmlich synthetisierten AuNRs stärker ausgeprägt ist. Auf eine Quantifizierung mithilfe einer zeitaufwendigen TEM-Analyse wurde verzichtet. Vermutlich liegt der Anteil von nicht-stäbchenförmigen Partikeln im Bereich von 5%- bis 10%. Dies lässt sich aus den Untersuchungen abschätzen, die in Kapitel 5.6.1 ausführlich diskutiert wurden. Zusätzlich wurden Synthesen mit unterschiedlichen Cyclohexan-Konzentrationen durchgeführt. Eine systematische Zunahme der Absorption bei 560 nm und damit die zunehmende Bildung von nicht-stäbchenförmigen Nanopartikeln mit steigender Cyclohexan-Konzentration konnte entgegen der ursprünglichen Erwartungen nicht festgestellt werden (vgl. Abbildung 5.81c).

Im Gegensatz zu Harnstoff, Cyclohexan und Heptan bewirkt die Zugabe von Biuret (Dimer von Harnstoff, $C_2H_5N_3O_2$) eine deutlich verringerte Bildung von AuNRs zugunsten der nicht-stäbchenförmigen Nebenprodukte. In Abbildung 5.81a ist die drastische Abnahme der LSPR und die ausgeprägte Zunahme der Absorption bei ca. 560 nm der Biuret-modifizierten gegenüber der herkömmlichen AuNR-Dispersion erkennbar. Anders verhält sich die Bildung der AuNRs durch die Zugabe von Hexan: Hier kommt es zu einer bemerkenswerten Rotverschiebung der LSPR. Dieses Ergebnis konnte durch *in situ* Messungen allerdings nicht reproduziert werden (siehe Anhang Abbildung B.7) und ist deshalb nur der Vollständigkeit erwähnt und wird nicht weiter diskutiert.

Die Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen unter Zusatz organischer und anorganische Salze sind in Abbildung 5.82 dargestellt. Dabei wurden verschiedene Alkalimetall-Chloride und -Bromide miteinander verglichen. Es konnte in beiden Fällen kein systematischer Zusammenhang der gebildeten AuNRs mit der Art des Kations festgestellt werden (siehe Abbildung 5.82a,b). Unter Zugabe verschiedener Bromide bildeten sich stets anisotrope Nanopartikel, wenn auch mit verringerter Ausbeute an AuNRs gegenüber der Standardsynthese (siehe Abbildung 5.82b). Die Zugabe von Chloriden führte zu stark unterschiedlichen Ergebnissen,

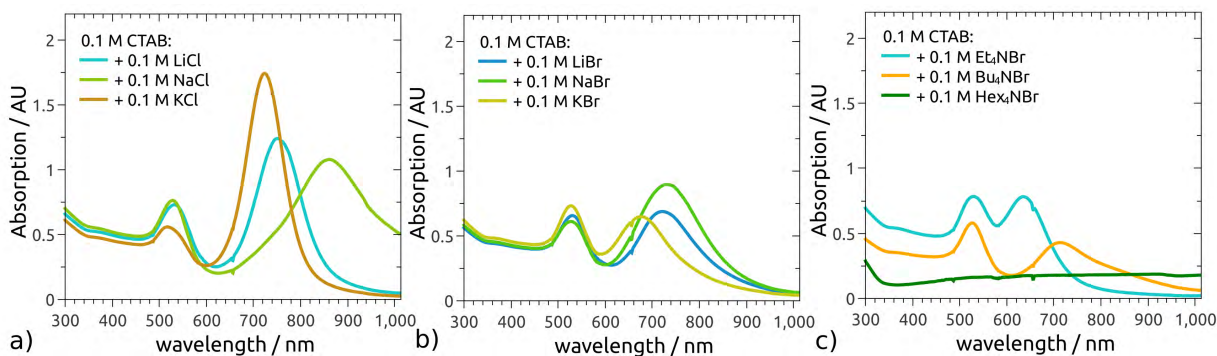


Abbildung 5.82: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen unter Zusatz von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ anorganischer Salze: a) LiCl (türkis), NaCl (grasgrün), KCl (braun) b) LiBr (blau), NaBr (grün), KBr (gelb) sowie der organischen Salze *inc*): Et_4NBr (türkis), Bu_4NBr (orange), Hex_4NBr (waldgrün).

die weder auf die Art des Kations noch auf die Konzentration des entsprechenden Chlorids zurückgeführt werden konnten. So führten beispielsweise analog durchgeführte Experimente an verschiedenen Tagen zu stark voneinander abweichenden Absorptionsspektren der Dispersionen (vgl. Anhang Abbildung B.7b). Dies ist beispielhaft für AuNRs gezeigt, die unter Zugabe von LiCl, NaCl und KCl synthetisiert wurden. Die Absorptionsspektren der Dispersionen sind stark unterschiedlich, waren aber in dieser Form nicht reproduzierbar. Diese Experimente machen klar, dass Chloridionen in den Bildungsmechanismus der AuNRs eingreifen und das Wachstum der AuNRs unkontrollierter ablaufen lassen als Bromidionen in der Wachstumslösung.

Die Verwendung der organischen Salze Tetraethyl- (Et_4NBr) und Tetrabutyl- (Bu_4NBr) führte zu extrem niedrigen Ausbeuten der AuNRs. Die Zugabe von Tetrahexylammoniumbromid (Hex_4NBr) verhinderte sogar vollständig die Bildung irgendwelcher Nanopartikel (siehe Abbildung 5.82c). Daher wurden keine weiteren Experimente mit diesen Salzen durchgeführt.

Um den mechanistischen Einfluss verschiedener Chloride und Bromide auf das AuNR-Wachstum zu untersuchen, wurden kombinierte *in situ* Experimente von UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie und SAXS durchgeführt. Systematische Trends lassen sich aus den Spektren der finalen Dispersionen aus den *in situ* Experimenten entnehmen (siehe Abbildung 5.83). Hierbei wird deutlich, dass mit zunehmender Salzkonzentration in der wässrigen CTAB-Lösung die Ausbeute an AuNRs sinkt. Gleichzeitig entstehen mehr Nebenprodukte. Dies ist deutlich durch die Absenkung der LSPR-Bande und die erhöhte Absorption bei ca. 540 nm zu erkennen. Dabei scheint LiCl mit erhöhter Konzentration die Bildung von AuNRs mit geringfügig erhöhten Aspektverhältnis (AR) zu fördern. Dies wird durch die Rotverschiebung der LSPR deutlich (siehe Abbildung 5.83a). Der Zusatz von KBr zur Wachstumslösung führt zu einem ähnlichen Trend wie LiCl. Die Zugabe von LiBr hingegen verringert das AR der gebildeten AuNRs. Später werden weitere Experimente gezeigt, in denen auch KBr eine Verringerung des AR hervorruft (siehe Abbildung 5.87). Dieser Effekt wird in der Literatur durch die verstärkte Hinderung des anisotropen Wachstums durch die Adsorption der Bromidionen

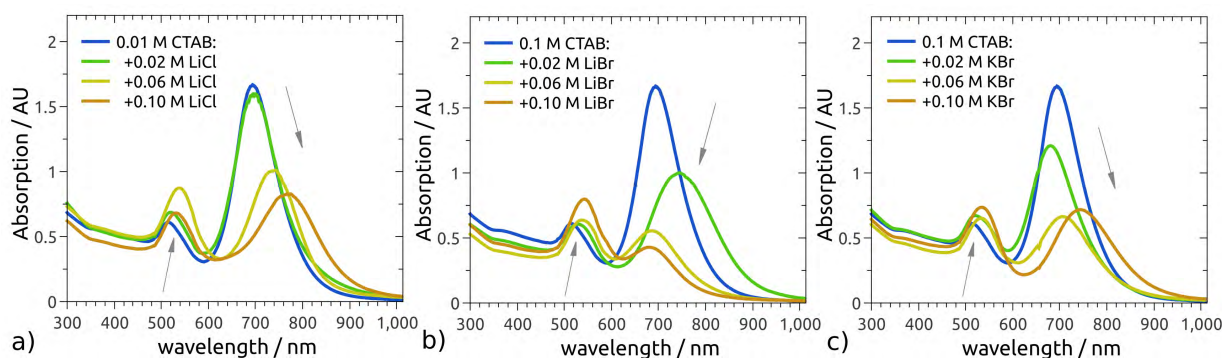


Abbildung 5.83: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (dunkelblau) unter Zusatz von 0.02 (grün), 0.06 (gelb) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (braun) LiCl (a), LiBr (b) und KBr (c).

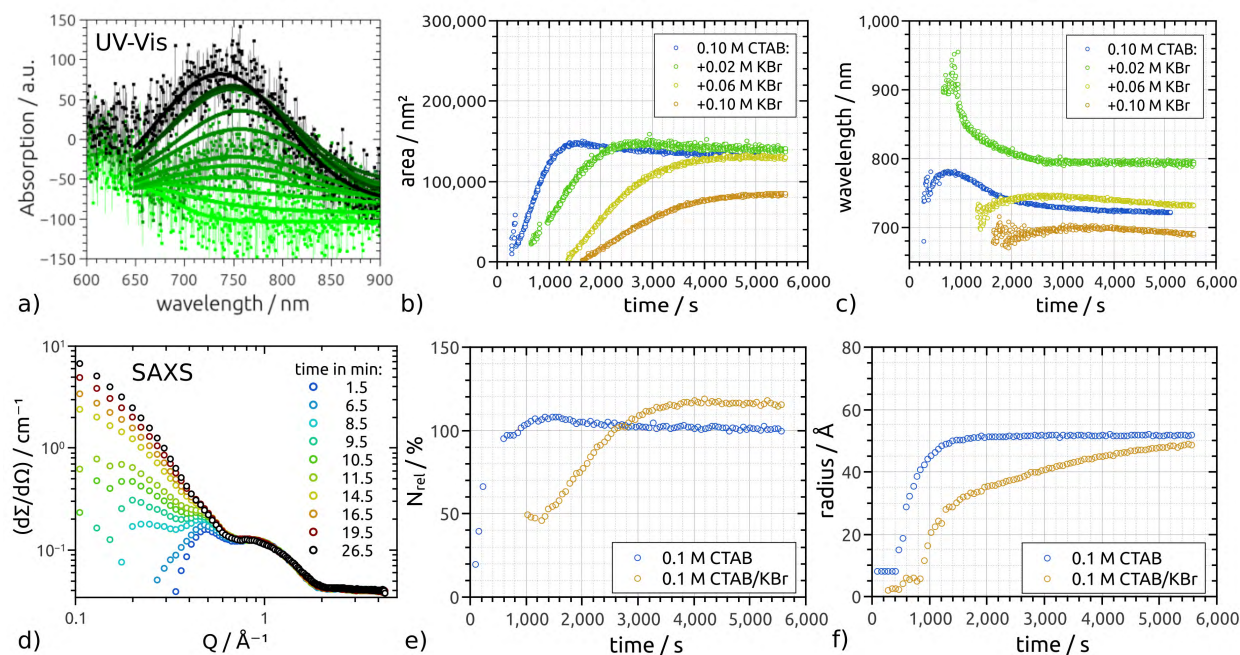


Abbildung 5.84: Zeitaufgelöste Entwicklung der LSPR-Bande im UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrum (a) sowie SAXS-Daten (d) während der Entstehung von AuNRs. In allen weiteren Abbildungen ist die zeitaufgelöste Entwicklung einiger Parameter während der AuNR-Bildung in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- (dunkelblau) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr-Lösungen (braun) gezeigt. In situ UV-Vis-NIR-Untersuchungen wurden zusätzlich in 0.02 (grün) und $0.06 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (gelb) CTAB/KBr-Lösungen durchgeführt. Fläche der Kurven (b) sowie Erwartungswert (c) wurden durch Fitten der LSPR-Bande mit einer Gauß-Funktion erhalten. Aus der SAXS-Analyse ließen sich relative Anzahl N_{rel} (e) und Radius (f) der Stäbchen zeitaufgelöst bestimmen.

auf der Goldoberfläche erklärt.^[198,217]

Durch die Kombination aus Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie können zwei komplementäre Methoden simultan dazu benutzt werden, den AuNR-Bildungsprozess *in situ* zu studieren. Mithilfe von SAXS lassen sich Aussagen über die relative Anzahl der gebildeten Partikel N_{rel} und deren Radius r erhalten. Die Position der LSPR-Bande im UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrum ist nach Gleichung 2.18 vom Aspektverhältnis (AR) der Stäbchen abhängig und kann mithilfe von r zur Bestimmung der Länge der AuNRs verwendet werden. In Abbildung 5.84 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Standard-Synthese in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr-Lösungen gezeigt. Die im Folgenden beschriebenen Messungen wurden am MAXII-Synchrotron in Lund in einer speziellen Probenzelle durchgeführt, die für die simultane Messung von SAXS, UV-Vis-NIR-, Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie optimiert wurde.^[299] In dieser Probenzelle wurde eine 2 mm dicke Kapillare verwendet. Im Vergleich zu den bisher gezeigten UV-Vis-NIR-Spektren, bei denen eine Probendicke von 10 mm verwendet wurde, sind die *in situ* UV-Vis-NIR-Daten in Abbildung 5.84a sehr viel verrauschter. Deshalb wurde der LSPR-Peak in allen Daten mithilfe einer Gauß-Verteilung angefitet (siehe Abbildung 5.84a).

Erwartungswert (Wellenlänge der LSPR) und Fläche der Peaks wurden so bestimmt, um Aussagen über Lage und Intensität der LSPR-Absorptionsbande zu erhalten. Die zeitliche Zunahme der Absorption der LSPR-Bande gibt qualitative Informationen über die Entstehungsgeschwindigkeit der Stäbchen. Die Position der LSPR-Bande enthält Informationen über das Aspektverhältnis der Stäbchen.

Zunächst werden die *in situ* Untersuchungen der Standardsynthese von den AuNRs in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung besprochen. Diese Reaktion ist nach ca. 2000 s beendet und führt zu AuNRs mit einem Durchmesser von ca. 10 nm. Charakteristisch für diese Reaktion ist der Verlauf der Position des Maximums der LSPR-Bande. Diese Bande verschiebt sich zunächst von unter 700 nm auf einen Wert von etwa 780 nm nach ca. 800 s. Anschließend erfolgt eine Blauverschiebung der LSPR auf einen endgültigen Werte der LSPR von 720 nm (siehe Abbildung 5.84c). Nach ca. 800 s besitzen die AuNRs also ein höheres Aspektverhältnis von etwa 3.9, welches sich anschließend auf ein endgültiges AR von etwa 3.2 verringert. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, lässt sich dieses Verhalten mithilfe eines zweistufigen Wachstumsprozesses verstehen.^[213–215] Bei diesem Mechanismus wachsen die Stäbchen zunächst pseudo-eindimensional zu hudeknochenförmigen Partikeln und später wird der Mittelbereich der Stäbchen aufgefüllt. Dies führt letztlich zu einer Absenkung des AR und damit zu einer Blauverschiebung der LSPR-Bande.^[213] Der Zeitpunkt bei dem der erste in den zweiten Prozess übergeht, beträgt laut Literatur ca. 8 bis 12 Minuten und ist somit ähnlich den hier vorgestellten Beobachtungen nach denen dieser Übergang nach etwa 13 Minuten erfolgt.

Die Zugabe von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr verlangsamt die Nanopartikelbildung deutlich.^[217] Dies lässt sich durch einen zunehmend langsameren Anstieg des Flächeninhaltes der LSPR-Bande mit steigender KBr-Konzentration erkennen (siehe Abbildung 5.84b). Anders als zuvor besprochen, lässt sich kein Maximum der Position der LSPR im frühen Stadium des AuNR-Wachstums ausmachen. Dieses Maximum markiert den fließenden Übergang zwischen pseudo-eindimensionalem Wachstum entlang der Stäbchenachse und dem dreidimensionalen Wachstum der AuNRs.^[214,215] Die Verlangsamung der Reaktion würde dazu führen, dass dieses Maximum später auftritt als bei der Standard-Synthese, sofern der Wachstumsmechanismus ansonsten nicht beeinflusst wird. Da dieses Maximum in KBr-modifizierten Wachstumslösungen jedoch gar nicht festgestellt wurde, könnte dies ein Indiz dafür sein, dass sich das pseudo-eindimensionale Stäbchenwachstum und das dreidimensionale Wachstum bereits von Reaktionsbeginn an überlagern.

Komplementär zu den Beobachtungen aus den UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren unterscheidet sich die zeitliche Entwicklung des Radius der AuNRs von Partikeln die in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB- und CTAB/KBr-Lösung hergestellt wurden. In Abbildung 5.84f ist die Zunahme des mittleren Radius, der als Fitparameter der SAXS-Analyse entnommen wurde, in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt. In den Messungen der Standardsynthese erreicht der Radius

der Stäbchen mit ca. 5.2 nm seinen finalen Wert nach etwa 1600 s. Die Zunahme des Radius ist bis etwa 800 s nach Reaktionsbeginn sehr schnell und wird anschließend kontinuierlich langsamer. Grund hierfür ist, wie soeben in Zusammenhang mit den UV-Vis-NIR-Spektren diskutiert, der Übergang des Stäbchenwachstum vom pseudo-eindimensionalen Wachstum entlang der Stäbchenachse zum dreidimensionalen Wachstum der AuNRs. Die Zunahme des Stäbchenradius wird von dem noch schnelleren Wachstum der Stäbchenlänge überlagert, weshalb durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie effektiv die Zunahme des Aspektverhältnisses beobachtet werden konnte. Insofern wachsen die Stäbchen in den ersten 800 s vor allem in der Länge und erreichen ab ca. nach 1300 s eine Länge von etwa 33 nm.

In Abbildung 5.85a ist die zeitliche Entwicklung der Stäbchenlänge dargestellt. Für die AuNRs der Standardsynthese erkennt man ab 1300 s eine leichte Abnahme der Stäbchenlänge auf einen endgültigen Wert von etwa 30 nm. Vermutlich hängt diese Abnahme mit einer Restrukturierung der Oberflächen-Goldatome zusammen, die von hundeknochenförmigen Partikeln schließlich zu der gewohnten Morphologie der AuNRs führt.^[220] Ein deutlich anderer Verlauf der Zunahme des Stäbchenradius mit fortschreitender Reaktionsdauer lässt sich für KBr-modifizierte Wachstumslösungen beobachten (vgl. Abbildung 5.85a). Auch hier nimmt der Stäbchenradius schnell bis etwa 1400 s nach Reaktionsbeginn zu, anschließend steigt dieser Wert langsam mit fortschreitender Reaktionszeit linear an und erreicht schließlich einen Wert von 10 nm. Der Grund für den zunächst schnellen und später langsamen Anstieg des Stäbchenradius ist vermutlich die Überlagerung des Wachstums von kugelförmigen und stäbchenförmigen Partikeln. Betrachtet man beispielsweise die UV-Vis-NIR-Spektren nach

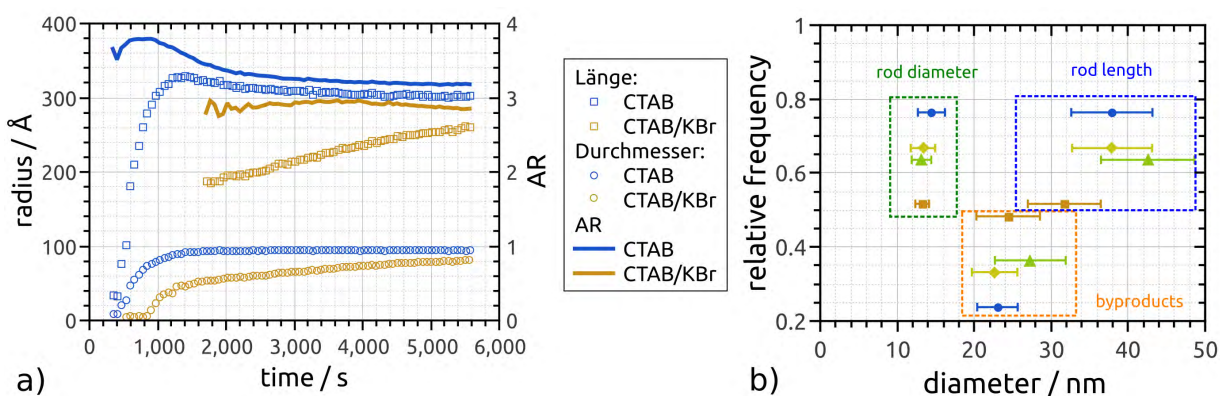


Abbildung 5.85: a) Kombinierte Ergebnisse aus SAXS (Durchmesser der AuNRs, Kreise) und UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie (AR der AuNRs, durchgezogene Linien) mit denen die zeitliche Entwicklung der Stäbchenlänge (Quadrate) von AuNRs in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB (dunkelblau) und CTAB/KBr (braun) bestimmt wurde. In b) sind die quantitativen TEM-Ergebnisse von AuNR-Dispersionen in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB (dunkelblaue Kreise) und diese unter Zusatz von 0.02 (gelbe Karos), 0.06 (grüne Dreiecke) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr (braune Vierecke) gezeigt. Grün umrahmte Bereiche kennzeichnen den Durchmesser und blaue Bereiche die Länge der AuNRs, während der orange Bereich diese von den Nebenprodukten abtrennt.

abgeschlossener Reaktion in Abbildung 5.83c, so erkennt man an der steigenden Absorption im Bereich von 560 nm, dass sich mit zunehmender KBr-Konzentration in der Wachstumslösung systematisch mehr nichtstäbchenförmige Partikel bilden. Als Folge der Bildung von mehr nichtstäbchenförmigen Partikeln bilden sich weniger AuNRs und die Absorption der LSPR-Bande nimmt mit zunehmender KBr-Konzentration ab. In den zeitaufgelösten UV-Vis-NIR-Spektren der durch $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr modifizierten Wachstumslösungen kann erst nach etwa 2000 s zweifelsfrei die LSPR von Goldnanostäbchen detektiert werden (siehe Abbildung 5.84c). Dahingegen konnte ein deutliches Wachstum von Nanopartikeln durch SAXS bereits nach ca. 800 s detektiert werden. In den SAXS-Daten sind kugel- und stäbchenförmige Partikel nur schwer voneinander zu unterscheiden. Daher liegt die Vermutung nah, dass innerhalb der ersten 2000 s vor allem das Wachstum der nichtstäbchenförmigen Nebenprodukte beobachtet werden kann. Erst nach 2000 s kann dann die Bildung von AuNRs zweifelsfrei durch die Existenz der LSPR nachgewiesen werden.

Um den Effekt der erhöhten Bildung von nichtstäbchenförmigen Partikeln in der AuNR-Synthese durch die Zugabe von KBr zu quantifizieren, wurden TEM-Untersuchungen der Proben durchgeführt, die durch die *in situ* Untersuchungen bereits durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie und SAXS charakterisiert wurden. In Abbildung 5.86 sind representative TEM-Abbildungen sowie die Ergebnisse der quantitativen Analyse der Partikelgrößen gezeigt. In Abbildung 5.85b sind die Werte von Stäbchendurchmesser, Stäbchenlänge und Durchmesser

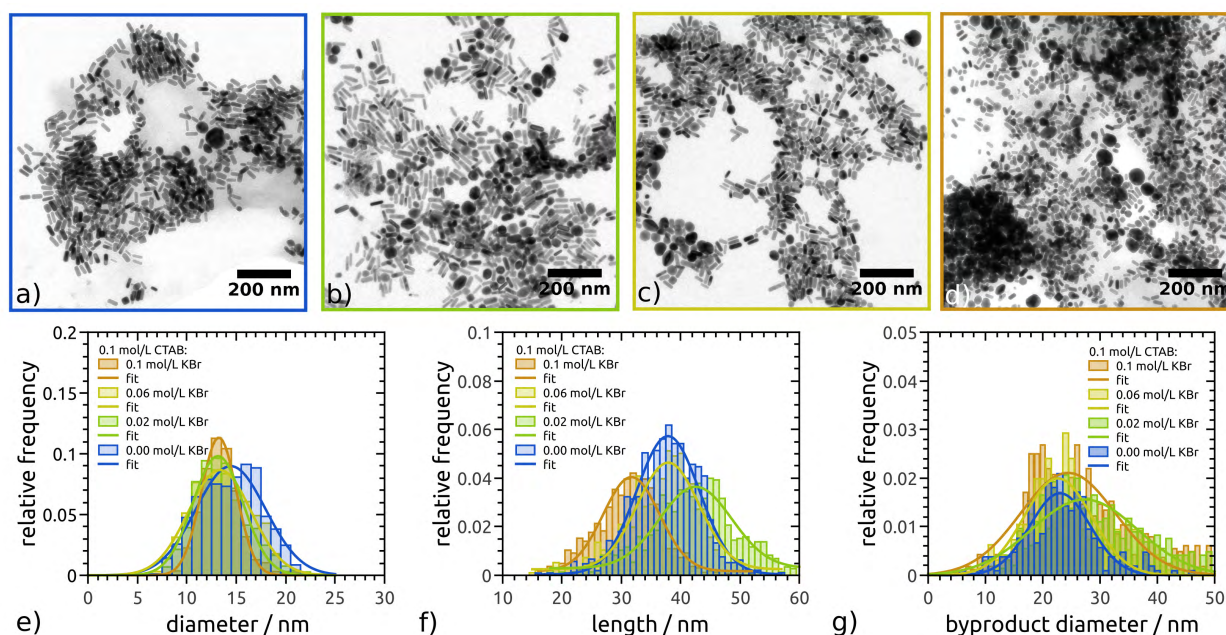


Abbildung 5.86: a) TEM-Abbildungen (a, b, c, d) und deren Auswertung von Durchmesser (e) und Länge (f) der Goldnanostäbchen und Durchmesser der kugelförmigen, mehrfach verzwilligten Nebenprodukte (g) von Dispersionen hergestellt in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen ohne (a, dunkelblau) und unter Zusatz von 0.02 (b, grün), 0.06 (c, gelb) und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr (braun, d).

der nichtstäbchenförmigen Partikel zusammengefasst. Zusätzlich lassen sich Abbildung 5.85b die relativen Häufigkeiten der AuNRs und der nichtstäbchenförmigen Partikel bezogen auf die Gesamtzahl an gemessenen Partikeln entnehmen. Die TEM-Analyse ergab, dass sich der Anteil an nichtstäbchenförmigen Partikeln mit zunehmender KBr-Konzentration erhöht und bei $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr etwa 50% aller gebildeten Partikel ausmacht. Der Durchmesser der AuNRs wird unwesentlich kleiner mit zunehmender KBr-Konzentration. Die Stäbchenlänge erhöht sich durch die Zugabe von $0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ von ursprünglich 38 nm auf 44 nm und verringert sich mit zunehmender KBr-Konzentration wieder bis auf 32 nm bei einer KBr-Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Der deutlichste Effekt der KBr-Zugabe bleibt die Verringerung der Ausbeute an AuNRs von ca. 80% auf 50%.

Folgende Erklärung wird für die erhöhte Bildung nichtstäbchenförmiger Nebenprodukte durch die Zugabe von KBr vorgeschlagen: Die Zugabe von KBr zur Wachstumslösung der AuNRs verringert deutlich die Wachstumsgeschwindigkeit der AuNRs. In reinen CTAB-Lösungen ist das Stäbchenwachstum so schnell, dass sich gegenüber der anderen möglichen Partikelformen vorrangig AuNRs bilden. Der Grund hierfür ist die bevorzugte Reduktion der Goldionen entlang der Stäbchenachse, gegenüber den anderen kristallographischen Richtungen. Die Zugabe von KBr führt dazu, dass die Reduktion von Goldionen entlang der Stäbchenachse weniger wahrscheinlich wird (z.B. durch die Adsorption von CTAB-Mizellen). Hierdurch bilden sich neben AuNRs auch kugelförmige Partikel. Es verringert sich neben der Selektivität der Reaktion für AuNRs auch das Aspektverhältnis der AuNRs durch die KBr-Zugabe.^[198,217] Weshalb die Zugabe von KBr die Partikelbildung verlangsamt, konnte durch diese Untersuchungen allerdings nicht geklärt werden. Die Bedeutung von Bromidionen während der AuNR-Bildung wurde bereits weitreichend diskutiert und scheint sehr komplex zu sein, da bisher keine konsistente Erklärung existiert, die wissenschaftlich bewiesen werden konnte.^[61,180,197,198,217] Die häufigste Erklärung für die Verlangsamung der AuNR-Bildung durch die Zugabe von KBr ist eine erhöhte Bedeckung der Goldoberflächen mit Bromidionen, die das Wachstum bestimmter Kristallflächen hemmt.^[217] Diese erhöhte Adsorption führt zwangsläufig ebenfalls zur Anlagerung der positiv geladenen CTAB-Mizellen an den Goldnanopartikeln.^[61,62] Die in Kapitel 5.4 diskutierten Ergebnisse der SAXS/SANS-Untersuchungen der Morphologie von CTAB-Mizellen machen deutlich, dass KBr zur Bildung deutlich anisotroper Mizellen führt.^[136] Der Einfluss der veränderten Mizellmorphologie auf die Bildung der AuNRs wurde in der Literatur bisher nicht diskutiert. So ist beispielsweise denkbar, dass langgestreckte Mizellen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel den Transport von Goldionen zur Partikeloberfläche erschweren und hierdurch verlangsamen. Zusätzlich führen langgestreckte Mizellen zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität.^[128,137] Das wiederum verringert die Diffusion der Goldprecursor zu den Seed-Partikeln in der Wachstumslösung der AuNRs. Die morphologische Änderung der CTAB-Mizellen durch die KBr-Zugabe könnte

daher ebenso wie die Adsorption der Bromidionen auf der Goldnanopartikeloberfläche die Wachstumsgeschwindigkeit der AuNRs herabsetzen und die Selektivität der Reaktion so verringern.

Um abzuschätzen, wie plausibel die Verlangsamung des Wachstums der AuNRs durch die erhöhte Adsorption von Bromidionen auf der Nanopartikeloberfläche ist, lässt sich folgende Rechnung anstellen: Laut Literatur befinden sich etwa 1.4 Bromidionen pro nm² Goldoberfläche.^[61] Ein übliches Goldnanostäbchen (Zylinder mit Halbkugelkappen) von 10 nm Durchmesser und 35 nm Länge besitzt eine Oberfläche von etwa 1100 nm² und ist bei vollständiger Bedeckung in Form einer Monolage etwa mit 1540 Bromidionen bedeckt. Aus der Konzentration an Seed-Partikeln ($c_{seed} \approx 7.3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) in der Seed-Partikel-Dispersion und der Annahme, dass jeder Seed-Partikel zu einem Stäbchen umgesetzt wird, lässt sich die Konzentration an AuNRs in der Wachstumslösung berechnen ($c_{AuNRs} \approx 1.5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$). Die Br⁻-Konzentration, die benötigt wird um alle AuNRs mit einer Monolage an Bromidionen zu bedecken ist folglich etwa $2.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. In einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Lösung, die standardmäßig für die AuNR-Synthese verwendet wird, ist die Br⁻-Konzentration also bereits $4.3 \cdot 10^4$ mal größer als die für die vollständige Bedeckung der AuNRs benötigte Br⁻-Konzentration. Gibt man zusätzliche Bromidionen in die Wachstumslösung, so steigt der hohe Überschuss an Bromidionen gegenüber den AuNRs weiter. Es ist daher unwahrscheinlich, dass die Adsorption von Bromidionen der einzige Grund für die Verlangsamung des AuNR-Wachstums und die verringerte morphologische Selektivität der Reaktion ist.

Die Rolle von Bromidionen auf die morphologische Selektivität unter Berücksichtigung der durch den Einfluss der Bromidionen elongierten CTAB-Mizellen wird im Folgenden anhand der Ergebnisse von *in situ* UV-Vis-NIR-spektroskopischen Untersuchungen diskutiert. In Abbildung 5.87a sind die UV-Vis-NIR-Spektren der AuNR-Dispersionen nach vollständig abgeschlossener Reaktion gezeigt. In diesen Experimenten wurden AuNRs in Lösungen beginnend mit einer CTAB-Konzentration von $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ über $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und schließlich $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ hergestellt. Zusätzlich wurde eine Lösung mit $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB und $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr sowie eine zweite Lösung mit $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB und $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KBr untersucht. Hierdurch konnten die Ergebnisse für Proben mit identischer Bromidionen-Konzentration aber unterschiedlicher CTAB-Konzentration verglichen werden. Betrachtet man die Spektren der AuNR-Dispersionen nach abgeschlossener Reaktion in Abbildung 5.87, so beobachtet man mit zunehmender CTAB-Konzentration eine steigende Intensität und Rotverschiebung der LSPR-Bande. Vergleicht man die Spektren der Proben in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung und $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr-Lösung, erkennt man ebenso eine Rotverschiebung sowie Intensitätserhöhung der LSPR-Bande trotz gleicher Bromidionen-Konzentration. Vergleicht man allerdings die Proben identischer CTAB- aber verschiedener KBr-Konzentrationen, so ergibt sich mit erhöhter KBr-Konzentration ebenfalls eine rotverschobene intensivere LSPR-Bande. Die Synthese in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr-Lösung

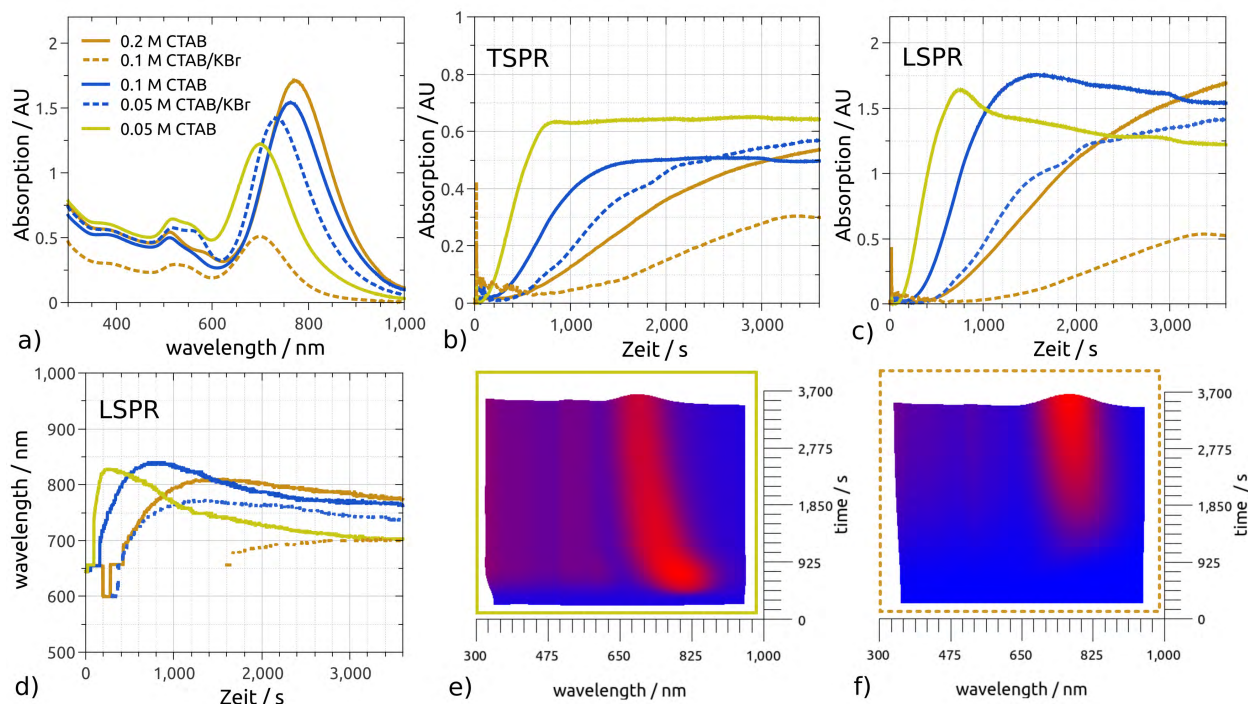


Abbildung 5.87: a) UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen hergestellt in 0.2 (braun, durchgezogen), 0.1 (blau, durchgezogen) und 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB (gelb) und 0.1 (braun, gestrichelt) und 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr-Lösungen (blau, gestrichelt) sowie die zeitliche Entwicklung der Intensität von TSPR (b), LSPR (c) und Lage der LSPR (d). Gleiche Farben symbolisieren Dispersionen identischer KBr-Konzentration. In e und f sind zum Vergleich die zeitabhängigen Spektren von Dispersionen mit 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB (e) und 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr (f) gezeigt.

führt zur drastisch verminderten Bildung von AuNRs. Dies wird durch die stark verringerte Absorption dieser Dispersion gegenüber den bereits besprochenen Proben deutlich (siehe Abbildung 5.87a). Die Betrachtung der zeitabhängigen Intensitätszunahme von TSPR- und LSPR-Bande verdeutlicht die Verlangsamung der AuNR-Bildung mit zunehmender CTAB-, KBr- beziehungsweise CTAB/KBr-Konzentration. Es ergab sich die folgende Reihenfolge mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit: 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB > 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB > 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr > 0.2 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB > 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/KBr. Mit zunehmender Reaktionszeit ist die Blauverschiebung der LSPR-Bande während der Reaktion weniger ausgeprägt. Trägt man den Verlauf der Wellenlänge der LSPR in Abhängigkeit der Reaktionszeit auf, ist in dieser Auftragung üblicherweise ein Maximum zu erkennen (siehe Abbildung 5.87d). Mit abnehmender Wachstumsgeschwindigkeit der AuNRs ist dieses Maximum weniger ausgeprägt und folgt daher der eben beschriebenen Reihenfolge der CTAB- und CTAB/KBr-Lösungen. Die Verschiebung der Lage der LSPR in der ersten halben Stunde nach Start der Reaktion ist am deutlichsten bei einer CTAB-Konzentration von 0.05 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ohne Zugabe von KBr zu erkennen. Verglichen mit dieser Probe nimmt diese Verschiebung der LSPR sowohl durch weitere CTAB- als auch KBr-Zugabe deutlich ab (siehe Abbildung 5.87d, e und f). Für die

Standardsynthese der AuNRs in $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB lässt sich dieser Effekt noch klar erkennen. Die Bildung von Nebenprodukten ist in dieser Probe am geringsten, wie das finale Spektrum aber auch die zeitliche Entwicklung der Intensität der TSPR-Bande belegen (siehe Abbildung 5.87b). In Kapitel 5.4 wurde gezeigt, dass die Zugabe von KBr die Vergrößerung der CTAB-Mizellen sowie eine Erniedrigung ihrer Anzahl in der Dispersion hervorruft. Zusätzlich werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Mizellen abgeschirmt und der Abstand der Mizellen zueinander erhöht sich. In Kapitel 5.6.1 wurde bereits vermutet, dass die Anzahl an Mizellen als katalytische Zentren für die Bildung von Nanopartikeln eine wesentliche Rolle spielen könnten. Dies wurde für andere Redoxreaktionen mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel bereits nachgewiesen.^[124] Das wiederum bedeutet, dass sowohl die größere Entfernung als auch die verminderte Anzahl an CTAB-Mizellen durch Zugabe von KBr den Grund für die verringerte Wachstumsgeschwindigkeit der AuNRs aber auch die vermehrte Bildung von Nebenprodukten darstellen könnte.

5.8.2 Funktionalisierung von AuNRs mit physisorbierten Silberkomplexen

Während der Synthese von Goldnanostäbchen (AuNRs) wird AgNO_3 als Katalysator zur Wachstumslösung hinzugegeben. Der Grund für die katalytische Wirkung der Ag^+ -Ionen während der AuNR-Synthese ist jedoch nicht vollständig geklärt. Verschiedene möglich Erklärungen der Literatur wurden in Kapitel 2.3.2 zusammengefasst. Für die nun beschriebenen Untersuchungen ist folgendes Modell zugrundegelegt: Zunächst bildet sich in Abhängigkeit der Ag^+ - und Br^- -Konzentration in der CTAB-Lösung einer der Silber-Bromid-Komplexe $[\text{AgBr}_2]^-$ oder $[\text{AgBr}_4]^{3-}$. Diese Komplexe adsorbieren schließlich an der Goldnanopartikeloberfläche.^[203] Durch Experimente anderer Gruppen existieren Hinweise darauf, dass anstelle von Silberbromidkomplexen nanoskopisches AgBr ^[204], $\text{CTA}^+ - [\text{AgBr}_2]^-$ -Komplexe^[202] oder elementares Silber^[205] auf der Goldnanopartikeloberfläche adsorbiert wird.

Um den Nachweis komplexierter Ag^+ -Ionen auf der Goldnanopartikeloberfläche mittels SANS zu erbringen, wurden die wasserstoffhaltigen Liganden Thioharnstoff (TH) und Ascorbinsäure (AscA) für die Komplexierung der Ag^+ -Ionen verwendet. Zunächst wurden die dafür verwendeten AuNRs in wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen mithilfe von TEM, SAXS und SANS charakterisiert und anschließend mit einer definierten Menge an AgNO_3 beziehungsweise TH oder AscA versetzt. In Abbildung 5.88a sind die SANS-Daten dieser Experimente dargestellt. Die Diskussion der folgende Ergebnisse bezieht sich stets auf AuNR-Dispersionen mit der CTAB-Konzentration von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Die SANS-Daten einer solchen Dispersion verfügen lediglich über einen Abfall der gestreuten Intensität bei kleinen Q , der der Streuung der AuNRs zugeordnet werden kann. Ein Streubeitrag durch CTAB-Mizellen war in diesen Dispersionen nicht detektierbar. Durch die Zugabe von AgNO_3 zu einer AuNR-Dispersion

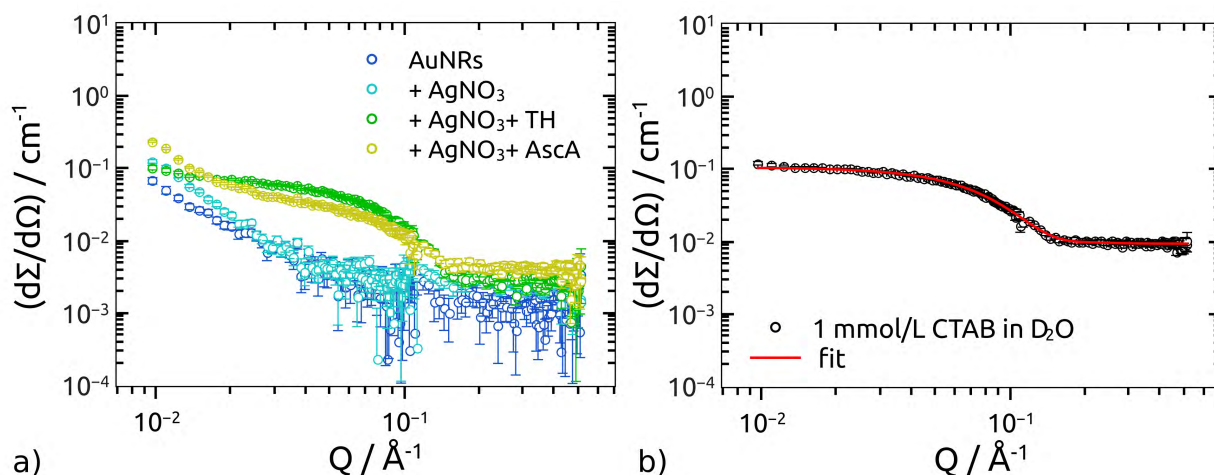


Abbildung 5.88: a) SANS-Daten einer AuNR-Dispersion (dunkelblau) in einer wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung nach Zugabe von $0.3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 (türkis) und zusätzlich $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH, grün) bzw. Ascorbinsäure (AscA). In b) ist das SANS-Signal einer $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung dargestellt. Diese CTAB-Konzentration liegt minimal über der cmc von CTAB.

ändert sich die gestreute Intensität bei kleinen Q geringfügig. Dies ist vermutlich auf die Bildung winziger AgBr-Kristalle zurückzuführen. Auch die Zugabe von TH oder AscA (ohne Ag^+ -Ionen) ergab keine signifikanten Unterschiede der gestreuten Intensität. Erst die Zugabe von TH bzw. AscA in Anwesenheit von Ag^+ -Ionen führte zu einem deutlichen Streubeitrag im Bereich von $0.02 \text{ \AA} < Q < 0.1 \text{ \AA}$. Vergleicht man diese Daten mit der Streuung von CTAB-Mizellen in wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen (siehe Abbildung 5.88b), so ist zu erkennen, dass es sich bei der zusätzlichen Streuintensität in den AuNR-Dispersionen um das CTAB-Mizellen-Signal handelt. Für die Stabilisierung der AuNRs sind $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB notwendig. Bei niedrigeren CTAB-Konzentrationen beginnen die Partikel beim Zentrifugieren zu aggregieren. Diese CTAB-Konzentration liegt knapp oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) von CTAB in Wasser. Die Auswertung der SANS-Daten aus Abbildung 5.88b ergab einen Durchmesser der kugelförmigen Mizellen von etwa 3.6 nm. Dass das Streusignal der CTAB-Mizellen in unmodifizierten AuNR-Dispersionen nicht beobachtet werden kann, könnte folgende Ursache haben: Die Mizellen sind nicht vollständig homogen über die Dispersion verteilt, sondern befinden sich teilweise auf der Goldnanopartikeloberfläche. In der Dispersion befinden sich also AuNRs mit einer Hülle aus CTAB-Mizellen und Wasser. Die Mizellen tragen in dem Fall zur Streulängendichte der Hülle der AuNRs bei und sind als Teil der AuNRs nicht mehr als isolierte Mizellen im Streusignal detektierbar. Nach Zugabe von AgNO_3 und TH bzw. AscA verdrängen die gebildeten Komplexe die CTAB-Mizellen von der Nanopartikeloberfläche. Die Mizellen verteilen sich daraufhin wieder in der übrigen Lösung und können mittels SANS nachgewiesen werden. Diese Experimente dienen daher als ein indirekter Nachweis für die Adsorption der Silberkomplexe an der Oberfläche der AuNRs.

In Abbildung 5.88a ist zu erkennen, dass sich in AuNR-Dispersionen mit AgNO_3 die

Streuintensität der Mizellen unterscheidet, je nachdem ob TH oder AscA zu der Lösung hinzugefügt wurde. Die Form der Streukurve ändert sich nicht, die Zugabe von TH bewirkt allerdings im Bereich von $0.02 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ mehr gestreute Intensität als AscA.

Das bedeutet, dass sich die Zahl der von den AuNRs verdrängten Mizellen unterscheidet, nicht jedoch die Form und Größe der Mizellen. Die Verdrängung von CTAB-Mizellen von der Oberfläche der AuNRs wurde im Folgenden durch in Abhängigkeit der Ag^+ - und der TH-Konzentration untersucht. Auf weitere Experimente mit AscA als Ligand wurde verzichtet, da sich die Lösungen nach wenigen Stunden makroskopisch gelb verfärbten und die Reduktion von Ag^+ -Ionen zu elementarem Silber nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte. Andererseits ist die Bildung von Silber-Thioharnstoff-Komplexen aus der Literatur bekannt, wobei diese polymere Ketten bilden können, in denen die Ag^+ -Zentralionen durch TH-Moleküle miteinander verbrückt sind.^[307]

Die Auswertung der Streudaten erfolgte durch simultanen Fits der SAXS- und SANS-Daten von AuNR-Dispersionen mit verschiedenen TH- und Ag^+ -Konzentrationen. Hiefür

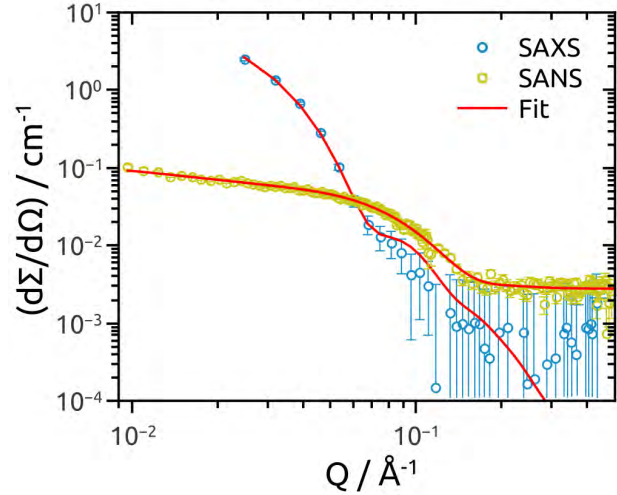


Abbildung 5.89: SAXS- (blau) sowie SANS-Daten (gelb) von AuNRs in einer wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung nach Zugabe von $0.3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 und $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff inklusive simultanen Fit (rote Linien).

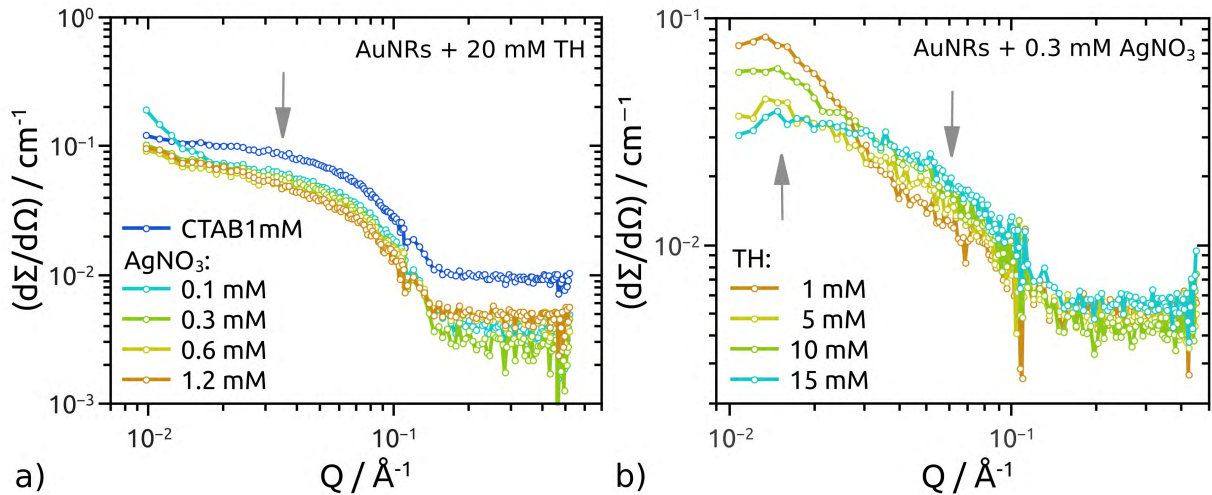


Abbildung 5.90: a) SANS-Daten einer $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung (dunkelblau) und AuNR-Dispersionen in einer wässrigen $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung nach Zugabe von $20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Thioharnstoff (TH) und 0.1 (türkis), 0.3 (grün), 0.6 (gelb) und $1.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (braun) AgNO_3 . In b) sind die SANS-Daten von AuNR-Dispersionen in $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung nach Zugabe von $0.3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 und 1 (braun), 5 (gelb), 10 (grün) und $15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (türkis) Thioharnstoff (TH) gezeigt.

wurden AuNR-Dispersionen mit vier verschiedenen Konzentrationen an TH (1, 5, 10 und 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) hergestellt und diese jeweils mit 0.06, 0.12, 0.29 und 0.38 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 versetzt. Während im SAXS-Signal fast ausschließlich die Streuung der AuNRs beobachtet werden konnte, ist komplementär dazu in den SANS-Daten vor allem die Streuung der Mizellen zu erkennen (siehe Abbildung 5.89). Vier Parameter wurden in der Auswertung der SAXS/SANS-Daten gefittet: Die Anzahl an AuNRs und CTAB-Mizellen, sowie die Streulängendichte (SLD) der AuNR-Hülle sowohl für SAXS als auch für SANS. Länge und Durchmesser der Goldnanostäbchen wurden durch TEM bestimmt und über alle Fits konstant gehalten. Durch die Aufreinigung der Dispersionen unterschied sich die Teilchenkonzentration von AuNRs zwischen verschiedenen Proben geringfügig. Daher wurde der Normierungsparameter N_{AuNR} der Lognorm-Verteilung des Stäbchendurchmessers für jede Probe gefittet. Für die AuNRs wurde ein core-shell-Zylindermodell benutzt. Die Dicke der CTAB-Hülle auf den AuNRs wurde der Literatur entnommen und beträgt 32 Å.^[55–58] Mit der Verdrängung von CTAB aus dieser Schicht durch Silberkomplexe würde man im SAXS-Signal eine Erhöhung, für SANS eine Erniedrigung des Streukontrastes erwarten, weshalb diese Werte ebenfalls gefittet wurden. Die im Fit konstant gehaltenen Werte sind in Tabelle 5.28, die freien Parameter im Anhang in Tabelle B.11 zusammengefasst.

Bei gleichbleibender TH-Konzentration wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Ag^+ -Konzentration eine Verringerung der Anzahl an CTAB-Mizellen hervorrief (siehe Abbildung 5.90a). Gleichzeitig stieg die gestreute Intensität bei kleinen Q , die mit der Bildung von AgBr-Kristallen erklärt werden kann und nicht durch physikalisch sinnvolle Fitparameter beschrieben werden konnte. Sobald in der Lösung nicht genügend TH vorhanden ist, um alle Silberionen ausreichend stark zu komplexieren, fällt AgBr in fester Form aus und mehr CTAB-Mizellen bleiben an der AuNR-Oberfläche adsorbiert. Dieses Verhalten ist anhand zweier Messreihen in Abbildung 5.90 dargestellt, bei denen einmal die Ag^+ -Konzentration bei konstanten TH-Gehalt (a), in der zweiten Messreihe verschiedene Mengen an TH bei gleichbleibendem Ag^+ -Gehalt (b) variiert wurden. Der für diese Untersuchung wesentliche Fitparameter war

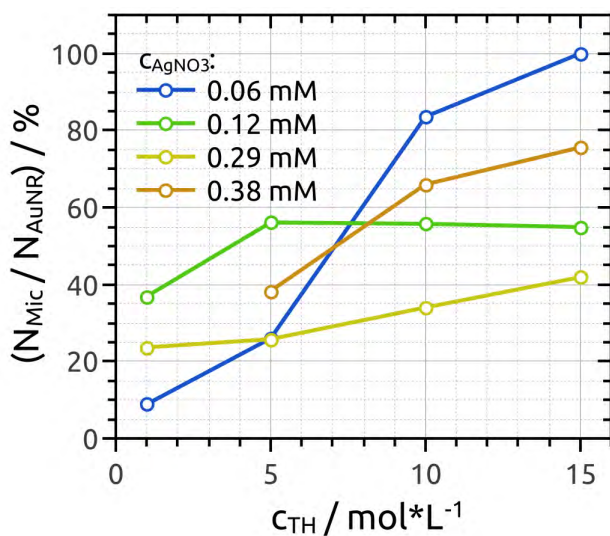


Abbildung 5.91: Entwicklung des Verhältnisses von ungebundenen CTAB-Mizellen zu AuNRs $\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$ in Prozent, normiert auf den höchsten errechneten Wert in Abhängigkeit der Thioharnstoffkonzentration c_{TH} bei verschiedenen Konzentrationen an AgNO_3 c_{AgNO_3} : 0.06 (blau), 0.12 (grün), 0.29 (gelb) und 0.38 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (braun).

Tabelle 5.28: Konstante Werte für Radius μ , Verteilungsbreite σ und Streulängendichte des Kerns ρ_b^{core} im Fall von SAXS und SANS für Goldnanostäbchen (Index: AuNR) und CTAB-Mizellen (Index: Mic) sowie Länge L_{AuNR} und Schichtdicke t_{AuNR} der AuNRs von Dispersionen in $1 \frac{mmol}{L}$ CTAB-Lösungen unter Zugabe verschiedener Konzentrationen von TH und $AgNO_3$.

AuNRs		σ_{AuNR}	$t_{AuNR} / \text{\AA}$	$L_{AuNR} / \text{\AA}$	$\rho_b^{core} \text{ (SAXS)} / \text{cm}^{-2}$	$\rho_b^{core} \text{ (SANS)} / \text{cm}^{-2}$
$\mu_{AuNR} / \text{\AA}$						
56		0.22	32	355	$122.9 \cdot 10^{10}$	$4.5 \cdot 10^{10}$
CTAB-Mizellen		σ_{Mic}	-	-	$\rho_b^{Mic} \text{ (SAXS)} / \text{cm}^{-2}$	$\rho_b^{Mic} \text{ (SANS)} / \text{cm}^{-2}$
$\mu_{Mic} / \text{\AA}$						
17		0.27	-	-	$7.8 \cdot 10^{10}$	$-3.75 \cdot 10^9$

die Anzahl an Mizellen, die durch den Normierungsparameter N_{Mic} der Lognorm-Verteilung der Mizellen gegeben wird. Hieraus kann das Verhältnis an ungebundenen Mizellen in der Dispersion zur Anzahl an AuNRs $\frac{N_{Mic}}{N_{AuNR}}$ gebildet werden, um eine Abschätzung darüber zu erhalten, wie viele Mizellen ursprünglich auf der Oberfläche eines Goldnanostäbchens gebunden waren. Die absoluten Werte von $\frac{N_{Mic}}{N_{AuNR}}$ sind nicht sehr intuitiv (siehe Anhang, Tabelle B.11) und wurden daher wie folgt normiert. Die höchste Anzahl an Mizellen wurde in der AuNR-Dispersion mit einer TH-Konzentration von $15 \frac{mmol}{L}$ und der $AgNO_3$ -Konzentration von $0.06 \frac{mmol}{L}$ detektiert. Nun wurde davon ausgegangen, dass es in dieser Probe zur vollständigen Verdrängung der CTAB-Mizellen von der Oberfläche der Goldnanopartikel kommt. Entsprechend wurden die anderen $\frac{N_{Mic}}{N_{AuNR}}$ auf den Wert dieser Probe normiert. In Abbildung 5.91 ist die Entwicklung von $\frac{N_{Mic}}{N_{AuNR}}$ mit zunehmender TH-Konzentration unter Zugabe verschiedener $AgNO_3$ -Mengen gezeigt. Systematische Trends mit der Ag^+ -Konzentration sind durch die erhöhte Bildung von $AgBr$ mit steigender Silbermenge nur schwer auszumachen. Im Gegensatz dazu gibt es eine deutliche Tendenz, dass eine erhöhte Menge an Thioharnstoff die Verdrängung der CTAB-Mizellen von der AuNR-Oberfläche unterstützt.

Die Beladung der AuNRs mit Silberkomplexen und die damit verbundene Verdrängung

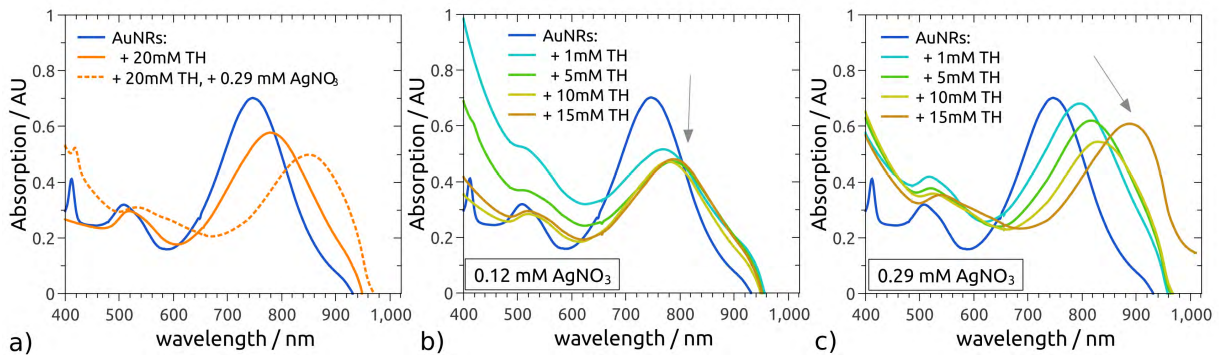


Abbildung 5.92: a) UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen (dunkelblau) unter Zusatz von $20 \frac{mmol}{L}$ Thioharnstoff (orange) und zusätzlich $0.29 \frac{mmol}{L}$ $AgNO_3$. In b) und c) sind die Spektren derselben AuNRs mit $0.12 \frac{mmol}{L}$ $AgNO_3$ (b) und unter Zugabe von $0.29 \frac{mmol}{L}$ $AgNO_3$ (c) und 1 (türkis), 5 (grün), 10 (gelb) und 15 $\frac{mmol}{L}$ TH (braun) dargestellt.

der CTAB-Mizellen von ihrer Oberfläche wirkt sich auch auf die optischen Eigenschaften der Dispersionen aus. In Abbildung 5.92 sind die UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNRs (dunkelblau) und durch TH und AgNO_3 modifizierte Dispersionen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bereits die Zugabe von Thioharnstoff zu einer Dämpfung und Rotverschiebung der LSPR führt (siehe Abbildung 5.92a). Liegt zusätzlich AgNO_3 in Lösung vor, so verstärkt sich dieser Effekt. Die Veränderungen der Absorptionsspektren sind ein Indiz dafür, dass bereits TH eine ausgeprägte Affinität zur Oberfläche der Goldnanopartikel besitzt. In SANS-Messungen konnte jedoch in Proben mit TH aber ohne Ag^+ -Ionen kein messbares Mizellsignal festgestellt werden. Wie in Abbildung 5.92b und c gezeigt, hängt die Verschiebung und Abschwächung der LSPR sowohl von TH- als auch AgNO_3 -Konzentration ab und korreliert mit den Messungen zur Anzahl von der Goldoberfläche verdrängter Mizellen in Abbildung 5.91. So führt beispielsweise in AuNR-Dispersionen mit $0.12 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 die weitere Zugabe von TH oberhalb einer Konzentration von $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ zu keiner signifikanten Änderung von $\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$ (grüne Kurve in Abbildung 5.91) beziehungsweise der Spektren in Abbildung 5.92b. Dagegen steigt $\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$ (gelbe Kurve) bei $0.29 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 nahezu linear mit zunehmender TH-Konzentration. Dies äußert sich in den UV-Vis-Spektren durch die systematische Verschiebung der LSPR (siehe Abbildung 5.92c). Auch die beiden anderen hier getesteten AgNO_3 -Konzentrationen führen zu korrelierten Trends in $\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$ und der Lage der LSPR. Allerdings sind im Absorptionsspektrum die Intensitäten der einzelnen Dispersionen zum Teil stark verschieden. Das liegt vermutlich an der verschieden stark ausgeprägten Bildung von AgBr . Diese Spektren befinden sich im Anhang in Abbildung B.8.

Die Ergebnisse aus SAXS/SANS-Analyse und den Untersuchungen mittels UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie sprechen eindeutig dafür, dass Silber-Thioharnstoff-Komplexe an der Goldnanostäbchen-Oberfläche gebunden werden. In Abbildung 5.93 ist das im folgenden zusammengefasste Adsorptionsverhalten schematisch dargestellt: Je mehr TH in der Dispersion

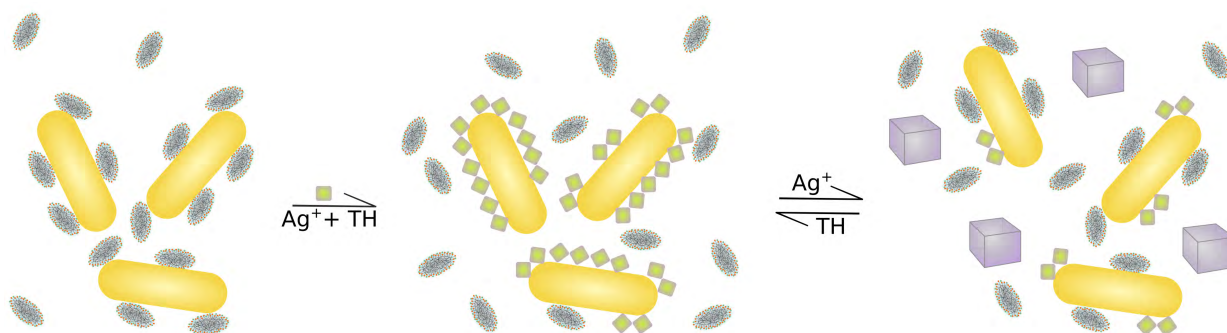


Abbildung 5.93: Schematische Darstellung der Adsorption von CTAB-Mizellen an der Oberfläche von AuNRs. Diese Mizellen können durch stärker bindende Silber-Thioharnstoff-Komplexe (grüne Vierecke) verdrängt werden und liegen dann homogen verteilt in der Dispersion vor. Die Zugabe von zu großen Mengen an Silberionen fördert jedoch die Kristallisation von AgBr (lila Würfel), weshalb zu wenige Silber-Thioharnstoff-Komplexe gebildet werden und an der Goldoberfläche wieder mehr Mizellen adsorbieren.

vorhanden ist, desto mehr Silber-Thioharnstoff-Komplexe adsorbieren auf der AuNR-Oberfläche und verdrängen so die CTAB-Mizellen. Die Mizellen verteilen sich hierdurch in der übrigen Lösung. Die Zugabe von AgNO_3 unterstützt ebenso diese Adsorption, konkurriert jedoch mit der Bildung von AgBr-Kristallen. Hierdurch war die Auswertung beider Methoden erschwert, da AgBr-Kristalle im Fall von SAXS/SANS zur Kleinwinkelstreuung beitragen und die Absorption von UV-Vis-NIR-Strahlung erhöhen. Dies wiederum beeinträchtigt die Vergleichbarkeit der Spektren. Möchte man in zukünftigen Experimenten die Bedeckung der AuNRs durch CTAB-Mizellen durch vergleichbare Experimente quantitativ untersuchen, so ist es ratsam niedrige AgNO_3 -Konzentrationen und weitaus größere Mengen an Thioharnstoff zu verwenden. Hiermit verhindert man weitgehend die Bildung von AgBr und es lässt sich die größtmögliche Menge an Mizellen von der AuNR-Oberfläche desorbieren.

5.8.3 Beschichtung von AuNRs mit elementaren Silber

Wie bereits erwähnt, ist bisher nicht eindeutig geklärt, warum Silberionen für die Bildung von AuNRs in hoher Ausbeute benötigt werden.^[200] Um zunächst festzustellen, ob Ag^+ -Ionen während des Wachstums der AuNRs ebenfalls durch Ascorbinsäure reduziert werden oder unverbraucht in der Lösung vorliegen wurde folgendes Experiment durchgeführt: Nach beendeter Reaktion der AuNRs wurde zusätzliche Ascorbinsäure (AscA) in die Dispersion gegeben. Weiterhin wurde NaOH-Lösung hinzugegeben, um den pH-Wert der Lösung zu heben. Laut Literatur ist ein erhöhter pH-Wert bei der Synthese von Silbernanostäbchen notwendig, damit Ag^+ -Ionen durch Ascorbinsäure reduziert werden können.^[54] Die spontane und sehr schnelle Änderung der Farbe der Dispersionen beweist, dass in der Lösung Ag^+ -Ionen vorhanden gewesen sein müssen. Diese Reaktion kann gezielt dazu verwendet werden, um core-shell-AuNRs mit einer Hülle elementaren Silbers herzustellen. Die LSPR-Bande verschiebt sich im Spektrum durch die Bedeckung der AuNRs mit Silber in Abhängigkeit der Dicke der Hülle zu niedrigeren Wellenlängen.^[325]

In Abbildung 5.94 sind Absorptionsspektrum und TEM-Abbildung von silberbeschichteten AuNRs gezeigt, die durch die Reaktion von AgNO_3 mittels Ascorbinsäure unter basischen Bedingungen erzeugt wurden. Diese Synthese ist analog zu der des 'seed-mediated growth'-Mechanismuses mit dem Unterschied, dass Silber- und nicht Goldionen reduziert werden, bei pH-Werten oberhalb von 7 gearbeitet wird und AuNRs als Keimpartikel verwendet werden. Bei dieser Reaktion wurden die Silberionen nicht vollständig auf den Goldnanopartikeln abgeschieden. Zusätzlich bildeten sich wenige Nanometer große Silbernanopartikel (AgNPs). Diese AgNPs sind in Abbildung 5.94b deutlich von den beschichteten Goldnanostäbchen zu unterscheiden und ein Teil der AgNPs ist entsprechend gekennzeichnet. In den meisten Fällen wächst die Silberhülle einkristallin auf, zum Teil zeigen sich jedoch Kristalldefekte wie Verzwilligungen (siehe Abbildung 5.94c mittlerer Partikel).

Die LSPR-Absorptionsbande der AuNRs verschiebt sich mit zunehmender Dicke der Silberhülle zu kürzeren Wellenlängen, bis diese sich schließlich nicht mehr von der LSPR reiner Silbernanopartikel bei etwa 450 nm unterscheiden (siehe Abbildung 5.95a).^[325] Das Wachstum der Silberhülle auf den AuNRs ist erheblich schneller als die Bildung der AuNRs (vgl. Kapitel 5.8.1). Durch die Schichtdicken-abhängige Position der LSPR der silberbeschichteten AuNRs verschiebt sich diese Bande von etwa 780 nm auf ca. 460 nm während des Wachstums der Silberhülle. Hierdurch verändert sich die Färbung der Dispersion kontinuierlich, solange weiteres Silber auf den AuNRs aufwächst. In Abbildung 5.95d sind Fotografien einer solchen Dispersion 16 s, 38 s, 58 s, 3 min und 10 min nach Reaktionsbeginn gezeigt. Es wird deutlich, dass sich mit zunehmender Reaktionszeit und somit steigender Dicke der Silberhülle die Dispersion zunächst blau färbt und über rosa und gelb letztendlich eine orange Färbung erhält. Die Verschiebung der LSPR-Bande lässt sich zeitaufgelöst im UV-Vis-NIR-Spektrum untersuchen. In Abbildung 5.95a sind die *in situ* UV-Vis-NIR-Spektren während des Silberwachstums auf AuNRs gezeigt. In Abbildung 5.95b ist die Zunahme der Absorption der LSPR mit fortschreitender Reaktionszeit dargestellt. In Abbildung 5.95c ist die Wellenlänge der Bande im Spektrum mit der höchsten Absorption als Funktion der Reaktionsdauer aufgetragen. Durch die *in situ* UV-Vis-NIR-Spektren in Abbildung 5.95a lässt sich erkennen, dass die Beschichtung der AuNRs und die Bildung von Silbernanopartikeln (AgNPs) etwa zeitgleich stattfinden. Bis ca. 60 s nach Reaktionsbeginn ist die Absorptionsbande der AuNRs das intensivste Signal im Spektrum. Das äußert sich makroskopisch vor allem durch die Farbe der Dispersion. Nach dieser ersten Minute wird die Bande der AgNPs bei einer Wellenlänge von ca. 430 nm intensiver, bevor sich beide Banden in einem relativ breiten Signal nach weiteren 10 s vereinen. Diese Bande wächst schließlich weiter, bis die Reaktion beendet ist. Makroskopisch macht sich dies vor allem durch eine fortschreitende Farbvertiefung und Trübung bemerkbar.

Um aus diesen *in situ* Untersuchungen quantitative Informationen zum Wachstum der

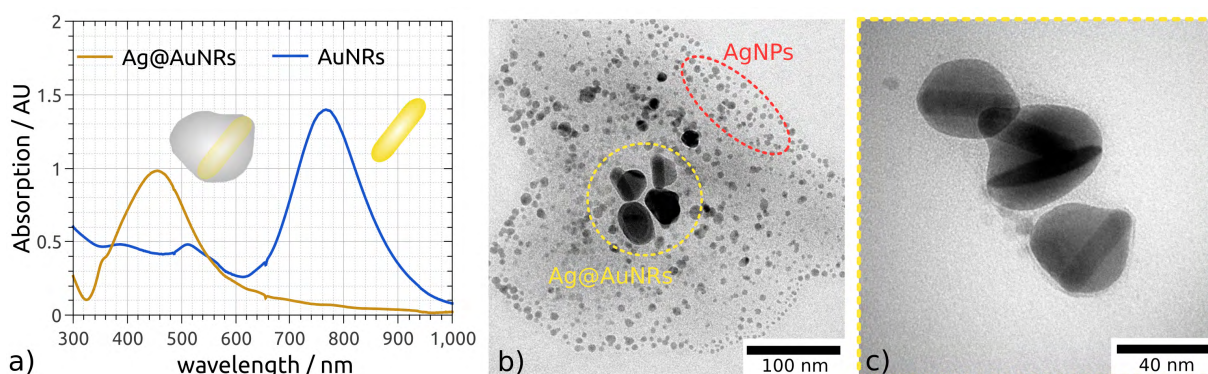


Abbildung 5.94: a) UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von Goldnanostäbchen (AuNRs, blau) und ebendiese mit einer Hülle aus elementarem Silber (braun). In der TEM-Abbildung in b) erkennt man, dass neben diesen Partikeln (gelb umrahmt) ebenfalls reine Silberpartikel (rot umrahmt) entstehen können. In c) lassen sich Goldstäbchen und ihre Silberhülle gut unterscheiden.

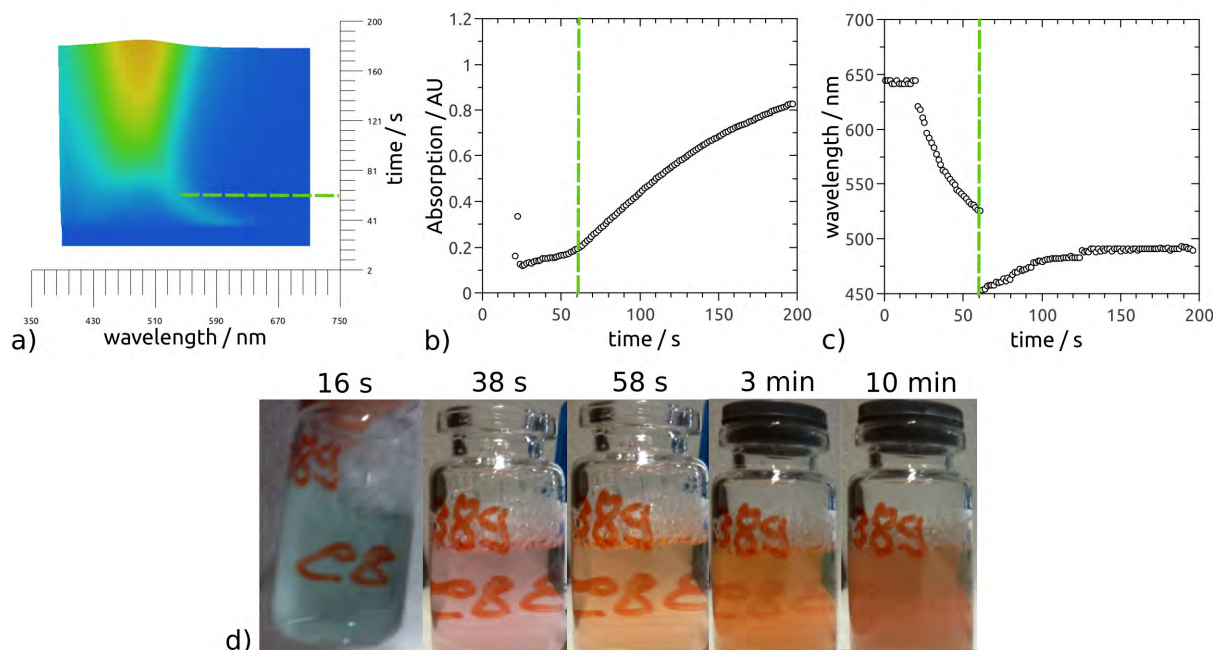


Abbildung 5.95: a) *In situ* UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der Beschichtung von Goldnanostäbchen (AuNRs) mit einer Hülle aus elementarem Silber. In b) ist die zeitliche Entwicklung des Maximums der intensivsten Bande im Spektrum, in c) ihre Wellenlänge gezeigt. Der grün gestrichelte Strich symbolisiert den Zeitpunkt nach ca. 60 s an dem die Absorptionsbande intensiver wird als die der AuNRs. Etwa 10 Sekunden später laufen diese beiden Banden ineinander und überlagern sich. In d) sind Fotografien dieser Probe nach bestimmten Reaktionszeiten gezeigt.

Silberhülle zu erhalten, ist es notwendig die Lage der LSPR-Bande mit der Schichtdicke der Silberhülle direkt zu korrelieren. Hierfür wurden Dispersionen mit verschiedenem Silbergehalt hergestellt, um AuNRs unterschiedlicher Silber-Schichtdicke zu erhalten. Nun wurde die Lage der LSPR mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie bestimmt (siehe Abbildung 5.95a). Mittels TEM wurde die Silberschichtdicke der AuNRs quantifiziert. Die Ergebnisse der kombinierten TEM- und UV-Vis-NIR-Analyse sind in Abbildung 5.96 dargestellt. Mit zunehmender Silberionenkonzentration erhöht sich systematisch die Schichtdicke der Silberhülle und führt zu einer linearen Blauverschiebung der LSPR im UV-Vis-Spektrum. Hierdurch konnte der folgende lineare Zusammenhang erhalten werden:

$$t = -0.029 \cdot \lambda + 22.5 \text{ nm} \quad (5.92)$$

Hier ist t die Schichtdicke der Silberhülle, und λ die Position der LSPR im UV-Vis-NIR-Spektrum. λ entspricht daher der Wellenlänge des Maximum der LSPR-Bande. Besonders bei niedrigen Silber- und Ascorbinsäurekonzentrationen wurde häufig ein einseitiges Wachstum der Silberschicht auf den AuNRs beobachtet (siehe Abbildung 5.97). Zum Teil wurde bei einigen Partikeln eine trapezförmige Morphologie der Schicht beobachtet und keine einheitliche Schichtdicke über den gesamten Partikel. Bei höheren AgNO_3 -Konzentrationen wurde

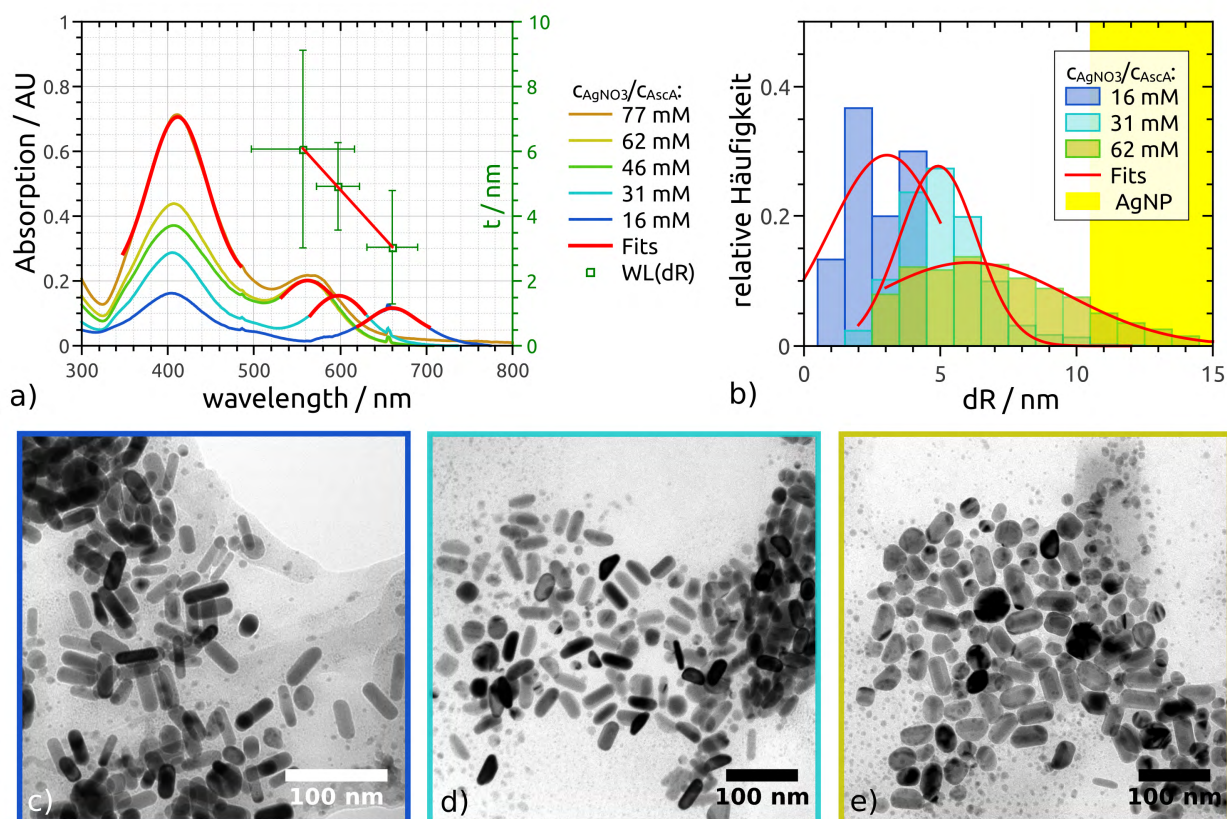


Abbildung 5.96: a) UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von silberbeschichteten Goldnanostäbchen (AuNRs) nach der Herstellung mit 16 (dunkelblau), 31 (türkis), 46 (grün), 62 (gelb) und 77 $\frac{mmol}{L}$ $AgNO_3$ und Ascorbinsäure (AscA). Die Dispersionen in denen 16, 31 und 62 $\frac{mmol}{L}$ beider Chemikalien verwendet wurden, konnten zur Kalibrierung der schichtdickenabhängigen Position der LSPR (dunkelgrün in a) durch die quantitative Auswertung (b) der TEM-Abbildungen (c, d und e in entsprechender Rahmenfarbe) herangezogen werden. Die Balken der Kalibrierkurve stellen keine Fehlerbalken, sondern die Standardabweichungen der jeweiligen Gauß-Fits dar.

weniger oft dieses ungleichmäßige Wachstum festgestellt, allerdings eine wesentlich breitere Verteilung der Schichtdicke (siehe Abbildung 5.96b). Die Oberflächenplasmonenresonanz der reinen Silbernanopartikel liegt bei 410 nm.^[54] Dies äußert sich in einem Peak, der sowohl für kleine AgNPs als auch für AuNRs mit einer dicken Silberschicht in den Spektren aus Abbildung 5.96a erscheint. Aus Gleichung 5.92 ergibt sich, dass ab einer Silber-Schichtdicke von etwa 10.3 nm diese AuNRs mit Silberhülle spektroskopisch nicht mehr von reinen Silbernanopartikeln zu unterscheiden sind. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.96b durch einen gelben Balken gekennzeichnet.

Die Verwendung von Gleichung 5.92 ermöglicht nun die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit der Silberschicht auf den AuNRs. Motivation dieser Untersuchungen war die enge Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. Spiecker (CENEM, FAU Erlangen-Nürnberg), Prof. Dr. Lothar Frey (Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente, FAU) und deren Mitarbeitern Herrn Dipl.Chem. Robert Branscheid und Herrn Dr. Andreas

Hutzler zur Entwicklung einer Flüssigzelle für TEM-Untersuchungen (LCTEM, siehe Kapitel 2.5.2). In diesen Flüssigzellen ist es möglich, die Bildung von Nanopartikeln über Reduktion der Precursor zeitaufgelöst im TEM zu untersuchen.^[326,327] Neben Partikelbildung sind auch Wachstumsprozesse beobachtbar. Durch diese Untersuchungen konnten Wachstumsgeschwindigkeiten der Silberhülle ermittelt werden, die in der gleichen Größenordnung wie durch die hier gezeigten Ergebnisse der *in situ* UV-Vis-NIR-Spektroskopie liegen.^[247] Dies legt die Vermutung nahe, dass beide Reaktionen ähnlichen Mechanismen folgen. Durch Spektroskopie kann dabei ein großes Probenvolumen charakterisiert werden, während im TEM nanoskopisch das Wachstum der Silberhülle für individuelle AuNRs beobachtet werden kann. Ausführliche Erklärungen sowie ein detaillierter Vergleich zwischen Flüssigzellen-TEM und UV-Vis-NIR-Spektroskopie finden sich in der Dissertation von Herrn Dr. Andreas Hutzler sowie den entsprechenden Publikationen.^[246,247,328]

Bei den *in situ* UV-Vis-NIR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Abbildung 5.98a) fiel Folgendes auf: Der Teil der Probe, der sich während der Reaktion im Spektrometer befand, wies nach vollendeter Reaktion eine grüne Färbung auf. Der Teil der Probe, der abgedunkelt aufbewahrt wurde, erschien hingegen rötlich (siehe Abbildung 5.98e). Daher lag, wie auch schon in Kapitel 5.7.2 die Idee nahe, identische Synthesen unter verschiedenen Lichtverhältnissen durchzuführen, um den Einfluss der Beleuchtung auf das Wachstum der Silberhülle zu untersuchen. So wurden die Proben jeweils zeitaufgelöst im Spektrometer untersucht, während das restliche Probenvolumen im abgedunkelten Labor (Halbdunkel), in völliger Dunkelheit und unter der Lichtquelle (Glühlampe) eines Polarisationsmikroskopes (eclipse LV100OPOL von Nikon) aufbewahrt wurden. Für alle Proben, die im UV-Vis-NIR-Spektrometer untersucht wurden, ergab sich das identische Spektrum der Dispersionen nach vollendeter Reaktion (vgl. Abbildung 5.98b). Die Spektren der verschieden beleuchteten Probenvolumina hingegen wiesen deutliche Unterschiede voneinander auf (siehe Abbildung 5.98c). Allgemein scheint eine intensive Beleuchtung das Wachstum der Silberschicht zu limitieren. Dies wird durch die Position der LSPR im Spektrum deutlich. Bildet sich auf den AuNRs eine Silberschicht mit einer Dicke oberhalb von 10 nm, so ist die LSPR-Bande nicht mehr von der reiner Silberpartikel zu unterscheiden. Wird das Wachstum der Silberschicht

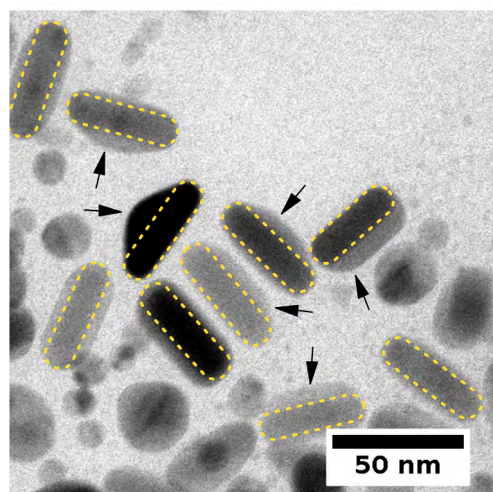


Abbildung 5.97: Vergrößerter Ausschnitt der TEM-Abbildung aus Abbildung 5.96d von silberbeschichteten AuNRs (gelb umrahmt), die bei einer Silberionenkonzentration von $31 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ hergestellt wurden. Die Pfeile markieren Partikel, bei denen besonders ausgeprägt zunächst ein einseitiges Schichtwachstum der Silberhülle zu beobachten war.

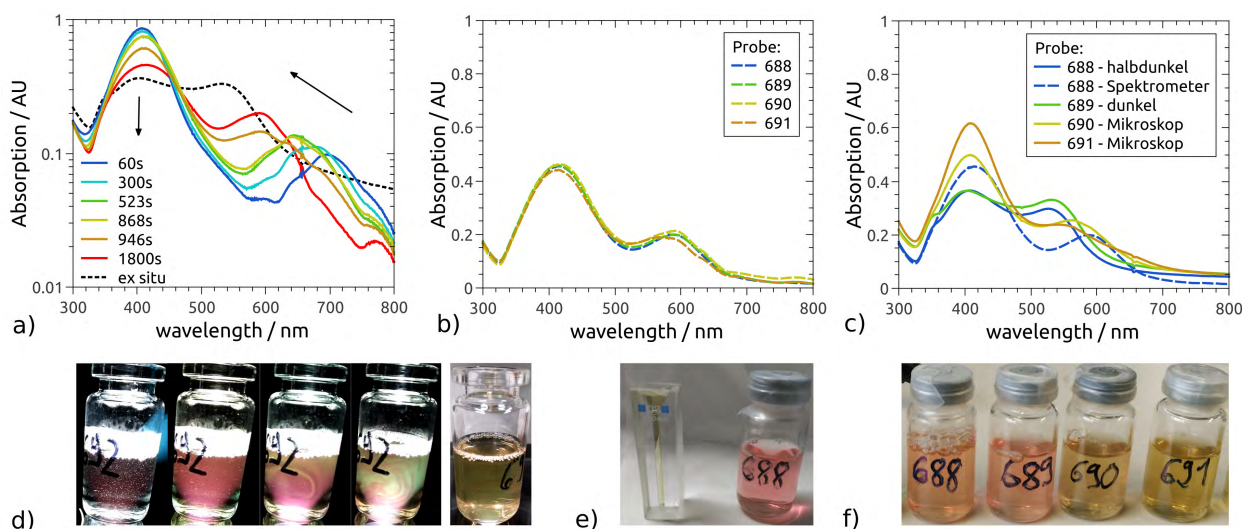


Abbildung 5.98: a) *In situ* UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der Beschichtung von Goldnanostäbchen (AuNRs) mit einer Hülle aus elementaren Silber bei einer Konzentration von AgNO_3 und Ascorbinsäure von $77 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ nach 60s (dunkelblau), 300s (türkis), 523s (grün), 868s (gelb), 946s (braun) und 1800s (rot) nach Reaktionsbeginn in einfach logarithmischer Darstellung. Viermaliges Durchführen dieses Experimentes führte zu reproduzierbaren Endergebnissen innerhalb des Spektrometers (b). Der Rest der Proben wurde während der Reaktion unter verschiedenen Lichtverhältnissen gelagert (c): Probe 688 im Halbdunkel (dunkelblau) und im Spektrometerlicht (dunkelblau gestrichelt), Probe 689 in völliger Dunkelheit (grün), Probe 690 und 691 unter der Lichtquelle eines Polarisationsmikroskopes. Fotografien zeigen in d) die Farbänderung unter Mikroskoplicht während der Reaktion, e) den Unterschied zwischen Spektrometerlicht (in Küvette links) und Dunkelheit und in f) die verschiedenen Farben der Dispersionen 688 bis 691. Abbildung a) ist Teil der eigenen Publikation in ACS Nano Lett..^[247]

gehemmt, wird die Verschiebung der LSPR gestoppt. Die LSPR befindet sich dann in einem Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 700 nm (siehe Abbildung 5.98c). Die zeitliche Entwicklung der Einzelspektren der *in situ* Messung in Abbildung 5.98a verdeutlicht: Das Wachstum der Silberschicht, erkennbar durch die Blauverschiebung der LSPR, wird von der Abnahme der Oberflächenplasmonenresonanz der reinen Silbernanopartikel bei etwa 420 nm begleitet. Anhand dieser Ergebnisse scheinen sich zunächst Silbernanopartikel in den ersten Sekunden zu bilden. Diese zerfallen anschließend wieder und wachsen als Silberhülle auf den AuNRs auf. Dieses Verhalten ist bisher nicht verstanden und konnte auch anhand der LCTEM-Untersuchungen nicht zweifelsfrei geklärt werden. In den LCTEM-Experimenten fungierten in der Regel AgBr-Nanopartikel, die sich unbeabsichtigt in den Dispersionen gebildet hatten, als Silber-Quellen für die Schichtbildung auf den AuNRs.^[247,328] Das Nanopartikelwachstum unter dem Licht eines Polarisationsmikroskopes ergab im Lichtkegel der Lampe zunächst eine rötlich gefärbte Dispersion, in der sich nach einiger Zeit grüne Schlieren zu bilden begannen (siehe Abbildung 5.98d). Unter normaler Raumbeleuchtung erscheinen diese Proben, wie in Abbildung 5.95d gezeigt, gelb. Unter Mikroskoplicht war die Dispersion jedoch vollständig grün. Die außergewöhnliche Färbung im Lichtkegel der Mikroskoplampe ist

Tabelle 5.29: Literaturwerte für absorbierte Farbe entsprechender Wellenlänge λ und deren korrespondierende, makroskopisch wahrnehmbare Farbe aus der Literatur.^[232]

absorbiert	λ / nm	transmittiert
rot	700-620	grün
orange	620-580	blau
gelb	580-560	violett
grün	560-490	rot
blau	490-430	orange
violett	430-380	gelb

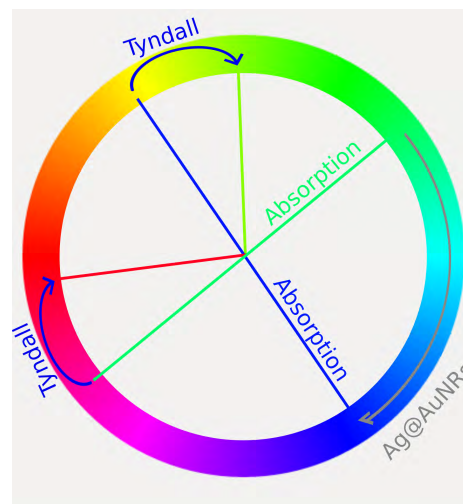


Abbildung 5.99: Schematische Darstellung der Absorption grünen Lichtes, die durch den Tyndall-Effekt bedingt eine Blauverschiebung erfährt und so zu einer roten Färbung einer kolloidalen Lösung unter Mikroskopbeleuchtung führt. Das Aufwachsen von weiterem Silber auf AuNRs führt zur Blauverschiebung der absorbierten Wellenlänge, die makroskopisch zu gelblich-orangen und im Mikroskoplicht grünen Dispersionen führt (siehe Abbildung 5.98d).

auf den Tyndall-Effekt, also die Lichtstreuung in Dispersionen, zurückführen.^[231] Intensität sowie Polarisierung des gestreuten Lichtes sind von der Größe der dispergierten Partikel, dem Streuwinkel sowie der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes abhängig.^[97] Dieses Licht ist im Fall der Mikroskoplampe polychromatisch. Die Intensität des gestreuten Lichtes nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu, weshalb das gestreute Licht eine Blauverschiebung gegenüber der transmittierten Strahlung erfährt.^[97] Für die Dispersionen silberbeschichteter AuNRs bedeutet das, dass die makroskopisch gelben Dispersionen im Streulicht der Mikroskoplampe grün erscheinen. Die gelbe Färbung entsteht durch die Absorption bei Wellenlängen der Komplementärfarbe (Oberflächenplasmonenresonanzen der Nanopartikel). Diese befinden sich bei den Endprodukten vor allem zwischen 400 und 550 nm, absorbieren daher im blauen Bereich des sichtbaren Lichtes (vgl. Tabelle 5.29) und lassen die Dispersionen somit gelb-orange erscheinen. Unter der gebündelten Mikroskopbeleuchtung erhält man aus Kombination dieser Färbung und dem Tyndall-Effekt die grüne Farbe. Zu Beginn der Reaktion ist diese grüne Farbe noch nicht zu beobachten und die Dispersion erscheint rot (siehe Abbildung 5.98d). Unter Berücksichtigung der Blauverschiebung bedeutet das eine Absorption im grünen Teil des Spektrums, welches bei deutlich größeren Wellenlängen zu finden ist. Diese Betrachtungen sind nicht zu einer Quantifizierung des Silberschicht-Wachstums auf AuNRs geeignet. Sie helfen jedoch dabei, die in Abbildung 5.98d beobachtete grüne Farbe den Silbernanopartikeln bzw. den AuNRs mit Silberhüllen über etwa 10 nm zuzuordnen und die rote Färbung auf AuNRs mit dünnerer bzw. ohne Silberschicht zurückzuführen. Daher erscheinen die Dispersionen im Streulicht der Mikroskoplampe zunächst rot und später grün, was in Abbildung 5.99 schematisch anhand eines Farbkreises dargestellt ist. Die Verwirbelungen, die

man in Abbildung 5.98d sieht, sind vermutlich auf Konvektion zurückzuführen, die durch die Wärme der Mikroskopglühbirne erzeugt wird. Hierdurch werden die bereits mit Silber beschichteten AuNRs (makroskopisch grün gefärbt) und mit den noch nicht überzogenen AuNRs (makroskopisch rot gefärbt) vermischt. Die Schichtbildung findet also nicht homogen und an allen AuNRs gleichzeitig statt. Das wiederum führt nach abgeschlossener Reaktion zu einer verhältnismäßig breiten Dickenverteilung der Hülle (vgl. Abbildung 5.96). Diese Inhomogenitäten konnten unter normaler Laborbeleuchtung makroskopisch nicht beobachtet werden. Für das Sichtbarwerden waren daher die Tyndall-Streuung der Proben unter der Beleuchtung der verhältnismäßig stark gebündelten Strahlung der Lichtquelle des Mikroskops nötig.

Die mittlere Wachstumsrate der Silberhülle kann mithilfe der Position der LSPR-Bande der AuNRs im UV-Vis-NIR-Spektrum und Gleichung 5.92 in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmt werden. Diese Experimente wurden viermal durchgeführt. Hierbei wurde die Dicke der Silberschicht zu jedem Zeitpunkt über die vier Versuche gemittelt und so eine Schichtdicke mit entsprechender Standardabweichung erhalten. Der zeitliche Verlauf der Schichtdicke t ist in Abbildung 5.100 dargestellt. Die Ergebnisse der Einzelspektren befinden sich im Anhang in Abbildung B.9. Aus dem Anstieg der Silberschichtdicke über die Reaktionszeit wurden drei verschiedene Bereiche mit linearen Zusammenhängen gefittet, um die jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeiten zu erhalten. Diese Geschwindigkeiten liegen zwischen 0.1 und 0.6 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und weisen insbesondere im mittleren Bereich große Abweichungen der Messungen untereinander und damit große Fehlerbalken bei den gemittelten Schichtdicken auf. Diese starken Abweichungen lassen sich damit erklären, dass das Schichtwachstum in der gesamten Küvette nicht vollkommen homogen ablief. Über das gesamte Wachstum, ohne die Dreiteilung der experimentellen Kurve, ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von etwa 0.23 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Dies liegt in etwa im Bereich der Ergebnisse der mikroskopischen LCTEM-Untersuchungen.^[247,328]

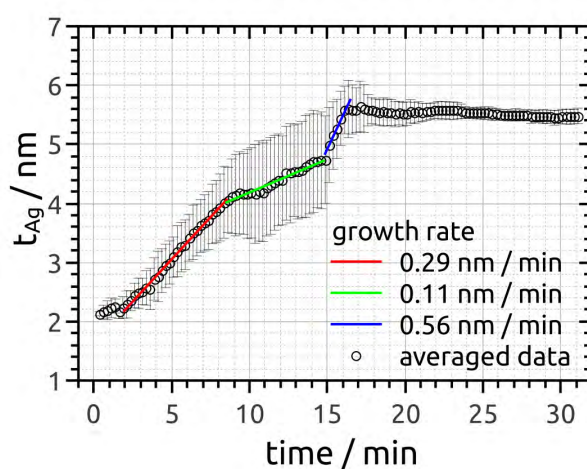


Abbildung 5.100: Durchschnittliche Schichtdicke t_{Ag} (schwarze Kreise) der Silberschicht um AuNRs inklusive Standardabweichung aus vier Versuchen mit linearen Fits (bunte Linien) drei unterscheidbarer Bereiche.

Abschließend lässt sich sagen, dass das Wachstum einer elementaren Silberhülle auf Goldnanostäbchen durch die Kombination aus TEM, *in situ* UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie und LCTEM zeitaufgelöst untersucht werden kann. Eine dieser Methoden allein ist nicht ausreichend, da sich spektroskopisch die Banden von Silbernanopartikeln AuNRs mit Silber-

hülle zum Teil überlagern und die Reaktion lichtsensitiv ist. Im LCTEM wird die chemische Reaktion massiv durch den Einfluss des Elektronenstrahls bestimmt und nicht durch chemische Reduktionsmittel. Zudem ist oft nicht eindeutig, ob sich überhaupt noch Flüssigkeit in der LCTEM-Zelle befindet. Die Kombination der beiden Methoden ist jedoch sehr gut dazu geeignet, über ein großes Probenvolumen gemittelte Wachstumsraten mit mikroskopischen Wachstumsmechanismen zu korrelieren. *Ex situ* TEM- und LCTEM-Analysen zeigen,

dass das Silberwachstum häufig nicht gleichmäßig an ein und demselben AuNR stattfindet. Stattdessen beginnt das Wachstum der Silberhülle häufig zunächst an einer der Seitenflächen eines Stäbchens. Zu einem späteren Zeitpunkt equilibriert dieser Zustand und es bildet sich eine nahezu homogene Dicke der Silberhülle aus. Der Einfluss der Beleuchtung auf die Reaktion könnte folgendermaßen erklärt werden und ist in Abbildung 5.101 schematisch dargestellt: In der Wachstumslösung bildet sich, wie auch schon in Kapitel 5.7.2 beschrieben, mikrokristallines Silberbromid (AgBr). Dieses AgBr zerfällt in Abhängigkeit der Strahlungsintensität bzw. Wellenlänge des Lichtes unvollständig zu elementaren Brom und Silber. Die so entstehenden Silbernanopartikel führen im UV-Vis-Spektrum zu einer Bande bei ca. 420 nm. Das unzeretzte AgBr dient durch seine allmähliche Auflösung als Ag^+ -Quelle für die Reduktion an der Oberfläche der AuNRs unter Bildung einer Silberhülle, wie es die LCTEM-Untersuchungen belegen. Das Aufwachsen dieser Hülle führt nun zur Blauverschiebung

der LSPR der AuNRs im UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrum. Das gelöste, elementare Brom ätzt nun vermutlich einige der kleinen Silbernanopartikel (AgNPs) unter erneuter Bildung von AgBr. Das wiederum erklärt die Abnahme der Silber-Plasmonenresonanz im Spektrum (siehe Abbildung 5.98a). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Menge an gebildeten Silbernanopartikeln unter der Einwirkung sichtbaren Lichtes zunimmt. Gleichzeitig bildet

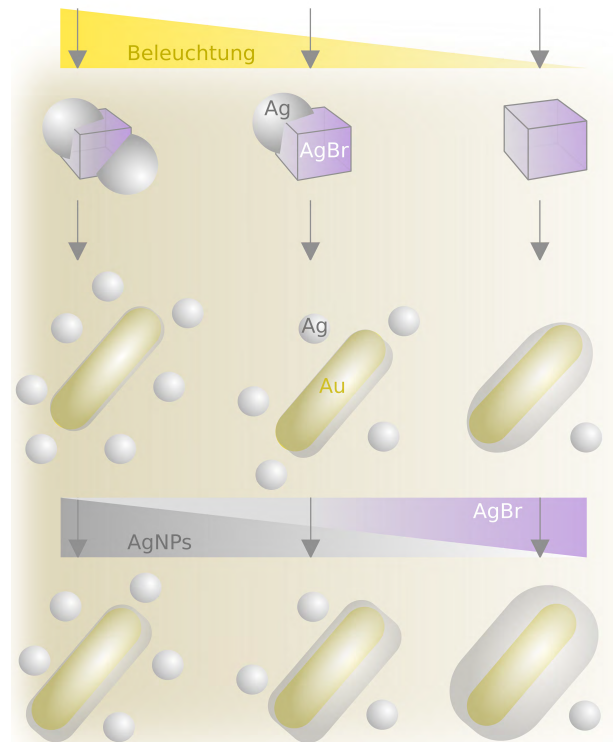


Abbildung 5.101: Schematische Darstellung des Wachstums einer Hülle elementaren Silbers (grau) auf Goldnanostäbchen (AuNRs, gelb). Zunächst bildet sich mikrokristallines AgBr (grau-violett), welches unter Lichteinwirkung zu Brom (brauner Gradient) und Silbernanopartikeln (graue Kugeln, AgNPs) führt. Das unzeretzte AgBr dient als Ag^+ -Quelle für die Reduktion des Silbers auf der AuNR-Oberfläche. Im späteren Verlauf verschwinden einige der AgNPs wieder und die Silberhülle der AuNRs wird dicker.

sich lediglich eine dünne Silberschicht um die AuNRs. Im Gegensatz dazu bildet sich ohne die Einwirkung sichtbaren Lichtes eine dickere Silberhülle um die AuNRs und weniger AgNPs.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($C_{19}H_{42}NBr$, CTAB) ist ein häufig verwendetes kationisches Tensid, welche für die Herstellung und Stabilisierung von Nanostrukturen eingesetzt wird.^[53,65,177] CTAB wird beispielsweise sowohl für die Bildung kleiner Gold-Seed-Partikel, als auch für das weiterführende Wachstum zu größeren, stäbchenförmigen Goldnanopartikeln (Goldnanostäbchen, AuNRs) in der *seed-mediated growth*-Synthese benötigt. Zusätzlich fungiert CTAB als Stabilisator der Goldnanopartikel. CTAB bildet in Wasser ab einer Konzentration von etwa $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Mizellen.^[143] Für die Synthese der Seed-Partikel und der AuNRs wird eine CTAB-Konzentration von $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verwendet. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand daher die Frage, ob Wechselwirkungen zwischen CTAB-Mizellen und Goldnanopartikeln bei der Bildung und Stabilisierung dieser Goldnanopartikel eine Rolle spielen. Daraus wiederum ergibt sich die Frage, ob Bildung und Stabilisation der Goldnanopartikel direkt beeinflusst werden können, wenn die Form und Größe der Mizellen modifiziert werden kann.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden zahlreiche Synthesen nach dem *seed-mediated growth*-Verfahren durchgeführt. Es zeigte sich hierbei, dass die geringe Stabilität der Seed-Partikel im Bereich weniger Stunden die Selektivität des nachfolgenden AuNR-Wachstums mit zunehmender Lagerungsdauer maßgeblich verringert. Es wurde daher versucht die Stabilität der Seed-Partikel durch diverse organische und anorganische Zusätze zu erhöhen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Zugabe von *n*-Alkoholen die Stabilität der Seed-Partikel deutlich erhöhen kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass *n*-Alkohole Form und Größe der CTAB-Mizellen beeinflussen können.^[144,145,150] In Hinblick der *seed-mediated growth*-Synthese von AuNRs war es daher zunächst wichtig die Struktur der CTAB-Mizellen zu verstehen. Anschließend konnte das Verständnis der Mizellstruktur auf die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen der Mizellen mit den Seed-Partikeln übertragen werden. Letztendlich bewirkte die erhöhte Seed-Partikel-Stabilität die Verbesserung der morphologischen Selektivität der *seed-mediated*

growth-Synthese. Die Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich daher in drei Themengebiete unterteilen:

1. Bestimmung von Form, Größe und chemischer Zusammensetzung der CTAB-Mizellen
2. Aufklärung des Stabilisierungsmechanismus der Seed-Partikel durch CTAB-Mizellen
3. Strukturbildung von AuNRs in Hinblick auf die Struktur der CTAB-Mizellen

Für die strukturelle Charakterisierung der CTAB-Mizellen wurden vor allem Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: *small-angle X-ray/neutron scattering* SAXS, SANS) verwendet. Zudem wurden durch *n*-Pentanol (PeOH) und *n*-Hexanol modifizierte CTAB-Mizellen mittels Kontrastvariations-SANS-Experimenten strukturchemisch charakterisiert. Folgende Morphologie der CTAB-Mizellen wurde beobachtet: Die Mizellen können als langgestreckte core-shell Rotationellipsoide beschrieben werden. Größe und Anisotropie des hydrophoben Kerns der Mizellen sind durch die Halbachsen $b = c$ und $a > b = c$ gegeben. Der Kern ist mit einer hydrophilen Hülle einer Dicke t von $t = 7.0 \text{ \AA}$ umschlossen. Die kürzeren Halbachsen $b = c$ verändern sich weder durch den Einfluss von Temperatur, CTAB- oder Alkoholkonzentration in der Lösung und besitzen einen konstanten Wert von $b = c = 17.6 \text{ \AA}$. Die lange Halbachse a der Ellipsoide beträgt im Fall einer $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung bei 30°C (Standardkonzentration für die spätere Synthese von Goldnanopartikeln) $a = 33.0 \text{ \AA}$ (siehe Kapitel 5.2.1). Bei niedrigeren CTAB-Konzentrationen oder erhöhter Temperatur verringert sich a und damit die Anisotropie der Mizellen. So existieren bis zu einer CTAB-Konzentration von etwa $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ kugelförmige Mizellen mit $a = b = c = 17.6 \text{ \AA}$. Bei der CTAB-Konzentration von $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ bilden sich diese kugelförmigen CTAB-Mizellen ab einer Temperatur von etwa 65°C (siehe Kapitel 5.2.3).

Die Zugabe von *n*-Hexanol (HexOH) bewirkt eine deutliche Zunahme der langen Halbachse a und somit der Anisotropie der CTAB-Mizellen. In einer $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung vergrößert sich a mit zunehmender HexOH-Konzentration von ursprünglich $33 \text{ \AA}$ auf $62 \text{ \AA}$ bei $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HexOH.^[156] Im Gegensatz dazu bewirken die kürzeren *n*-Alkohole keine Morphologieänderung der CTAB-Mizellen, erhöhen mit zunehmender Kettenlänge allerdings die Anzahl an Mizellen in der Lösung (siehe Kapitel 5.2.2). Um den Grund für das unterschiedliche Verhalten von HexOH und den kürzeren *n*-Alkoholen zu untersuchen, wurden umfangreiche SANS-Kontrastvariationsexperimente von *n*-Pentanol- (PeOH) und HexOH-modifizierten CTAB-Mizellen durchgeführt. Hierdurch konnte der Volumenbruch an Lösungsmittel (Wasser) in der mizellaren Hülle sowie der Volumenbruch der verschiedenen Alkoholmoleküle im Mizellkern sowie der -hülle quantitativ bestimmt werden.^[310] Hierbei wurde festgestellt, dass sich der Wassergehalt der Hülle von CTAB-Mizellen von ursprünglich ca. 20 Vol-% auf ca. 45 Vol-% durch den Einbau von PeOH oder HexOH erhöht. Mithilfe der molekularen Zusammensetzung der Mizellen konnte gezeigt werden, dass der Wassergehalt maßgeblich mit der Anzahl

an amphiphilen Molekülen (CTAB, PeOH, HexOH) in der mizellaren Hülle verknüpft ist. Hierdurch konnte bestimmt werden, dass jede Kopfgruppe der Tenside innerhalb der mizellaren Hülle von vier bis fünf Wassermolekülen solvatisiert wird (siehe Kapitel 5.3.1).^[310]

Sowohl in CTAB/PeOH- als auch in CTAB/HexOH-Mizellen befinden sich die Alkoholkomplexe an der Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle. Die Bestimmung der Menge an Alkohol in mizellarer Hülle und Kern ergab für CTAB/PeOH- und CTAB/HexOH-Mizellen jedoch verschiedene Ergebnisse: In CTAB/PeOH-Mizellen befindet sich der überwiegende Teil eines PeOH-Moleküls in der Hülle, während sich in CTAB/HexOH-Mizellen die Kohlenwasserstoffkette der HexOH-Moleküle fast vollständig im Kern der Mizellen befinden. Sowohl in CTAB/PeOH- als auch CTAB/HexOH-Mizellen nimmt mit zunehmender Alkoholkonzentration in der CTAB-Lösung der Alkoholanteil des Kerns gegenüber dem Alkoholanteil der Hülle zu (siehe Kapitel 5.3.2). Als Erklärung wurde die erhöhte Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Alkohol herangezogen, die für HexOH in etwa das 1.5fache der von PeOH beträgt und die morphologische Änderung der CTAB/HexOH- gegenüber der CTAB/PeOH-Mizellen plausibel macht.

Die Zugabe von *n*-Alkoholen hat einen erheblichen Einfluss auf Bildung und Stabilisierung der Gold-Seed-Partikel. Für die weitere Verwendung der Seed-Partikel in der AuNR-Synthese werden möglichst kleine, monodisperse und unaggregierte Partikel benötigt, da sich mit zunehmender Größe der Seed-Partikel das Aspektverhältnis der daraus erhaltenen AuNRs verringert.^[69,113] Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie gezeigt, dass die Zugabe von $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ HexOH zur Syntheselösung der Seed-Partikel die Stabilität der Seed-Partikel von einigen Stunden auf mehrere Monate erhöht. Dies wiederum führt zu einer höheren morphologischen Selektivität der *seed-mediated growth*-Synthese gegenüber der Standardsynthese in $100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösung. Dies wurde durch die quantitative Analyse von Form und Größe der Nanopartikel mittels TEM belegt (siehe Kapitel 5.6.1). Im Gegensatz zu HexOH bewirkt die Zugabe von PeOH zu den CTAB-Lösungen die Bildung von Seed-Partikeln, die in der anschließenden AuNR-Synthese eine deutlich verringerte morphologische Selektivität aufweisen. In diesem Fall sinkt die Ausbeute von AuNRs gegenüber anderer Partikelmorphologien von etwa 90% auf 69% (siehe Kapitel 5.6.1). Da sich die chemischen Auswirkungen von PeOH und HexOH kaum voneinander unterscheiden sollten, war davon auszugehen, dass die strukturelle Veränderung der CTAB-Mizellen durch die Zugabe von PeOH und HexOH die Bildung und Stabilisierung der Seed-Partikel direkt beeinflusst.

Die Kollision unzureichend stabilisierter Seed-Partikel führt zur Koaleszenz der Seeds zu größeren Partikeln.^[189] Mithilfe von Berechnungen zur Kollisionskinetik und Wechselwirkungsenergie zwischen den Seed-Partikeln, lässt sich die Koaleszenzrate bestimmen und hierdurch die Stabilität der Seed-Partikel quantitativ ausdrücken. Es wurden Rechnungen

angefertigt, die nahe legen, dass bei der Betrachtung der Seed-Partikel-Kollisionskinetik die CTAB-Mizellen einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der Seed-Partikel liefern (siehe Kapitel 5.6.2): Attraktive Wechselwirkungen zwischen Seed-Partikeln und CTAB-Mizellen machen die Bildung von Seed-Partikel-Mizell-Aggregaten (Clustern) sehr wahrscheinlich.^[59,61] Sind die Mizellen in diesen Clustern wie im Fall von CTAB/HexOH-Mizellen hochgradig anisotrop, wird die Wahrscheinlichkeit einer Seed-Partikel-Kollision zwischen zwei dieser Cluster höchst unwahrscheinlich.^[190] Die Folge ist, dass Seed-Partikel durch die stark anisotropen CTAB/HexOH-Mizellen weit besser stabilisiert werden als durch CTAB- oder CTAB/PeOH-Mizellen (siehe Kapitel 5.6.2). Die so berechneten Stoßraten unter Einbeziehung der Stoßwahrscheinlichkeit der Seed-Partikel und der Anisotropie der CTAB-Mizellen geben die experimentell beobachteten Seed-Partikel-Stabilitäten konsistent wieder. Demnach beträgt die Halbwertszeit CTAB-stabilsierter Seed-Partikel 6 Tage und die CTAB/HexOH-stabilsierter Seed-Partikel etwa 236 Tage.

Es ist bekannt, dass sich die Struktur von CTAB-Mizellen ebenfalls durch die Zugabe von anorganischen Salzen beeinflussen lässt. Aufbauend auf den Ergebnissen zur Stabilisierung von Seed-Partikeln mithilfe anisotroper CTAB/HexOH-Mizellen, wurde daher auch der Einfluss anorganischer Zusätze auf die CTAB-Mizellmorphologie durch SAXS/SANS untersucht (siehe Kapitel 5.4). Durch die Zugabe von KBr bilden sich langgestreckte Mizellen, die weit anisotroper sind als die CTAB-Mizellen ohne Zugabe von KBr. Die Analyse mithilfe kombinierter *in situ* Untersuchungen von SAXS und UV-Vis-NIR-Spektroskopie ergab: Die Bildung von AuNRs in CTAB/KBr-Lösungen wird gegenüber der Standardsynthese deutlich verlangsamt und führt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten (siehe Kapitel 5.8.1).

Weiterhin wurden Versuche zur katalytischen Wirkung der CTAB-Mizellen während der Goldnanopartikelbildung durchgeführt. Eine der Theorien, die sich in der Literatur finden lassen, gehen davon aus, dass der in Lösung vorliegende Gold-Precursor $[\text{AuBr}_4]^-$ an die Oberfläche der CTAB-Mizellen binden kann und so an die Oberfläche der Goldnanopartikel transportiert wird.^[196] In den hier vorgestellten SAXS/SANS-Experimenten finden sich tatsächlich starke Indizien dafür, dass Gold-Komplexe die Struktur der Mizellen direkt beeinflussen können und damit vermutlich an ihnen binden (siehe Kapitel 5.5).

Ersetzt man CTAB durch einen weitaus stärker bindenden Stabilisator, so werden die Mizellen von der Goldnanopartikeloberfläche verdrängt und der Stabilisierungsmechanismus ändert sich grundlegend. Versuche CTAB durch Thioharnstoff (TH) während der Synthese zu substituieren, führten weder zu den bekannten Seed-Partikeln noch AuNRs. Hingegen bildeten sich je nach Synthesebedingung stabile kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von etwa 5 nm oder verzweigte Netzwerke mit Wandstärken von 10 nm bis 15 nm, die durch TEM und SAXS untersucht werden konnten (siehe Kapitel 5.6.13 und 5.6.13). Diese Partikelmorphologien deuten auf einen drastisch veränderten Bildungs- und Wachstumsmechanismus

der Gold-Nanopartikel gegenüber der Synthesen mit hohen CTAB-Konzentrationen hin. Tatsächlich konnte der Austausch von CTAB-Mizellen durch Silber-Thioharnstoff-Komplexe in Kapitel 5.8.2 mittels SAXS/SANS und UV-Vis-NIR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Folgen der Substitution von CTAB durch TH wurden durch deren Wirkung auf die Seed-Partikel- und AuNR-Synthese untersucht (Kapitel 5.6.13 und 5.7). Hierbei wurde unter bestimmten Synthesebedingungen ein starker Einfluss der Beleuchtung auf die Reaktion festgestellt (Kapitel 5.7.2). Dieser Effekt konnte durch die photochemische Zersetzung von AgBr zu elementaren Silber und Brom erklärt werden. Dieser Effekt ist bereits aus der klassischen Schwarz-Weiß-Photographie bekannt. Damit konnte, wenn auch noch nicht kontrolliert, die Nanopartikelbildung durch die gewählte Bestrahlung mit sichtbarem Licht manipuliert werden.

Der Nachweis, dass Silber-Komplexe auf der Oberfläche von AuNRs adsorbieren und so die CTAB-Mizellen verdrängen, kann dazu benutzt werden die Silberionen chemisch zu reduzieren um eine Hülle aus elementaren Silber um den AuNRs zu erhalten. Durch die Bildung solcher core-shell-Partikel ändern sich die plasmonischen Eigenschaften der Partikel erheblich.^[325] Mittels TEM und UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie wurde in dieser Arbeit die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Silberhülle bestimmt, die durchschnittlich $0.2 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ beträgt (Kapitel 5.8.3). Auch bei diesen Experimenten konnte ein photokatalytischer Effekt nachgewiesen werden, welcher sich direkt auf die Schichtdicke der Silberhülle auswirkt. Die in diesen Untersuchungen bestimmten Wachstumsraten der Silberhülle wurden mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen in einer Flüssigzelle (LC-TEM) verglichen, um den mikroskopischen Bildungsmechanismus der Silberhülle zu untersuchen.^[247]

6.2 Ausblick

Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen CTAB-Mizellen und Goldnanopartikeln ist bei weitem nicht auf dieses Stoffsystem beschränkt. So lassen sich die hier gewonnen Kenntnisse über die gezielte Beeinflussung der Nanopartikelbildung und -stabilisierung durch die Veränderung von Größe, Form, Anzahl und chemischer Zusammensetzung der Mizellen auch auf andere Dispersionen übertragen. Im naheliegenden Fall anderer Edelmetallnanopartikel wie Silber oder Platin, lässt sich die Synthese und Stabilität weiter optimieren, um Größe und Form der entsprechenden Anwendung anzupassen. So führt beispielsweise die Synthese von Silbernanodrähten durch ein der AuNR-Synthese äußerst ähnliches Vorgehen bisher noch zu sehr instabilen Produkten.^[54] Die Zugabe von HexOH zur Wachstumslösung der Partikel könnte möglicherweise diese Reaktion erheblich verbessern. Allgemein lässt sich sagen, dass sobald ein Anion existiert, welches effektiv an die Oberfläche der entsprechenden Nanopartikel bindet, auch die Morphologie kationischer Mizellen gezielt modifiziert werden

kann, um Bildung und Stabilität dieser Partikel zu verbessern.

Gegenwärtig werden Versuche von Herrn M.Sc. Tobias Zech durchgeführt *n*-Pentanol und *n*-Hexanol bei verschiedenen Temperaturen in die Wachstumslösung der AuNRs zu geben, um die Struktur der Mizellen auf die entstehenden AuNRs zu untersuchen. Die ersten Versuche hierzu sind vielversprechend und scheinen einer Systematik zu folgen, die mit Hilfe der Struktur der Mizellen verstanden werden kann. Für diese Synthesen werden bereits die CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikel verwendet, die damit Arbeitsgruppen-intern bereits zur Anwendung kommen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant diese Ergebnisse auch auf andere Edelmetallnanopartikel zu übertragen.

Die Kenntnis der Struktur und Zusammensetzung der Alkohol-modifizierten CTAB-Mizellen lässt sich auf viele Synthesen, wie der von mesoporöse Silika, übertragen, in denen CTAB als Stabilisator und Katalysator zum Einsatz kommt.^[53,329] Zusätzlich lässt sich durch die Analysen zur Lösungsmiteleinlagerung ein verbessertes Verständnis von Wasser-Tensid-Grenzflächen erhalten, welches in zahlreichen physikochemischen aber auch biologischen Anwendungen von Interesse sein könnte. Zudem konnte eine exakte Aussage über die Solvatisierung von PeOH- und HexOH-Molekülen, sowie CTAB-Kopfgruppen gegeben werden welche vermutlich nicht nur auf die untersuchten Systeme beschränkt ist. Theoretisch lässt sich nun anhand der Anzahl der Moleküle in einer Mizelle ihr Wassergehalt in der Hülle berechnen beziehungsweise bei bekannter Wassermenge kann die Anzahl an amphiphilen Molekülen in der Mizelle abgeschätzt werden.

Die Untersuchungen zum Einfluss von Thioharnstoff auf die Seed- und AuNR-Synthese müssten erheblich ausgebaut werden, um gezielt Nanopartikel einer bestimmten Morphologie herzustellen. Vielversprechend ist hierbei, dass diese Nanopartikel weitaus höher konzentriert werden können und sogar in der Lage sind Netzwerke zu bilden (siehe Kapitel 5.6.13). Die Versuche zur photokatalytischen Aktivität mancher Dispersionen sind ebenfalls noch zu optimieren. Hierzu müssten gezielt Versuche unter definierter, genau bekannter Bestrahlung erfolgen, um ihren Einfluss auf die Partikelbildung zu klären. Jedoch scheint dies eine vielversprechende, neuartige Möglichkeit zu sein, die Morphologie von Gold- und Silberpartikeln zu beeinflussen. Eng damit verbunden ist ebenfalls die Bildung der Silberhülle um AuNRs, deren Dicke durch die exakte Bestrahlung mit sichtbarem oder UV-Licht möglicherweise relativ einfach einzustellen ist. Jedoch sind hierzu ebenfalls weitere Untersuchungen notwendig, um dies letztlich zur Anwendung zu bringen.

Anhang A

Danksagung

Ich möchte allen Menschen danken, die mich direkt oder indirekt dabei unterstützt haben, diese Dissertation anzufertigen. Allen voran möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Tobias Unruh für die Betreuung und Unterstützung dieser Doktorarbeit sowie der Erstellung des Gutachtens bedanken. Ich habe mich unter seiner Aufsicht, sowohl fachlich als auch menschlich stets sehr gut aufgehoben gefühlt und habe sehr viel von ihm gelernt. Ich habe die Zeit am Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der FAU Erlangen-Nürnberg stets genossen. Aus diesem Grund möchte ich mich auch bei allen Angehörigen dieses Lehrstuhls bedanken. Hierbei ist vor allem Torben Schindler zu nennen, mit dem ich zahlreiche Messzeiten bestritten habe und der mir zusammen mit Martin Schmiele, auch ihm sei hier herzlich gedankt, den Einstieg und die Einarbeitung in das Thema der Kleinwinkelstreuung erheblich erleichtert hat. Zudem waren die fachlichen Diskussionen stets anregend und haben zur stetigen Weiterentwicklung meiner wissenschaftlichen Forschung beigetragen. Zu Beginn meiner Arbeit haben viele Mitglieder des Lehrstuhls dazu beigetragen, mich in Erlangen wohlfühlen und auch außerhalb der Universität meine Zeit in Erlangen zu genießen. Dafür möchte ich mich bei Andreas 'Andy' Schiener, Lisa Ebersberger (geb. Lautner), Simone 'Mony' Gehrler und Marvin Berlinghof bedanken. Für die Mithilfe bei der Ausführung gemeinsamer Messzeiten und der guten Stimmung innerhalb der Arbeitsgruppe möchte ich zudem Dennis Noll, Isabel Schuldes, Thaer Kassar und Klaus Götz danken. Tobias Zech möchte ich zudem für zahlreiche fachliche Diskussion danken. Ein besonderer Dank gilt Johannes Will und Annemarie Pfnürr für eine hervorragende Stimmung im Büro, viele fachliche Diskussionen und eine gute Freundschaft.

Auch den anderen Angestellten des Lehrstuhls möchte ich danken. Dabei gilt ein besonderer Dank Christian Bär für die unermüdliche Unterstützung bei technischen Fragen und der Wartung der wissenschaftlichen Geräte. Auch den Angehörigen der Werkstatt Jürgen Grasser und Herbert Lang, sowie Heidrun Brückner für die Unterstützung in allen Belangen des Chemie-Labors, wie auch Sabine Pompetzki für jegliche organisatorischen Angelegenheiten sei herzlich gedankt. Matthias Weißer gilt ebenfalls ein besonderer Dank für seinen immensen

Beitrag zur guten Stimmung am Lehrstuhl, sowie zahlreiche fachliche Diskussionen.

Messzeiten an Neutronenquellen und Synchrotronen benötigen stets intensive Unterstützung durch die, an diesen Einrichtungen angestellten Wissenschaftler und Techniker. Besonders möchte ich mich daher bei Marie-Sousai Appavou bedanken, der in allen Messzeiten an KWS-1 und KWS-2 am MLZ in Garching stets mehr als vorbildliche Arbeit als Strahlzeitbetreuer geleistet hat und einen wesentlich Beitrag daran hat, dass diese Messzeiten erfolgreich durchgeführt werden konnten. Armin Kriele sorgte zudem für eine intensive Unterstützung im Chemie-Labor vor Ort, ähnlich wie David Heß am ILL in Grenoble, weshalb auch diese beiden nicht unerwähnt bleiben sollten. Zudem möchte ich den Mitarbeitern des D11 am ILL Peter Lindner, Sylvain Prevost, Ralf Schweins und David Bowyer danken, die dafür sorgten, dass unsere Messzeiten erfolgreich verliefen. Zudem danke ich Sebastian Lages für die intensive Unterstützung bei der Messzeit am MAXII-Synchrotron in Lund und zahlreiche fachliche Diskussionen.

Einen besonderen Dank möchte ich an die gesamte Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Erdmann Spiecker richten. Seiner Unterstützung und dem mir freien Zugang zu den in seiner Arbeitsgruppe betriebenen Transmissionselektronenmikroskopen sind die vielen elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit zu verdanken. Zudem bedanke ich mich für das stete Interesse, die Unterstützung und schließlich die Anfertigung des zweiten Gutachtens meiner Arbeit durch Herrn Spiecker. Unter seiner Aufsicht über das Graduiertenkolleg GRK1896 "In Situ Microscopy with Electrons, X-rays and Scanning Probes" habe ich die Möglichkeit zu zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, Vorträgen und Posterbeiträgen und meiner persönlichen Weiterentwicklung erhalten. Für die hervorragende Stimmung innerhalb des GradKos möchte ich allen Kollegiaten herzlich danken. Besonders hervorheben möchte ich Patrick 'Ossi-Patrick' Herre, Thomas Przybilla und Andreas Hutzler, die mir nicht nur Kollegen waren sondern auch zu guten Freunden geworden sind.

Aus diesem GRK, sowie dem Exzellenzcluster "Engineering of Advanced Materials" ergaben sich zahlreiche Kooperationen, weshalb ich mich bei allen Kooperationspartnern für die Einblicke in ihre Forschungsgebiete und die gute Zusammenarbeit bedanken möchte, vor allem möchte ich hervorheben: Robert Branscheid, Martin Thoma, Markus Meyer und Marco Haumann.

Meiner gesamten Familie, besonders meiner Schwester Jana für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit, meinen Freunden, insbesondere Marie Schulze, Martin Jörk, Alexandra Chlephas und Robert Schlegel möchte ich für die Unterstützung meiner Arbeit danken.

Anhang B

Anhang

B.1 Publikationsliste

B.1.1 publizierte Arbeiten

1. T. Schmutzler, T. Schindler, Tobias Zech, S. Lages, Martin Thoma, M.-S. Appavou, Wolfgang Peukert, E. Spiecker, T. Unruh, 'n-Hexanol Enhances the Cetyltrimethylammonium Bromide Stabilization of Small Gold Nanoparticles and Promotes the Growth of Gold Nanorods' *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2 (5), 3206-3219.
2. T. Schmutzler, T. Schindler, K. Goetz, M.-S. Appavou, P. Lindner, S. Prevost, T. Unruh, 'Concentration dependent Morphology and Composition of n-Alkohol modified CTAB micelles' *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, 30, 495001.
3. T. Schmutzler, T. Schindler, M. Schmiele, M.-S. Appavou, S. Lages, A. Kriele, R. Gilles, T. Unruh, 'The influence of n-hexanol on the morphology and composition of CTAB micelles' *Coll. Surf. A* **2018**, 543, 56-63.
4. T. Schindler, W. Lin, T. Schmutzler, P. Lindner, W. Peukert, D. Segets, T. Unruh, 'Evolution of the Ligand Shell Around Small ZnO Nanoparticles During the Exchange of Acetate by Catechol: A Small Angle Scattering Study' *ChemNanoMat* **2018**, 4, 1-9.
5. A. Hutzler, T. Schmutzler, M.P.M. Jank, R. Branscheid, T. Unruh, E. Spiecker, L. Frey, 'Unravelling the Mechanisms of Gold-Silver-Core-Shell Nanostructure Formation by in Situ TEM Using an Advanced Liquid Cell Design' *Nano Lett.* **2018**, 18, 7222-7229, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b03388>.
6. A. Hutzler, R. Branscheid, T. Schmutzler, M.P.M. Jank, L. Frey, E. Spiecker, 'Controlled silver-shell growth on gold nanorods studied by in situ liquid cell TEM techniques' *Microscopy Conference 2017 (MC 2017) - Proceedings* **2017**, 600-601.

7. T. Schindler, T. Schmutzler, M. Schmiele, W. Lin, D. Segets, W. Peukert, M.-S. Appavou, A. Kriele, R. Gilles, T. Unruh, 'Changes within the stabilizing layer of ZnO nanoparticles upon washing' *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 356-362.
8. M. Schmiele, S. Busch, H. Morhenn, T. Schindler, T. Schmutzler, R. Schweins, P. Lindner, P. Boesecke, M. Westermann, F. Steiniger, S.S. Funari, T. Unruh, 'Structural Characterization of Lecithin-Stabilized Tetracosane Lipid Nanoparticles. Part I: Emulsions', *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 24, 5505–5512.
9. M. Schmiele, S. Busch, H. Morhenn, T. Schindler, T. Schmutzler, R. Schweins, P. Lindner, P. Boesecke, M. Westermann, F. Steiniger, S.S. Funari, T. Unruh, 'Structural Characterization of Lecithin-Stabilized Tetracosane Lipid Nanoparticles. Part II: Emulsions', *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 24, 5513–5526.
10. T. Schindler, M. Schmiele, T. Schmutzler, T. Kassar, D. Segets, W. Peukert, A. Radulescu, S. Lages, A. Kriele, R. Gilles, T. Unruh, 'A Combined SAXS/SANS Study for the in Situ Characterization of Ligand Shells on Small Nanoparticles: The Case of ZnO' *Langmuir* **2015**, *31*, 10130-10136.
11. F. Farnbauer, T. Rosenthal, T. Schmutzler, G. Wagner, G.B.M. Vaughan, J.P. Wright, O. Oeckler, 'Discovery and Structure Determination of an Unusual Sulfide Telluride through an Effective Combination of TEM and Synchrotron Microdiffraction' *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10020-10023, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10158-10161.
12. S. Langkau, R. Schlegel, T. Schmutzler, C. Stephan, M. Ende, S. Gerhardt, S. Lobe, G. Kloess, 'The silicon-rich corner of the system Si-Cu-Co' *Energy Procedia* **2011**, *3*, 17-26.

B.1.2 bisher unveröffentlichte Manuskripte

1. T. Schmutzler, T. Schindler, A. Weiß, R. Reis, M. Haumann, T. Unruh, 'Probing the textural properties of supported ionic liquid phase (SILP) hydroformylation catalysts by small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements', *submitted*.
2. W. Lin, C. Greve, S. Härtner, J. Walter, K. Götz, M. Wu, S. Rechberger, E. Spiecker, S. Busch, T. Schmutzler, Y. Avadhut, M. Hartmann, T. Unruh, D. Segets, W. Peukert, 'A widely applicable routine to characterize the core and surface of CdSe/CdS/ZnS nanorods after multiple growth steps', *in preparation*.

B.2 Abkürzungsverzeichnis

B.2.1 Abkürzungen

AgNP	Silbernanopartikel
AlkOH	<i>n</i> -Alkohol
AR	Aspektverhältnis
AscA	Ascorbinsäure
AuNP	Goldnanopartikel
AuNR	Goldnanostäbchen
BuOH	<i>n</i> -Butanol
Bu ₄ NBr	Tetrabutylammonium-Bromid
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammonium-Bromid
CTAC	Cetyltrimethylammonium-Chlorid
DecOH	<i>n</i> -Decanol
EtOH	Ethanol
Et ₄ NBr	Tetraethylammonium-Bromid
GC	Glassy Carbon, amorpher Kohlenstoff
HexOH	<i>n</i> -Hexanol
<i>d</i> -HexOH	deutiertes <i>n</i> -Hexanol (C ₆ D ₁₃ OH)
Hex ₄ NBr	Tetrahexylammonium-Bromid
LCTEM	Flüssigzellen-Transmissionselektronenmikroskopie
LSPR	Longitudinale Oberflächenplasmonenresonanz
MeOH	<i>n</i> -Methanol
OctOH	<i>n</i> -Octanol
PeOH	<i>n</i> -Pentanol
<i>d</i> -PeOH	deutiertes <i>n</i> -Pentanol (C ₅ D ₁₁ OH)
PrOH	<i>n</i> -Propanol
rpm	Umdrehungen pro Minute
SANS	Neutronen-Kleinwinkelstreuung
SAS	Kleinwinkelstreuung
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung
SDD	Sample to Detector distance
SLD	Streulängendichte
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TH	Thioharnstoff

TSPR	Transversale Oberflächenplasmonenresonanz
Vol-%	Volumenprozent
wt-%	Gewichtsprozent
Z	Ordnungszahl

B.2.2 Formelzeichen

Naturkonstanten^[89,319]

e	Elementarladung ($e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C)
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$)
$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O})$	Relative Permittivität von H_2O ($\epsilon_r = 78.30$)
$\epsilon_r(\text{D}_2\text{O})$	Relative Permittivität von D_2O ($\epsilon_r = 77.94$)
m_e	Elektronenmasse ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg)
c	Lichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$)
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$)
π	Kreiszahl ($\pi \approx 3,1416\dots$)
N_A	Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
R	Universelle Gaskonstante ($R = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$)
r_e	Klassischer Elektronenradius ($r_e = 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm)
g	Normfallbeschleunigung ($g = 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$)

Goldnanopartikel und ihre optischen Eigenschaften

$\epsilon(\omega)$	Dielektrische Funktion
ϵ_m	Dielektrische Funktion des Dispersionsmedium
ω	Kreisfrequenz
ω_p	Drude-Plasmafrequenz
ρ_e	Elektronendichte
Γ_d	Dämpfungskonstante
$\Gamma_{d,0}$	Makroskopische Dämpfungskonstante
l_e	Freie mittlere Weglänge von Elektronen
ν_F	Fermi-Frequenz
λ	Wellenlänge
n_r	Brechungsindex
k_a	Absorptionskoeffizient
E_0	Elektrische Feldstärke
E_i	Resultierende Elektrische Feldstärke

α_p	Polarisierbarkeit
R_s	Radius einer Kugel
V_s	Volumen einer Kugel
V_{ell}	Volumen eines Ellipsoids
σ_{ext}^{Mie}	Extinktionsquerschnitt nach G. Mie
σ_{ext}^{Gans}	Extinktionsquerschnitt nach R. Gans
σ_{ext}	Extinktionsquerschnitt
σ_{sca}	Streuquerschnitt
σ_{abs}	Absorptionsquerschnitt
τ_{e-e}	Relaxationszeit für Elektron-Elektron-Streuprozesse
τ_{e-p}	Relaxationszeit für Elektron-Phonon-Streuprozesse
τ_{e-d}	Relaxationszeit für Elektron-Kristalldefekt-Streuprozesse
b	Kurze Halbachse eines prolaten Ellipsoids
a	Lange Halbachse eines prolaten Ellipsoids
t	Dicke der Hülle eines core-shell-Ellipsoids
$e_{a,b}$	Exzentrizität eines Rotationsellipsoids
L_i	Depolarisationsfaktor
λ_{max}	Wellenlänge der maximalen Absorption einer SPR

Struktur von Mizellen

R_s	Radius einer Kugel
V_s	Volumen einer Kugel
V_{ell}	Volumen eines Ellipsoids
μ^0	Chemisches Potential unter Standardbedingungen
T	Temperatur
p	Druck
N_{agg}	Zahl der amphiphilen Moleküle innerhalb einer Mizelle
α	Abstoßungsparameter
σ	Grenzflächenspannung
V_{chain}	Volumen der Kohlenwasserstoffkette eines Tensids
L_{chain}	Länge der Kohlenwasserstoffkette eines Tensids
P	Packing Parameter
d	Abstandsparameter
d_e	Effektive Kopfgruppengröße eines Tensid-Moleküls innerhalb einer Mizelle
a	Länge der langen Halbachse des mizellaren Kerns
$b = c$	Länge der Haupt-Halbachsen des mizellaren Kerns
t	Dicke der mizellaren Hülle

σ	Standardabweichung der Schichtdicke t
N	Anzahl der Mizellen
ρ_b^{sol}	Streulängendichte des Lösungsmittels
ρ_b^{shell}	Streulängendichte der mizellaren Hülle
ρ_b^{core}	Streulängendichte des mizellaren Kerns
ρ_b^{head}	Streulängendichte der Kopfgruppe der Tensidmoleküle
ρ_b^{tail}	Streulängendichte der Schwanzgruppe der Tensidmoleküle
$\rho_b^{Br^-}$	Streulängendichte der Bromidionen
ρ_b^{PeOH}	Streulängendichte von Mischungen aus PeOH- und deuterierten PeOH-Molekülen
ρ_b^{HexOH}	Streulängendichte von Mischungen aus HexOH- und deuterierten HexOH-Molekülen
ρ_b^{AlcOH}	Streulängendichte von Mischungen aus AlcOH und deuterierten AlcOH-Molekülen
b_{head}	Streulänge der Kopfgruppe eines Tensidmoleküls
b_{Br^-}	Streulänge eines Bromidions
b_{sol}	Streulänge des Lösungsmittels
R_{HS}	minimal möglicher Abstand der Mizellen untereinander
Z^+	Ladung der Mizellen
X_{Vol}	Volumenbruch der mizellaren Pseudo-Phase in einer CTAB-Lösung
X_0^{AlcOH}	Molenbruch von n -Alkohol bezogen auf CTAB in Lösung
X_{mic}^{AlcOH}	Molenbruch von n -Alkohol bezogen auf CTAB in der mizellaren Pseudo-Phase
X_{mic}^{PeOH}	Molenbruch von n -Pentanol bezogen auf CTAB in der mizellaren Pseudo-Phase
X_{mic}^{HexOH}	Molenbruch von n -Hexanol bezogen auf CTAB in der mizellaren Pseudo-Phase
$[salt]$	Salzkonzentration der Lösung
ρ_{core}	Massendichte des mizellaren Kerns
V_c	Volumen des Kerns eines core-shell-Ellipsoids
V_t	Volumen des gesamten core-shell-Ellipsoids
V_{sh}	Volumen der Hülle eines core-shell-Ellipsoids
V_{mic}	Gesamtvolumen der mizellaren Pseudo-Phase in einer CTAB-Lösung
V_{sol}	Lösungsmittelvolumen einer CTAB-Lösung
V_{tot}	Gesamtvolumen einer CTAB-Lösung inklusive Lösungsmittel und mizellarer Pseudo-Phase
V_{AlcOH}^{shell}	Gesamtvolumen an Alkohol in der mizellaren Hülle

V_{AlcOH}^{core}	Gesamtvolumen an Alkohol im mizellaren Kern
V_M	Molekulares Volumen
V_{head}	Molekulares Volumen der Kopfgruppe
V_{tail}	Molekulares Volumen der Schwanzgruppe
V_{tail}^{CTAB}	Molekulares Volumen der CTAB-Schwanzgruppe
V_{CH_2}	Molekulares Volumen einer CH_2 -Gruppe
V_{CH_3}	Molekulares Volumen einer CH_3 -Gruppe
V_{CH_2OH}	Molekulares Volumen einer CH_2OH -Gruppe
N_{mic}	Anzahl an CTAB-Mizellen in einer CTAB-Lösung
N_{CTAB}	Anzahl an CTAB-Molekülen in einer CTAB-Lösung
N_{agg}	Zahl der amphiphilen Moleküle innerhalb einer Mizelle
n_{CTAB}	Stoffmenge an CTAB-Molekülen
M_{core}	Molare Masse des mizellaren Kerns
$\Delta\rho_b^{in}$	Streulängendichtekontrast zwischen mizellaren Kern und Hülle
$\Delta\rho_b^{out}$	Streulängendichtekontrast zwischen mizellarer Hülle und Lösungsmittel
η_{head}	Volumenbruch der Kopfgruppe eines Tensidmoleküls in der mizellaren Hülle
η_{tail}	Volumenbruch der Schwanzgruppe eines Tensidmoleküls in der mizellaren Hülle
η_{Br^-}	Volumenbruch der Bromidionen in der mizellaren Hülle
η_{sol}	Volumenbruch der Wassermoleküle in der mizellaren Hülle
η_{sol}^{PeOH}	Volumenbruch der Wassermoleküle in der Hülle von CTAB-PeOH-Mizellen
η_{sol}^{HexOH}	Volumenbruch der Wassermoleküle in der Hülle von CTAB-HexOH-Mizellen
η_{AlcOH}^{shell}	Volumenbruch an Alkoholmolekülen in der mizellaren Hülle
η_{AlcOH}^{core}	Volumenbruch an Alkoholmolekülen im mizellaren Kern
η_{TH}^{shell}	Volumenbruch an TH-Molekülen im mizellaren Kern
μ_V	Verteilungskoeffizient von Alkohol-Molekülen zwischen mizellarer Hülle und Kern
N_{CTAB}	Anzahl von CTAB-Molekülen in einer Mizelle
N_{AlcOH}	Anzahl von Alkohol-Molekülen in einer Mizelle
N_{AlcOH}^{shell}	Anzahl von Alkohol-Molekülen in der mizellaren Hülle
N_{AlcOH}^{core}	Anzahl von Alkohol-Molekülen im mizellaren Kern
N_{CH_2}	Anzahl der CH_2 -Gruppe des Alkoholmoleküls in der mizellaren Hülle
n	Zahl der CH_2 -Gruppen der Kohlenstoffkette eines n -Alkohols
V_{tail}^{eff}	Effektives Volumen der Kohlenwasserstoffkette im Kern von CTAB/AlkOH-Mizellen
σ_{HexOH}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Mizellkern in CTAB/HexOH-Mizellen

σ_{PeOH}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Mizellkern in CTAB/PeOH-Mizellen
σ_{CTAB}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Mizellkern in CTAB-Mizellen

Koagulationskinetik

n	Partikelkonzentration
n_0	Ursprüngliche Partikelkonzentration
R_s	Radius einer Kugel
R_A	Radius einer Kugel mit gleichem Oberflächeninhalt wie ein Ellipsoid
R_{mic}	Radius einer Kugel mit dem Volumen eines Ellipsoids V_{ell}
$R_{eff}(r)$	Effektiver Radius der ellipsoidalen Mizellen
R_{Au}	Radius der Gold-Seed-Partikel
J_r	Kollisionsrate bei schneller Koagulation
J_s	Kollisionsrate bei langsamer Koagulation
k_r	Geschwindigkeitskonstante der schnellen Koagulation
k_s	Geschwindigkeitskonstante der langsamen Koagulation
D	Diffusionskoeffizient
f	Reibungskoeffizient
$\frac{f}{f^*}$	Relativer Reibungskoeffizient von Ellipsoiden gegenüber Kugeln
η	Dynamische Viskosität einer Dispersion
η_0	Dynamische Viskosität des Dispersionsmittels
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
V_s	Volumen einer Kugel
V_{ell}	Volumen eines Ellipsoids
V_{Au}	Volumen eines kugelförmigen Seed-Partikels
V_{dim}	Volumen eines Seed-Partikel-Mizell-Clusters
W	Inverse Kollisionswahrscheinlichkeit
V_t	Totale Wechselwirkungsenergie zweier Partikel
V_A	Attraktive Wechselwirkungsenergie zweier Partikel
V_R	Repulsive Wechselwirkungsenergie zweier Partikel
r	Abstand der Partikelzentren zweier Partikel zueinander
H_0	Abstand der Oberflächen zweier Partikel zueinander
s	Dimensionsloser Abstandparameter zweier Partikel zueinander
A	Hamaker-Konstante
κ^{-1}	Debye-Länge
ψ_0	Oberflächenpotential der Partikel

c_j	Salzkonzentration in Lösung
q	Oberflächenladung
z	Valenzzahl - Anzahl der Elementarladungen
A_0	Oberflächeninhalt
A_0^{sph}	Oberflächeninhalt einer Kugel
A_0^{ell}	Oberflächeninhalt eines prolaten Rotationsellipsoides
A_0^{seg}	Oberflächeninhalt eines Kugelsegmentes
A^{rel}	Relative Überlappung zweier Kugelsegmente
γ_{H_0}	Wahrscheinlichkeit dass sich zwei Mizellen berühren
Ω	Anzahl möglicher Orientierungen
$\Delta S_{33}(r)$	Entropieänderung als Funktion des Abstands zweier ellipsoidaler Mizellen
$\Delta H(r)$	Enthalpieänderung als Funktion des Abstands zweier ellipsoidaler Mizellen
$\Delta G_{323}(r)$	Änderung der freien Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie) bei der Bildung eines Clusters bestehend aus einem Seed-Partikel und zwei Mizellen
$\Delta V_{323}(r)$	Wechselwirkungsenergie zwischen einer Mizelle und einem Seed-Partikel-Mizell-Cluster
$J_{s,22}$	Kollisionsrate der Seed-Partikel als Teil von Seed-Partikel-Mizell-Clustern
$W_{s,22}$	Inverse Stoßwahrscheinlichkeit der Seed-Partikel innerhalb zweier Seed-Partikel-Mizell-Cluster
ϕ_{22}	Volumenbruch eines Seed-Partikels innerhalb eines Seed-Partikel-Mizell-Clusters

Charakterisierungsmethoden

λ	Wellenlänge
$\epsilon_e(\lambda)$	Extinktionskoeffizient
I	Strahlungsintensität
I_0	Strahlungsintensität des einfallenden Strahls
d_p	Probendicke
c_p	Stoffmengenkonzentration
n_r	Brechungsindex
$\alpha_{0.5}$	Halber Öffnungswinkel - objektivseitig
d_{ij}	Abstand zweier Objekte i und j
p	Impulsbetrag
U	Beschleunigungsspannung
Z	Ordnungszahl
n	Beugungsordnung
d	Netzebenenabstand

θ	Halber Beugungswinkel
σ	Standardabweichung
x_c	Erwartungswert
A_g	Integral der Gauß-Verteilung
Q	Streuvektor
k_i	Wellenzahlvektor der einfallenden Welle
k_f	Wellenzahlvektor der gestreuten Welle
$Z(2\theta, \varphi)$	Zählrate
Ω	Raumwinkel
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	Differentieller Streuquerschnitt
$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$	Absoluter differentieller Streuquerschnitt
Φ_0	Intensität des Primärstrahls
N	Anzahl an Streuzentren
R_s	Radius einer Kugel
ψ_0	Amplitude der einfallenden Welle
ψ_i	Amplitude der gestreuten Welle
R	Abstand vom Streuzentrum
E_0	Elektrische Feldstärke
E_f	Resultierende Elektrische Feldstärke
Z_e	Anzahl an Elektronen in einem Atome
E	Energie
ρ_e	Elektronendichte
f_a	Atomformamplitude
r_j	Position des Streuzentrums
$I(Q)$	Gestrene Intensität als Funktion von Q
b	Streulänge
ρ_b	Streulängendichte
V	Bestrahltes Probenvolumen
$\Gamma(r)$	Patterson-Funktion
M	Molare Masse
V_p	Partikelvolumen
r	Abstände innerhalb eines Partikels
$P(r)$	Paarverteilungsfunktion
$\gamma_0(r)$	Charakteristische Funktion eines Partikels
D_{max}	Größter Abstand innerhalb eines Partikels
$S(Q)$	Strukturfaktor
$F(Q)$	Formamplitude

$ F(Q) ^2$	Formfaktor
$f(R_s)$	Verteilungsfunktion des Kugelradius
$\Delta\rho_b$	Streulängendichtekontrast
ρ_b^p	Streulängendichte eines Partikels
ρ_b^m	Streulängendichte des Dispersionsmediums
$g(r)$	Radiale Korrelationsfunktion
n	Partikelanzahldichte
$c(r)$	Direkte Korrelation zweier Partikel
$\gamma(r)$	Indirekte Korrelation zweier Partikel
χ_T	Isothermale Kompressibilität
ρ_b^{core}	Streulängendichte des Kerns
ρ_b^{shell}	Streulängendichte der Hülle
b	Kurze Halbachse eines prolaten Ellipsoids
a	Lange Halbachse eines prolaten Ellipsoids
t	Dicke der Hülle eines core-shell-Ellipsoids
ρ_b^{sol}	Streulängendichte des Lösungsmittels
V_c	Volumen des Kerns eines core-shell-Ellipsoids
V_t	Volumen des gesamten core-shell-Ellipsoids
L	Länge eines Zylinders
R_z	Radius eines Zylinders
V_z	Volumen eines Zylinders
C_f	Kalibrierungsfaktor
τ_{pr}	Messdauer
T_i	Transmission
N_{pix}	Pixelanzahl
n_{acq}	Anzahl der Einzelmessungen

Probenherstellung

c	Stoffmengenkonzentration
c_0	Ursprüngliche Stoffmengenkonzentration
c_{abs}	Stoffmengenkonzentration einer reinen Flüssigkeit
c_{Alk}	Stoffmengenkonzentration an Alkohol in einer CTAB-Alkohol-H ₂ O/D ₂ O-Mischungen
n	Stoffmenge
V	Lösungsmittelvolumen
V_{Ges}	Volumen einer CTAB-Alkohol-H ₂ O/D ₂ O-Mischungen
V_{Alk}	Alkoholvolumen einer CTAB-Alkohol-H ₂ O/D ₂ O-Mischungen

V_{CTAB}	CTAB-Volumen einer CTAB-Alkohol-H ₂ O/D ₂ O-Mischungen
$\frac{V_{H_2O}}{V_{D_2O}}$	Volumenverhältnis von H ₂ O und D ₂ O in H ₂ O/D ₂ O-Mischungen
M	Molare Masse
m	Masse
ρ	Massendichte
X_{H_2O}	Molenbruch an H ₂ O bezogen auf D ₂ O in H ₂ O/D ₂ O-Mischungen
$X_{d-AlcOH}$	Molenbruch an deuteriertem Alkohol in Mischungen aus protonierten und deuterierten Alkoholmolekülen
X_{d-PeOH}	Molenbruch an deuteriertem <i>n</i> -Pentanol in Mischungen aus <i>n</i> -Pentanol und deuterierten <i>n</i> -Pentanol Alkoholmolekülen
$X_{d-HexOH}$	Molenbruch an deuteriertem <i>n</i> -Hexanol in Mischungen aus <i>n</i> -Hexanol und deuterierten <i>n</i> -Hexanol Alkoholmolekülen
ρ_b^{sol}	Streulängendichte des Lösungsmittels
ρ_b^{PeOH}	Streulängendichte von Mischungen aus <i>n</i> -Pentanol- und deuterierten <i>n</i> -Pentanolmolekülen
ρ_b^{HexOH}	Streulängendichte von Mischungen aus <i>n</i> -Hexanol- und deuterierten <i>n</i> -Hexanolmolekülen

B.3 Zusätzliche Informationen

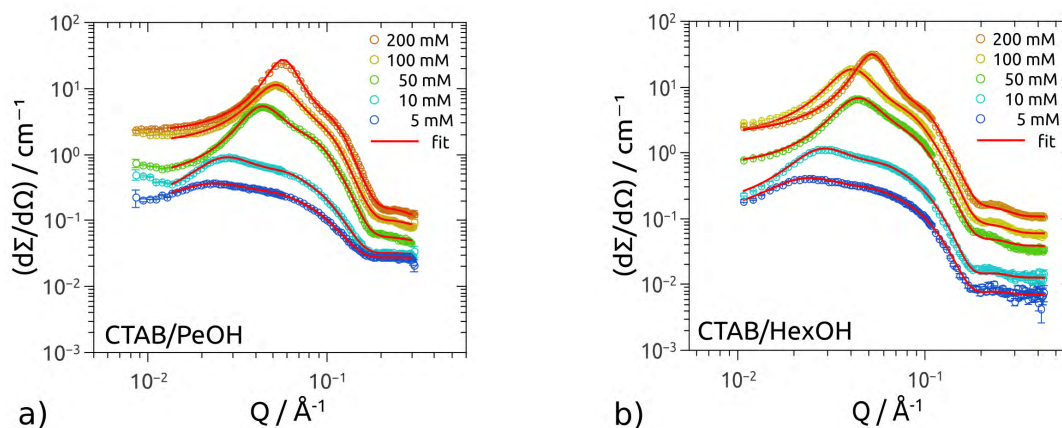


Abbildung B.1: SANS-Daten (Kreise) und Fits (rote Linien) von CTAB/PeOH- (a) und CTAB/HexOH- (b) Lösungen mit den Konzentrationen: 5 (blau), 10 (cyan), 50 (grün), 100 (orange) und 200 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (braun).

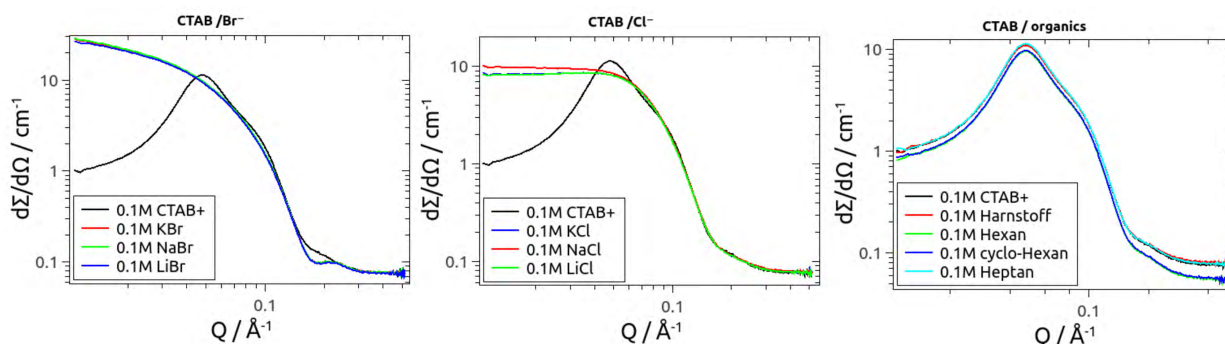


Abbildung B.2: SANS-Daten von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -CTAB-Mizellen (schwarz) mit Zusatz von je 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Bromidsalzen (links): KBr (rot), NaBr (grün), LiBr (blau), Chloridsalzen (mitte): KCl (blau), NaCl (rot), LiCl (grün) und organischen Verbindungen (rechts): Harnstoff (rot), Hexan (grün), cyclo-Hexan (blau) und Heptan (türkis).

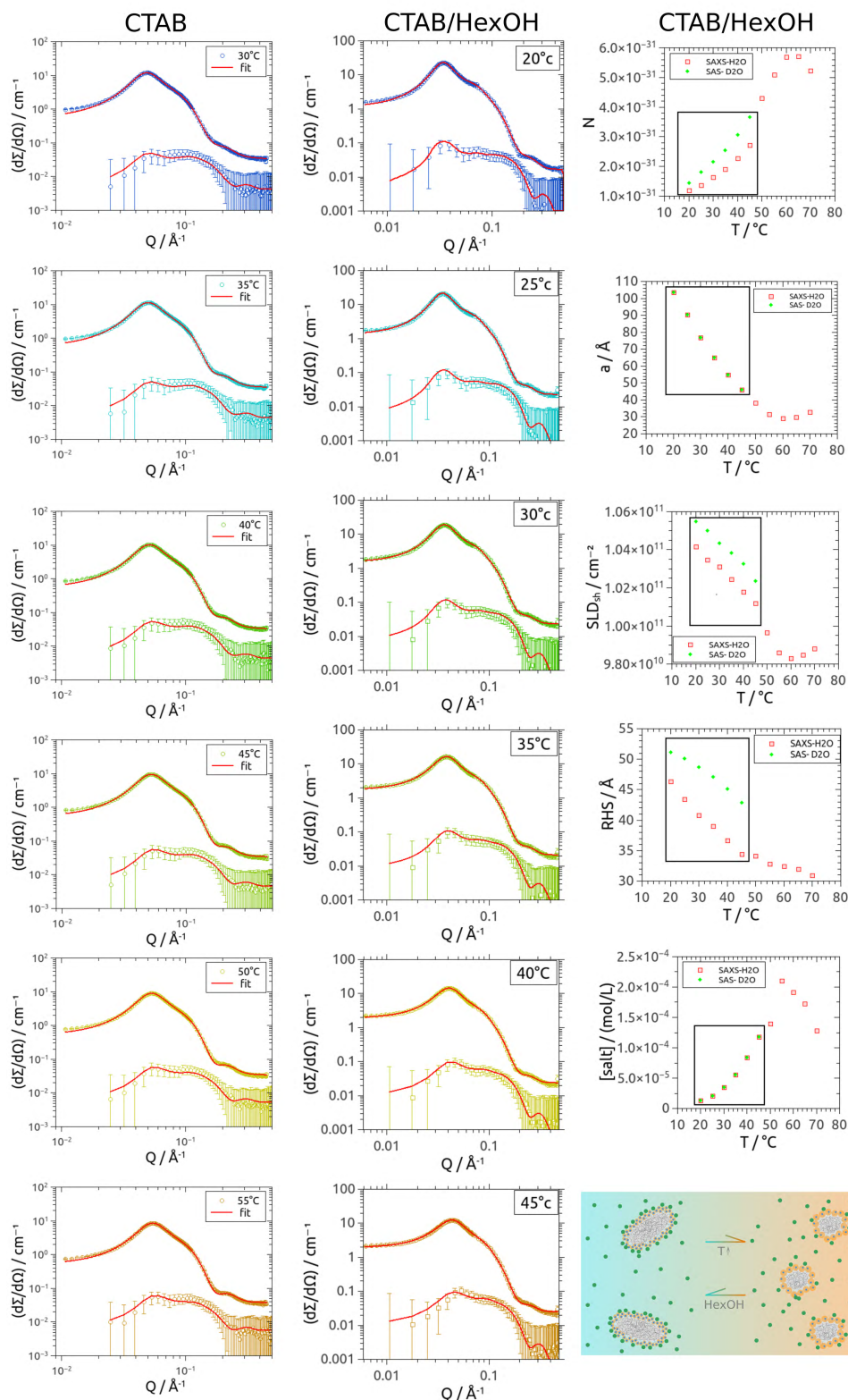


Abbildung B.3: a) Vergleich der SAS-Daten von CTAB- (links) und CTAB/HexOH- (rechts) Mizellen bei verschiedenen Temperaturen und die Entwicklung der Fitparameter für weiteres für SAS in D_2O (grün) und SAXS in H_2O .

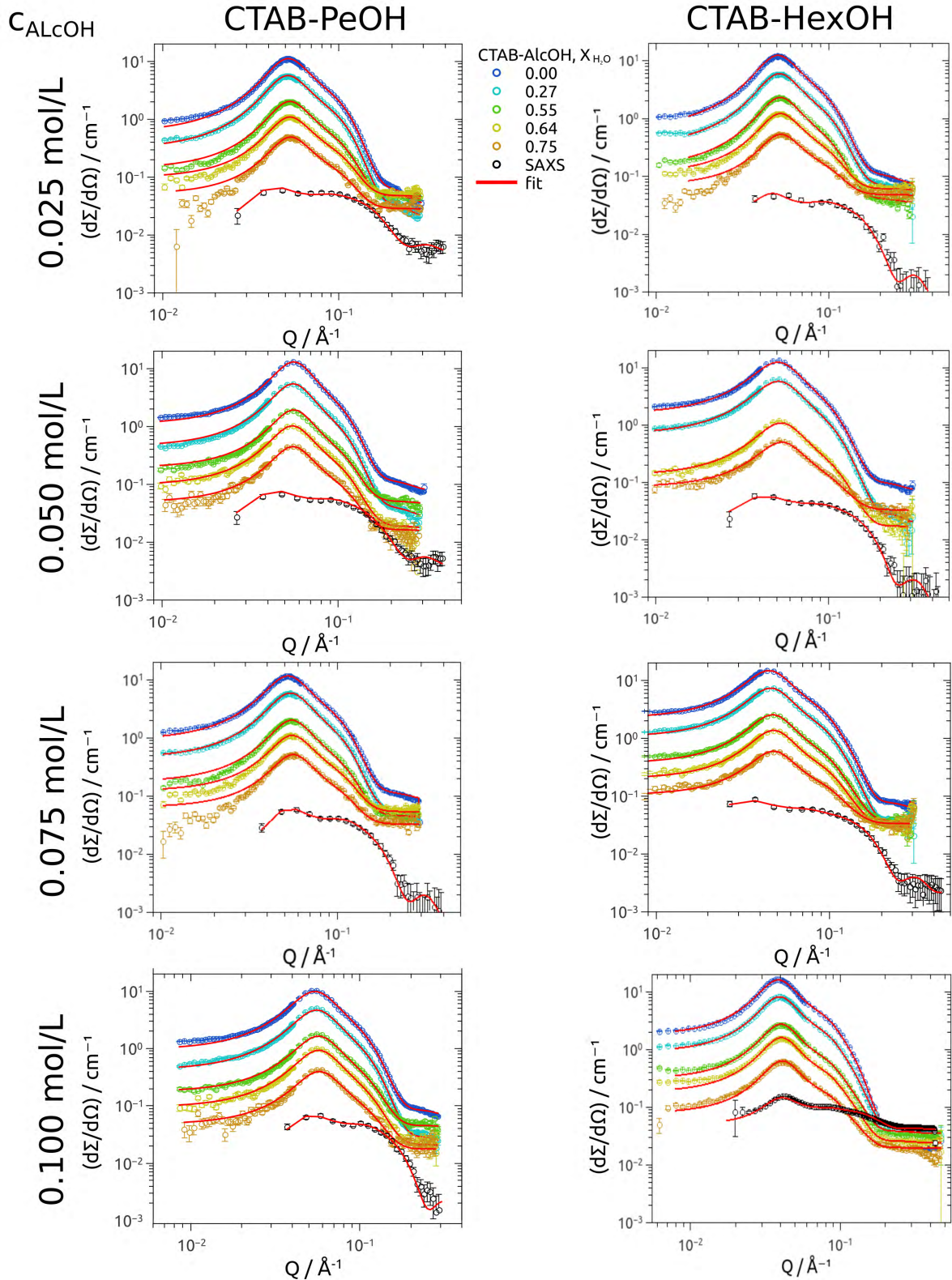


Abbildung B.4: Kontrastvariations-SANS- (bunte Kreise), SAXS-Daten (schwarze Kreise) und Fits (rote Linien) für $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB/PeOH- (links) und CTAB/HexOH-Dispersionen (rechts) mit steigender Alkoholkonzentration von oben nach unten: 0.025, 0.05, 0.075, $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Der Molenbruch von H_2O in der jeweiligen $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung betrug: 0.00 (blau, schwarz), 0.27 (cyan), 0.55 (grün), 0.64 (gelb) und 0.75 (braun).

Tabelle B.8: Ergebnisse der quantitativen TEM-Analyse mit Hilfe von Gauß-Fits des Erwartungswertes x_c und Standardabweichung σ für Goldnanostäbchen (AuNRs) die mit CTAB- und CTAB/HexOH-stabilisierten Seed-Partikeln hergestellt wurden mit entsprechender Stäbchenlänge L_{rod} und -Durchmesser d_{rod} sowie dem daraus resultierende Aspektverhältnis AR. Durchmesser der kugelförmigen bzw. würfelförmigen Partikel $d_{sph/cub}$ sind ebenfalls gegeben. N gibt die Anzahl aller untersuchten Partikel an und N_{rel} die Menge der Partikelart bezogen auf N .

Seeds	parameter	x_c /nm	σ / nm	AR	N	N_{rel}
CTAB	d_{AuNR}	10.8	2.6	3.6	732	0.86
2 Stunden	L_{AuNR}	36.8	9.5	"	"	"
	$d_{sph/cub}$	28.9	7.5	-	123	0.14
CTAB/HexOH	d_{AuNR}	8.8	2.4	3.9	1544	0.91
2 Stunden	L_{AuNR}	34.3	7.7	"	"	"
	$d_{sph/cub}$	19.7	6.3	-	149	0.09
CTAB/HexOH	d_{AuNR}	11.8	2.3	3.2	185	0.89
16 Tage	L_{AuNR}	37.9	6.3	"	"	"
	$d_{sph/cub}$	22.6	12.7	-	23	0.11

Tabelle B.9: Ergebnisse der quantitativen TEM-Analyse mit Hilfe von Gauß-Fits des Erwartungswertes x_c und Standardabweichung σ für Goldnanostäbchen (AuNRs) die mit CTAB-, CTAB/PeOH und CTAB/HexOH-stabilisierten seed-Partikeln hergestellt wurden mit entsprechender Stäbchenlänge L_{rod} und -Durchmesser d_{rod} sowie dem daraus resultierende Aspektverhältnis AR. Durchmesser der kugelförmigen d_{sph} bzw. würfelförmigen Partikel d_{cub} sind ebenfalls gegeben. N gibt die Anzahl aller untersuchten Partikel an und N_{rel} die Menge der Partikelart bezogen auf N .

Seeds	parameter	x_c /nm	σ / nm	AR	N_{rel}
CTAB	L_{AuNR}	38.3	6.7	3.2	0.84
2 Stunden	d_{AuNR}	11.9	3.8	"	"
	d_{cub}	24.5	9.9	-	0.08
	d_{sph}	36.8	4.9	-	0.07
CTAB/PeOH	L_{AuNR}	37.9	5.8	3.3	0.69
2 Stunden	d_{AuNR}	11.4	2.3	"	"
	d_{cub}	20.5	4.1	-	0.02
	d_{sph}	34.4	3.5	-	0.26
CTAB/HexOH	L_{AuNR}	38.2	8.6	3.4	0.89
2 Stunden	d_{AuNR}	11.3	5.2	"	"
	d_{cub}	22.1	9.3	-	0.12
	d_{sph}	-	-	-	0.00

Tabelle B.10: Fitergebnisse der SAXS-Analyse verschiedener hochkonzentrierter Gold-Seed-Partikel hergestellt in CTAB- und CTAB/HexOH-Dispersionen mit Konzentrationen von 1, 10 und 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Es wurden lognormal-verteilte, kugelförmige Teilchen angenommen, wobei N das Integral der Kurven ist was in N_{rel} auf den Wert von 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Dispersionen normiert ist. μ ist die Position der Verteilung mit relativer Breite σ . Daraus ergibt sich nach Gleichung 2.141 der erwartete Durchmesser d_0 .

Seeds	N	N_{rel}	$\mu / \text{\AA}$	σ	$d_0 / \text{\AA}$
CTAB	100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$				
Bodensatz	$3.2 \cdot 10^{-34}$	1.0	0.38	50.2	86.7
CTAB	10 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$				
1x bei 9 rpm	$9.8 \cdot 10^{-34}$	3.1	0.34	29.9	53.2
1x bei 4.5 rpm	$1.7 \cdot 10^{-33}$	5.3	0.38	38.1	66.8
2x bei 4.5 rpm	$5.2 \cdot 10^{-34}$	1.6	0.42	42.1	72.3
Bodensatz rpm	$1.7 \cdot 10^{-33}$	5.2	0.42	42.1	72.3
CTAB	1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$				
1x bei 9 rpm	$6.9 \cdot 10^{-34}$	2.1	0.27	35.3	65.4
1x bei 4.5 rpm	$1.3 \cdot 10^{-33}$	4.1	0.36	37.3	65.4
2x bei 4.5 rpm	$4.8 \cdot 10^{-34}$	1.5	0.40	39.1	66.4
Bodensatz rpm	$2.0 \cdot 10^{-33}$	6.1	0.40	39.1	66.4
CTAB/HexOH	100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$				
Bodensatz	$1.2 \cdot 10^{-33}$	9.9	0.52	33.7	51.2
CTAB/HexOH	10 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$				
1x bei 4.5 rpm	$6.2 \cdot 10^{-34}$	1.9	0.37	39.5	68.6
Bodensatz rpm	$5.8 \cdot 10^{-34}$	1.8	0.39	50.9	87.0

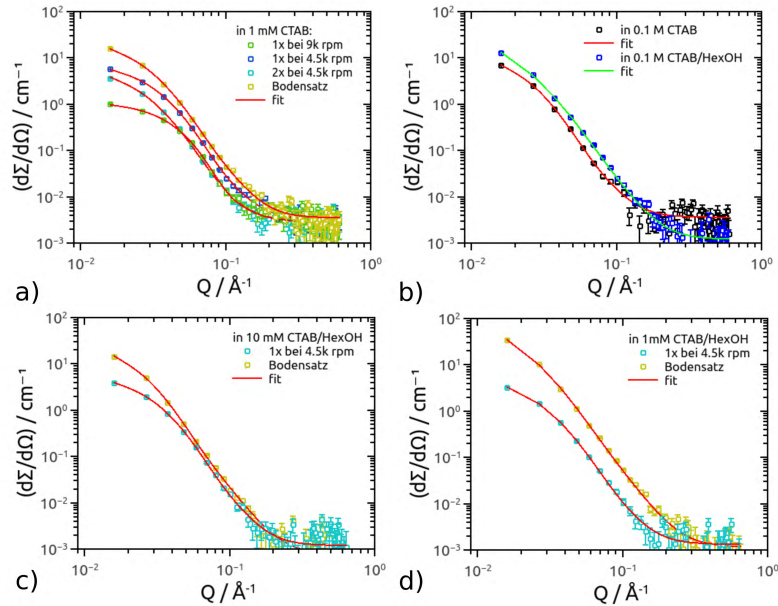


Abbildung B.5: SAXS-Daten von hochkonzentrierten Gold-Seedpartikeln hergestellt in CTAB-Dispersionen mit Konzentrationen von 1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (a) und 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (b) bzw. CTAB/HexOH-Dispersionen mit 100 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (b), 10 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ (c) und 1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ nach verschiedenen Stufen der Zentrifugation inklusive der entsprechenden Fits (rot).

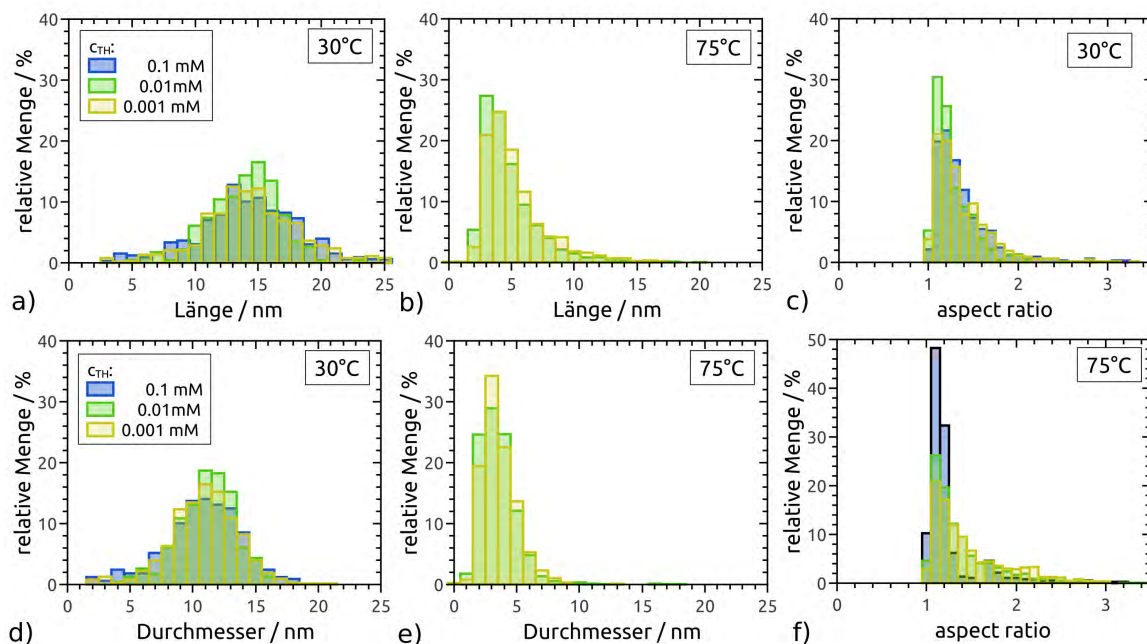


Abbildung B.6: Aus TEM-Analyse erhaltene Größenverteilungen von Länge (a,b), Durchmesser (d,e) und Aspektverhältnis (c,f) von Thioharnstoff (TH)-stabilisierten Partikeln hergestellt über den 'seed-mediated growth'-Prozess von konventionellen CTAB-stabilisierten Gold-Seed-Partikeln in Anwesenheit von 0.1 (blau), 0.01 (grün) und 0.001 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH nach der Reaktion bei 30°C (a, c, d) und 75°C (b, e, f).

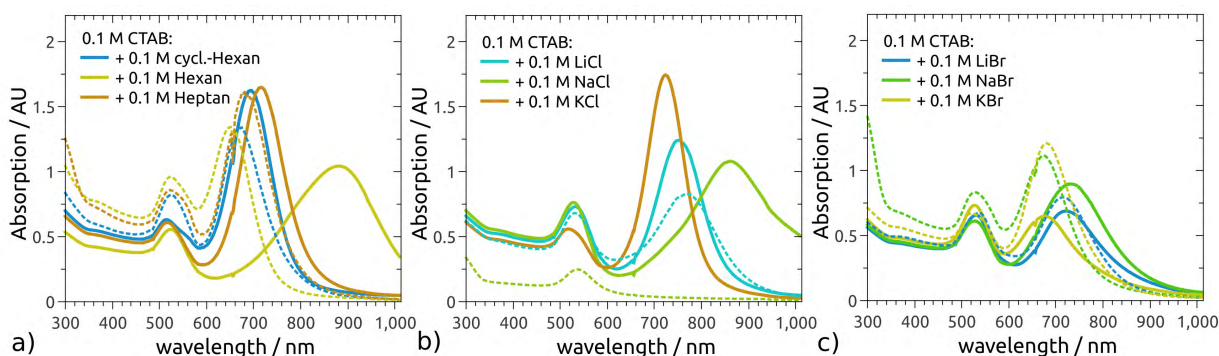


Abbildung B.7: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen hergestellt in 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CTAB-Lösungen unter Zusatz von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ a) cyclo-Hexan (blau), Hexan (gelb), Heptan (braun) und anorganischer Salze: b) LiCl (türkis), NaCl (grasgrün), KCl (braun) c) LiBr (blau), NaBr (grün), KBr (gelb) sowie der organischen Salze inc): Et₄NBr (türkis), Bu₄NBr (orange), Hex₄NBr (waldgrün). Durchgezogene Linien stammen von ex situ hergestellten, gestrichelte Linien von in situ synthetisierten AuNR-Dispersionen.

Tabelle B.11: Fitparameter der AuNRs von Dispersionen in $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ CTAB-Dispersionen unter Zugabe verschiedener Konzentrationen von Thioharnstoff c_{TH} und AgNO_3 c_{Ag^+} : Anzahlparameter der AuNRs N_{AuNR} und der CTAB-Mizellen N_{Mic} sowie deren Verhältnis $\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$ und die SLD der AuNR-Hülle ρ_b^{shell} für SAXS und SANS.

$c_{\text{TH}} / \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	N_{AuNR}	N_{Mic}	$\frac{N_{\text{Mic}}}{N_{\text{AuNR}}}$	ρ_b^{shell} (SAXS) / cm^{-2}	ρ_b^{shell} (SANS) / cm^{-2}
$c_{\text{Ag}^+} = 0.06 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$					
1	$2.1 \cdot 10^{-37}$	$0.5 \cdot 10^{-33}$	$2.6 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^{10}$	$0.5 \cdot 10^{10}$
5	$2.1 \cdot 10^{-37}$	$1.6 \cdot 10^{-33}$	$7.5 \cdot 10^3$	$12.4 \cdot 10^{10}$	$-5.6 \cdot 10^{10}$
10	$2.5 \cdot 10^{-37}$	$6.1 \cdot 10^{-33}$	$24.1 \cdot 10^3$	$12.4 \cdot 10^{10}$	$-1.9 \cdot 10^{10}$
15	$2.1 \cdot 10^{-37}$	$6.1 \cdot 10^{-33}$	$28.8 \cdot 10^3$	$15.8 \cdot 10^{10}$	$-4.8 \cdot 10^{10}$
$c_{\text{Ag}^+} = 0.12 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$					
1	$4.3 \cdot 10^{-37}$	$4.6 \cdot 10^{-33}$	$10.6 \cdot 10^3$	$0.9 \cdot 10^{10}$	$-0.6 \cdot 10^{10}$
5	$4.3 \cdot 10^{-37}$	$6.9 \cdot 10^{-33}$	$16.2 \cdot 10^3$	$10.0 \cdot 10^{10}$	$-1.8 \cdot 10^{10}$
10	$4.3 \cdot 10^{-37}$	$6.9 \cdot 10^{-33}$	$16.1 \cdot 10^3$	$10.8 \cdot 10^{10}$	$5.5 \cdot 10^{10}$
15	$4.3 \cdot 10^{-37}$	$6.8 \cdot 10^{-33}$	$15.8 \cdot 10^3$	$10.7 \cdot 10^{10}$	$2.1 \cdot 10^{10}$
$c_{\text{Ag}^+} = 0.29 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$					
1	$2.9 \cdot 10^{-37}$	$2.0 \cdot 10^{-33}$	$6.8 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^{10}$	$-11.1 \cdot 10^{10}$
5	$3.8 \cdot 10^{-37}$	$2.8 \cdot 10^{-33}$	$7.4 \cdot 10^3$	$7.9 \cdot 10^{10}$	$-1.4 \cdot 10^{10}$
10	$3.5 \cdot 10^{-37}$	$3.5 \cdot 10^{-33}$	$9.8 \cdot 10^3$	$6.1 \cdot 10^{10}$	$-4.4 \cdot 10^{10}$
15	$3.1 \cdot 10^{-37}$	$3.7 \cdot 10^{-33}$	$12.1 \cdot 10^3$	$18.8 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$
$c_{\text{Ag}^+} = 0.38 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$					
5	$2.4 \cdot 10^{-37}$	$2.7 \cdot 10^{-33}$	$11.0 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^{10}$	$-7.7 \cdot 10^{10}$
10	$2.5 \cdot 10^{-37}$	$4.8 \cdot 10^{-33}$	$19.0 \cdot 10^3$	$0.9 \cdot 10^{10}$	$-5.6 \cdot 10^{10}$
15	$2.5 \cdot 10^{-37}$	$5.5 \cdot 10^{-33}$	$21.8 \cdot 10^3$	$0.9 \cdot 10^{10}$	$-1.1 \cdot 10^{10}$

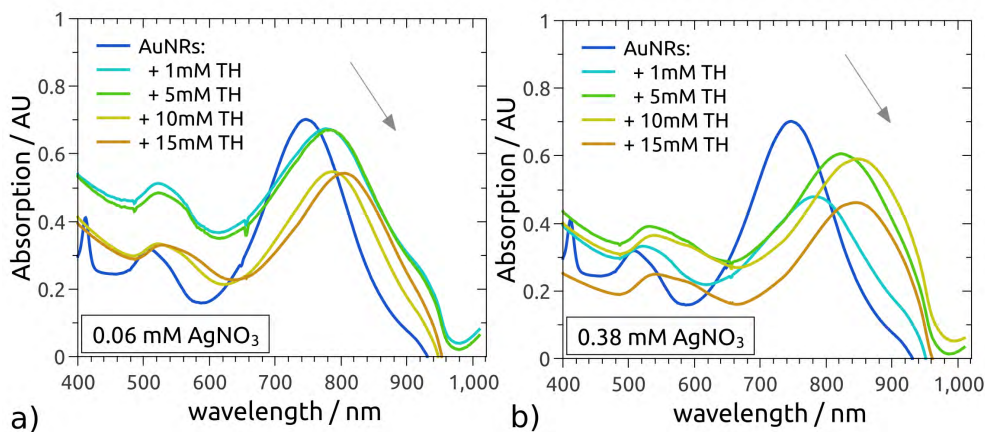
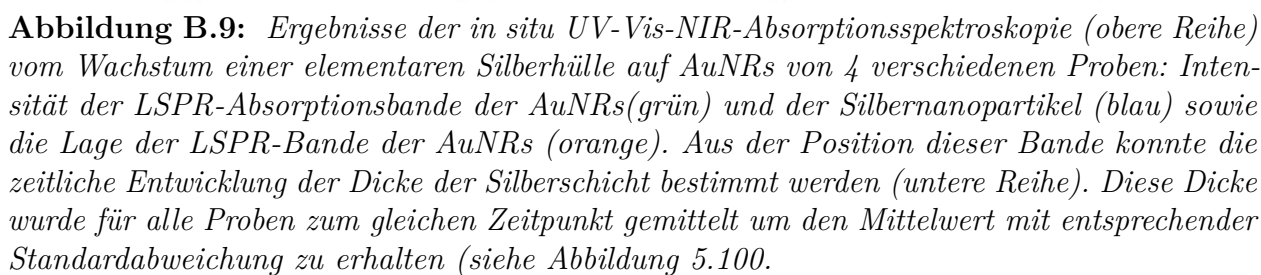


Abbildung B.8: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren von AuNR-Dispersionen (dunkelblau) unter Zusatz von $0.06 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 (a) und unter Zugabe von $0.38 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ AgNO_3 (b) und 1 (türkis), 5 (grün), 10 (gelb) und 15 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ TH (braun) dargestellt.



Literaturverzeichnis

- [1] G. Schmid, B. Corain, “Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities”, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 3081–3098.
- [2] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. Luedtke, U. Landman, “Nanocrystal gold molecules”, *Advanced materials* **1996**, *8*, 428–433.
- [3] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, A. Wilkinson, “Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays”, *Accounts of chemical research* **1999**, *32*, 397–406.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, “Structural instability of ultrafine particles of metals”, *Physical review letters* **1986**, *56*, 616.
- [5] D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu, H. Song, “Shape adjustment between multiply twinned and single-crystalline polyhedral gold nanocrystals: decahedra, icosahedra, and truncated tetrahedra”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2469–2475.
- [6] L. Marks, “Experimental studies of small particle structures”, *Reports on Progress in Physics* **1994**, *57*, 603.
- [7] A. S. Barnard, N. P. Young, A. I. Kirkland, M. A. Van Huis, H. Xu, “Nanogold: a quantitative phase map”, *ACS nano* **2009**, *3*, 1431–1436.
- [8] A. S. Barnard, “Direct comparison of kinetic and thermodynamic influences on gold nanomorphology”, *Accounts of chemical research* **2012**, *45*, 1688–1697.
- [9] P. Ajayan, L. Marks, “Quasimelting and phases of small particles”, *Physical review letters* **1988**, *60*, 585.
- [10] P. Ajayan, L. Marks, “Experimental evidence for quasimelting in small particles”, *Physical review letters* **1989**, *63*, 279.
- [11] C.-L. Kuo, P. Clancy, “Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported gold nanoclusters”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13743–13754.

- [12] N. D. Burrows, A. M. Vartanian, N. S. Abadeer, E. M. Grzincic, L. M. Jacob, W. Lin, J. Li, J. M. Dennison, J. G. Hinman, C. J. Murphy, “Anisotropic nanoparticles and anisotropic surface chemistry”, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 632–641.
- [13] S. Gomez-Grana, B. Goris, T. Altantzis, C. Fernandez-Lopez, E. Carbo-Argibay, A. Guerrero-Martinez, N. Almora-Barrios, N. Lopez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste u. a., “Au@ Ag nanoparticles: Halides stabilize {100} facets”, *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 2209–2216.
- [14] O. Hemberg, M. Otendal, H. Hertz, “Liquid-metal-jet anode electron-impact x-ray source”, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 1483–1485.
- [15] P. Kraft, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. Schlepütz, P. Willmott u. a., “Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules”, *Journal of synchrotron radiation* **2009**, *16*, 368–375.
- [16] I. Johnson, A. Bergamaschi, J. Buitenhuis, R. Dinapoli, D. Greiffenberg, B. Henrich, T. Ikonen, G. Meier, A. Menzel, A. Mozzanica u. a., “Capturing dynamics with Eiger, a fast-framing X-ray detector”, *Journal of synchrotron radiation* **2012**, *19*, 1001–1005.
- [17] N. Martensson, M. Eriksson, “The saga of MAX IV, the first multi-bend achromat synchrotron light source”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2018**.
- [18] H. Weise, “The European XFEL—Status and commissioning”, *CERN Yellow Reports: School Proceedings* **2018**, *1*, 597.
- [19] C. J. Milne, T. Schietinger, M. Aiba, A. Alarcon, J. Alex, A. Anghel, V. Arsov, C. Beard, P. Beaud, S. Bettoni u. a., “SwissFEL: The Swiss X-ray free electron laser”, *Applied Sciences* **2017**, *7*, 720.
- [20] A. T. Tuukkanen, A. Spilotros, D. I. Svergun, “Progress in small-angle scattering from biological solutions at high-brilliance synchrotrons”, *IUCrJ* **2017**, *4*.
- [21] K. Lieutenant, P. Lindner, R. Gahler, “A new design for the standard pinhole small-angle neutron scattering instrument D11”, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, *40*, 1056–1063.
- [22] C. Dewhurst, I. Grillo, D. Honecker, M. Bonnaud, M. Jacques, C. Amrouni, A. Perillo-Marcone, G. Manzin, R. Cubitt, “The small-angle neutron scattering instrument D33 at the Institut Laue–Langevin”, *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*, 1–14.

- [23] A. V. Feoktystov, H. Frielinghaus, Z. Di, S. Jaksch, V. Pipich, M.-S. Appavou, E. Babcock, R. Hanslik, R. Engels, G. Kemmerling u. a., “KWS-1 high-resolution small-angle neutron scattering instrument at JCNS: current state”, *Journal of applied crystallography* **2015**, *48*, 61–70.
- [24] J. E. Houston, G. Brandl, M. Drochner, G. Kemmerling, R. Engels, A. Papagianopoulos, M. Sarter, A. Stadler, A. Radulescu, “The high-intensity option of the SANS diffractometer KWS-2 at JCNS—characterization and performance of the new multi-megahertz detection system”, *Applied Crystallography* **2018**, *51*, 323–336.
- [25] S. Mühlbauer, A. Heinemann, A. Wilhelm, L. Karge, A. Ostermann, I. Defendi, A. Schreyer, W. Petry, R. Gilles, “The new small-angle neutron scattering instrument SANS-1 at MLZ—characterization and first results”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2016**, *832*, 297–305.
- [26] A. Brulet, D. Lairez, A. Lapp, J.-P. Cotton, “Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering”, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, *40*, 165–177.
- [27] H. Fangohr, C. Danilevski, J. Sztuk-Dambietz, G. Giovanetti, M. Teichmann, S. Brockhauser, L. Mekinda, T. Michelat, W. Ehsan, G. Flucke u. a., “Data Analysis Support in Karabo at European XFEL”, **2018**.
- [28] E. Spiecker, M. Garbrecht, W. Jäger, K. Tillmann, “Advantages of aberration correction for HRTEM investigation of complex layer compounds”, *Journal of microscopy* **2010**, *237*, 341–346.
- [29] D. Sudfeld, O. Lourie, S. Kujawa in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 522*, IOP Publishing, **2014**, S. 012026.
- [30] H. Von Harrach, P. Dona, B. Freitag, H. Soltau, A. Niculae, M. Rohde in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 241*, IOP Publishing, **2010**, S. 012015.
- [31] T. Slater, P. Camargo, M. Burke, N. Zaluzec, S. Haigh in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 522*, IOP Publishing, **2014**, S. 012025.
- [32] F. Niekiet, S. M. Kraschewski, J. Müller, B. Butz, E. Spiecker, “Local temperature measurement in TEM by parallel beam electron diffraction”, *Ultramicroscopy* **2017**, *176*, 161–169.
- [33] N. De Jonge, F. M. Ross, “Electron microscopy of specimens in liquid”, *Nature nanotechnology* **2011**, *6*, 695.

- [34] M. R. Vos, P. H. Bomans, P. M. Frederik, N. A. Sommerdijk, “The development of a glove-box/Vitrobot combination: Air–water interface events visualized by cryo-TEM”, *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 1478–1483.
- [35] Y. Pan, S. Neuss, A. Leifert, M. Fischler, F. Wen, U. Simon, G. Schmid, W. Brandau, W. Jahnke-Dechent, “Size-dependent cytotoxicity of gold nanoparticles”, *Small* **2007**, *3*, 1941–1949.
- [36] M. Faraday, “The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- [37] P. P. Edwards, J. M. Thomas, “Fein verteiltes Gold–Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften”, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5576–5582.
- [38] C. J. Orendorff, T. K. Sau, C. J. Murphy, “Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles”, *Small* **2006**, *2*, 636–639.
- [39] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, **2003**.
- [40] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, “Gold nanorods: synthesis, characterization and applications”, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1870–1901.
- [41] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications, **2005**.
- [42] I. Mannelli, M.-P. Marco, “Recent advances in analytical and bioanalysis applications of noble metal nanorods”, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2010**, *398*, 2451–2469.
- [43] S. S. J. Aravind, T. T. Baby, T. Arockiadoss, R. B. Rakhi, S. Ramaprabhu, “A cholesterol biosensor based on gold nanoparticles decorated functionalized graphene nanoplatelets”, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5667–5672.
- [44] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard, P. Hankins, “Chemical sensing and imaging with metallic nanorods”, *Chemical Communications* **2008**, 544–557.
- [45] V. Berry, A. Gole, S. Kundu, C. J. Murphy, R. F. Saraf, “Deposition of CTAB-terminated nanorods on bacteria to form highly conducting hybrid systems”, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17600–17601.
- [46] C. Novo, A. M. Funston, P. Mulvaney, “Direct observation of chemical reactions on single gold nanocrystals using surface plasmon spectroscopy”, *Nature nanotechnology* **2008**, *3*, 598–602.

- [47] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, “Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy”, **2007**.
- [48] A. M. Alkilany, L. B. Thompson, S. P. Boulos, P. N. Sisco, C. J. Murphy, “Gold nanorods: their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions”, *Advanced drug delivery reviews* **2012**, *64*, 190–199.
- [49] N. S. Abadeer, C. J. Murphy, “Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 4691–4716.
- [50] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. Gole, C. J. Orendorff, “Surfactant-directed synthesis and optical properties of one-dimensional plasmonic metallic nanostructures”, *Mrs Bulletin* **2005**, *30*, 349–355.
- [51] M.-P. Pileni, “The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals”, *Nature materials* **2003**, *2*, 145–150.
- [52] A. P. Herrera, O. Resto, J. G. Briano, C. Rinaldi, “Synthesis and agglomeration of gold nanoparticles in reverse micelles”, *Nanotechnology* **2005**, *16*, S618.
- [53] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck u. a., “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [54] C. Damm, D. Segets, G. Yang, B. F. Vieweg, E. Spiecker, W. Peukert, “Shape transformation mechanism of silver nanorods in aqueous solution”, *Small* **2011**, *7*, 147–156.
- [55] S. Gomez-Grana, F. Hubert, F. Testard, A. Guerrero-Martinez, I. Grillo, L. M. Liz-Marzan, O. Spalla, “Surfactant (bi) layers on gold nanorods”, *Langmuir* **2011**, *28*, 1453–1459.
- [56] M. J. Hore, X. Ye, J. Ford, Y. Gao, J. Fei, Q. Wu, S. J. Rowan, R. J. Composto, C. B. Murray, B. Hammouda, “Probing the structure, composition, and spatial distribution of ligands on gold nanorods”, *Nano letters* **2015**, *15*, 5730–5738.
- [57] T. K. Sau, C. J. Murphy, “Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes”, *Langmuir* **2005**, *21*, 2923–2929.
- [58] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, “Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods”, *Langmuir* **2001**, *17*, 6368–6374.

- [59] S. Skoglund, E. Blomberg, I. O. Wallinder, I. Grillo, J. S. Pedersen, L. M. Bergström, “A novel explanation for the enhanced colloidal stability of silver nanoparticles in the presence of an oppositely charged surfactant”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 28037–28043.
- [60] S. K. Meena, M. Sulpizi, “Understanding the microscopic origin of gold nanoparticle anisotropic growth from molecular dynamics simulations”, *Langmuir* **2013**, *29*, 14954–14961.
- [61] S. K. Meena, S. Celiksoy, P. Schäfer, A. Henkel, C. Sönnichsen, M. Sulpizi, “The role of halide ions in the anisotropic growth of gold nanoparticles: a microscopic, atomistic perspective”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 13246–13254.
- [62] G. Gonzalez-Rubio, P. Diaz-Nunez, A. Rivera, A. Prada, G. Tardajos, J. Gonzalez-Izquierdo, L. Banares, P. Llombart, L. G. Macdowell, M. A. Palafox u. a., “Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances”, *Science* **2017**, *358*, 640–644.
- [63] J. A. da Silva, M. R. Meneghetti, “New aspects of the gold nanorod formation mechanism via seed-mediated methods revealed by molecular dynamics simulations”, *Langmuir* **2017**, *34*, 366–375.
- [64] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, “Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio”, *Chemical Communications* **2001**, 617–618.
- [65] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy u. a., “Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template”, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1389.
- [66] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, “Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4065–4067.
- [67] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, “Seeding growth for size control of 5- 40 nm diameter gold nanoparticles”, *Langmuir* **2001**, *17*, 6782–6786.
- [68] X. Jiang, M. Pileni, “Gold nanorods: influence of various parameters as seeds, solvent, surfactant on shape control”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *295*, 228–232.
- [69] A. Gole, C. J. Murphy, “Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed”, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3633–3640.
- [70] K. A. Kozek, K. M. Kozek, W.-C. Wu, S. R. Mishra, J. B. Tracy, “Large-scale synthesis of gold nanorods through continuous secondary growth”, *Chem. Mater* **2013**, *25*, 4537–4544.

- [71] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan u. a., “Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives”, *ACS nano* **2012**, *6*, 2804–2817.
- [72] M. Grzelczak, A. Sanchez-Iglesias, B. Rodriguez-Gonzalez, R. Alvarez-Puebla, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, “Influence of iodide ions on the growth of gold nanorods: tuning tip curvature and surface plasmon resonance”, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3780–3786.
- [73] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, “Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods”, *Nano letters* **2013**, *13*, 765–771.
- [74] X. Ye, Y. Gao, J. Chen, D. C. Reifsnyder, C. Zheng, C. B. Murray, “Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures”, *Nano letters* **2013**, *13*, 2163–2171.
- [75] A. Simo, J. Polte, N. Pfänder, U. Vainio, F. Emmerling, K. Rademann, “Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices”, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18824–18833.
- [76] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Fünfte vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA: Weinheim, **2004**, S. 443.
- [77] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vierte vollständig überarbeitete Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA: Weinheim, **2006**, S. 755.
- [78] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, “Gold nanoparticles for biology and medicine”, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3280–3294.
- [79] J. S. Evans, C. N. Beier, I. I. Smalyukh, “Alignment of high-aspect ratio colloidal gold nanoplatelets in nematic liquid crystals”, *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 033535.
- [80] C. Li, S. Bolisetty, R. Mezzenga, “Hybrid nanocomposites of gold single-crystal platelets and amyloid fibrils with tunable fluorescence, conductivity, and sensing properties”, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3694–3700.
- [81] M.-C. Daniel, D. Astruc, “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology”, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 293–346.
- [82] R. Bardhan, S. Lal, A. Joshi, N. J. Halas, “Theranostic nanoshells: from probe design to imaging and treatment of cancer”, *Accounts of chemical research* **2011**, *44*, 936–946.

- [83] S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia, “Gold nanocages: synthesis, properties, and applications”, *Accounts of chemical research* **2008**, *41*, 1587–1595.
- [84] S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, “Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant”, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3073–3077.
- [85] A. R. Melnyk, M. J. Harrison, “Theory of optical excitation of plasmons in metals”, *Physical Review B* **1970**, *2*, 835.
- [86] C. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, **1979**, S. 431.
- [87] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation: physical chemistry: a series of monographs*, Bd. 16, Academic press, **2013**.
- [88] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [89] R. Erbrecht, H. König, K. Martin, W. Pfeil, W. Wörstenfeld, *Das große Tafelwerk*, Volk und Wissen Verlag GmbH & Co.: Berlin, **1999**.
- [90] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books: Sausalito, California, **1997**.
- [91] C. Kittel, *Quantentheorie der Festkörper*, R. Oldenbourg: München, Wien, **1970**.
- [92] D. Sarid, W. Challener, *Modern Introduction To Surface Plasmons*, Cambridge University Press, **2010**.
- [93] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”, *Zeitschrift fuer Physik* **1968**, *216*, 398–410.
- [94] C. Sönnichsen, *Plasmons in metal nanostructures*, Dissertation: München, **2001**.
- [95] M. Arnold, A. Otto, “Notes on localization of surface-plasmon-polaritons”, *Optics communications* **1996**, *125*, 122–136.
- [96] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen”, *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377–445.
- [97] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications, Inc.: New York, **1981**, S. 403.
- [98] M. Born, *Optik: ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, **1972**.
- [99] C. L. Nehl, J. H. Hafner, “Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles”, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2415–2419.

- [100] S. Link, M. A. El-Sayed, “Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4212–4217.
- [101] U. Kreibig, L. Genzel, “Optical absorption of small metallic particles”, *Surface Science* **1985**, *156*, 678–700.
- [102] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, “Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping”, *Physical Review B* **1993**, *48*, 18178.
- [103] U. Kreibig, C. v. Fragstein, “The limitation of electron mean free path in small silver particles”, *Zeitschrift für Physik* **1969**, *224*, 307–323.
- [104] A. Kawabata, R. Kubo, “Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption”, *Journal of the physical society of Japan* **1966**, *21*, 1765–1772.
- [105] U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, “Mie resonances: Sensors for physical and chemical cluster interface properties”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1593–1604.
- [106] R. v. Gans, “Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen”, *Annalen der Physik* **1912**, *342*, 881–900.
- [107] R. B. Penndorf, “Scattering and extinction coefficients for small absorbing and nonabsorbing aerosols”, *JOSA* **1962**, *52*, 896–904.
- [108] P. B. Johnson, R.-W. Christy, “Optical constants of the noble metals”, *Physical review B* **1972**, *6*, 4370.
- [109] X. Huang, S. Neretina, M. A. El-Sayed, “Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications”, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4880–4910.
- [110] A. Brioude, X. Jiang, M. Pileni, “Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13138–13142.
- [111] S. Link, M. El-Sayed, “Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10531–10532.
- [112] B. Yan, Y. Yang, Y. Wang, “Comment on: simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9159–9159.

- [113] X. Jiang, A. Brioude, M. Pileni, “Gold nanorods: limitations on their synthesis and optical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *277*, 201–206.
- [114] C. Ungureanu, R. G. Rayavarapu, S. Manohar, T. G. van Leeuwen, “Discrete dipole approximation simulations of gold nanorod optical properties: Choice of input parameters and comparison with experiment”, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 102032.
- [115] A. Gulati, H. Liao, J. H. Hafner, “Monitoring gold nanorod synthesis by localized surface plasmon resonance”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 22323–22327.
- [116] T. Sreeprasad, T. Pradeep, “Reversible assembly and disassembly of gold nanorods induced by EDTA and its application in SERS tuning”, *Langmuir* **2011**, *27*, 3381–3390.
- [117] Y. Yang, S. Matsubara, M. Nogami, J. Shi, “Controlling the aggregation behavior of gold nanoparticles”, *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *140*, 172–176.
- [118] B. Fabry, “Tenside. Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen”, *Chemie in unserer Zeit* **1991**, *25*, 214–222.
- [119] P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfarlane, “Solubilization by surface-active agents and its applications in chemistry and the biological sciences”, **1968**.
- [120] E. Cordes, *Reaction Kinetics in Micelles*, Plenum Press: New York, **1973**.
- [121] M. Schmiele, T. Schindler, T. Unruh, S. Busch, H. Morhenn, M. Westermann, F. Steiniger, A. Radulescu, P. Lindner, R. Schweins u. a., “Structural characterization of the phospholipid stabilizer layer at the solid-liquid interface of dispersed triglyceride nanocrystals with small-angle x-ray and neutron scattering”, *Physical Review E* **2013**, *87*, 062316.
- [122] M. Schmiele, S. Busch, H. Morhenn, T. Schindler, T. Schmutzler, R. Schweins, P. Lindner, P. Boesecke, M. Westermann, F. Steiniger u. a., “Structural Characterization of Lecithin-Stabilized Tetracosane Lipid Nanoparticles. Part I: Emulsions”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 5505–5512.
- [123] M. Schmiele, S. Busch, H. Morhenn, T. Schindler, T. Schmutzler, R. Schweins, P. Lindner, P. Boesecke, M. Westermann, F. Steiniger u. a., “Structural Characterization of Lecithin-Stabilized Tetracosane Lipid Nanoparticles. Part II: Suspensions”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 5513–5526.
- [124] T. Pal, S. De (, N. R. Jana, N. Pradhan, R. Mandal, A. Pal, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, “Organized media as redox catalysts”, *Langmuir* **1998**, *14*, 4724–4730.

- [125] M. H. Entezari, A. Shameli, “Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves I. Cannizzaro reaction”, *Ultrasonics sonochemistry* **2000**, *7*, 169–172.
- [126] A. Taleb, C. Petit, M. Pileni, “Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: a way to 2D and 3D self-organization”, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 950–959.
- [127] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry: Third Edition, Revised and Expanded*, CRC Taylor und Francis, **1997**.
- [128] P. Ekwall, L. Mandell, P. Solyom, “The aqueous cetyl trimethylammonium bromide solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, *35*, 519–528.
- [129] V. Aswal, P. Goyal, “Role of different counterions and size of micelle in concentration dependence micellar structure of ionic surfactants”, *Chemical physics letters* **2003**, *368*, 59–65.
- [130] V. Agarwal, M. Singh, G. McPherson, V. John, A. Bose, “Microstructure evolution in aqueous solutions of cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) and phenol derivatives”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *281*, 246–253.
- [131] U. Khuanga, B. Selinger, R. McDonald, “A study of surfactant micelles with a fluorescent probe”, *Australian Journal of Chemistry* **1976**, *29*, 1–12.
- [132] J. Oakes, “Magnetic resonance studies in aqueous systems. Part 1. Solubilization of spin probes by micellar solution”, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1972**, *68*, 1464–1471.
- [133] V. Sharma, S. Mitra, V. G. Sakai, P. Hassan, J. P. Embs, R. Mukhopadhyay, “The dynamical landscape in CTAB micelles”, *Soft Matter* **2012**, *8*, 7151–7160.
- [134] L. Fisher, D. Oakenfull, “Micelles in aqueous solution”, *Chemical Society Reviews* **1977**, *6*, 25–42.
- [135] S. Berr, R. R. Jones, J. S. Johnson Jr, “Effect of counterion on the size and charge of alkyltrimethylammonium halide micelles as a function of chain length and concentration as determined by small-angle neutron scattering”, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 5611–5614.
- [136] V. Aswal, P. Goyal, “Selective counterion condensation in ionic micellar solutions”, *Physical Review E* **2003**, *67*, 051401.
- [137] V. Aswal, P. Goyal, “Counterions in the growth of ionic micelles in aqueous electrolyte solutions: a small-angle neutron scattering study”, *Physical Review E* **2000**, *61*, 2947.

- [138] T. Imae, R. Kamiya, S. Ikeda, "Formation of spherical and rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions", *Journal of colloid and interface science* **1985**, *108*, 215–225.
- [139] N. Dubey, "CTAB aggregation in solutions of higher alcohols: Thermodynamic and spectroscopic studies", *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *184*, 60–67.
- [140] R. Zana, "Aqueous surfactant-alcohol systems: a review", *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, *57*, 1–64.
- [141] R. K. Mitra, B. K. Paul, S. P. Moulik, "Phase behavior, interfacial composition and thermodynamic properties of mixed surfactant (CTAB and Brij-58) derived w/o microemulsions with 1-butanol and 1-pentanol as cosurfactants and n-heptane and n-decane as oils", *Journal of colloid and interface science* **2006**, *300*, 755–764.
- [142] G. Palazzo, F. Lopez, M. Giustini, G. Colafemmina, A. Ceglie, "Role of the cosurfactant in the CTAB/water/n-pentanol/n-hexane water-in-oil microemulsion. 1. Pentanol effect on the microstructure", *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1924–1931.
- [143] P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, "The cetyltrimethylammonium bromide-hexanol-water system", *Journal of colloid and interface science* **1969**, *29*, 639–646.
- [144] R. Zana, "Effect of medium chain-length alcohols on the micelles of tetradecyltrimethylammonium bromide", *Journal of colloid and interface science* **1984**, *101*, 587–590.
- [145] A. Möller, P. Lang, G. Findenegg, U. Keiderling, "Location of butanol in mixed micelles with alkyl glucosides studied by SANS", *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8958–8964.
- [146] V. Aswal, P. Goyal, H. Amenitsch, S. Bernstorff, "Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS", *Pramana* **2004**, *63*, 333–338.
- [147] J. B. Hayter, J. Penfold, "An analytic structure factor for macroion solutions", *Molecular Physics* **1981**, *42*, 109–118.
- [148] J. Hayter, J. Penfold, "Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering", *Colloid and Polymer Science* **1983**, *261*, 1022–1030.
- [149] S. Berr, "Solvent isotope effects on alkyltrimethylammonium bromide micelles as a function of alkyl chain length", *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 4760–4765.
- [150] A. Desai, D. Varade, J. Mata, V. Aswal, P. Bahadur, "Structural transitions of cetyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous media: effect of additives", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *259*, 111–115.

- [151] M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer, "Effect of methanol concentration on CTAB micellization and on the formation of surfactant-templated silica (STS)", *Chemistry of materials* **1998**, *10*, 1490–1500.
- [152] A. Möller, P. Lang, G. Findenegg, U. Keiderling, "Micellar solutions of octyl monogluco-
side in the presence of butanol: A small angle and light scattering study", *Berichte
der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1121–1128.
- [153] H. S. Frank, M. W. Evans, "Free volume and entropy in condensed systems III. Entropy
in binary liquid mixtures, partial molal entropy in dilute solutions, structure and
thermodynamics in aqueous electrolytes", *The Journal of Chemical Physics* **1945**, *13*,
507–532.
- [154] N. T. Southall, K. A. Dill, A. Haymet, A view of the hydrophobic effect, **2002**.
- [155] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, "Theory of surfactant self-assembly: a predictive
molecular thermodynamic approach", *Langmuir* **1991**, *7*, 2934–2969.
- [156] T. Schmutzler, T. Schindler, M. Schmieles, M.-S. Appavou, S. Lages, A. Kriele, R.
Gilles, T. Unruh, "The influence of n-hexanol on the morphology and composition of
CTAB micelles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*
2018, *543*, 56–63.
- [157] C. Tanford, *The hydrophobic Effect*, Wiley-Interscience: New York, **1973**.
- [158] R. Nagarajan, "Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: the neglec-
ted role of the surfactant tail", *Langmuir* **2002**, *18*, 31–38.
- [159] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, "Theory of self-assembly of hy-
drocarbon amphiphiles into micelles and bilayers", *Journal of the Chemical Society
Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [160] D. Gruen, "The packing of amphiphile chains in a small spherical micelle", *Journal of
Colloid and Interface Science* **1981**, *84*, 281–283.
- [161] K. A. Dill, P. J. Flory, "Molecular organization in micelles and vesicles", *Proceedings
of the National Academy of Sciences* **1981**, *78*, 676–680.
- [162] B. Shaul, W. Gelbart, "Theory of chain packing in amphiphilic aggregates", *Annual
Review of Physical Chemistry* **1985**, *36*, 179–211.
- [163] P. Goyal, B. Dasannacharya, V. Kelkar, C. Manohar, K. S. Rao, B. Valaulikar, "Shapes
and sizes of micelles in CTAB solutions", *Physica B: Condensed Matter* **1991**, *174*,
196–199.

- [164] C. D. Prasad, H. Singh, P. Goyal, K. S. Rao, “Structural transitions of CTAB micelles in the presence of n-octylamine: a small angle neutron scattering study”, *Journal of colloid and interface science* **1993**, *155*, 415–419.
- [165] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, “Shape control of colloidal metal nanocrystals”, *small* **2008**, *4*, 310–325.
- [166] S. E. Lohse, C. J. Murphy, “The quest for shape control: a history of gold nanorod synthesis”, *Chem. Mater* **2013**, *25*, 1250–1261.
- [167] M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link, M. A. El-Sayed, “Thermal reshaping of gold nanorods in micelles”, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 9370–9374.
- [168] K. C. Ng, W. Cheng, “Fine-tuning longitudinal plasmon resonances of nanorods by thermal reshaping in aqueous media”, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 105602.
- [169] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, “Photochemical synthesis of gold nanorods”, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14316–14317.
- [170] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. El-Sayed, “How long does it take to melt a gold nanorod?: A femtosecond pump–probe absorption spectroscopic study”, *Chemical Physics Letters* **1999**, *315*, 12–18.
- [171] Y. A. Attia, M. T. Flores-Arias, D. Nieto, C. Vazquez-Vazquez, G. F. De La Fuente, M. A. Lopez-Quintela, “Transformation of Gold Nanorods in Liquid Media Induced by nIR, Visible, and UV Laser Irradiation”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13343–13349.
- [172] K. R. Brown, M. J. Natan, “Hydroxylamine seeding of colloidal Au nanoparticles in solution and on surfaces”, *Langmuir* **1998**, *14*, 726–728.
- [173] B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeev, J. Ye, G. B. Sukhorukov, N. G. Khlebtsov, “Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture”, *Langmuir* **2014**, *30*, 1696–1703.
- [174] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, “One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures”, *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 7544–7554.
- [175] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, “Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method”, *Chem. Mater* **2003**, *15*, 1957–1962.
- [176] B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, “An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods”, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 414–416.
- [177] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, “Mechanism of silver(I) -assisted growth of gold nanorods and bipyramids”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22192–22200.

- [178] G.-J. Lee, S.-I. Shin, Y.-C. Kim, S.-G. Oh, "Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium", *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *84*, 197–204.
- [179] D. K. Smith, B. A. Korgel, "The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods", *Langmuir* **2008**, *24*, 644–649.
- [180] D. K. Smith, N. R. Miller, B. A. Korgel, "Iodide in CTAB prevents gold nanorod formation", *Langmuir* **2009**, *25*, 9518–9524.
- [181] J. E. Millstone, W. Wei, M. R. Jones, H. Yoo, C. A. Mirkin, "Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold nanoparticles", *Nano letters* **2008**, *8*, 2526–2529.
- [182] C. J. Murphy, L. B. Thompson, D. J. Chernak, J. A. Yang, S. T. Sivapalan, S. P. Boulos, J. Huang, A. M. Alkilany, P. N. Sisco, "Gold nanorod crystal growth: from seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2011**, *16*, 128–134.
- [183] T. K. Sau, C. J. Murphy, "Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution", *Langmuir* **2004**, *20*, 6414–6420.
- [184] J. M. Pollard, A. J. Shi, K. E. Göklen, "Solubility and partitioning behavior of surfactants and additives used in bioprocesses", *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51*, 230–236.
- [185] W. A. E. McBryde, J. H. Yoe, "Colorimetric determination of gold as bromoaurate", *Analytical Chemistry* **1948**, *20*, 1094–1099.
- [186] W. R. Mason III, H. B. Gray, "Electronic structures and spectra of square-planar gold (III) complexes", *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 55–58.
- [187] A. F. Hollemann, E. Wiberg, W. Nils, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, *102. Auflage*, Walter de Gruyter und Co.: Berlin, **2007**, S. 1328.
- [188] J. Polte, M. Herder, R. Erler, S. Rolf, A. Fischer, C. Würth, A. F. Thünemann, R. Kraehnert, F. Emmerling, "Mechanistic insights into seeded growth processes of gold nanoparticles", *Nanoscale* **2010**, *2*, 2463–2469.
- [189] J. Polte, R. Erler, A. F. Thünemann, S. Sokolov, T. T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, "Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution", *ACS nano* **2010**, *4*, 1076–1082.

- [190] T. Schmutzler, T. Schindler, T. Zech, S. Lages, M. Thoma, M.-S. Appavou, W. Peukert, E. Spiecker, T. Unruh, “n-Hexanol enhances the cetyltrimethylammonium bromide stabilization of small gold nanoparticles and promotes the growth of gold nanorods”, *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2*, 3206–3219.
- [191] N. R. Jana, “Gram-scale synthesis of soluble, near-monodisperse gold nanorods and other anisotropic nanoparticles”, *Small* **2005**, *1*, 875–882.
- [192] P. Zijlstra, C. Bullen, J. W. Chon, M. Gu, “High-temperature seedless synthesis of gold nanorods”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19315–19318.
- [193] M. R. Ali, B. Snyder, M. A. El-Sayed, “Synthesis and optical properties of small Au nanorods using a seedless growth technique”, *Langmuir* **2012**, *28*, 9807–9815.
- [194] D. Seo, J. H. Park, J. Jung, S. M. Park, S. Ryu, J. Kwak, H. Song, “One-dimensional gold nanostructures through directed anisotropic overgrowth from gold decahedrons”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3449–3454.
- [195] J. H. Palm, C. MacGillavry, “Habit modification in the system rocksalt–urea–water”, *Acta Crystallographica* **1963**, *16*, 963–968.
- [196] J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Carnie, D. Y. Chan, P. Mulvaney, “Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions”, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 571–579.
- [197] N. Garg, C. Scholl, A. Mohanty, R. Jin, “The role of bromide ions in seeding growth of Au nanorods”, *Langmuir* **2010**, *26*, 10271–10276.
- [198] S. Si, C. Leduc, M.-H. Delville, B. Lounis, “Short gold nanorod growth revisited: the critical role of the bromide counterion”, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 193–202.
- [199] S. E. Lohse, N. D. Burrows, L. Scarabelli, L. M. Liz-Marzan, C. J. Murphy, “Anisotropic noble metal nanocrystal growth: The role of halides”, *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 34–43.
- [200] C. J. Orendorff, C. J. Murphy, “Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3990–3994.
- [201] X.-H. Liu, X.-H. Luo, S.-X. Lu, J.-C. Zhang, W.-L. Cao, “A novel cetyltrimethyl ammonium silver bromide complex and silver bromide nanoparticles obtained by the surfactant counterion”, *Journal of colloid and interface science* **2007**, *307*, 94–100.
- [202] F. Hubert, F. Testard, O. Spalla, “Cetyltrimethylammonium bromide silver bromide complex as the capping agent of gold nanorods”, *Langmuir* **2008**, *24*, 9219–9222.

- [203] Y. Niidome, Y. Nakamura, K. Honda, Y. Akiyama, K. Nishioka, H. Kawasaki, N. Nakashima, "Characterization of silver ions adsorbed on gold nanorods: surface analysis by using surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry", *Chemical Communications* **2009**, 1754–1756.
- [204] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, "Shape control in gold nanoparticle synthesis", *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 1783–1791.
- [205] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and optical characterization of Au/Ag core/shell nanorods", *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 5882–5888.
- [206] F. Giannici, T. Placido, M. L. Curri, M. Striccoli, A. Agostiano, R. Comparelli, "The fate of silver ions in the photochemical synthesis of gold nanorods: an extended X-ray absorption fine structure analysis", *Dalton Transactions* **2009**, 10367–10374.
- [207] P. Braunstein, R. J. Clark, "The preparation, properties, and vibrational spectra of complexes containing the AuCl 2[−], AuBr 2[−], and AuI 2[−] ions", *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1973**, 1845–1848.
- [208] M. B. Davies, "Reactions of L-ascorbic acid with transition metal complexes", *Polyhedron* **1992**, 11, 285–321.
- [209] M. T. Khan, A. E. Martell, "Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. I. Cupric and ferric ion catalyzed oxidation", *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, 4176–4185.
- [210] O. R. Miranda, N. R. Dollahon, T. S. Ahmadi, "Critical concentrations and role of ascorbic acid (vitamin C) in the crystallization of gold nanorods within hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)/tetraoctyl ammonium bromide (TOAB) micelles", *Crystal growth and design* **2006**, 6, 2747–2753.
- [211] L. Gou, C. J. Murphy, "Fine-tuning the shape of gold nanorods", *Chemistry of materials* **2005**, 17, 3668–3672.
- [212] T. K. Sau, C. J. Murphy, "Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution", *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 8648–8649.
- [213] D. A. Zweifel, A. Wei, "Sulfide-arrested growth of gold nanorods", *Chemistry of materials* **2005**, 17, 4256–4261.
- [214] J. Becker, O. Schubert, C. Sönnichsen, "Gold nanoparticle growth monitored in situ using a novel fast optical single-particle spectroscopy method", *Nano letters* **2007**, 7, 1664–1669.
- [215] A. Henkel, O. Schubert, A. Plech, C. Sönnichsen, "Growth kinetic of a rod-shaped metal nanocrystal", *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 10390–10394.

- [216] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, "Aspect-ratio dependence on formation process of gold nanorods studied by time-resolved distance distribution functions", *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3804–3810.
- [217] C. Bullen, P. Zijlstra, E. Bakker, M. Gu, C. Raston, "Chemical kinetics of gold nanorod growth in aqueous CTAB solutions", *Crystal Growth and Design* **2011**, *11*, 3375–3380.
- [218] J. A. Edgar, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, "Formation of gold nanorods by a stochastic "popcorn" mechanism", *ACS nano* **2012**, *6*, 1116–1125.
- [219] F. Hubert, F. Testard, A. Thill, Q. Kong, O. Tache, O. Spalla, "Growth and overgrowth of concentrated gold nanorods: time resolved SAXS and XANES", *Crystal Growth and Design* **2012**, *12*, 1548–1555.
- [220] K. Park, L. F. Drummy, R. C. Wadams, H. Koerner, D. Nepal, L. Fabris, R. A. Vaia, "Growth mechanism of gold nanorods", *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 555–563.
- [221] M. Von Smoluchowski, "Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen", *Annalen der physik* **1906**, *326*, 756–780.
- [222] M. v. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen", *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1918**, *92*, 129–168.
- [223] R. Hogg, T. W. Healy, D. Fuerstenau, "Mutual coagulation of colloidal dispersions", *Transactions of the Faraday Society* **1966**, *62*, 1638–1651.
- [224] H. Sonntag, K. Strenge, *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, **1987**.
- [225] G. Wiese, T. Healy, "Effect of particle size on colloid stability", *Transactions of the Faraday Society* **1970**, *66*, 490–499.
- [226] N. F. Owens, P. Richmond, "Hamaker constants and combining rules", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1978**, *74*, 691–695.
- [227] R. Dorshow, J. Briggs, C. Bunton, D. Nicoli, "Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles. Intermicellar interactions at low ionic strengths", *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 2388–2395.
- [228] R. Dorshow, C. Bunton, D. Nicoli, "Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering", *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 1409–1416.
- [229] J. Verwey, T. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", *Advances in Colloid Interface Science. Elsevier: Amsterdam* **1948**, *17*.

- [230] C. Malmberg, A. Maryott, “Dielectric constant of water from 00 to 100 C”, *Journal of research of the National Bureau of Standards* **1956**, *56*, 1–8.
- [231] H. Hrsg.: Gobrecht, H. J. Eichler, D. Hahn, H. Niedrig, M. Richter, H. Schoenebeck, H. Weber, K. Weber, *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik: Band III, Optik*, Walter de Gruyter und Co.:Berlin, **1975**, S. 237, 420.
- [232] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chemistry, 3rd Edition*, Pearson Education Limited: Harlow, **2006**, S. 388.
- [233] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, “Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy”, *ACS nano* **2009**, *3*, 1703–1710.
- [234] W. R. Mason III, H. B. Gray, “Electronic structures of square-planar complexes”, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5721–5729.
- [235] H. Koerner, R. I. MacCuspie, K. Park, R. A. Vaia, “In Situ UV/Vis, SAXS, and TEM Study of Single-Phase Gold Nanoparticle Growth”, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 981–995.
- [236] A. Henglein, “Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: optical spectrum, controlled growth, and some chemical reactions”, *Langmuir* **1999**, *15*, 6738–6744.
- [237] H. Wang, F. Tam, N. K. Grady, N. J. Halas, “Cu nanoshells: effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 18218–18222.
- [238] T. G. Rochow, E. G. Rochow, *An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-rays, or Ultrasound*, Plenum Press: New York und London, **1978**, S. 18.
- [239] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Second Edition*, Springer: New York, **2009**.
- [240] S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni, G. Van Tendeloo, “Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles”, *Nature* **2011**, *470*, 374–377.
- [241] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH: Berlin, **1990**, S. 338.
- [242] J. Bohm, *Realstruktur von Kristallen*, E. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller): Stuttgart, **1995**.
- [243] M. D. Abramoff, P. J. Magalhaes, S. J. Ram, “Image processing with ImageJ”, *Biophotonics international* **2004**, *11*, 36–42.

- [244] I. Abrams, J. McBain, “A closed cell for electron microscopy”, *Journal of Applied Physics* **1944**, *15*, 607–609.
- [245] M. Williamson, R. Tromp, P. Vereecken, R. Hull, F. Ross, “Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid–liquid interface”, *Nature materials* **2003**, *2*, 532.
- [246] A. Hutzler, R. Branscheid, M. P. Jank, L. Frey, E. Spiecker in European Microscopy Congress 2016: Proceedings, Wiley Online Library.
- [247] A. Hutzler, T. Schmutzler, M. P. Jank, R. Branscheid, T. Unruh, E. Spiecker, L. Frey, “Unravelling the mechanisms of gold-silver core-shell nanostructure formation by in situ TEM using an advanced liquid cell design”, *Nano letters* **2018**.
- [248] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, A. P. Alivisatos, “High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells”, *Science* **2012**, *336*, 61–64.
- [249] D. Danino, “Cryo-TEM of soft molecular assemblies”, *Current opinion in colloid & interface science* **2012**, *17*, 316–329.
- [250] Y.-Y. Won, A. K. Brannan, H. T. Davis, F. S. Bates, “Cryogenic transmission electron microscopy (Cryo-TEM) of micelles and vesicles formed in water by poly (ethylene oxide)-based block copolymers”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 3354–3364.
- [251] H. Friedrich, P. M. Frederik, G. de With, N. A. Sommerdijk, “Imaging of self-assembled structures: interpretation of TEM and Cryo-TEM images”, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7850–7858.
- [252] J. N. Abelson, M. I. Simon, S. P. Colowick, N. O. Kaplan, *Methods In Enzymology*, Academic Press. Elsevier: San Diego, Burlington, London, **2010**.
- [253] J. Dubochet, A. McDowell, “Vitrification of pure water for electron microscopy”, *Journal of Microscopy* **1981**, *124*, 3–4.
- [254] J. R. Bellare, M. M. Haridas, X. J. Li in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Routledge, **2018**, S. 411–436.
- [255] D. Sivia, *Elementary Scattering Theory For X-ray and Neutron Users*, Oxford University Press, **2011**.
- [256] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, North Holland/American Elsevier: New York, **1975**.
- [257] H. Hrsg.: Gobrecht, J. Geiger, *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik: Band IV, Teil 1 Aufbau der Materie*, Walter de Gruyter und Co.:Berlin, **1975**, S. 204.

- [258] H. Hrsg.: Gobrecht, A. Hese, *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik: Band IV, Teil 2 Aufbau der Materie*, Walter de Gruyter und Co.:Berlin, **1975**, S. 1021.
- [259] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, **1978**, S. 88.
- [260] L. Koester, “Neutron scattering lengths and fundamental neutron interactions”, *Neutron physics* **1977**, 1–55.
- [261] K. Sköld, D. L. Price, *Methods of Experimental Physics: Neutron Scattering*, Academic Press, Inc.: Orlando, London, **1986**.
- [262] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science*, Adam Hilger by IOP Publishing Ltd.: Bristol, Philadelphia, **1988**.
- [263] J. Kohlbrecher, *Manual zu SASfit: A program of fitting simple structural models to small angle scattering data*, Paul Scherrer Institute (PSI): Villigen, **2013**.
- [264] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press Inc.: London, **1982**.
- [265] E. Prince, *International Tables for Crystallography: Volume C*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, **2004**, 242ff.
- [266] M. Schmiele, *Untersuchungen zur Struktur der Stabilisatorschicht von Triglycerid-nanokristallen und zu deren mesoskopischen Strukturen in wässrigen Suspensionen mittels Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung*, Dissertation: Erlangen, **2016**.
- [267] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley und Sons, Inc.: New York, **1955**.
- [268] P. Debye, A. Bueche, “Scattering by an inhomogeneous solid”, *Journal of Applied Physics* **1949**, 20, 518–525.
- [269] L. A. Feigin, D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press: New York und London, **1987**.
- [270] G. Porod, “Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen”, *Kolloid-Zeitschrift* **1951**, 124, 83–114.
- [271] H. Schnablegger, Y. Singh, *The SAXS Guide: Getting acquainted with the principles*, Anton Paar GmbH: Graz, **2011**.
- [272] O. Glatter, “A new method for the evaluation of small-angle scattering data”, *Journal of Applied Crystallography* **1977**, 10, 415–421.

- [273] T. Morita, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, E. Tanaka, R. Shingai, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, “Multiple small-angle X-ray scattering analyses of the structure of gold nanorods with unique end caps”, *Chemical Physics* **2009**, *364*, 14–18.
- [274] M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, “Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids”, *The Journal of chemical physics* **1983**, *79*, 2461–2469.
- [275] P. Bartlett, R. Ottewill, “A neutron scattering study of the structure of a bimodal colloidal crystal”, *The Journal of chemical physics* **1992**, *96*, 3306–3318.
- [276] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley und Sons, Inc.: New York, **1954**.
- [277] P. Debye, “Dispersion of Roentgen rays”, *Ann. Phys* **1915**, *46*, 21.
- [278] F. t. Zernike, J. Prins, “Die beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung”, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **1927**, *41*, 184–194.
- [279] C. A. Dreiss, K. S. Jack, A. P. Parker, “On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods”, *Journal of applied crystallography* **2006**, *39*, 32–38.
- [280] D. Orthaber, A. Bergmann, O. Glatter, “SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard”, *Journal of Applied Crystallography* **2000**, *33*, 218–225.
- [281] I. Breßler, J. Kohlbrecher, A. F. Thünemann, “SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions”, *Journal of applied crystallography* **2015**, *48*, 1587–1598.
- [282] C. G. Malmberg, “Dielectric constant of deuterium oxide”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1958**, *60*, 609–612.
- [283] R. Garcia-Diez, C. Gollwitzer, M. Krumrey, Z. Varga, “Size determination of a liposomal drug by small-angle X-ray scattering using continuous contrast variation”, *Langmuir* **2016**, *32*, 772–778.
- [284] R. Garcia-Diez, C. Gollwitzer, M. Krumrey, “Nanoparticle characterization by continuous contrast variation in small-angle X-ray scattering with a solvent density gradient”, *Journal of Applied Crystallography* **2015**, *48*, 20–28.
- [285] G. Porod, “Die Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloidalen Teilchen in verdünnten Systemen, IV”, *Acta Physica Austriaca* **1947**, 255–292.

- [286] T. Russell, J. Lin, S. Spooner, G. Wignall, “Intercalibration of small-angle X-ray and neutron scattering data”, *Journal of Applied Crystallography* **1988**, *21*, 629–638.
- [287] B. R. Pauw, “Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25*, 383201.
- [288] B. Pauw, “Corrigendum: Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction (2013 J. Phys”, *Condens. Matter* **2014**, *25*, 239501.
- [289] L. Fan, M. Degen, S. Bendle, N. Grupido, J. Ilavsky in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 247*, IOP Publishing, **2010**, S. 012005.
- [290] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. Quintana, A. J. Allen, P. R. Jemian, “Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering”, *Metallurgical and Materials Transactions A* **2010**, *41*, 1151–1158.
- [291] T. Huang, H. Toraya, T. Blanton, Y. Wu, “X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard”, *Journal of applied crystallography* **1993**, *26*, 180–184.
- [292] T. Blanton, C. Barnes, M. Lelental, “Preparation of silver behenate coatings to provide low-to mid-angle diffraction calibration”, *Journal of applied crystallography* **2000**, *33*, 172–173.
- [293] A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, D. Hausermann, “Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan”, *International Journal of High Pressure Research* **1996**, *14*, 235–248.
- [294] R. Gilles, U. Keiderling, A. Wiedenmann, “Silver behenate powder as a possible low-angle calibration standard for small-angle neutron scattering”, *Journal of applied crystallography* **1998**, *31*, 957–959.
- [295] T. Schindler, *Untersuchung der Stabilisation und Größenverteilung von ZnO Nanopartikeln mittels kombinierter Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung*, Dissertation: Erlangen, **2018**.
- [296] E.-A. Reinsch, *Mathematik für Chemiker: Methoden, Beispiele, Anwendungen und Aufgaben*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, **2004**, S. 459.
- [297] C. B. Mammen, T. Ursby, M. Thunnissen, J. Als-Nielsen in *AIP Conference Proceedings*, *Bd. 705*, AIP, **2004**, S. 808–811.
- [298] A. Labrador, Y. Cerenius, C. Svensson, K. Theodor, T. Plivelic in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 425*, IOP Publishing, **2013**, S. 072019.

- [299] S. Haas, T. S. Plivelic, C. Dicko, “Combined saxs/uv-vis/raman as a diagnostic and structure resolving tool in materials and life sciences applications”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 2264–2273.
- [300] A. Radulescu, V. Pipich, H. Frielinghaus, M.-S. Appavou in *Journal of Physics: Conference Series*, *Bd. 351*, IOP Publishing, **2012**, S. 012026.
- [301] P. Lindner, R. Schweins, “The D11 small-angle scattering instrument: A new benchmark for SANS”, *Neutron News* **2010**, *21*, 15–18.
- [302] V. Pipich, QtiKWS: user-friendly program for reduction, visualization, analysis and fit of SA (N) S data: <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/qtikws>, **Stand 30.01.2018**.
- [303] LAMP, the large Array Manipulation Program: <https://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/lamp/>, **Stand 30.01.2018**.
- [304] R. Holze, S. Schomaker, “New results on the electrosorption of urea and thiourea on gold electrodes”, *Electrochimica acta* **1990**, *35*, 613–620.
- [305] T. Groenewald, “The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea”, *Hydrometallurgy* **1976**, *1*, 277–290.
- [306] S. Ubaldini, P. Fornari, R. Massidda, C. Abbruzzese, “An innovative thiourea gold leaching process”, *Hydrometallurgy* **1998**, *48*, 113–124.
- [307] S. Ahmad, A. A. Isab, H. P. Perzanowski, “Silver (I) complexes of thiourea”, *Transition metal chemistry* **2002**, *27*, 782–785.
- [308] M. Udupa, B. Krebs, “The crystal and molecular structure of tris (thiourea) silver (I) perchlorate”, *Inorganica Chimica Acta* **1973**, *7*, 271–276.
- [309] GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), **Stand 14.01.2019**.
- [310] T. Schmutzler, T. Schindler, K. Goetz, M.-S. Appavou, P. Lindner, S. Prevost, T. Unruh, “Concentration dependent morphology and composition of n-alcohol modified cetyltrimethylammonium bromide micelles”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2018**, *30*, 495001.
- [311] R. Stephenson, J. Stuart, “Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters”, *Journal of Chemical and Engineering Data* **1986**, *31*, 56–70.
- [312] R. Nagarajan, “Amphiphilic surfactants and amphiphilic polymers: principles of molecular assembly”, *Amphiphiles: molecular assembly and applications. American Chemical Society Oxford University Press Washington DC* **2011**, 1–22.

- [313] D. Villers, J. Platten, “Temperature dependence of the interfacial tension between water and long-chain alcohols”, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 4023–4024.
- [314] V. Aswal, P. Goyal, “Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions”, *Chemical physics letters* **2002**, *364*, 44–50.
- [315] V. Aswal, P. Goyal, “Small-angle neutron scattering from micellar solutions”, *Pramana* **2004**, *63*, 65–72.
- [316] F. Reiss-Husson, V. Luzzati, “The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques”, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 3504–3511.
- [317] R. Schmid, A. M. Miah, V. N. Sapunov, “A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy–entropy compensation and Born radii)”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 97–102.
- [318] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Courier Corporation, **1956**.
- [319] L. Engelmann, L. Meyer, C. Pews-Hocke, H. Simon, *Formeln und Tabellen für die Sekundarstufen I und II: 8., überarb. Aufl.* Paetec, Ges. für Bildung und Technik: Berlin, **2000**.
- [320] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 9., überarbeitete Auflage*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2007**, S. 261.
- [321] P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, F. J. G. De Abajo, L. M. Liz-Marzan, “High-yield synthesis and optical response of gold nanostars”, *Nanotechnology* **2007**, *19*, 015606.
- [322] D. Y. Kim, T. Yu, E. C. Cho, Y. Ma, O. O. Park, Y. Xia, “Synthesis of Gold Nanohexapods with Controllable Arm Lengths and Their Tunable Optical Properties”, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 6452–6455.
- [323] C. Dürrbeck, *Untersuchung des Einflusses von Thoharnstoff auf die Morphologie von Goldnanopartikeln*, Bachelorarbeit: Erlangen, **2016**.
- [324] M. Mandal, S. K. Ghosh, S. Kundu, K. Esumi, T. Pal, “UV photoactivation for size and shape controlled synthesis and coalescence of gold nanoparticles in micelles”, *Langmuir* **2002**, *18*, 7792–7797.
- [325] J. Becker, I. Zins, A. Jakab, Y. Khalavka, O. Schubert, C. Sönnichsen, “Plasmonic focusing reduces ensemble linewidth of silver-coated gold nanorods”, *Nano letters* **2008**, *8*, 1719–1723.

- [326] T. Kraus, N. de Jonge, “Dendritic gold nanowire growth observed in liquid with transmission electron microscopy”, *Langmuir* **2013**, *29*, 8427–8432.
- [327] D. Alloyeau, W. Dachraoui, Y. Javed, H. Belkahla, G. Wang, H. Lecoq, S. Ammar, O. Ersen, A. Wisnet, F. Gazeau u. a., “Unravelling kinetic and thermodynamic effects on the growth of gold nanoplates by liquid transmission electron microscopy”, *Nano letters* **2015**, *15*, 2574–2581.
- [328] A. Hutzler, *Development of advanced liquid cell architectures for high performance in situ transmission electron microscopy in materials sciences*, Dissertation: Erlangen, **2018**.
- [329] M. J. Hollamby, D. Borisova, P. Brown, J. Eastoe, I. Grillo, D. Shchukin, “Growth of mesoporous silica nanoparticles monitored by time-resolved small-angle neutron scattering”, *Langmuir* **2011**, *28*, 4425–4433.