

# **Untersuchung von mesoskopischen Eigenschaften von Nanopartikeln mit elektroanalytischen Methoden**

von

Wendelin Bücking

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Angewandte Wissenschaften  
der Albert-Ludwigs-Universität  
Freiburg im Breisgau

Januar 2006

Disputation am 21. Juni 2006

Dekan:	Prof. Dr. J. G. Korvink
Kommissionsvorsitzender:	Prof. Dr. J. Rühle
1. Gutachter:	PD Dr. Th. Nann
2. Gutachter:	Prof. Dr. L. Reindl
Beisitzer:	Prof. Dr. J. Wilde

And to what extent experimental trials might be devised which, with their results and consequences, might contradict, confirm, enlarge, or modify the idea we form of it [the ether], always with the hope that the corrected or instructed idea would approach more and more to the truth of nature, and in the fulness of time coincide with it.

*Michael Faraday, 1857*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>8</b>
<b>I Einleitung und Ziele der Arbeit</b>	<b>10</b>
<b>1 Mesoskopische Eigenschaften</b>	<b>13</b>
<b>2 Metall-Nanopartikel</b>	<b>14</b>
2.1 Historischer Abriss . . . . .	14
2.2 Plasmonenresonanz . . . . .	17
<b>3 Halbleiter-Nanokristalle</b>	<b>18</b>
3.1 Quantum-Size-Effekt . . . . .	18
<b>4 Ziele der Arbeit</b>	<b>20</b>
<b>II Herstellung der Nanopartikel und Ligandenaustausch</b>	<b>21</b>
<b>5 Herstellung der Nanopartikel</b>	<b>22</b>
5.1 Gold-Nanopartikel . . . . .	22
5.2 Halbleiter-Nanokristalle . . . . .	25
<b>6 Charakterisierung der Nanopartikel</b>	<b>27</b>
6.1 Aufnahmen mit der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie . . . . .	27
6.2 Absorptionsspektren von Metall-Nanopartikeln . . . . .	32
6.3 Größenbestimmung von CdTe-Nanokristallen anhand der Emissions- wellenlänge . . . . .	34
6.4 Fotografien von kolloidalen Lösungen der Nanopartikel . . . . .	36

<b>7</b>	<b>Veränderung von Kolloidlösungen</b>	<b>38</b>
7.1	Ostwald-Reifung . . . . .	38
7.2	Veränderung von Gold-Kolloid-Lösungen . . . . .	40
<b>8</b>	<b>Energetische Betrachtung des Ligandenaustauschs</b>	<b>45</b>
8.1	Entropiegewinn des Lösungsmittels bei der Abscheidung von Liganden auf einer Oberfläche . . . . .	45
8.2	Stabilisierung der Kolloide durch die Liganden im Lösungsmittels . . . . .	46
8.3	Stabilisierung oder Destabilisierung aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Liganden . . . . .	46
8.4	Sterische Destabilisierung der Liganden . . . . .	47
8.5	Abschätzung der Stabilität der Partikel-Ligand-Bindung nach dem HSAB- Prinzip . . . . .	47
8.6	Abschließende Bemerkung . . . . .	48
<b>9</b>	<b>Ligandenaustausch an Nanopartikeln</b>	<b>49</b>
9.1	Ligandenaustausch an Gold-Nanopartikeln in wässriger Lösung . . . . .	50
9.2	Ligandenaustausch an Metall-Nanopartikeln in organischen Lösungs- mitteln . . . . .	53
9.3	Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen . . . . .	61
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der fünf Li- gand-stabilisierenden Prinzipien</b>	<b>64</b>
10.1	Ligandenaustausch an <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikeln . . . . .	64
10.2	Ligandenaustausch an <i>Gold-Toluol</i> -Nanopartikeln . . . . .	64
10.3	Ligandenaustausch an <i>Gold-Chloroform</i> - und <i>Silber-Chloroform</i> -Nano- partikeln . . . . .	65
10.4	Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen . . . . .	66
10.5	Abschließende Bemerkung . . . . .	66
<b>III</b>	<b>Elektrophorese von Nanopartikeln</b>	<b>68</b>
<b>11</b>	<b>Kolloidstabilität und DLVO-Theorie</b>	<b>69</b>
11.1	Kolloidstabilität . . . . .	69
11.2	Elektrostatische Stabilisierung und DLVO-Theorie . . . . .	69

11.3 Oberflächenpotential . . . . .	71
11.4 Potentialverlauf in der elektrostatischen Doppelschicht . . . . .	74
11.5 $\zeta$ -Potential . . . . .	76
11.6 Kolloide in der Kapillarelektrophorese . . . . .	76
<b>12 Lichtstreuungsexperimente</b>	<b>86</b>
12.1 Experimentelle Methoden . . . . .	87
12.2 Messungen mit der Dynamischen Lichtstreuung . . . . .	87
12.3 Messungen mit der Elektrophoretischen Lichtstreuung . . . . .	91
<b>13 Nanopartikel in der Isotachophorese</b>	<b>95</b>
13.1 Theorie der Isotachophorese . . . . .	97
13.2 Geräteaufbau . . . . .	103
13.3 Elektrolytsysteme . . . . .	105
<b>14 Isotachophorese von Gold-Nanopartikeln</b>	<b>107</b>
14.1 Experimentelle Methoden . . . . .	109
14.2 <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikel . . . . .	110
14.3 <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikel . . . . .	110
14.4 <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikel . . . . .	115
14.5 Zusammenfassung . . . . .	126
<b>15 Isotachophorese von Halbleiter-Nanokristalle</b>	<b>127</b>
15.1 Experimentelle Methoden . . . . .	128
15.2 CdSe-Nanokristalle . . . . .	128
15.3 CdTe-Nanokristalle . . . . .	130
<b>16 Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
<b>IV Festkörpereigenschaften von Nanopartikeln</b>	<b>145</b>
<b>17 Cyclovoltammetrie in ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>146</b>
17.1 Experimentelle Methoden . . . . .	147
17.2 CdSe-Nanokristalle ohne Phasentransfersalz . . . . .	148
17.3 CdSe-Nanokristalle mit Phasentransfersalz . . . . .	149
17.4 Zusammenfassung . . . . .	152

<b>18 Impedanzspektroskopie</b>	<b>154</b>
18.1 Permanentes Dipolmoment von CdSe-Nanokristallen . . . . .	154
18.2 Bestimmung des permanenten elektrischen Dipolmoments mit der Impedanzspektroskopie . . . . .	156
18.3 Experimentelle Methoden . . . . .	158
18.4 Diskussion . . . . .	159
18.5 Zusammenfassung . . . . .	161
<b>V Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>162</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>181</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>182</b>

## Abkürzungen

2D	Zweidimensional
11-MS	11-Mercaptoundecansäure
a.u.	beliebige Einheit (arbitrary unit)
Silber-11MS	Silber-Nanopartikel mit 11-Mercaptoundecansäure-Ligand
Silber-Chloroform	Silber-Nanopartikel in Chloroform
Gold-11MS	Gold-Nanopartikel mit 11-Mercaptoundecansäure-Ligand
Gold-Chloroform	Gold-Nanopartikel in Chloroform
Gold-Citrat	Gold-Nanopartikel mit Citrat-Ligand
Gold-MBS	Gold-Nanopartikel mit Mercaptobernsteinsäure-Ligand
Gold-Toluol	Gold-Nanopartikel in Toluol
bmpyr	Butylmethylpyridinium
BTP	1,3-Bis[tris-(hydroxymethyl)-methylamino]propan
CdSe-MPS	Cadmiumselenid-Nanokristalle mit Mercaptopropionsäure-Ligand
CdSe-PEI	Cadmiumselenid-Nanokristalle mit Polyethylenimin-Ligand
CdSe-PEI-PAS	Cadmiumselenid-Nanokristalle mit Polyethylenimin-Polyacrylsäure-Ligand
CdTe-MAcOH	Cadmiumtellurid-Nanokristalle mit Mercaptoessigsäure-Ligand
CZE	Kapillar-Zonenelektrophorese (Capillary Zone Electrophoresis)
CV	Cyclovoltammetrie
DMAP	Dimethylaminopyridin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie	Theorie von Derjaguin, Landau, Verway und Overbeek
DNS	Desoxiribonucleinsäure
ELS	Elektrophoretische Lichtstreuung
FE	Folgeelektrolyt
HDA	Hexadecylamin
HE	Hintergrundelektrolyt
HMN	Heptamethylnonan
HSAB-Prinzip	Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (Principle of the Hard and Soft Acids and Bases)

ITP	Isotachophorese
Jh.	Jahrhundert
LE	Leitelektrolyt
LED	Leuchtdiode (Light-emitting Diode)
LiF	Laser-induzierte Fluoreszenz
MAcOH	Mercaptoessigsäure
MBS	Mercaptobernsteinsäure
MES	2-Morpholinoethansulfonsäure
mim	Methylimidazolium
MPS	Mercaptopropionsäure
mpyr	Methylpyridinium
ODA	Octadecylamin
PAS	Polyacrylsäure
PBS-Puffer	Phosphat-Puffer (Phosphate Buffered Saline)
PDI	Polydispersitätsindex
PEI	Polyethylenimin
SAM	Selbst-assemblierte Monolage (Self-assembled Monolayer)
SDS	Natrium-Dodecylsulfat (Sodium Dodecylsulfate)
TDTMA	Tetradecyltrimethylammonium
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
TOA	Trioctylammonium
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
Tris	Tris-(hydroxymethyl)aminomethan
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultravioletter/sichtbarer Bereich

## **Teil I.**

### **Einleitung und Ziele der Arbeit**

Nanotechnologie ist einer der innovativsten Zweige der modernen Wissenschaft und der technologischen Entwicklung. Sie wird nicht umsonst als *Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts* bezeichnet [38, 42, 113], denn ihr Einsatz ist in fast jedem Lebensbereich denkbar. Schon jetzt gibt es interessante Anwendungen sowohl im Bereich der Oberflächen- und Filtertechnik, als auch im Bereich der Markierung biologischer Moleküle [71, 78, 79, 106, 114, 117, 129, 130] und der Krebstherapie [51, 55]. Gold-Nanopartikel werden schon erfolgreich in Schwangerschaftstests zur Detektion eingesetzt [110]. Neuerdings werden auch Solarzellen mit Hilfe von Halbleiter-Nanokristallen entwickelt [41, 67]. Dieses große Potential hat vor allem damit zu tun, daß die Nanotechnologie wie kein anderer Wissenschaftszweig schon von der Grundlage her interdisziplinär angelegt ist. Die drei großen naturwissenschaftlichen Disziplinen, Physik, Chemie und Biologie, spielen alle in die Nanowissenschaften hinein, und verleihen diesen im wahrsten Sinne des Wortes eine neue Dimension.

Von den chemischen Wissenschaften kommt vor allem die Anorganische Chemie und hier besonders die Kristallographie sowie die Physikalische Chemie zum Tragen. Die physiko-chemischen Eigenschaften der Nanokristalle unterscheiden sich sowohl von denen der Festkörper als auch von denen der Moleküle. Sie nehmen also eine Zwischen- oder auch Zwitter-Rolle zwischen diesen beiden Bereichen ein. Traditionell werden diese Bereiche in ihrer wissenschaftlichen Beschreibung getrennt behandelt, daher muss auch eine neue zusammenführende Betrachtungsweise für die Nanokristalle gefunden werden. Diese Eigenschaften der Nanokristalle werden als *mesoskopische (mesos, griech.: zwischen) Eigenschaften* behandelt, um die es auch in dieser Arbeit gehen soll.

Die Physik hat als große naturwissenschaftliche Disziplin Einfluss auf die Nanowissenschaften v.a. durch theoretische Vorhersagen im Bereich der Festkörperphysik und der Halbleitertheorie. Die theoretische Physik hat den *Quantum-Size-Effekt* postuliert, noch bevor er experimentell bestätigt wurde. Auch ist der Begriff *Quantenpunkt (Quantum Dot)* ein Begriff für Nanostrukturen, die mit Hilfe physikalischer Abscheidungsverfahren auf festen Oberflächen erzeugt wurden, und bei denen zuerst die postulierten Vorhersagen gefunden wurden. Außerdem ist die Physik für die optoelektronischen Eigenschaften der Nanokristalle wichtig. Hier liegt ein bedeutender Anwendungsbereich für Nanokristalle.

Die dritte große Disziplin, die in die Nanowissenschaften hineinspielt, ist die Biologie, besonders die Molekularbiologie. Die Markierung von Biomolekülen aller Art,

sowie die Verfolgung biologischer Prozesse durch die Markierung mit Nanokristallen, ist das Hauptanwendungsgebiet und das wirtschaftliche Hauptpotential für die Nanotechnologie.

Den angewandten Wissenschaften schließlich wird durch die neuen Eigenschaften der Nanokristalle die Möglichkeit gegeben, bisher unbekannte optoelektronische aber auch sensorische Bauteile zu entwickeln. So ermöglichen z. B. Gold-Nanopartikel die genauere Steuerung der Kapillarelektrophorese, so dass ihr Aufbau miniaturisiert werden kann. Eine vollständige Analyseapparatur soll dann auf einem einzigen Chip Platz finden können. Auch hier ist in den folgenden Jahren noch ein ungeahnter technologischer Fortschritt zu erwarten.

Unter *Nanotechnologie* werden heute viele technologische und wissenschaftliche Ansätze zusammengefasst, die sich im Extremfall in einer Größenskala von 0 bis 1000 nm bewegen. Das Hauptinteresse der folgenden Arbeit, und auch der wissenschaftlichen Arbeit im Arbeitskreis Nanotechnologie am Freiburger Materialforschungszentrum überhaupt, liegt dagegen bei den *kolloidalen Nanokristallen* im Bereich zwischen 0,5 nm und 10 nm. Als Material für die Nanokristalle werden sowohl Edelmetalle als auch Halbleitermaterialien verwendet.

# 1. Mesoskopische Eigenschaften

*Mesoskopische Eigenschaften* sind Eigenschaften, die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe besitzen, die zwischen der von Molekülen ( $\approx 0,1\text{nm}$ ) und größeren Festkörperstrukturen ( $\gg 100\text{nm}$ ) liegt [17]. Da diese Definition doch sehr allgemein gefasst ist, müssen viele Eigenschaften der Nanopartikel als *mesoskopisch* bezeichnet werden, auch wenn ihre Ursachen völlig unterschiedlich sind. Die *mesoskopischen Eigenschaften* lassen sich aber in zwei grosse Bereiche unterteilen. Einerseits die *physikalischen mesoskopischen Eigenschaften* und andererseits die *physiko-chemischen mesoskopischen Eigenschaften*. Zu den *physikalischen mesoskopischen Eigenschaften* zählen Phänomene, die mit der Kristallstruktur der Nanokristalle zu tun haben, also intrinsische Materialeigenschaften sind. Dies sind der *Quantum-Size-Effekt* für Halbleiter-Nanokristalle, die *Plasmonenresonanz* für Metall-Nanopartikel, sowie das *Dipolmoment* in verzerrten hexagonalen Kristallgittern. Auf den *Quantum-Size-Effekt* und die *Plasmonenresonanz* wird in den beiden folgenden Abschnitten eingegangen, das *Dipolmoment* wird in Kapitel 18 behandelt. Zu den *physiko-chemischen mesoskopischen Eigenschaften* gehören Phänomene, die mit der Oberfläche der Nanopartikel und ihren Liganden zu tun haben. Dies sind eine Erniedrigung des Schmelzpunktes im Vergleich zum makroskopischen Festkörpermaterial und eine sehr grosse Reaktivität der Nanoteilchen aufgrund ihrer großen Oberfläche. Ebenfalls gehören die *kolloidalen Eigenschaften* der Nanopartikel in diesen Bereich. Die *kolloidale Stabilität* wird durch die Liganden an der Oberfläche bestimmt. Mit elektrophoretischen Untersuchungen kann direkt die Stabilität von Kolloiden in wässrigen Lösungen gemessen werden. Dies ist das Hauptthema dieser Arbeit sein und wird in den folgenden Kapiteln noch von verschiedener Seite beleuchtet.

## 2. Metall-Nanopartikel

### 2.1. Historischer Abriss

Die Verwendung von kolloidalem Gold und Silber ist schon sehr alt und geht bis in die Antike zurück. Dabei muss man bedenken, dass zwar die Eigenschaften der Kolloide zur Färbung von Glas benutzt wurde und auch die experimentellen Details der Herstellung bekannt waren. Dagegen war natürlich nicht bekannt, dass es sich um Nanopartikel handelte, und warum diese die optischen Eigenschaften besitzen.

Erste Beschreibungen des Gold-Purpurs sind schon aus dem Zweistromland aus dem 7. Jh. v. Chr. überliefert. In der Tontafelbibliothek des Ashurbanipal in Ninive findet sich eine Vorschrift zur Herstellung eines durch Gold eingefärbten roten Glases. Aus römischer Zeit ist ein mit Gold-Rubin eingefärbter Lykurgosbecher im British Museum in London erhalten.

Im Mittelalter wurde Gold und Silber bei der Glasherstellung beigemischt, um die wunderbaren Glasfenster der gotischen Kathedralen mit rot und gelb einzufärben. Abbildung 2.1 zeigt mittelalterliche Glasfenster des gotischen Doms zu Halberstadt aus dem 14. Jahrhundert. Man kann deutlich die charakteristische Farbe der roten und gelben Glasscheiben erkennen, die auf kolloidales Gold bzw. Silber zurückgehen.

Diese handwerklichen Vorschriften zur Herstellung des Gold-Rubins wurden von Antonio Neri 1612 in Florenz in der *L'arte vetraria* [91] niedergeschrieben. Andreas Cassius, Arzt in Hamburg, beschrieb 1663 die Herstellung von der für die Glas- und Porzellanfärberei wichtige Farbe durch die Reaktion von Gold-Salzlösungen (mit Königswasser hergestellt) und Zinn-Salz-Lösungen [127]. Nach ihm wird bis heute kolloidales Gold als *Cassiusscher Goldpurpur* bezeichnet.

Johann Kunckel von Löwenstein wurde 1676 auf Schloss Annaburg in Thüringen vom sächsischen Kurfürsten Johann Georg II. beauftragt, Gold herzustellen. Er erkannte jedoch bald die Unmöglichkeit der Metallmutation nach der alchemistischen Lehre. Er quittierte (!) deshalb sogar den Kursächsischen Dienst und wandte sich der Experimentalchemie an der Universität Wittenberg zu. Dort erkannte er als erster die Zusammenhänge zwischen Salzen, Basen und Säuren und beschäftigte sich



**Abbildung 2.1.:** *Mittelalterliche Glasfenster in der Marienkapelle im Dom zu Halberstadt. Die roten Glasfenster wurden mit Hilfe von Gold-Kolloiden gefärbt (aus: Halberstadt: Dom, Liebfrauenkirche, Domplatz).*

mit der Glasherstellung, im Rahmen derer er einen leistungsfähigen Brennofen erfand und das Rubin-Glas beschrieb. In seiner weiteren Laufbahn, jetzt als „Churfürstlicher Brandenburgischer würklich bestallt-geheimder Cammer-Diener“, baute er eine Glashütte auf der berühmten „Pfaueninsel“ in Berlin-Wannsee und betrieb die fabrikmäßige Herstellung des Gold-Rubins. Er fasste 1679 in seinem Werk *Ars vitraria experimentalis* [68] das damalige Wissen der Glasherstellung zusammen. Gold-Rubin wird in der Glasfärberei bis heute verwendet.

Johann Kunckel ist eine Persönlichkeit, die an der Zeitenwende zwischen mittelalterlichem alchimistischem Denken, und moderner naturwissenschaftlicher Arbeitsweise steht, wie man aus seiner Biographie eindrucksvoll herauslesen kann. Zwar haben auch schon die mittelalterlichen Experimentatoren sehr genau beobachtet, sie lebten allerdings immer im theoretischen Überbau alchimistischer Ansichten. Die Ableitung der Theorie vom Experiment und nicht umgekehrt führte schließlich zum unaufhaltsamen Aufstieg der Naturwissenschaft und damit auch zum Verständnis der Theorie und der experimentellen Zusammenhänge bezüglich der Metallkolloide.

Michael Faraday war der erste Naturwissenschaftler, der sich im 19. Jahrhundert den Gold-Nanopartikeln nach der neuen Denkweise näherte. In seiner eindrucksvollen Schrift *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light* von 1857 [33], beschrieb er nicht nur die Herstellung der Gold-Kolloide durch Reduktion von Gold-Salzen mit Phosphor, sondern postulierte auch kleinste Gold-Partikel, deren Wechselwirkungen mit Licht er nach der neu aufkommenden Wellentheorie beschrieb. Man erkennt in seiner Schrift, dass Zusammenhänge vieler optischer Phänomene immer noch unklar waren, daher wurden sie von ihm auch pauschal als Wechselwirkungen mit dem *Äther* bezeichnet. Trotzdem muss man feststellen, dass Faraday aufgrund genauer experimenteller Beobachtung und eines genialen Geistes schon einige Eigenschaften der Gold-Nanopartikel postuliert hat, die bis heute Gültigkeit haben.

Turkevitch hat in den 1950er Jahren die Synthese der Gold-Nanopartikel wieder aufgenommen [119], Frens hat sie in den 1970er Jahren weiterverfolgt [35]. Sie haben damit die Forschung an den Gold-Nanopartikel und ihren Anwendungen begründet. So ist es heute möglich, Gold-Nanopartikel in unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Oberfläche herzustellen [34].

Gold-Nanopartikel eröffnen viele interessante Anwendungen in moderner Naturwissenschaft und Technik. Neben der schon erwähnten Detektion von Bio-Molekülen, z. B. in einem Schwangerschaftstest, sind dies vor allem optoelektronische Anwen-

dungen. Eine interessante Arbeit aus einer Arbeitsgruppe der Universität Bonn [72] beschreibt die Konstruktion sogenannter *photonischer Kristalle*, die entstehen, in dem man die Gold-Nanopartikel so zueinander anordnet, dass sie photonisch koppeln. Von ihnen erhofft man sich ganz neuartige integrierte optische Schaltkreise, bei denen Licht anstelle von Elektronen in Nanostrukturen geleitet wird. Diese Arbeit demonstriert nicht nur das technische und wissenschaftliche Interesse an den Gold-Nanopartikeln, sondern auch ihr außerordentliches wirtschaftliches Potential.

Nach diesem historischen Abriss möchte ich auf die Plasmonenresonanz der Metall-Nanopartikel eingehen.

## 2.2. Plasmonenresonanz

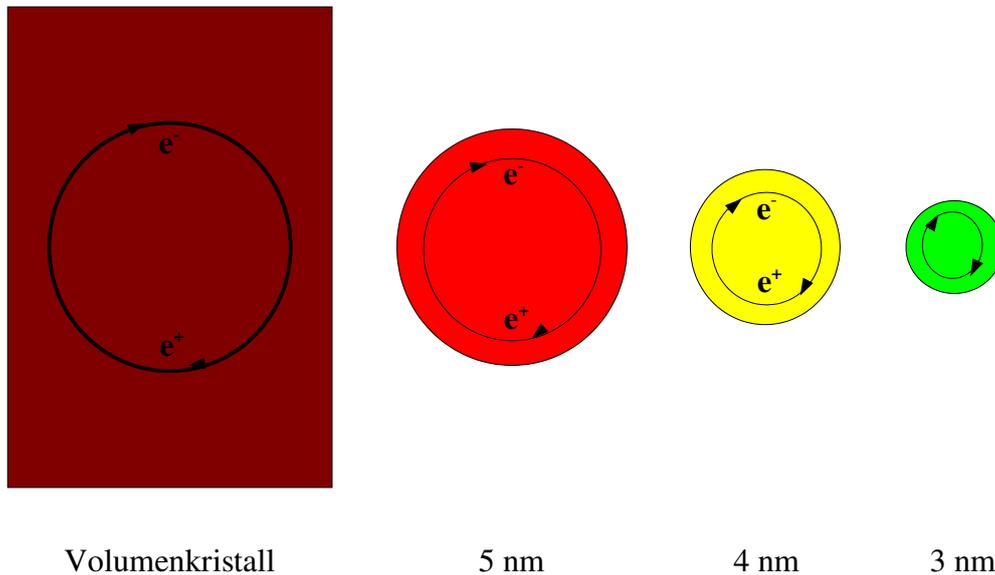
Die charakteristische Farbe der Lösungen von Metall-Kolloiden geht auf die Absorption bestimmter Wellenlängen durch die Nanopartikel aufgrund der *Plasmonenresonanz* zurück. Diese soll nur kurz erklärt werden, da es hier um die Anwendung geht, nicht den theoretischen Hintergrund. Daher sei für eine detaillierte Erklärung der Theorie der Plasmonenresonanz auf die Fachliteratur verwiesen [74]. Die Theorie der *Plasmonenresonanz* geht auf Mie [85] zurück, der die Maxwell-Gleichungen für die Wechselwirkung von Licht mit einem kleinen runden Metallpartikel gelöst hat, um die rote Farbe von Gold-Kolloiden zu erklären. Man kann sich vorstellen, dass das eingestrahlte Licht mit dem Elektronengas des Metallpartikels, dem *Jellium*, wechselwirkt. Bei einer bestimmten Frequenz kommt es zu einer Resonanz mit dem eingestrahlten Licht und die entsprechende Wellenlänge wird absorbiert. Für Gold liegt diese Wellenlänge bei 520 nm, für Silber bei 420 nm [22]. Streng genommen gilt die größenunabhängige Plasmonenresonanz nur für Gold-Nanopartikel, die einen Durchmesser kleiner 20 nm haben.

### 3. Halbleiter-Nanokristalle

Die Erforschung der Halbleiter-Nanokristalle ist etwas jünger als die der Metall-Nanopartikel. Jedoch konnten viele Prinzipien, die bei den Gold-Nanopartikeln untersucht wurden, direkt auf die Halbleiter-Materialien übertragen werden. Historisch gesehen, wurden Halbleiter-Nanokristalle erst relativ spät „entdeckt“. So wurde Anfang der 1980-Jahre erste Kolloide aus CdS in den Arbeitsgruppen von Grätzel [29], Brus [108] und Henglein [44] hergestellt. Ekimov beschreibt 1982 den *Quantum-Size-Effekt* [31], der dann später von Brus theoretisch erklärt wird [12]. Dieser besagt, dass sich bei Halbleiter-Nanokristallen die Emissionswellenlänge verkürzt, wenn der Partikelradius verkleinert wird. Da die Erklärung dieses Effekts quantenmechanisch sehr komplex ist, wird im folgenden nur eine Erklärung mit einem einfachen Modell versucht, das für die Laborpraxis ausreichend ist.

#### 3.1. Quantum-Size-Effekt

Wird ein Halbleitermaterial durch UV-Bestrahlung angeregt, so entsteht ein Elektron-Loch-Paar ( $e^- - e^+$ -Paar), das als *Exziton* bezeichnet wird. Rekombiniert das Elektron-Loch-Paar, so wird Licht der Wellenlänge emittiert, die der Energie des *Exzitons* entspricht. Die Energie des *Exzitons* kann mit einer Kreisbahn, dem *Bohr'schen Exzitonradius*, beschrieben werden, wie es in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Dabei bedeutet ein größerer Radius der Kreisbahn weniger Energie, und damit eine höhere Emissionswellenlänge. Wird nun der Nanokristall kleiner als der *Bohr'sche Exzitonradius* des makroskopischen Kristalls, so wird auch zwangsläufig der Exzitonradius kleiner, weil sich dieser nur innerhalb des Kristalls befinden kann, wie es in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Durch einen verminderten Radius erhöht sich jedoch die Energie, was zu einer kürzeren Emissionswellenlänge führt. Wenn also die Nanokristalle kleiner als der Bohrsche Radius des Exzitons im makroskopischen Kristall werden, ist die Emissionswellenlänge von der Größe des Nanokristalls abhängig. Je kleiner der Nanokristall wird, desto kürzer wird auch die Emissionswellenlänge.



**Abbildung 3.1.:** Erklärung des Quantum-Size-Effekts: Mit abnehmender Partikelgröße wird der Bohr'sche Exzitonenradius kleiner. Damit erhöht sich die Energie des Exzitons und die Emissionswellenlänge wird kürzer.

Es ergibt sich also erstmals die Möglichkeit, mit einem chemischen System eine Vielzahl von unterschiedlichen Emissionswellenlängen zu erzeugen. Auch kann man über die Emissionswellenlänge die Größe der Nanokristalle während der Synthese steuern. Darüber hinaus zeigen die Nanokristalle noch weitere interessante Eigenschaften, die sie von organischen Fluorophoren unterscheiden. So verringern sie unter UV-Bestrahlung ihre Leuchtkraft nicht, wie es bei den heutzutage standardmäßig verwendeten Fluoreszenzfarbstoffen der Fall ist, sondern erhöhen ihre Fluoreszenzintensität sogar noch bis zu einem Grenzwert. Dieser als *Photo-Brightning* beschriebene Effekt kann allerdings auch Probleme bei der Quantifizierung des Signals bereiten.

## 4. Ziele der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mesoskopische Eigenschaften von Nanopartikeln mit elektroanalytischen Methoden untersucht werden.

Einerseits werden physikalische mesoskopische Eigenschaften wie die Band-Struktur von Halbleiter-Nanokristallen oder das intrinsische Dipolmoment mit der Cyclovoltammetrie bzw. der Impedanzspektroskopie bestimmt.

Der Schwerpunkt der Arbeit jedoch liegt auf elektrophoretischen Untersuchungen von Nanopartikeln. Hierfür werden einerseits Lichtstreuungs-Experimente verwendet, andererseits Messungen mit der Isotachophorese, einer bestimmten Form der Kapillarelektrophorese. Dabei werden zwei Ziele verfolgt:

Mit Gold-Nanopartikeln sollen *Spacer* entwickelt werden, das sind gut detektierbare Substanzen mit einer definierten Mobilität. Diese *Spacer* sollen dann verwendet werden, um die Grenzen der Zonen in der Isotachophorese klar zu detektieren und zu separieren. Durch die verbesserte Detektion soll die Steuerung des Elektrophoresexperiments verbessert werden, einerseits im Bezug auf die Kopplung zweier Trennmethode, andererseits im Blick auf eine Miniaturisierung der Versuchsanordnung. Da Gold-Nanopartikel eine hohe UV-Absorption haben, sind sie gut detektierbar und grundsätzlich als *Spacer* nutzbar. Daraus ergibt sich als Ziel, Gold-Nanopartikel elektrophoretisch zu untersuchen und Gold-Nanopartikel mit einer definierten Mobilität zu präparieren.

Halbleiter-Nanokristalle dagegen werden verwendet, um Bio-Moleküle zu markieren. Dafür müssen sie wasserlöslich sein und genügend funktionelle Gruppen an der Oberfläche haben, um die Bio-Kopplung zu ermöglichen. Außerdem muss das Verhältnis von Nanokristallen und Biomolekülen in der Lösung aufeinander abgestimmt werden, so dass es wichtig ist, die genaue Konzentration der Nanokristalle zu kennen. Daher war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Isotachophorese als Charakterisierungsmethode für Nanokristalle einzuführen. Mit der Isotachophorese kann sowohl die elektrophoretische Mobilität als auch ihre Konzentration bestimmt werden.

## **Teil II.**

# **Herstellung der Nanopartikel und Ligandenaustausch**

## 5. Herstellung der Nanopartikel

### 5.1. Gold-Nanopartikel

Da die Gold-Nanopartikel bereits sehr lange bekannt und gut erforscht sind [34], wurden sie für die Entwicklung der *Spacer* eingesetzt. Ihre Größe ist deutlich kleiner als die von Silica- und Polymerpartikeln. Außerdem haben sie eine hohe UV-Absorption aufgrund der Plasmonenresonanz (vgl. Abschnitt 2.2). Die Idee war, Gold-Nanopartikel auch als Modellsystem zu verwenden, um kolloidale und elektrophoretische Eigenschaften der Nanopartikel allgemein zu untersuchen. Dafür wurde das bekannte System der Gold-Nanopartikel verwendet, da in diesem, anders als bei den Halbleiter-Nanopartikeln, die Kristall-Eigenschaften sehr gut erforscht sind, und das Augenmerk auf die Liganden gelegt werden kann. Auch kann man bei den Gold-Nanopartikeln mit der Farbänderung der Lösung sehr leicht detektieren, wann eine Koagulation der Partikel stattgefunden hat. Wenn man den Ligandenaustausch auf Halbleiter-Nanokristalle übertragen könnte, so könnte man auch hier abschätzen, ob die Partikel während des Ligandenaustauschs koagulieren oder kolloidal stabil bleiben. Allerdings stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, dass diese Übertragung nicht so problemlos möglich ist, denn unterschiedliche Materialien haben einen Einfluss auf die Bindungsenergie der Liganden.

Eine gute Zusammenfassung über die Herstellung und Derivatisierung von Gold-Nanopartikeln gibt Yuhas [131]. In den folgenden Abschnitten soll nur auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Synthesen eingegangen werden. Dies sind zwei Synthesen direkt im wässrigen (*Gold-Citrat*) oder polaren (*Gold-MBS*) Medium, und zwei Synthesen in einer organischen Matrix (*Gold-Toluol* und *Gold-Chloroform*).

#### 5.1.1. Gold-Nanopartikel mit Citrat als Ligand (*Gold-Citrat*)

Die Gold-Nanopartikel in wässriger Lösung mit Citrat als Ligand wurden nach einer Methode hergestellt, die von Turkevitch et al. beschrieben [119] und von Frens weiterentwickelt wurde [35]. Dabei diente das Citrat sowohl als Reduktionsmittel für die

Gold-Ionen wie auch als Ligand für die Stabilisierung der Nanokristalle in Wasser. Die Synthese wurde nach Kimura et al. durchgeführt [59]:

Es wurden 106 ml einer 2,2 mM Lösung von Natriumcitrat in Wasser hergestellt (68,58 mg in 106 ml Wasser) und bei 100°C für 10 min gerührt. Dann gab man 1 ml einer 24,3 mM Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , 50 % Gold-Gehalt) in Wasser (8,25 mg in 1 ml Wasser) zu. Nach einigen Minuten wurde die Lösung rot. Nach 15 min Rühren bei 100°C entfernte man die Heizquelle und kühlte langsam auf Raumtemperatur ab. Die Nanopartikel wurden mit UV/Vis-Spektroskopie (Abbildung 6.5) und TEM (Abbildung 6.1) untersucht. Die Nanopartikel waren monodispers, hatten einen mittleren Durchmesser von 15,5 nm und zeigten die charakteristische Plasmonenresonanz bei 520 nm (siehe Abbildung 6.5). Die Partikellösung hatte einen pH-Wert von 5,9.

### 5.1.2. Gold-Nanopartikel mit Mercaptobernsteinsäure als Ligand (*Gold-MBS*)

Die Herstellung der Gold-Nanopartikel mit Mercaptobernsteinsäure als Ligand wurde durch die Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Natriumborhydrid in einer Mischung aus Methanol und Wasser nach Chen et al. durchgeführt [20]:

169,9 mg (0,5 mmol)  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , 50 % Gold-Gehalt) wurden in 3,4 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann wurden 187,5 mg (1,25 mmol) Mercaptobernsteinsäure in 100 ml Methanol gelöst und zu der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung gegeben. 25 ml einer 200 mM Lösung von Natriumborhydrid in Wasser (189 mg in 25 ml Wasser) wurden hergestellt, und mit einer maximalen Geschwindigkeit von 5 ml pro Minute zur oberen Lösung gegeben. Sofort wurde die Lösung dunkelbraun, und nach Zugabe von weiteren 10 ml fiel ein schwarzer Feststoff aus. Nach Zugabe von 5 ml 5 ml Natriumborhydridlösung war der pH der Lösung 2, nach Zugabe von 25 ml 8,2. Nach Zugabe der gesamten Natriumborhydridlösung rührte man noch eine Stunde. Der Rückstand wurde abzentrifugiert, dann zweimal mit einer 20 % Mischung von Wasser in Methanol und nochmal mit reinem Methanol gewaschen. Zuletzt wurde er mit Ethanol gewaschen. Das Verhältnis von Mercaptobernsteinsäure zu  $\text{HAuCl}_4$  wurde geändert, um die Größen zu variieren. So ergibt ein Verhältnis Mercaptobernsteinsäure/ $\text{HAuCl}_4$  (2,5/1) Partikel mit 2 nm Durchmesser, ein Verhältnis Mercaptobernsteinsäure/ $\text{HAuCl}_4$  (1/1) Partikel mit 1 nm Durchmesser [20]. Die Nanopartikel wurden mit UV/Vis-Spektroskopie und TEM charakterisiert.

Die Nanopartikel waren sehr polydispers. Sie zeigten keine typische Absorption bei 520 nm, weil die Plasmonenresonanz erst ab einer Partikelgröße von 2,5 nm Durchmesser auftritt [20].

### 5.1.3. Gold-Nanopartikel in Toluol (*Gold-Toluol*)

Die Herstellung der Gold-Nanokristalle mit einem Phasentransfer-Salz an der Phasengrenze Wasser/Toluol wurde von Brust et al. entwickelt [13]. Hier eine Beschreibung nach Gittins und Caruso [37]:

30 ml einer 30 mM wässrigen Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , 50 % Gold-Gehalt; 360 mg in 30 ml Wasser) wurden zu 80 ml einer 25 mM Lösung von Tetraoctylammoniumbromid (TOABr) in Toluol gegeben (846 mg TOABr in 80 ml Toluol). Der Übergang des Metallsalzes in die Toluolphase konnte innerhalb weniger Sekunden an der gelben Farbe der Toluolphase erkannt werden. 25 ml einer 400 mM frisch hergestellten Lösung von Natriumborhydrid in Wasser (378 mg in 25 ml Wasser) wurden zur gerührten Mischung gegeben, was das sofortige Einsetzen der Reduktion bewirkte. Nach 30 min wurden die beiden Phasen getrennt, die Toluolphase mit 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 M NaOH und dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, und schließlich über Molsieb getrocknet und aufbewahrt. Die Partikel wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie und TEM untersucht. Sie waren monodispers, hatten einen Durchmesser von 4,7 nm und zeigten die typische Plasmonenresonanz bei 520 nm. Die Konzentration der Gold-Nanopartikel in Toluol wurde gravimetrisch bestimmt und betrug 0,1 mg in 1 ml.

### 5.1.4. Gold- und Silber-Nanopartikel in Chloroform (*Gold-Chloroform* und *Silber-Chloroform*)

Die Gold- und Silber-Nanopartikel in Chloroform mit Octadecylamin (ODA) als Ligand wurden nach der Methode von Green und O'Brien hergestellt, die der Methode zur Herstellung der Halbleiter-Nanokristalle ähnlich ist [39, 40]:

Eine Mischung aus 25 g TOPO, 10 g ODA und 32,5 mg (0,86 mmol) Natriumborhydrid wurden auf 190°C erhitzt. 70 mg (0,2 mmol)  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , 50 % Gold-Gehalt) wurden in 7 ml 4-*tert*-butylpyridin gelöst und bei 190°C eingespritzt. Für die Herstellung der Silber-Nanopartikel wurde 34 mg (0,2 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in 7 ml 4-*tert*-butylpyridin verwendet. Die Reaktionslösung wurde sofort tief rot (bzw. gelb für Silber). Nach 30 min wurde die Heizquelle entfernt, und nachdem die Reaktionslösung auf 60°C abgekühlt war, wurden die Partikel mit 30 ml Methanol gefällt. Der Rückstand wurde in 100 ml Chloroform wieder aufgelöst und die Lösung hatte eine Bordeaux-rote (bzw. gelbe für Silber) Farbe. Die Partikel wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie und TEM untersucht. Sie waren monodispers, hatten einen Durchmesser von 6,4 nm und zeigten die typische Plasmonenresonanz bei 520 nm.

## 5.2. Halbleiter-Nanokristalle

### 5.2.1. CdSe-Nanokristalle

CdSe-Nanokristalle wurden nach dem etablierten Verfahren von Riegler und Nann [88] hergestellt. Darauf braucht hier aber nicht weiter eingegangen werden. Es wurden Nanokristalle, die in einer TOP/TOPO-Matrix und in einer HDA/TOPO-Matrix hergestellt wurden, verwendet.

### 5.2.2. CdTe-Nanokristalle mit Mercaptoessigsäure als Ligand(*CdTe-MAcOH-Nanokristalle*)

CdTe-Nanokristalle wurden nach einem Verfahren hergestellt, das von Resch et al. [104, 105] für CdTe und ZnTe-Nanokristalle in Wasser und für CdS-Nanokristalle in 1-Propanol entwickelt wurde. Diese Synthese ist der Synthese der *Gold-MBS-Nanopartikel* in methanolisch-wässriger Lösung verwandt. Genauso wie dort wird der Ligand und das Metallsalz in der Lösung vorgelegt. Dann gibt man im Fall der Gold-Nanopartikel ein Reduktionsmittel, im Fall der Halbleiter-Nanokristalle die Säure des Anions zu, um einen Salzaustausch zu erreichen. Die Herstellung der Nanokristalle erfolgte nach einer Vorschrift von Gaponik et al. [36]:

950 mg (2,35 mmol)  $\text{CdClO}_4$  und 495,5  $\mu\text{l}$  (5,7 mmol) Mercaptoessigsäure (MAcOH) wurden in 125 ml Wasser gelöst und mit 1 M NaOH auf pH 11 gebracht. Diese Lösung wurde in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitung vorgelegt. Dann leitete man für 2 h Stickstoff durch die Lösung, um den Sauerstoff zu verdrängen. 79 mg (0,46 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}$  wurde in einen anderen Schlenk-Kolben eingewogen und mit Stickstoff gespült. Zwischen den beiden Kolben wurde eine Gasbrücke angebracht, so dass der Stickstoff durch die  $\text{CdClO}_4$ -Mercaptoessigsäure-Lösung geleitet werden konnte. Dann gab man 25 ml 0,5 M HCl zu dem  $\text{Na}_2\text{Te}$ , und das entstehende  $\text{H}_2\text{Te}$ -Gas wurde mit dem Stickstoff-Strom durch die Gasbrücke in die  $\text{CdClO}_4$ -Mercaptoessigsäure-Lösung transportiert. Nach 3 h wurde die Gasbrücke entfernt und die Lösung wurde für 90 h bei 100°C gerührt. Nach 17 h und 24 h wurden Proben zur weiteren Untersuchung entnommen. Die Nanokristalle wurden mittels UV/Vis-, Photolumineszenz-Spektroskopie und TEM-Messungen charakterisiert. Nach 90 h hatten die Nanokristalle einen Durchmesser von 3,35 nm und eine Emissionswellenlänge von 586 nm.

Bei dem Versuch, die wässrigen CdTe-Nanokristalle zu dialysieren, koagulierten die Partikel und fielen aus. Das ist auf zwei Ursachen zurückzuführen, einerseits wird durch die Dialyse der pH-Wert angehoben, so dass die elektrostatische Stabilisierung schlechter wird und die Nanokristalle koagulieren, andererseits wird durch die Dialyse der Ligand aus der Lösung der Nanokristalle entfernt (was ja auch durchaus beabsichtigt war). Durch die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Liganden in der wässrigen Phase wurde die elektrostatische Stabilisierung soweit abgeschwächt, dass es zur Koagulation der Partikel kam.

## 6. Charakterisierung der Nanopartikel

Nanopartikel werden neben anderen physiko-chemischen Methoden vor allem mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) sowie UV/Vis- und Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert.

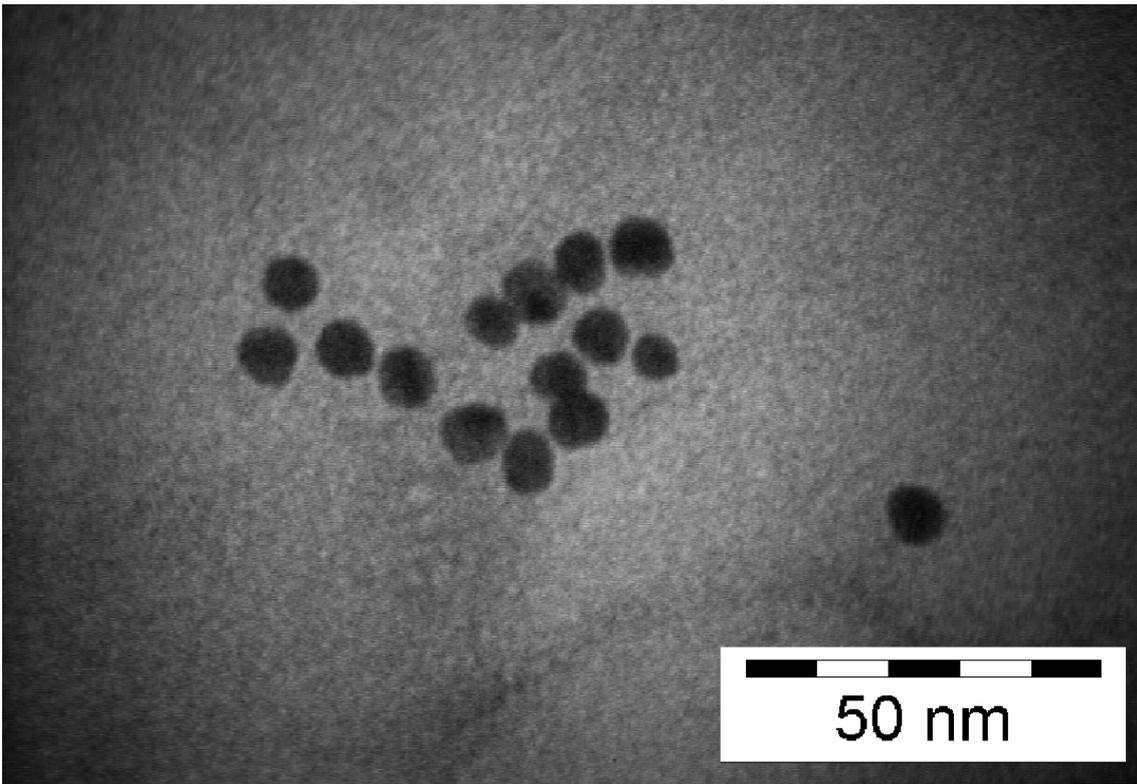
Mit TEM-Aufnahmen können Größe, Größenverteilung sowie die Form der Partikel bestimmt werden, nicht dagegen ihre Konzentration. Da die TEM eine Methode ist, bei der die Matrix der Partikel zerstört wird, sind Aussagen über das Koagulationsverhalten der Partikel gar nicht oder nur bedingt möglich.

Gold- und Silber-Nanopartikel lassen sich über ihre charakteristische Plasmonenresonanz bei 520 nm für Gold und 420 nm für Silber in der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie detektieren (siehe Abschnitt 6.2).

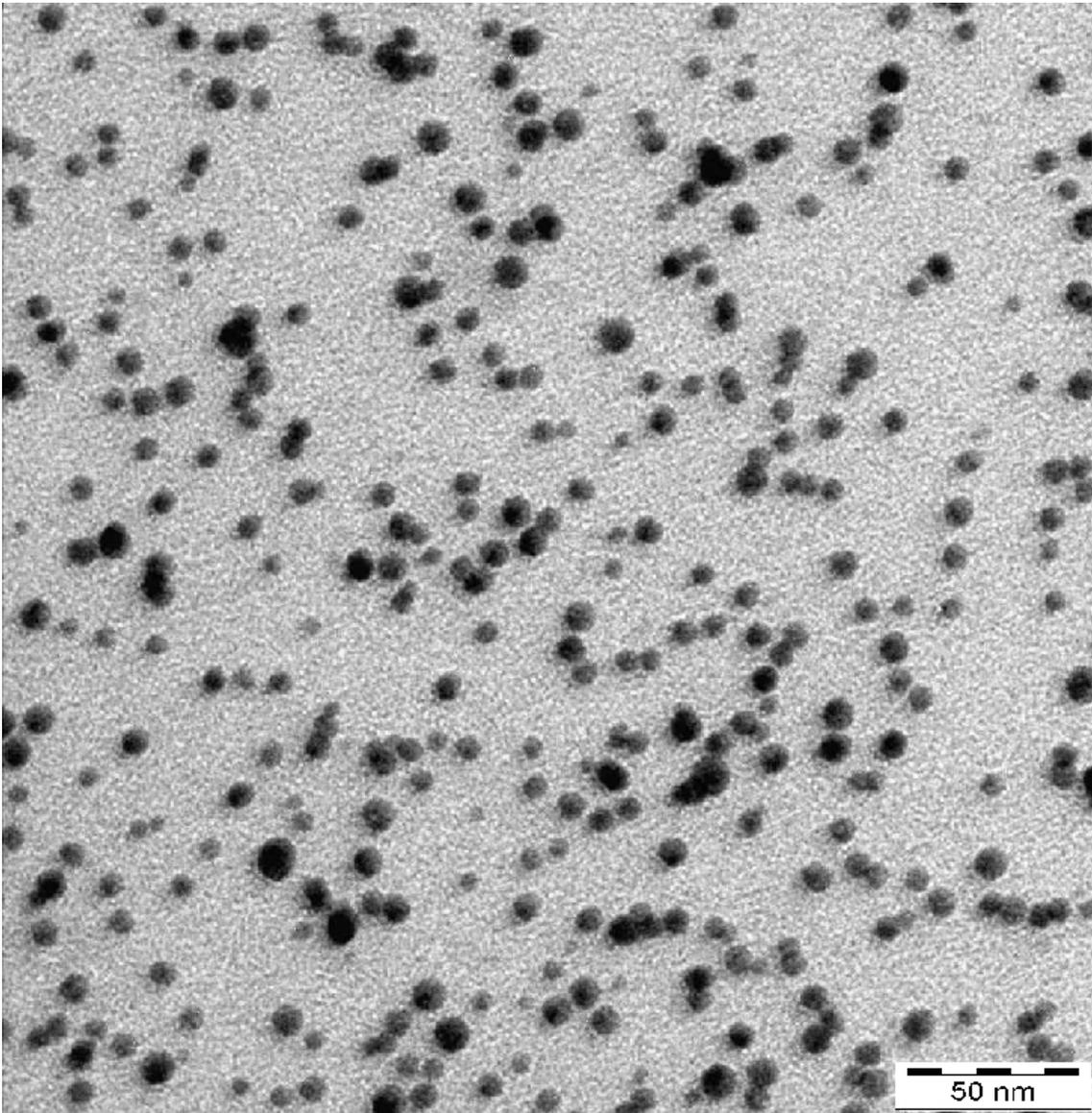
Bei den Halbleiter-Nanokristallen kann die Größe der Partikel nach dem Quantum-Size-Effekt aus der Emissionswellenlänge in der Photolumineszenzspektroskopie bzw. der Bandkantenabsorption in der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Darüber hinaus ist die Halbhöhenbreite der Emission der Halbleiter-Nanokristalle ein Maß für die Größenverteilung der Nanopartikel in der Probe.

### 6.1. Aufnahmen mit der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

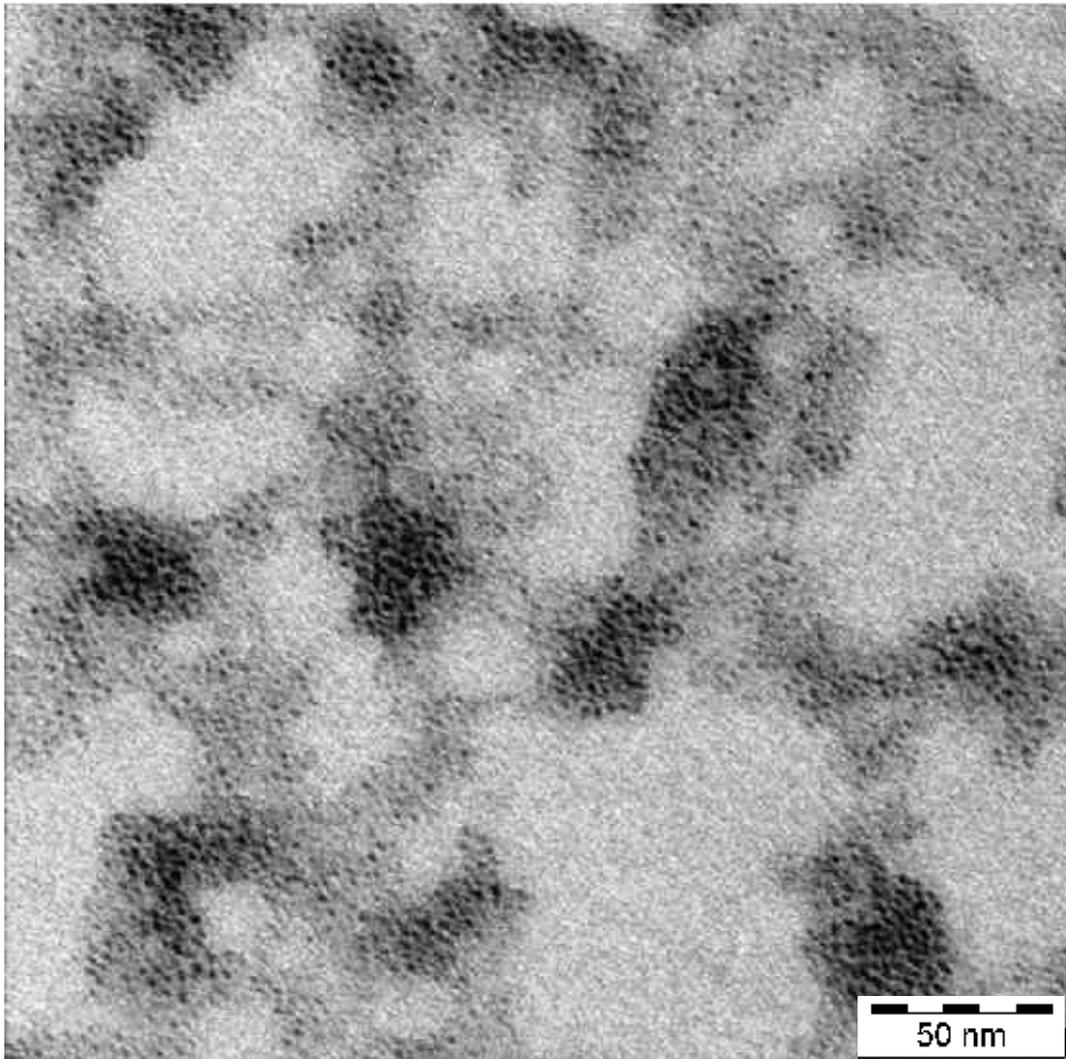
Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen der unterschiedlichen Gold-Nanopartikel zeigt sich, dass die in Toluol oder Chloroform vorliegenden Partikel sowie die Partikel mit Citrat-Ligand deutlich monodisperser sind als die Partikel, die direkt in einer wässrigen Lösung der Mercaptobernsteinsäure hergestellt wurden. Die Größen der *Gold-Toluol*-, *Gold-Chloroform*- und *Gold-Citrat*-Nanopartikel liegen im Bereich von 5-10 nm. Dagegen sind die *Gold-MBS*-Nanopartikel deutlich kleiner und liegen im Bereich von 2 nm. Entsprechend sind auch die wässrigen CdTe-Nanokristalle sehr klein und liegen in einem Bereich von 1-2 nm.



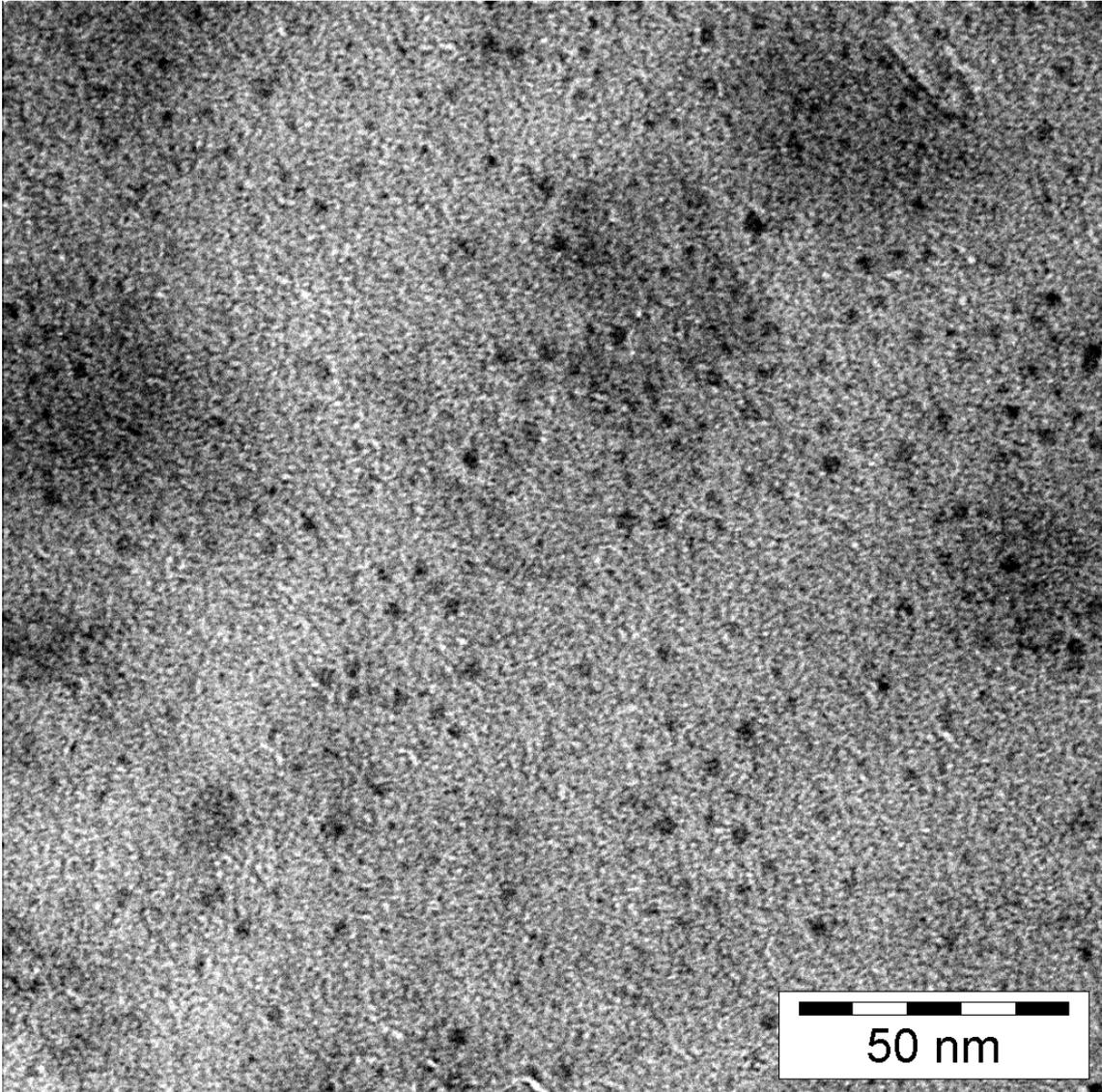
**Abbildung 6.1.:** TEM-Aufnahme von Gold-Citrat-Nanopartikeln, Durchschnittliche Größe: 15,5 nm (Aufnahme: E. Kuçur).



**Abbildung 6.2.:** TEM-Aufnahme von Gold-Chloroform-Nanopartikeln, Durchschnittliche Größe: 6,4 nm (Aufnahme: R. Thomann).



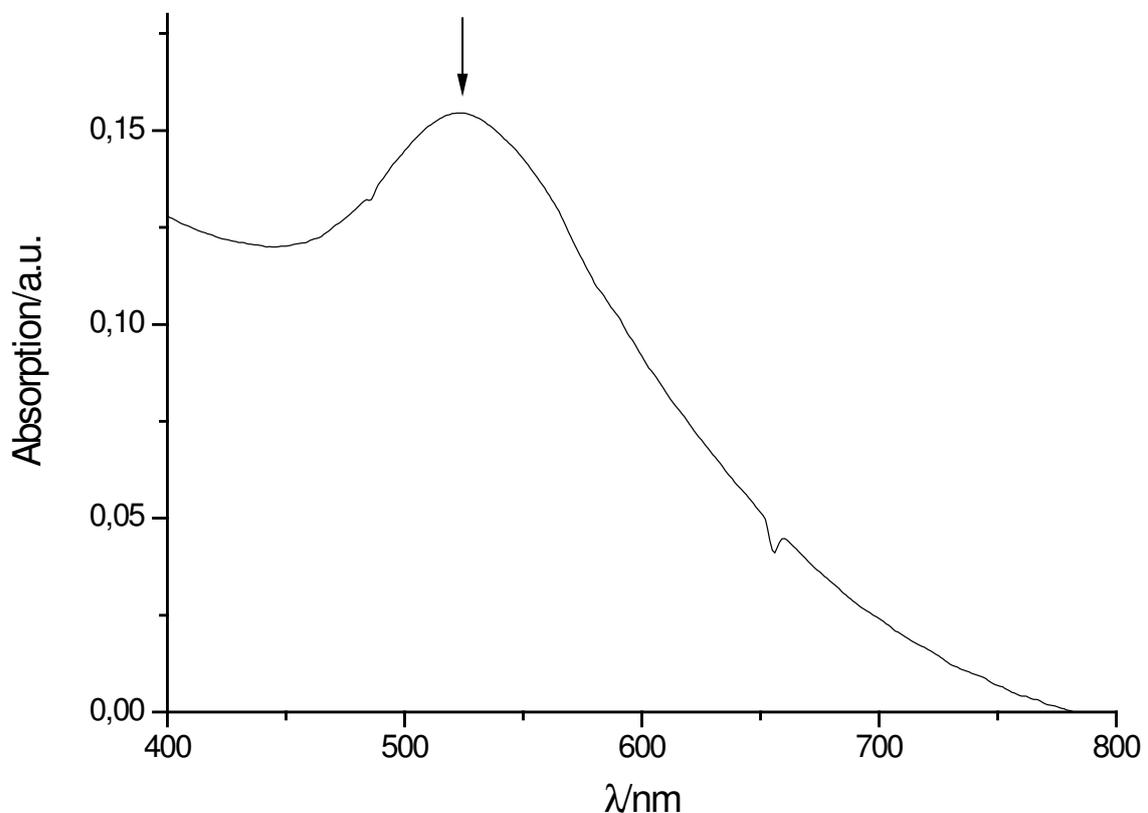
**Abbildung 6.3.:** *TEM-Aufnahme von Gold-MBS-Nanopartikeln, Durchschnittliche Größe: 2,3 nm (Aufnahme R. Thomann).*



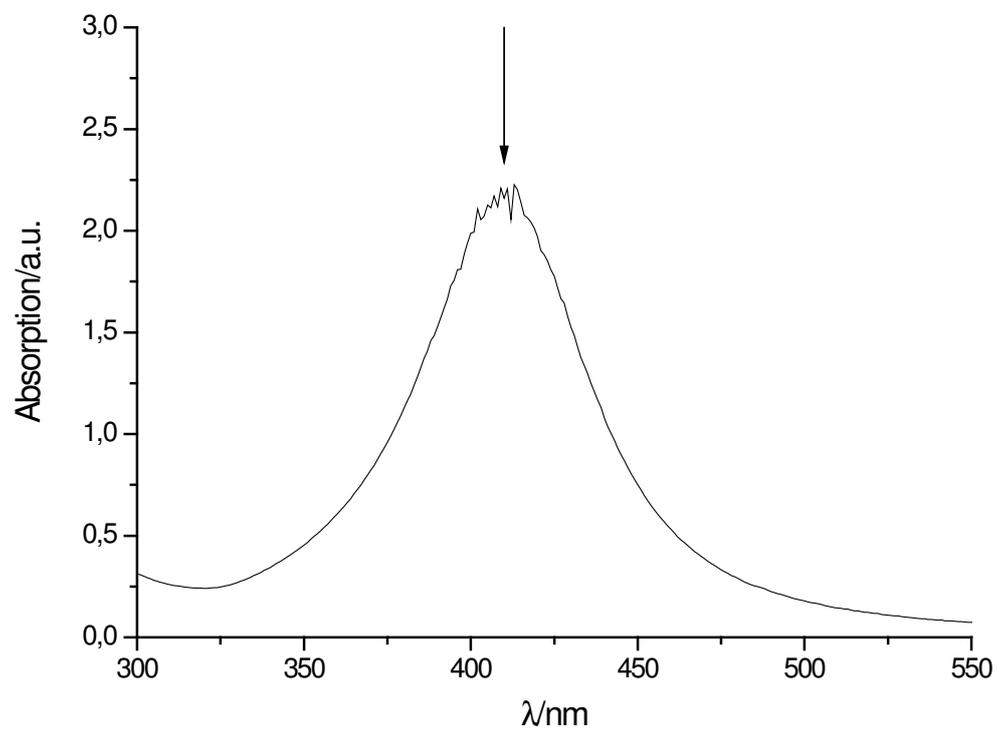
**Abbildung 6.4.:** TEM-Aufnahme von CdTe-MPS-Nanokristallen, Durchschnittliche Größe: 1,8 nm (Aufnahme R. Thomann).

## 6.2. Absorptionsspektren von Metall-Nanopartikeln

Metall-Nanopartikel lassen sich durch ihre Plasmonenresonanz charakterisieren, die eine vom Material abhängige charakteristische Absorptionswellenlänge hervorruft [86]. Diese liegt für Gold-Nanopartikel bei 520 nm, für Silber-Nanopartikel bei 420 nm [22]. Abbildung 6.5 zeigt ein Absorptionsspektrum für Gold-Partikel mit Citrat-Ligand in Wasser, Abbildung 6.6 für Silber-Partikel in Chloroform. Die Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von Form und Größe der Partikel spielt im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle [8, 73, 74].



**Abbildung 6.5.:** *Absorptionsspektrum von Gold-Citrat-Nanopartikeln, Plasmonenresonanz bei 520 nm.*



**Abbildung 6.6.:** *Absorptionsspektrum von Silber-Chloroform-Nanopartikeln, Plasmonenresonanz bei 420 nm.*

### 6.3. Größenbestimmung von CdTe-Nanokristallen anhand der Emissionswellenlänge

Da die Bandabstände der CdTe-Nanokristalle sich je nach Größe nach dem *Quantum-Size-Effekt* aufweiten, kann nach der Arbeit von Brus [12] der Radius  $r$  der Nanokristalle mit ihrer Emissionswellenlänge nach Gleichung 6.1 bestimmt werden.

$$r = \sqrt{\frac{h^2}{8(E - E_g)} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)} \quad (6.1)$$

mit  $h$ , dem Planck'schen Wirkungsquantum.  $E_g$  ist die Emissionsenergie der makroskopischen CdTe-Kristallstruktur und beträgt 1,44 eV.  $M_e$  ist die absolute Elektronenmasse, mit der dann die effektive Elektronenmasse von CdTe  $m_e = 0,09 * M_e$  und die effektive Lochmasse  $m_h = 0,11 * M_e$  berechnet wird. Die Emissionsenergie  $E$  des Nanokristalls in eV wird aus der Emissionswellenlänge  $\lambda$  gemäß

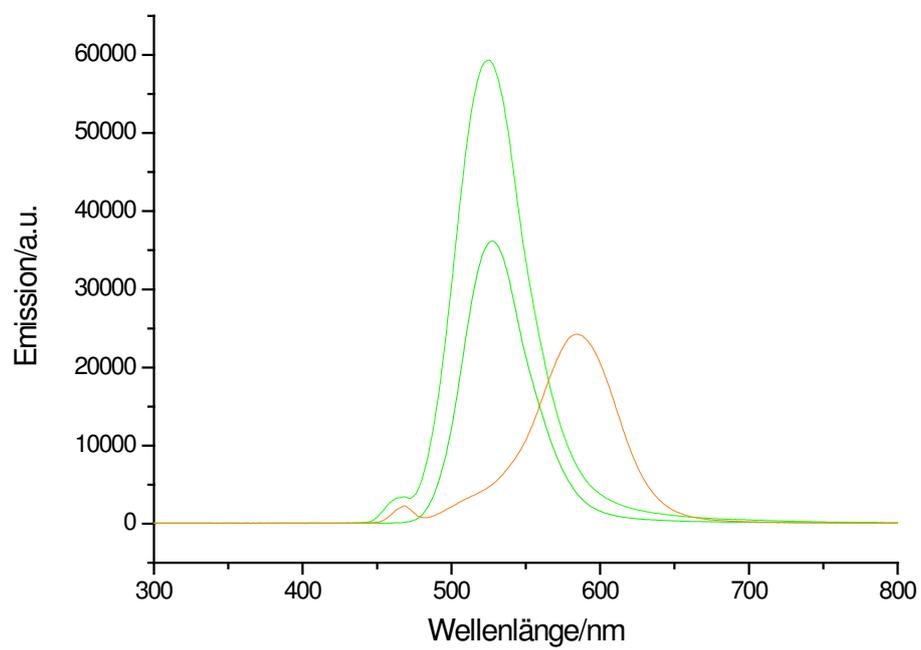
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.2)$$

mit  $e$ , der Elementarladung bestimmt.

Die Halbhöhenbreite der Emission ist ein Maß für die Größenverteilung. Die Größenverteilung der wässrigen CdTe-Nanokristalle ist relativ breit, die Halbhöhenbreite liegt bei 50 bis 60 nm. Im Vergleich zeigen monodisperse Halbleiter-Nanokristall-Kolloide in Chloroform Halbhöhenbreiten im Bereich von 20 bis 30 nm. Abbildung 6.7 zeigt die Fluoreszenzspektren der verschiedenen großen CdTe-Nanokristalle. Tabelle 6.1 fasst die Daten für die CdTe-Nanokristalle zusammen.

Rührzeit	Emission	Halbhöhenbreite der Emission	Absorption	Durchmesser
h	$\lambda$ /nm	nm	$\lambda$ /nm	nm
17	524	50	471	2,86
24	528	50	474	2,89
90	586	60	554	3,35

**Tabelle 6.1.:** Spektroskopische Daten der CdTe-Nanokristalle.



**Abbildung 6.7.:** Emissionsspektren der CdTe-MPS-Nanokristalle: Durchmesser 2,86 nm: hellgrün, Durchmesser 2,89 nm: dunkelgrün, Durchmesser 3,35 nm: orange.

## 6.4. Fotografien von kolloidalen Lösungen der Nanopartikel

Zusammenfassend sollen zuletzt einige Fotos der kolloidalen Lösungen gezeigt werden, auf denen man die charakteristischen Absorptions- bzw. Emissions-Eigenschaften der Nanopartikel erkennen kann.

Abbildung 6.8 zeigt kolloidale Lösungen von Gold- und Silber-Nanopartikeln. Man sieht die charakteristische Bordeaux-rote Farbe der Gold-Nanopartikel sowie die gelbe Farbe der Silber-Nanopartikel, die aufgrund der Absorption der Komplementärfarbe durch die Plasmonenresonanz zu Stande kommt. Ganz rechts sieht man eine Lösung von Gold-Nanopartikeln bei denen die Koagulation bereits eingesetzt hat. Dies führt zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanz zu höheren Wellenlängen, was wiederum zu einer Blaufärbung der Nanopartikel-Lösung verursacht (siehe Abschnitt 7.2.2). Abbildung 6.9 zeigt kolloidale Lösungen von CdTe-Nanokristallen unter UV-Bestrahlung. Dabei kann man deutlich die Zunahme der Emissionswellenlänge mit der Partikelgröße erkennen.



**Abbildung 6.8.:** Bild von kolloidalen Lösungen von Metall-Nanokristallen: links: Silber-Kolloid: gelb, Mitte: Gold-Kolloid: rot, rechts: koaguliertes Gold-Kolloid: blau (Aufnahme: E. Kuçur).



**Abbildung 6.9.:** *Bild von kolloidalen Lösungen von CdTe-Nanokristallen. Die Emissionswellenlänge nimmt mit zunehmender Rührzeit und Teilchengröße zu (Aufnahme: E. Kuçur).*

## 7. Veränderung von Kolloidlösungen

Sind die Nanopartikel im Lösungsmittel nicht genügend stabilisiert, so treten Alterungsprozesse der kolloidalen Lösungen ein, die letztendlich zu einer Sedimentierung der Partikel führen. Diese Alterungsprozesse sind in Abbildung 7.1 zusammengefasst.

Dabei gibt es zwei Wege, auf denen die kolloidalen Lösungen sich verändern:

Auf der linken Seite des Schemas sind die Partikel relativ gut stabilisiert, neigen jedoch untereinander zur lockeren Aggregatbildung. Dies führt dann mit der Zeit zu großen koagulierten Partikeln, die so schwer werden, dass sie durch die Liganden nicht mehr genügend in der Lösung stabilisiert sind und sedimentieren.

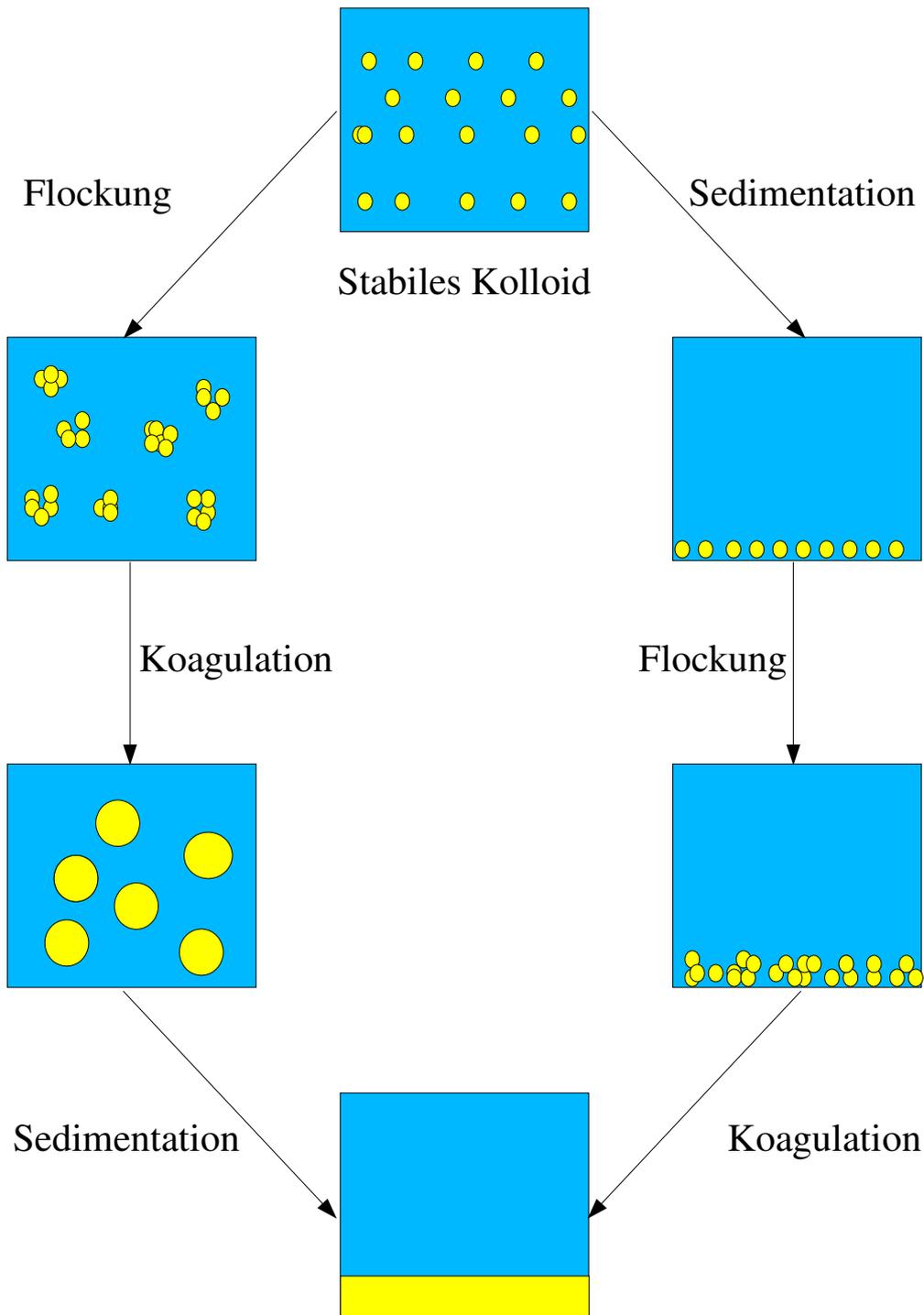
Auf der rechten Seite des Schemas sind die Partikel durch die Liganden nicht genügend in Lösung stabilisiert und fallen aus. Nach der Sedimentation bilden sie erst lockere Aggregate und koagulieren dann schließlich zu einem festen Bodensatz.

Das Ergebnis der beiden Prozesse ist das Gleiche: Die Partikel fallen aus der Lösung aus. Beim linken Weg kann die Sedimentation der Partikel über viele Zwischenstadien ablaufen, die auch wieder relativ stabil sein können. Daher kann es sehr lange dauern, bis die Partikel vollständig ausgefallen sind. Trotzdem bilden sich schon schnell Aggregate in der Lösung, und die kolloidalen Lösungen sind für viele Anwendungen nicht mehr zu gebrauchen. Mit dem linken Weg ist die Ostwald-Reifung verwandt, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Welche Parameter die Kolloidstabilität im Detail beeinflussen, wird durch die DLVO-Theorie qualitativ beschrieben, die in Kapitel 11 erklärt und diskutiert wird.

### 7.1. Ostwald-Reifung

Bei der Ostwald-Reifung koagulieren die Partikel nach dem auf der linken Seite beschriebenen Weg des Schemas in Abbildung 7.1. Der Degradationsprozess der Kolloidlösung wird ausgenutzt, um einen Reifungsprozess der Partikel zu erreichen. Die Koagulation wird gestoppt, wenn sich eine Lösung monodisperser Kolloide gebildet hat, weil diese theoretisch nicht weiter degradieren [26]. Da es oft sehr schwer ist,



**Abbildung 7.1.:** Alterungsprozesse in nicht stabilen Kolloidlösungen (verändert nach Dörfler [26]).

streng monodisperse Partikel herzustellen, lässt man polydisperse, relativ kleine Partikel gezielt koagulieren, und erhält dann nach erfolgter Ostwald-Reifung eine Lösung monodisperser Partikel.

Anders als bei dem in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen vollständigen Degradationsprozess sollten kolloidale Lösungen, die durch Ostwald-Reifung entstanden sind, stabil sein, und nicht ausfallen. Fallen die Partikel aus, so funktioniert die Ostwald-Reifung in diesem System nicht.

## 7.2. Veränderung von Gold-Kolloid-Lösungen

Die Veränderung der Gold-Kolloid-Lösungen kann mit Hilfe der Plasmonenresonanz verfolgt werden. Hierfür müssen zwei wichtige Effekte der Plasmonenresonanz betrachtet werden:

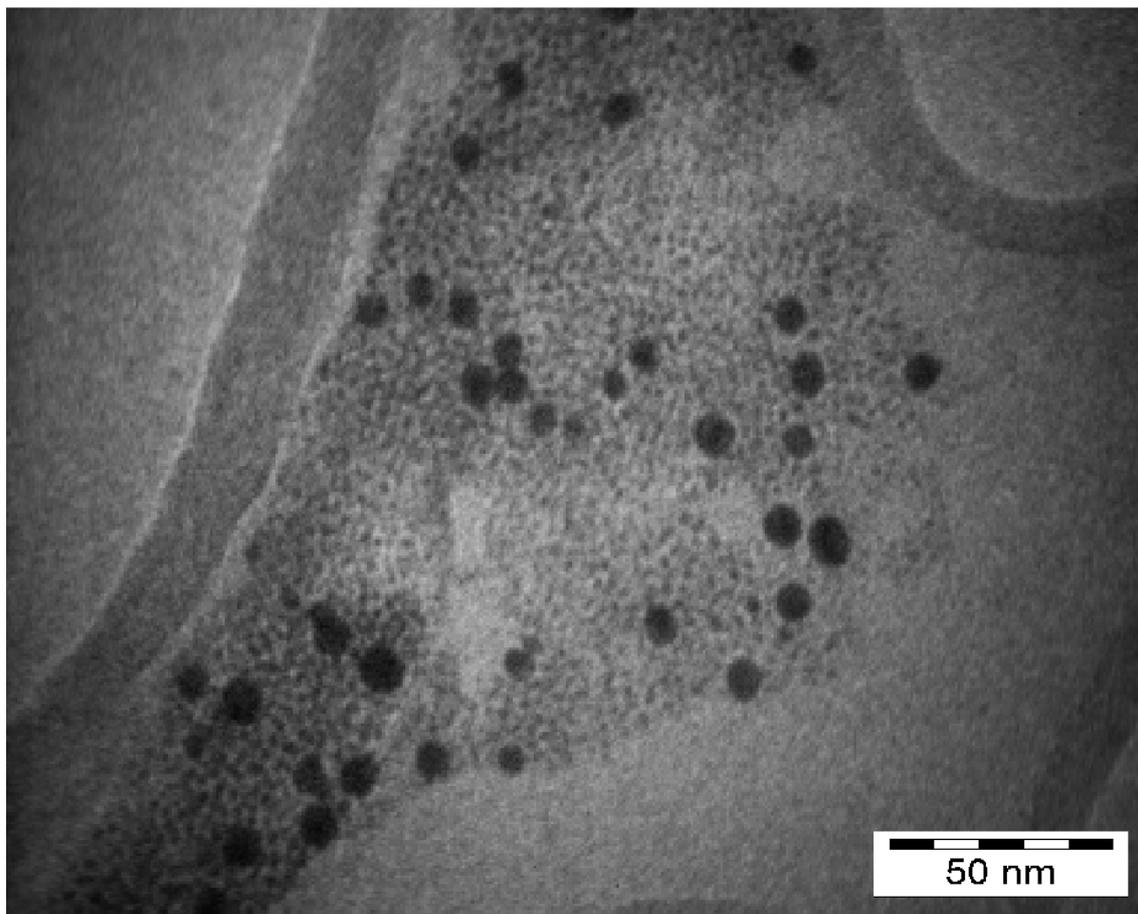
Erstens haben Gold-Nanopartikel, die kleiner als  $2,5 \text{ nm}$  sind, keine charakteristische Absorption durch die Plasmonenresonanz [1, 99]. Daher haben die *Gold-MBS*-Nanopartikel kein Maximum im Absorptionsspektrum bei  $520 \text{ nm}$ . Wachsen diese Partikel durch Ostwald-Reifung, so tritt auch die Absorptionsbande im Spektrum auf, wie in Abbildung 7.3 gezeigt wird.

Zweitens gibt es eine Höherverschiebung und Verbreiterung der Absorptionswellenlänge durch die Plasmonenresonanz, wenn die Partikel koagulieren [95]. Damit hat man die Möglichkeit, die Koagulation mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie zu verfolgen. Aber auch schon die visuelle Detektion ist sehr sensitiv und reicht in der Regel als Detektionsmethode aus. Abbildung 7.4 zeigt die typische Verschiebung im Absorptionsspektrum, Abbildung 6.8 zeigt ganz rechts die typische Blaufärbung koagulierter Gold-Nanopartikel, die visuell problemlos detektierbar ist. Beide Effekte werden an einem Beispiel im folgenden Abschnitt diskutiert.

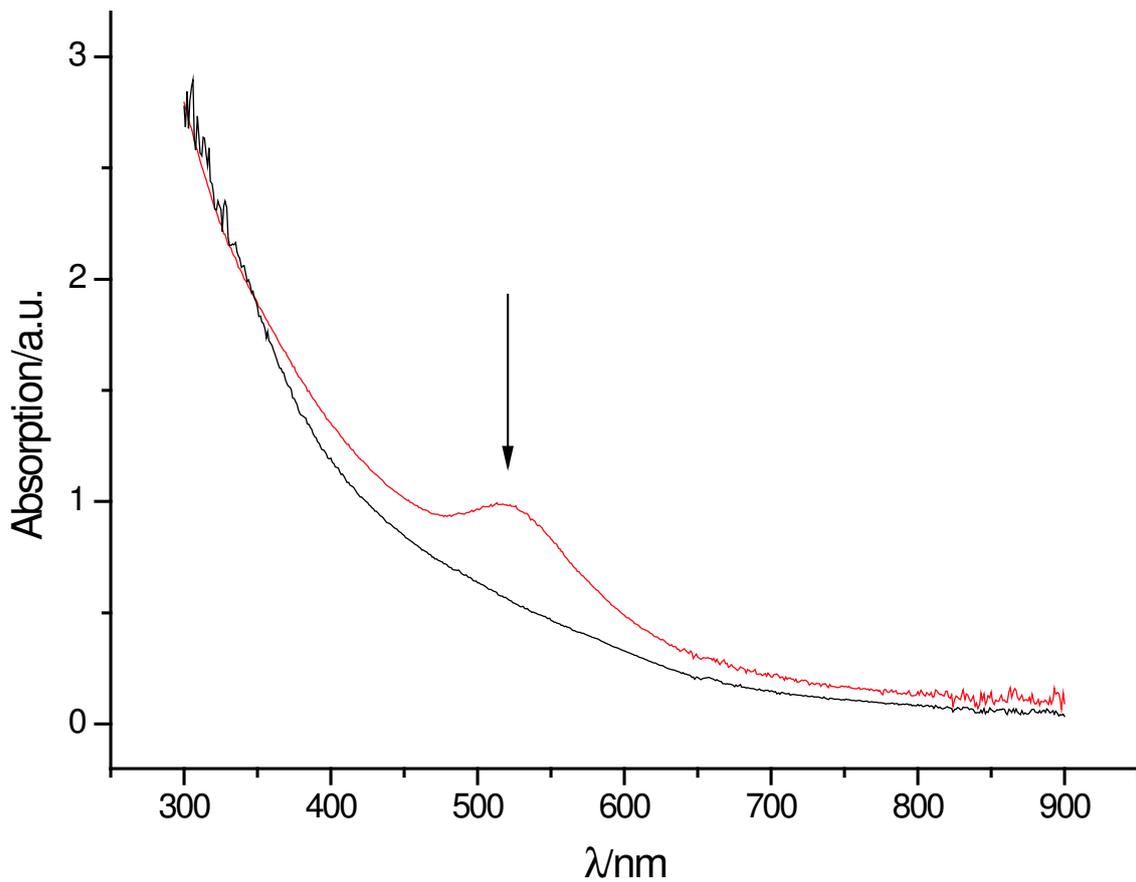
### 7.2.1. Reifungsprozesse bei den *Gold-MBS*-Nanopartikeln

Bei den *Gold-MBS*-Nanopartikeln können Reifungsprozesse der Lösung beobachtet werden, allerdings erst nach einem Jahr. Jedoch sind die Partikel trotz ihrer Polydispersität und kleinen Größe direkt nach der Synthese sehr stabil und können direkt für weitere Anwendungen eingesetzt werden. Nach einem Jahr findet man dann in der Lösung neben den kleinen ursprünglichen Partikeln mit  $1 \text{ nm}$  Durchmesser auch

Partikel mit 10 nm Durchmesser (siehe Abbildung 7.2), die aufgrund von Ostwald-Reifungsprozessen der Lösung entstanden sind. Dabei lagern sich einige kleine Partikel zusammen und bilden größere Aggregate, die mit der Zeit einen neuen größeren Partikel formen. Entsprechend der Theorie der Ostwald-Reifung verschwinden also die kleinen Partikel zu Gunsten von größeren. Da die Plasmonenresonanz erst bei größeren Partikeln ab 2,5 nm Durchmesser auftritt, ändert sich die Farbe dieser Partikellösungen von braun nach rot, wie man im Spektrum in Abbildung 7.3 erkennen kann.



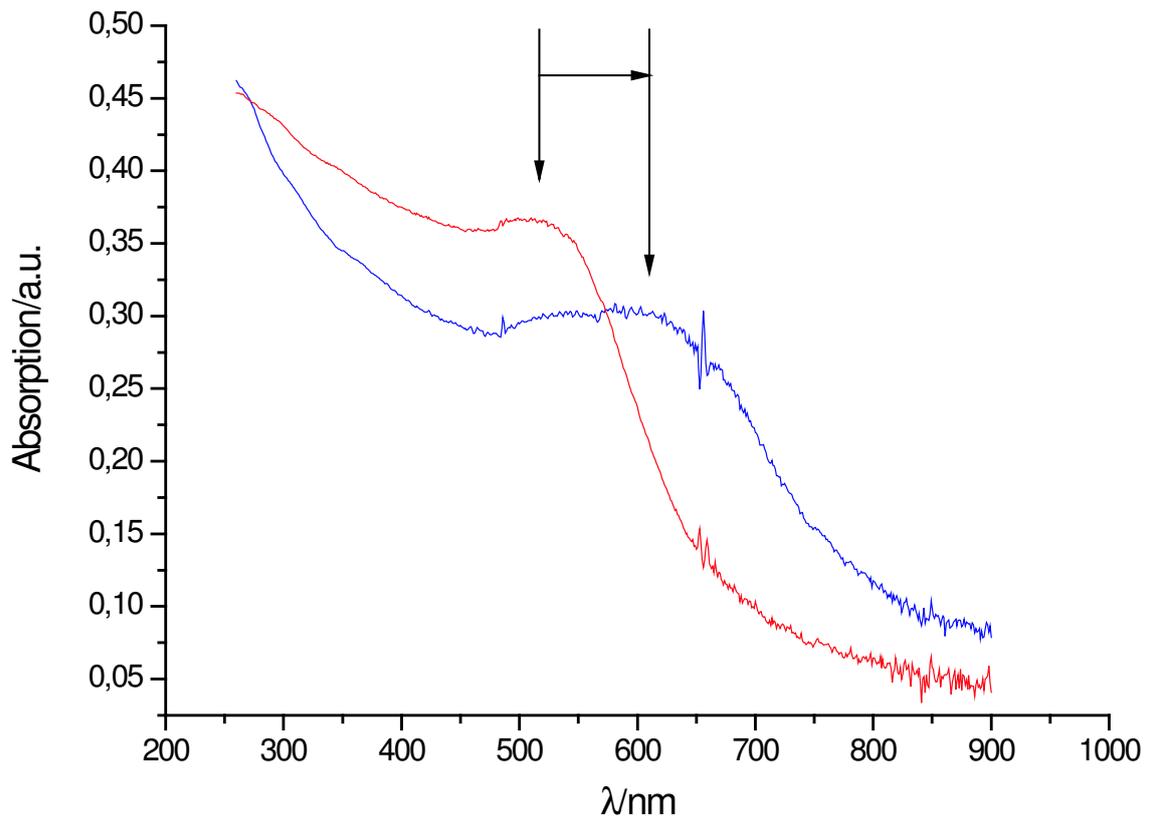
**Abbildung 7.2.:** TEM-Aufnahme von Gold-MBS-Nanopartikeln. Man sieht die großen Partikel mit 10 nm Durchmesser, die nach einem Jahr aufgrund von Ostwald-Reifung entstanden sind, neben den kleinen ursprünglichen Partikeln mit 1 nm Durchmesser (Aufnahme: T. Nann).



**Abbildung 7.3.:** Absorptionsspektrum einer frischen Lösung der kleinen Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser (dünne Linie) und einer Lösung der Gold-MBS-Nanopartikel nach einem Jahr, die Partikel mit 10 nm Durchmesser enthalten (dicke Linie). Man kann deutlich die Zunahme durch die Plasmonenresonanz bei 520 nm erkennen.

### 7.2.2. Koagulationsprozesse bei Gold-Nanokristallen

Die Stabilität der kolloidalen Lösungen der Gold-Nanopartikel lassen sich sehr gut an der Farbänderung der Lösung von Bordeaux-rot nach blau verfolgen [95] (siehe Abbildung 6.8). Schon ein beginnender Koagulationsprozess ist sofort an einer leichten Violett-Färbung der Lösung erkennbar. Nach einem Tag fallen die Partikel dann aus den blauen Lösungen als fester Bodensatz aus. Daher wurde in der Literatur von Weisbecker et al. [126] ein „Flockungs-Parameter“ eingeführt, der sich aus dem Integral unter dem Absorptionsspektrum zwischen 600 nm und 800 nm berechnet. Weitere Arbeiten verwenden die Zunahme der Absorptionswellenlängen der Plasmonenresonanz für Stabilitätsuntersuchungen von Gold-Nanopartikeln einerseits nach pH-Änderungen [69, 82, 133], andererseits aber auch aufgrund einer Destabilisierung der Kolloide nach einem Ligandenaustausch [5]. Da die Farbe der Gold-Nanopartikel-Lösungen ein gutes Indiz dafür ist, wie weit die Koagulation und Destabilisierung der Kolloide fortgeschritten ist, soll sie als Detektionsmethode bei den hier durchgeführten Untersuchungen verwendet werden. Wie man in Abbildung 6.8 sehen kann, ist die Farbänderung so signifikant, dass sie schon kleinste Koagulationsprozesse durch ein Blaufärbung der Lösung anzeigt, und in der Regel eine visuelle Detektion ausreicht. Werden die Lösungen blau oder zeigen gar keine Farbe, so kann davon ausgegangen werden, dass der Ligandenaustausch oder Phasentransferprozess nicht funktioniert, weil die Partikel koagulieren und ausfallen. Bleiben die Lösungen dagegen rot, so kann man annehmen, dass die Methode funktioniert, denn dann sind die Partikel nach wie vor kolloidal stabilisiert. Abbildung 7.4 zeigt exemplarisch die Veränderung der Spektren für eine Gold-Nanopartikel-Lösung mit Citrat-Ligand bei Erniedrigung des pH. Die Erniedrigung des pH führt zur Ablösung des Citrat-Liganden von der Oberfläche und damit zu einer Koagulation der Partikel.



**Abbildung 7.4.:** Absorptionsspektrum einer roten (rot) und einer blavioletten (blau) Lösung von Gold-Citrat-Nanopartikeln mit Citrat-Ligand. Eine rote Lösung bedeutet stabile kolloidale Lösung von Gold-Nanopartikeln, eine blaue Lösung bedeutet koagulierte Partikel.

## 8. Energetische Betrachtung des Ligandenaustauschs

Beim Ligandenaustausch an den Nanokristall-Oberflächen müssen fünf grundsätzliche Prinzipien betrachtet werden.

### 8.1. Entropiegewinn des Lösungsmittels bei der Abscheidung von Liganden auf einer Oberfläche

Nach dem Prinzip der Entropie wird in einem System Energie gewonnen, wenn es von einem geordneten Zustand in einen ungeordneten Zustand übergeht. Dies ist auch die allgemein treibende Kraft, wenn sich Ligandmoleküle aus einer Lösung auf einer Oberfläche abscheiden oder Mizellen bilden [2]. Die gelösten Ligandmoleküle werden durch die Lösungsmittelmoleküle stabilisiert, die einen *Käfig* um die gelösten Ligandmoleküle bilden. Der Käfig führt zu einer Ordnung der Lösungsmittelmoleküle, die verloren geht, wenn die Ligandmoleküle nicht mehr gelöst sind. Daher wird die Entropie des Lösungsmittels durch die Abscheidung der Liganden erhöht und dieser Vorgang ist thermodynamisch begünstigt. Auch ist klar, dass die Art des Lösungsmittels den Entropiegewinn beeinflusst, wodurch sich der Lösungsmiteinfluss beim Ligandenaustausch erklärt. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass der alte, sich ablösende Ligand sich wieder im Lösungsmittel lösen muss. Also muss der Entropiegewinn durch die Abscheidung des neuen Liganden auf der Oberfläche höher sein, als der Entropieverlust durch das Lösen des alten Liganden.

Gleichzeitig muss man auch den Bedeckungsgrad mit Liganden berücksichtigen. So wird der Bedeckungsgrad bei einem sterisch gehinderten Ligand, z. B. einem Ligand, der mehrere lange Alkylketten trägt, niedriger sein als bei einem Ligand, der lediglich eine lange Alkylkette trägt, die sich in eine Richtung in einer selbst-assemblierten Monolage (SAM-Schicht) ausrichten kann. Daher werden bei einem Ligandenaustausch von sterisch gehinderten Liganden zu Liganden, die weniger sterisch gehindert sind, mehr Ligandmoleküle auf der Oberfläche abgeschieden, als dort gleichzeitig wieder abgelöst werden. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Lösungsmittelentropie,

wodurch die Abscheidung weniger sterisch gehinderter Liganden zugunsten sterisch gehinderter begünstigt wird.

## **8.2. Stabilisierung der Kolloide durch die Liganden im Lösungsmittels**

In unpolaren Lösungsmitteln werden unpolare Liganden begünstigt sein, in polaren Lösungsmitteln dagegen eher Liganden mit polaren Endgruppen. So stabilisiert man z. B. in Chloroform die Nanokristalle mit langkettigen Alkylgruppen des Hexadecylamins oder Trioctylphosphins, in polarem Medium dagegen eher mit Carboxylgruppen der Mercaptobernstein- oder Mercaptoessigsäure. Ein Ligandenaustausch, bei dem eine Koagulation der Partikel verhindert wird, ist nur erfolgreich, wenn man ein Lösungsmittel findet, in dem die Partikel sowohl durch den alten als auch durch den neuen Liganden stabilisiert werden können. Dies ist bei semi-polaren Lösungsmitteln der Fall, wie es in Abschnitt 9.2.1 beschrieben wird. Weiterhin gibt es Liganden, die ihre Polarität je nach der Polarität des Lösungsmittels ändern. Liganden, die hierfür geeignet sind, sind hyperverzweigte Polymere [87].

## **8.3. Stabilisierung oder Destabilisierung aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Liganden**

Scheiden sich Liganden auf einer Oberfläche ab, so werden die einzelnen Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten und sich entweder stabilisieren oder destabilisieren. Bei Liganden mit langkettigen Alkylresten ist zu erwarten, dass die Alkylreste durch Van-der-Waals-Kräfte stabilisiert werden. Dies erklärt die gleichförmige Ausrichtung der Alkylketten wie es z. B. für Selbst-assemblierte Monolagen („Self-assembled Monolayers“(SAMs)) auf Gold beschrieben wird [120]. Entsprechend werden Liganden untereinander, z. B. durch endständige Carboxylgruppen, die sich aufgrund ihrer Ladung abstoßen, destabilisiert.

## 8.4. Sterische Destabilisierung der Liganden

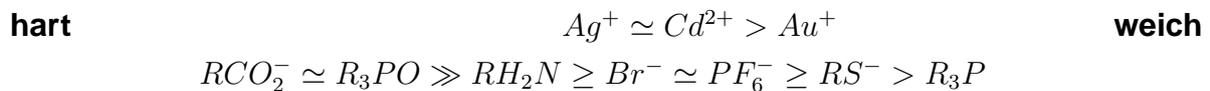
Ein weiterer wichtiger Punkt ist die sterische Destabilisierung der Liganden. So sind Liganden, die drei lange Alkylketten tragen, deutlich instabiler gebunden als Liganden, die nur eine lange Alkylkette tragen. Dies liegt daran, dass sich Liganden mit einer langen Alkylkette besser untereinander stabilisieren können, wenn sie sich als SAMs anordnen. Gleichzeitig ist der Bedeckungsgrad bei Liganden mit einer langen Alkylkette höher, was zu einer höheren Abscheidung von Liganden auf der Oberfläche und damit einer stärkeren Erhöhung der Lösungsmittelentropie führt.

## 8.5. Abschätzung der Stabilität der Partikel-Ligand-Bindung nach dem HSAB-Prinzip

Die Stabilität der Bindung zwischen Partikel und Ligand kann man mit dem HSAB-Prinzip („principle of **h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases“) abschätzen [127]. Beim HSAB-Prinzip werden Lewis-Säuren (im Fall hier Übergangsmetall-Kationen) und Lewis-Basen (im Fall hier Liganden mit freien Elektronenpaaren) in die Kategorien hart und weich eingeordnet. Bei den Lewis-Basen dürfen die freien Elektronenpaare nicht protoniert sein, so führt z. B. eine pH-Erniedrigung zur Protonierung der Amin- bzw. Carboxylgruppe und zur Ablösung des Liganden.

Grundsätzlich sind Verbindungen stabil, bei denen entweder zwei *harte* oder zwei *weiche* Partner aufeinander treffen. Dagegen sind Verbindungen, bei denen ein *harter* auf einen *weichen* Partner trifft, eher instabil. In dieser Arbeit werden Liganden an Gold- und Silber-Nanopartikeln sowie CdSe- und CdTe-Nanokristallen betrachtet. Nach der Ligandenbindung sind die Gold- und Silberatome formell einwertige Kationen [120], die Cd-Atome zweiwertige Kationen. Nach der HSAB-Einteilung sind sie Ionen von Übergangsmetallen mit niedriger Ladungszahl *weich*, wobei die Gold-Ionen als Vertreter der sechsten Periode noch etwas *weicher* sind als die Silber- und Cadmium-Kationen in der fünften Periode. Entsprechend müssen auch die Liganden eher *weich* sein, um stabile Bindungen zur Partikeloberfläche zu bilden. Die optimale Härte für die hier betrachteten Lewis-Basen haben Stickstoff- und Schwefelliganden. Dabei muss man allerdings berücksichtigen, dass die Härte des Liganden wiederum von Seitengruppen beeinflusst wird, so erhöhen lange Alkylketten oder sogar ein aromatisches System die *Weichheit* des entsprechenden Zentralatoms. Nach den nachfol-

gend vorgestellten Untersuchungen bilden Stickstoffliganden mit einer langen Alkylkette wie Hexadecylamin oder mit einem aromatischen System wie Dimethylaminopyridin stabile Bindungen zu den betrachteten Partikeloberflächen. Auch ist aus der Literatur bekannt, dass Thiol-Gruppen besonders gut an Gold-Oberflächen binden [120]. Folgendes Schema fasst die stabilen Verbindungen nach dem HSAB-Prinzip für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metall-Kationen und Liganden zusammen. Links stehen die *harten* Liganden, rechts die *weichen*. Entsprechend ihrer Härte sind auch die Metallkationen über den Liganden angeordnet, mit denen sie die stabilsten Verbindungen bilden.



Man muss davon ausgehen, dass die Stickstoff-, Brom-,  $PF_6^-$ - und Schwefel-Liganden in etwa gleich *weich* sind im Verhältnis zu den Metall-Kationen an der Partikel-Oberfläche, so dass ein Ligandenaustausch zwischen diesen Liganden von den anderen diskutierten Prinzipien beeinflusst wird.

## 8.6. Abschließende Bemerkung

Zusammenfassend ergibt sich, dass man zur abschließenden Bewertung der Partikel-Ligand-Bindung alle fünf genannten Prinzipien einbeziehen muss. Aus energetischer Sicht ist die Erhöhung der Lösungsmittelentropie die ausschlaggebende Triebkraft bei der Bindung von Liganden an Oberflächen. Ist diese dagegen für die sich neu anlagernden und für die sich ablösenden Liganden gleich, so müssen die anderen Prinzipien mit einbezogen werden.

## 9. Ligandenaustausch an Nanopartikeln

Die Eigenschaften der Oberfläche von Nanokristallen und der daran gebundenen Liganden bestimmen fundamental die Löslichkeitseigenschaften sowie die Kolloidstabilität der Partikel. Daher geht es bei der gezielten Veränderung dieser Eigenschaften darum, bestehende Liganden auszutauschen oder neue einzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden bei den Oberflächenmodifikationen der Nanopartikel chemisorbierte Liganden verwendet. Chemisorbierte Liganden sind chemisch (mehr oder weniger polar) an der Oberfläche gebunden. Die Bindungsstabilität kann mit dem *HSAB-Prinzip* abgeschätzt werden, wie es in Kapitel 8.5 beschrieben wurde. Diese Bindung ist stärker als bei physikalisch adsorbierten Molekülen, die aufgrund von Van-der-Waals-Kräften an die Oberfläche gebunden sind. Die physikalische Adsorption hat den Charakter einer Kondensation, die Chemisorption dagegen eher den Charakter einer chemischen Reaktion. Am besten gebunden sind Liganden, die den Nanopartikel in ein kovalentes Netzwerk einbinden, wie z. B. die Silica-Schale [23, 80]. Daher nehmen bezüglich der Stabilität die chemisorbierten Liganden eine Zwischenrolle zwischen physikalisch adsorbierten Liganden und Liganden mit einem festen Netzwerk ein. Dies hat einerseits den Vorteil, dass chemisorbierte Liganden gegen andere Liganden ausgetauscht werden können. Andererseits stehen jedoch nach der Theorie von Langmuir [4] bei der Chemisorption die Ligand-Moleküle in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Ligand-Molekülen auf der Oberfläche. Dies hat zur Folge, dass die Chemisorption von der Konzentration des Liganden in der Lösung, aber auch von anderen Einflüssen wie z. B. der Erhöhung des pH-Werts abhängig ist.

Es sollen Liganden behandelt werden, die Eigenschaften der Nanopartikel in wässrigen Systemen sowie in ionischen Flüssigkeiten verändern können. Dabei muss man wiederum drei verschiedene Methoden der Modifikation dieser Liganden betrachten. Im ersten Fall werden Nanopartikel in wässriger Lösung hergestellt und der Ligandenaustausch erfolgt nachträglich. Im zweiten Fall werden die Ziel-Liganden in wässriger Lösung vorgelegt und dann die Partikel hergestellt, so dass sich direkt die gewünschte Oberfläche bildet. Im dritten Fall werden die Nanopartikel in einer organischen Matrix

hergestellt und die Liganden werden durch einen anschließenden Phasentransferprozess ausgetauscht.

## **9.1. Ligandenaustausch an Gold-Nanopartikeln in wässriger Lösung**

### **9.1.1. Nachträglicher Ligandenaustausch mit Thiolen an wasserlöslichen Citrat-Gold-Nanopartikeln**

Gold-Nanopartikel können nach der Methode von Frens [35] durch die Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Citrat hergestellt werden (siehe Abschnitt 5.1.1). Dabei dient das Citrat gleichzeitig auch als stabilisierender Ligand für die Nanokristalle in wässriger Lösung. In der Literatur ist der Ligandenaustausch durch Mercaptobernsteinsäure beschrieben [60, 133]. Dieser Ligandenaustausch sollte modifiziert werden, so dass an der Oberfläche eine Mischung verschiedener Liganden gebunden werden kann. Im Idealfall sollte die elektroforetische Mobilität des Partikels mit einer Mischung aus positiv (Amine) und negativ geladenen (Säuren) Gruppen eingestellt bzw. verändert werden. Allerdings muss man bedenken, dass Nanopartikel mit solchen „gemischten“ Oberflächen einen isoelektrischen Punkt besitzen, wie es auch von Proteinen bekannt ist. Die elektroforetische Mobilität ist pH-abhängig, bei hohen pH-Werten wird sie negativ, bei niedrigen pH-Werten positiv, und bei mittleren pH-Werten wird sie am isoelektrischen Punkt sogar ganz verschwinden. Dies führt dann auch zwangsläufig zu einer Koagulation der Partikel am isoelektrischen Punkt, wenn keine weitere elektrostatische Stabilisierung mehr vorhanden ist (siehe Kapitel 11). Will man allerdings Nanopartikel entwickeln, die eine definierte Mobilität mit geringerer pH-Abhängigkeit besitzen, so sollte man Liganden mit nur einer Polarität auf der Oberfläche verwenden.

Die Gold-Nanopartikel werden wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben mit Citrat-Ligand hergestellt. Für den Ligandenaustausch wurden 10 ml der Lösung der Gold-Nanopartikel mit 10 mM-Lösungen verschiedener Liganden versetzt. Die Lösungen verändern ihre Farbe je nach zugesetztem Liganden. Eine rote Farbe der Lösung bedeutet stabile Kolloide, eine blaue Farbe bedeutet, dass bereits koagulierte Partikel vorhanden sind, die im weiteren zeitlichen Verlauf ganz ausfallen werden (siehe Abschnitt 7.2.2). Tabelle 9.1 fasst diese Beobachtungen zusammen.

Ligand	Farbe der Lösung	pH
10 ml 10 mM Mercaptoethansulfonsäure Natriumsalz	rot	6,3
5 ml 10 mM Mercaptoethansulfonsäure Natriumsalz 5 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid	blau fällt aus	6,5
10 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid	blau fällt aus	6,2
10 ml 10 mM Mercaptobernsteinsäure	rot	4,5
9,9 ml 10 mM Mercaptobernsteinsäure 0,1 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid	blau fällt aus	4,6
9 ml 10 mM Mercaptobernsteinsäure 1 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid	blau fällt aus	4,7

**Tabelle 9.1.:** *Ligandenaustausch bei Gold-Citrat-Nanopartikeln*

Wie man erkennen kann, ist der SAM-Austausch mit reinen Mercapto-carbonsäuren unproblematisch. Gibt man jedoch nur 1 % Cystamin zu, koagulieren die Partikel sofort. Dies kann man leicht dadurch erklären, dass das positiv geladene Cystamin negativ geladene Säuregruppen anzieht, und so die Koagulation der Partikel fördert. Offenbar reicht die relativ kleine Menge Cystamin schon aus, um die Nanopartikel untereinander zu verbinden und ein relativ stabiles Netzwerk aus Nanopartikeln zu bilden. pH-Effekte können ausgeschlossen werden, da die pH-Werte für die ersten drei Lösungen und die letzten drei Lösungen jeweils im gleichen Bereich sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es schon bei dem relativ unproblematischen System der Gold-Citrat-Partikel schwierig ist, eine gemischte Schicht mit entgegengesetzt geladenen Liganden auf die Oberfläche der Gold-Nanopartikel zu bringen. Man kann aus den beschriebenen Versuchen ableiten, dass die Einstellung der Oberflächenladung mit Molekülen entgegengesetzter Ladung schwierig ist, weil während der Bildung der gemischten Schichten die Partikel zur Koagulation neigen. Daher ist es einfacher, die Oberflächenladung über die Anzahl der Ladungen einer Polarität zu ändern, wie die Versuche mit dem Ligandenaustausch mit Mercapto-carbonsäuren zeigen.

Im folgenden Abschnitt soll die zweite Strategie beschrieben werden, bei dem die Ziel-Liganden vorgelegt werden, bevor die Nanopartikel hergestellt werden. Durch die Strategie, die Ziel-Liganden in-situ vorzulegen, wird versucht, die Koagulation beim Ligandenaustausch zu unterdrücken. Da mit Oberflächen, die positiv und negativ geladene Gruppen tragen, eine schnelle Koagulation der Partikel beobachtet wurde, wurde

außerdem die Strategie verfolgt, die elektroforetische Mobilität der Partikel über die Anzahl der Ladungen nur einer Polarität auf der Oberfläche einzustellen.

### **9.1.2. Vorlage der Thiol-Liganden in der Reaktionslösung vor der Nanopartikelbildung**

Bei dieser Methode, die bereits in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde, wurde der Ziel-Ligand zusammen mit der Tetrachlorgoldsäure vorgelegt und es wurden die Gold-Nanopartikel durch eine Reduktion mit Natriumborhydrid hergestellt. Es wurde Mercaptobernsteinsäure als Ligand verwendet, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben. Abweichend hiervon wurde der Reaktionslösung einmal 1% Mercaptoethanol und einmal 10% Mercaptoethanol im Verhältnis zur Mercaptobernsteinsäure zugegeben. Damit sollte einerseits die elektroforetische Mobilität der Partikel reduziert werden, indem sich weniger Ladungen auf der Oberfläche befinden, andererseits aber eine Stabilisierung im wässrigen Medium durch polarisierte Gruppen auf der Oberfläche erreicht werden. Wie in den Elektrophorese-Messungen in Abschnitt 14.4 gezeigt wird, hatte diese Methode keinen Einfluss auf die Veränderung der Mobilität und damit die Oberflächenladungen.

## 9.2. Ligandenaustausch an Metall-Nanopartikeln in organischen Lösungsmitteln

Die Gold-Nanopartikel wurden, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben, hergestellt und lagen in Toluol oder in Chloroform vor. Beim Ligandenaustausch der in Chloroform und Toluol stabilisierten Nanopartikel war das Ziel einerseits ein Phasentransfer in die wässrige Phase, um elektrophoretische Untersuchungen für weitergehende bioanalytische Anwendungen zu ermöglichen, andererseits die Stabilisierung der Gold-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten für elektrochemische Untersuchungen.

### 9.2.1. Ligandenaustausch an Gold-Nanopartikeln in Toluol

#### Phasentransfer mit Dimethylaminopyridin

Die Gold-Nanopartikel in Toluol konnten mit einer 100 mM Lösung von Dimethylaminopyridin (DMAP) in die wässrige Phase nach Gittins und Caruso überführt werden [37]. Die DMAP-Moleküle führten zu einer positiven Ladung auf der Oberfläche. Auch war die Stabilisierung mit DMAP relativ schwach, denn eine Dialyse gegen Wasser oder PBS-Puffer führte zur Koagulation der Partikel. Dies ist ein Effekt, der mit dem pH-Wert zu tun hat, denn die DMAP-Lösung hatte einen pH von 9, und bei der Dialyse stellte sich ein pH-Wert von 7 ein. Diese Beobachtung wurde auch dadurch gestützt, dass mit einer DMAP-Lösung der Phasentransfer nicht funktionierte, deren pH-Wert zuvor mit HCl auf 7 eingestellt wurde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei höheren pH-Werten die Elektronenpaare am Stickstoff des Pyridins bzw. der Aminogruppe protoniert wurden, und keine Chemisorption an der Gold-Oberfläche mehr möglich war. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass eine pH-Erhöhung zur Desorption der Liganden führte, nachdem die Amin-Liganden an die Oberfläche gebracht wurden. Da beim Phasentransfer mit DMAP mit relativ hohen Konzentrationen gearbeitet wurde, desorbierten die DMAP-Moleküle bei abnehmender Konzentration der umgebenden Lösung in der Dialyse. Weiterhin wurde versucht, DMAP an der Oberfläche durch andere Liganden auszutauschen. Tabelle 9.2 fasst die Beobachtungen zusammen.

Aus den Versuchen lässt sich wieder erkennen, dass es schwer war, auf eine positiv geladene Partikeloberfläche negativ geladene Liganden aufzubringen, ohne dass die Partikel koagulierten. Versuche mit reinem Cystamin als positivem Ligand wurden nicht weiter durchgeführt, weil eine negativ geladene Oberfläche anzustreben war, um in der Isotachophorese im günstigeren Anionenmodus arbeiten zu können (siehe Abschnitt 13.3).

Menge Gold-DMAP-Lösung	Ligand	Beobachtung
10 $\mu$ l	6,6 ml 10 mM Mercaptosulfonsäure Natriumsalz 3,3 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid pH 6,3	Partikel fielen aus
10 $\mu$ l	6,6 ml 10 mM Mercaptosulfonsäure Natriumsalz 3,3 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid pH 8,5 (BTP)	Partikel fielen aus
10 $\mu$ l	6,6 ml 10 mM Mercaptoessigsäure 3,3 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid pH 8,7 (BTP)	Partikel fielen aus
20 $\mu$ l	3,3 ml 10 mM Mercaptosulfonsäure Natriumsalz 1,7 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid pH 8,5 (BTP)	Lösung blau Nach Zugabe von 2 ml 10 mM NaOH: wieder rot Nächster Tag : ausgefallen
20 $\mu$ l	3,3 ml 10 mM Mercaptoessigsäure 1,7 ml 10 mM Cystamin Hydrochlorid pH 8,7 (BTP)	Lösung blau Nach Zugabe von 2 ml 10 mM NaOH: wieder rot Nächster Tag: ausgefallen
1 ml	1 ml 10 mM Mercaptobernsteinsäure	Partikel fielen aus
1 ml	1 ml 10 mM Mercaptopropionsäure	Partikel fielen aus

**Tabelle 9.2.:** *Ligandenaustausch an Gold-Toluol-Nanopartikeln nach dem Phasentransfer mit DMAP*

### Weitere Versuche mit direktem Phasentransfer

Neben dem Phasentransfer mit DMAP wurden analog weitere Phasentransfer-Protokolle getestet. Im Folgenden werden diese Versuche aufgelistet. Ausgangspunkt waren wieder die Gold-Nanopartikel in Toluol (*Gold-Toluol*).

- Für den Phasentransfer wurden 1 ml der *Gold-Toluol*-Nanopartikellösung mit 1 ml einer 100 mM DMAP-Lösung versetzt. Die wässrige Phase war rot gefärbt. Dann fügte man 10  $\mu$ l einer 100 mM Lösung von Mercaptobernsteinsäure zu. Die wässrige Phase blieb zuerst rötlich, nach einiger Zeit bildete sich ein dunkles Gel an der Phasengrenze zum Toluol.

- Für den Phasentransfer wurde 1 ml der *Gold-Toluol*-Lösung direkt mit 1 ml einer 100 mM Lösung von Mercaptobernsteinsäure versetzt. Nach zwei Stunden zeigte sich noch immer keine Färbung der wässrigen Phase. Dann gab man 10  $\mu$ l einer 100 mM DMAP-Lösung zu. Die wässrige Phase wurde sofort blau, und es gab einen schwarzen Niederschlag.
- Für den Phasentransfer wurden 1 ml der *Gold-Toluol*-Lösung mit 1 ml einer 100 mM Lösung von Mercaptobernsteinsäure versetzt. Die Idee war, dass sich die Mercaptobernsteinsäure an der Phasengrenze im Toluol löst, und es dort zu einen Ligandenaustausch mit dem Tetraoctylammoniumbromid kommt. Daher wurde nach zwei Tagen die wässrige Phase abgezogen, und 1 ml 20 mM NaOH zugegeben. Damit sollten die Säuregruppen der Mercaptobernsteinsäure auf der Oberfläche der Partikel deprotoniert werden, um den Übergang der Partikel in die wässrige Phase zu ermöglichen. Es fand kein Phasentransfer statt, weil die Löslichkeit der Mercaptobernsteinsäure in Toluol zu gering war.
- Für den Phasentransfer wurde 1 ml der *Gold-Toluol*-Lösung mit 1 ml einer 100 mM Lösung von Mercaptobernsteinsäure versetzt, die vorher mit NaOH auf pH 8 gebracht wurde. Man behandelte die Lösung im Ultraschallbad bei 60°C und erhielt einen schwarzen Niederschlag.
- Für den Phasentransfer wurde 1 ml der *Gold-Toluol*-Lösung mit 0,5 ml Butanol versetzt. Die Toluol-Lösung wurde blau, weil die Partikel durch Butanol gefällt wurden. Dann wurden 0,5 ml einer 100 mM Lösung von Mercaptobernsteinsäure, die vorher mit NaOH auf pH 8 gebracht wurde, zugegeben und im Ultraschallbad bei 60°C behandelt. Die Partikel fielen vollständig aus.

Der direkte Phasentransfer mit Mercaptobernsteinsäure an der Phasengrenze Toluol/Wasser analog zum Phasentransfer mit DMAP waren leider nicht möglich. Dies hatte mit der Löslichkeit der Mercaptobernsteinsäure zu tun, die in Wasser viel besser als in Toluol ist. DMAP dagegen ist unpolar und in Toluol löslich. Durch die Bindung an der Gold-Oberfläche wurde es positiv polarisiert so dass der Phasentransfer in die wässrige Phase möglich war.

### **Fällen der Gold-Nanopartikel in Toluol mit Dimethylaminopyridin**

Die Gold-Nanopartikel in Toluol konnten mit DMAP gefällt werden [37].

Dafür gab man 12 mg DMAP zu 1 ml der toluolischen Lösung der Gold-Nanopartikel. Die gefällten Nanopartikel waren in Wasser wieder redispergierbar mit der charakteristischen roten Farbe. Zu 1 ml dieser wässrigen Lösung wurden 100  $\mu\text{l}$  einer 100 mM Mercaptobernsteinsäurelösung gegeben, um einen Ligandenaustausch zu erreichen. Jedoch fielen die Partikel daraufhin aus. Alternativ wurden die gefällten Gold-Partikel direkt in 1 ml einer 10 mM Mercaptobernsteinsäure-Lösung aufgelöst. Die Partikel koagulierten, und die Lösung hatte eine bläuliche Färbung.

### **Fällen der Gold-Nanopartikel in Toluol mit Mercaptobernsteinsäure**

Entsprechend der Möglichkeit, Gold-Nanopartikel in Toluol mit DMAP zu fällen, wurde zur toluolischen Lösung direkt 17 mg Mercaptobernsteinsäure gegeben und die Gold-Nanopartikel gefällt. Nach Zugabe von 1 ml Wasser löste sich der Rückstand nicht vollständig, allerdings hatte die Phase eine leichte Rot-Färbung. Auch durch Zugabe von NaOH konnte die Löslichkeit nicht verbessert werden.

### **Fällen der Gold-Nanokristalle in Toluol mit Methanol**

Gold-Nanokristalle können aus Toluol mit Alkoholen gefällt werden. Dazu wurden zu 1 ml der toluolischen Lösung 1 ml Methanol gegeben, die Lösung wurde blau und der Niederschlag abzentrifugiert. Der Niederschlag löste sich weder in n-Butanol noch Di-oxan noch THF, die als Lösungsmittel für den weiteren Ligandenaustausch verwendet wurden.

### **Phasentransfer mit Hilfe eines semipolaren Lösungsmittels**

Das von Riegler [107] entwickelte Phasentransferprotokoll für den Phasentransfer von CdSe-Nanokristallen mit TOPO/TOP-Liganden in Chloroform in die wässrige Phase sollte auf die Gold-Nanopartikel in Toluol übertragen werden:

- 50  $\mu\text{l}$  Gold-Toluol-Lösung wurden mit 500  $\mu\text{l}$  Dimethylformamid (DMF) versetzt und 15 min gerührt. Dann wurde 50  $\mu\text{l}$  einer 100 mM Lösung von Mercaptoethansulfonat/Mercapto-

ethansulfonsäure (1/1) (pH 6) zugegeben. Die Lösung flockte aus. Der Rückstand wurde abzentrifugiert, und war in PBS-Puffer nicht wieder löslich.

- 50  $\mu\text{l}$  Gold-Toluol-Lösung wurden mit 500  $\mu\text{l}$  DMF und 50  $\mu\text{l}$  10 mM Mercaptopropionsäure versetzt und über Nacht gerührt. Es gab eine rötliche Phase. Dann gab man 1 ml Octan zu, um die Partikel zu fällen. Allerdings löste sich das Octan nicht in der DMF-Phase, in der die rote Farbe zurückblieb.
- 10  $\mu\text{l}$  Gold-Toluol-Lösung wurden mit 500  $\mu\text{l}$  THF und 50  $\mu\text{l}$  10 mM Mercaptopropionsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die Phase wurde dunkel, und es gab einen Niederschlag. Dann wurde der Rückstand in PBS-Puffer redispergiert, und nach der Behandlung mit Ultraschall gab es auch eine kurze Rot-Färbung. Auch durch die Zugabe von 100  $\mu\text{l}$  10 mM Mercaptopropionsäure konnte die Löslichkeit nicht verbessert werden.
- 50  $\mu\text{l}$  Gold-Toluol-Lösung wurden mit 500  $\mu\text{l}$  THF und 50  $\mu\text{l}$  10 mM Mercaptobernsteinsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die Phase wurde dunkel, und es gab einen Niederschlag.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass sich das Phasentransferprotokoll für CdSe-Nanokristalle in einer TOPO/TOP-Matrix in Chloroform nicht auf Gold-Nanopartikel mit Tetraoctylammoniumbromid-Liganden in Toluol übertragen lässt.

### 9.2.2. Gold- und Silber-Nanopartikel in Chloroform

Gold- und Silber-Nanopartikel wurden ähnlich der Synthese von Halbleiter-Nanokristallen in einer Mischung aus TOPO und ODA durchgeführt. Wie in Abschnitt 10 diskutiert wird, war davon auszugehen, dass sich nur ODA auf der Oberfläche der Partikel befand.

#### Phasentransfer mit Dimethylaminopyridin

Entsprechend des Phasentransfers von Gold-Partikeln in Toluol mit DMAP wurde versucht, die Gold- und Silber-Nanopartikel in Chloroform mit DMAP in die wässrige Phase zu bringen. Dieser Versuch schlug fehl, da ODA viel weniger sterisch gehindert ist als das TOA auf den *Gold-Toluol*-Nanopartikeln. Daher ist die SAM aus ODA viel stabiler an der Partikeloberfläche gebunden als das ODA. Auch das Lösungsmittel wird einen Einfluss haben; so ist die Löslichkeit von Wasser in Toluol höher als von Wasser in Chloroform. Daher wird es an der Phasengrenze zwischen Chloroform und Wasser

zu einer geringeren Durchmischung kommen als beim Toluol, was den Phasenübergang benachteiligt. Um das auszuschließen, wurden die Metallpartikel in Chloroform mit Methanol gefällt und in Toluol wieder aufgelöst. Auch jetzt war kein Phasenübergang mit DMAP von der Toluol-Phase in die Wasserphase zu beobachten. Dies spricht dafür, dass der nicht-funktionierende Ligandenaustausch von ODA zu DMAP nur mit der Bindungsstärke des Liganden an der Gold-Oberfläche zu tun hatte.

### **Weitere Versuche mit direktem Phasentransfer**

Für den direkten Phasentransfer mit Mercaptopropionsäure wurde 1 ml der Gold-Chloroform-Lösung mit einer Mischung von 1 ml Mercaptopropionsäure in 1 ml Wasser versetzt. Der Phasentransfer fand nicht statt, weil das HDA gut an der Gold-Oberfläche stabilisiert war und nicht gegen die Mercatopropionsäure ausgetauscht wurde. Auch war die Löslichkeit von der Mercaptopropionsäure viel schlechter in Chloroform als in Wasser, so dass der Anteil der Moleküle für den Phasentransfer in der Chloroform-Phase viel zu gering war.

### **Abfällen der Gold- und Silber-Nanopartikel mit Methanol in Chloroform und Wiederauflösung mit einem semipolaren Lösungsmittel**

Die Gold- und Silbernanopartikel wurden in 1 ml chloroformischer Lösung mit 1 ml Methanol gefällt. Um überschüssigen Ligand zu entfernen, wurden die Partikel wieder in 1 ml Chloroform aufgelöst und erneut mit 1 ml Methanol gefällt. Diese Prozedur wurde nochmal wiederholt. Um einen Phasentransfer in die wässrige Phase zu erreichen, wurde versucht, den Rückstand in verschiedenen semipolaren Lösungsmitteln wieder aufzulösen. In n-Butanol und Dioxan löste sich der Rückstand nicht auf, in n-Octanol war eine leichte Löslichkeit mit blauer (Gold) bzw brauner (Silber) Farbe zu beobachten. In THF dagegen war eine sehr gute Löslichkeit zu vorhanden, was im nächsten Abschnitt genauer ausgeführt wird.

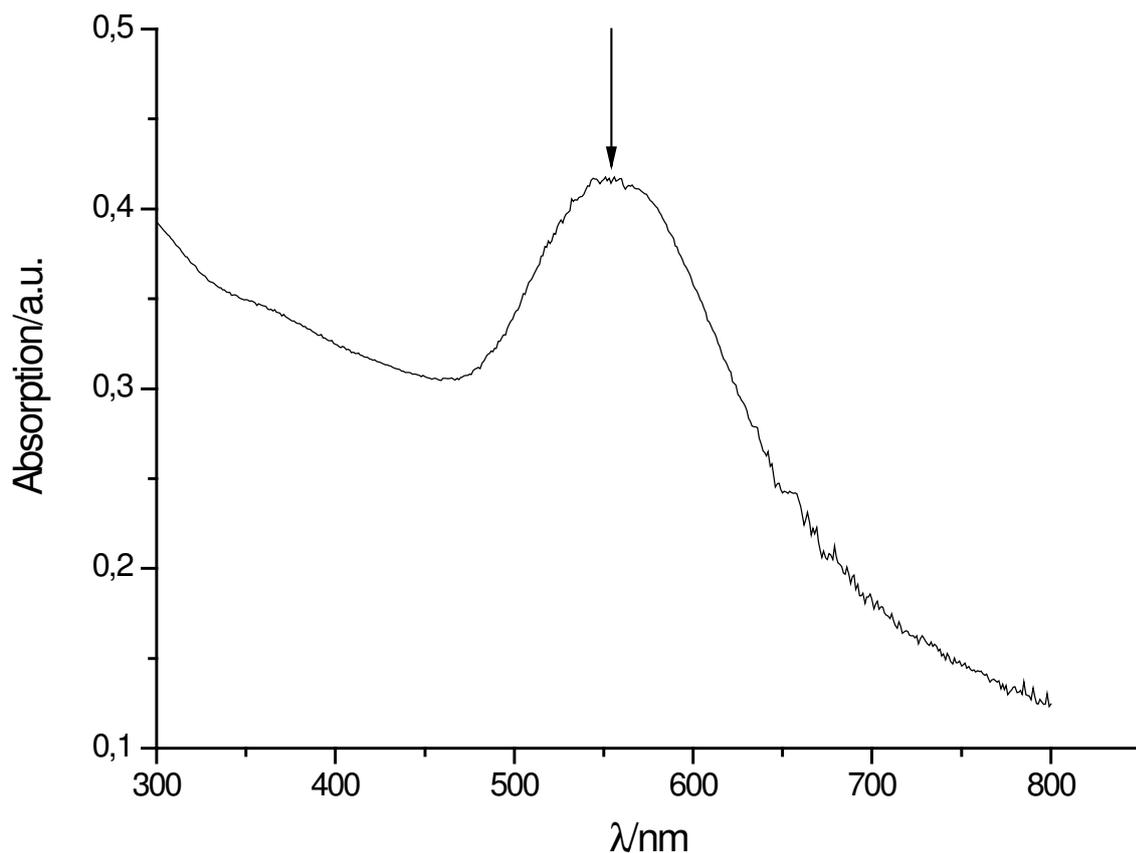
### **Ligandenaustausch an den Gold- und Silber-Nanopartikeln mit Hilfe des semipolaren Lösungsmittels THF**

Die in 1 ml chloroformischer Lösung mit 1 ml Methanol gefällten und gewaschenen Gold-Nanopartikel wurden in 1 ml THF wieder aufgelöst. Um einen Ligandenaustausch

zu erreichen, wurden 10 mM Lösungen von verschiedenen Mercaptosäuren in THF verwendet, und die gefällten Partikel darin gelöst. Tabelle 9.3 fasst die Beobachtungen zusammen.

Ligand	Niederschlag	Löslichkeit in Wasser
Mercaptobernsteinsäure	nein	—
Mercaptopropionsäure	ja	nein
Mercaptoethansulfonsäure	ja	nein
Tiopronin	ja	nein
11-Mercaptoundecansäure	ja	ja

**Tabelle 9.3.:** Ligandenaustausch an Gold- und Silber-Nanopartikeln in THF-Lösungen



**Abbildung 9.1.:** Absorptionsspektrum der Gold-11MS-Nanopartikel.

In Tabelle 9.3 sieht man, dass zwar bei allen Liganden außer der Mercaptobernsteinsäure etwas ausfiel, aber nur bei der 11-Mercaptoundecansäure war der Rückstand wasserlöslich. Das heisst, dass bei den ersteren kein Ligandenaustausch stattgefunden hat, sondern nur aufgrund von gelösten polaren Molekülen im Lösungsmittel die Partikel gefällt wurden (Aussalzen der Partikel). Dagegen fand bei 11-Mercaptoundecansäure ein Ligandenaustausch statt, denn die Partikel waren wasserlöslich mit der charakteristischen roten Farbe. Abbildung 9.1 zeigt ein Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel in Wasser mit 11-Mercaptoundecansäure als Ligand.

Entsprechendes wurde für Silber-Nanopartikel beobachtet. Die Silber-Nanopartikel mit 11-Mercaptoundecansäure als Ligand lösten sich in Wasser mit der charakteristischen gelben Farbe.

### 9.2.3. Ligandenaustausch zur Überführung der Gold-Nanopartikel in Chloroform in eine ionische Flüssigkeit

In Kapitel 17 werden Untersuchungen vorgestellt, bei denen CdSe-Nanokristalle mittels Cyclovoltammetrie (CV) in Lösung untersucht wurden. Dazu sind ionische Flüssigkeiten besonders geeignete Lösungsmittel, da sie kein zusätzliches Leitsalz benötigen. Die Löslichkeit der Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit wurde durch einen Ligandenaustausch an den CdSe-Nanokristallen erreicht, der in Abschnitt 9.3.2 beschrieben wird. Bevor der Ligandenaustausch mit CdSe-Nanokristallen untersucht wurde, wurde der Ligandenaustausch und die Löslichkeit mit den *Gold-Toluol*-Nanopartikeln untersucht. Das Toluol-System wurde gewählt, weil einerseits ein Phasentransfer-Salz verwendet werden konnte, das in der Literatur für die Stabilisierung von Gold-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten verwendet worden war [125], andererseits aber auch, weil Gold-Nanopartikel im Rahmen dieser Arbeit allgemein als Vergleichssystem für das Verhalten von Halbleiter-Nanopartikeln verwendet wurde.

Um einen überschüssigen Anteil an Liganden zu entfernen, wurden 5 ml Gold-Nanopartikel in Chloroform mit 5 ml Methanol gefällt. Dann löste man den Rückstand wieder in 5 ml Chloroform auf, und fällte erneut mit 5 ml Chloroform. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Zuletzt wurde der Rückstand in 5 ml Chloroform gelöst und mit 50,5 mg Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TDTMABr) versetzt. Dann ließ man die Lösung über Nacht rühren. 0,5 ml dieser Lösung gab man in 0,5 ml der ionischen Flüssigkeit [C<sub>12</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Dann wurde das Chloroform im Hochvakuum abgezogen. Die Partikel fielen in der ionischen Flüssigkeit aus.

Entgegen der Beobachtung für CdSe-Nanokristalle waren die Gold-Nanopartikel in der ionischen Flüssigkeit nicht löslich. Es zeigte sich dagegen, dass immer das Zusammenspiel von Partikelmaterial, Ligand und Lösungsmittel berücksichtigt werden muss. Daher konnten Gold-Nanopartikel auch nur bedingt als Modellsystem für Halbleiter-Nanokristalle dienen.

### **9.3. Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen**

Der Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen soll in dieser Arbeit nur im Hinblick auf die ionischen Flüssigkeiten und die hyperverzweigten Polymere behandelt werden.

#### **9.3.1. Ligandenaustausch und Phasentransfer an CdSe-Nanokristallen mit hyperverzweigten Polymeren**

CdSe-Nanokristalle wurden mit Hilfe von hyperverzweigten Polymeren in die wässrige Phase überführt. Dazu kann hyperverzweigtes Polyethylenimin mit 800 Da oder 25 kDa verwendet werden. Für genauere experimentelle Details siehe Literaturstelle [87]. Je nach der Polarität des Lösungsmittels können diese hyperverzweigten Polymere von hydrophobem zu hydrophilem Verhalten „umgeschaltet“ werden und sind daher für den Phasentransfer prädestiniert. In wässriger Lösung haben die Partikel ein positives  $\zeta$ -Potential. Durch Aufbringen von Polyacrylsäure auf die Oberfläche kann das  $\zeta$ -Potential in den negativen Bereich „umgeschaltet“ werden. Detaillierte Messungen mit der elektrophoretischen Lichtstreuung werden in Abschnitt 12.3.1 vorgestellt.

#### **9.3.2. Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen mit Tetradecyltrimethylammoniumbromid und -hexafluorophosphat zur Überführung in Ionische Flüssigkeiten**

Um die CdSe-Nanokristalle cyclovoltammetrisch zu vermessen, wurden sie in ionische Flüssigkeiten überführt. Für die cyclovoltammetrische Messungen wurden CdSe-Nanokristalle ohne Zinksulfid-Schale verwendet.

CdSe-Nanokristalle in Chloroform, die in einer TOPO/TOP bzw. TOPO/HDA-Matrix hergestellt wurden, wurden zum Reinigen dreimal mit Methanol gefällt und in Chloroform redispersiert.

giert. Die aufgereinigten Partikel gab man direkt in die ionische Flüssigkeit. Es wurden die ionischen Flüssigkeiten  $[C_{12}mim][Tf_2N]$ ,  $[C_6mpyr][Tf_2N]$  und  $[bmpyr][Tf_2N]$  verwendet.

Sowohl die CdSe-Nanokristalle mit TOP/TOPO-Ligand als auch die mit HDA-Ligand waren in  $[C_6mpyr][Tf_2N]$  und  $[bmpyr][Tf_2N]$  nicht, in  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  wenig löslich. Dies spricht dafür, dass Nanokristalle durch langkettige Alkylreste in ionischen Flüssigkeiten mit Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert wurden. Bei Cyclovoltammetrie-Messungen mit Partikeln mit HDA-Ligand war nur HDA detektierbar, bei den Partikeln mit TOP/TOPO-Ligand konnte man nichts detektieren. Die angewendete Methode zur Dispergierung der CdSe-Nanokristalle in den ionischen Flüssigkeiten war noch nicht befriedigend, und es wurde, wie im folgenden Absatz beschrieben, ein Phasentransfersalz verwendet.

Um die Löslichkeit der CdSe-Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten zu verbessern, wurde ein Tetraalkylammoniumsalz eingesetzt, das in der Literatur für den Phasentransfer wasserlöslicher Gold-Nanopartikel in die ionische Flüssigkeit verwendet wurde [125]. Die CdSe-Nanokristalle, die mit HDA stabilisiert waren, wurden nicht weiter verwendet, da das HDA auch in dem Bereich elektrochemisch aktiv war, wo die Oxidations- und Reduktionspotentiale für die Nanokristalle zu erwarten waren. Außerdem wurden alle weiteren Untersuchungen in  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  durchgeführt, weil hier die Löslichkeit der Nanokristalle bisher am besten war. Es war davon auszugehen, dass die Löslichkeit mit einem langkettigen Tetraalkylammoniumsalz an der Oberfläche auch in dieser ionischen Flüssigkeit am besten sein wird. Der Ligandenaustausch mit TDTMABr wurde wie oben für Gold-Nanopartikel beschrieben durchgeführt:

5 ml der CdSe-Nanokristalle mit TOP-Ligand in Chloroform wurden gewaschen wie oben beschrieben. Dann wurden sie zu 50,5 mg TDTMABr (das entspricht 30 mM in Chloroform) gegeben und über Nacht gerührt. Dann gab man 1 ml der Lösung zu 1 ml ionischer Flüssigkeit. Nachdem man das Chloroform am Hochvakuum abgezogen hatte, lösten sich die Nanokristalle homogen in der ionischen Flüssigkeit.

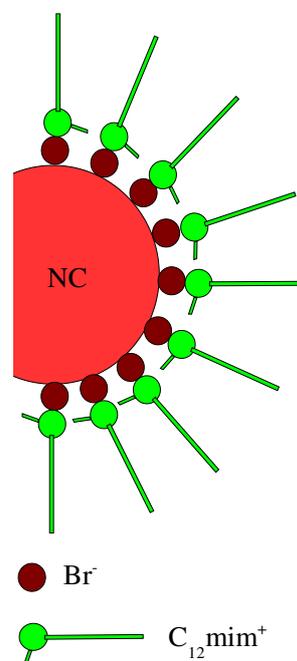
Für weitere cyclovoltammetrische Untersuchungen sollten CdSe-Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten ohne Brom-Ligand verwendet werden. Daher wurde TDTMAPF<sub>6</sub> aus TDTMABr durch eine Salzaustauschreaktion gewonnen.

TDTMABr wurde solange im Überschuss von  $\text{KPF}_6$  umkristallisiert, bis aus dem weißen Niederschlag bei der Verkochnung mit konz. Schwefelsäure kein Brom mehr freigesetzt wurde.

Zu 12,9 mg TDTMAPF<sub>6</sub> (das entspricht 30 mM in Chloroform) wurden 1 ml der CdSe Nanokristall-Lösung in Chloroform gegeben und über Nacht gerührt. Diese Lösung gab man dann zu 1 ml der ionischen Flüssigkeit. Nachdem das Chloroform am Hochvakuum abgezogen wurde, lösten sich die Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit.

Die Löslichkeit der CdSe-Nanokristalle in den ionischen Flüssigkeiten wird einerseits durch eine sterische Stabilisierung aufgrund der langen Alkyl-Kette des TDTMA bestimmt, daher ist es günstig, ionische Flüssigkeiten zu verwenden, deren Ionen ebenfalls lange Alkyl-Ketten tragen. Andererseits spielt aber das Bromid-Ion bei den Cyclovoltammetrie-Messungen in Kapitel 17 eine Schlüsselrolle. Daher wird ein anderer Lösungsmechanismus postuliert, wie in Abbildung 9.2 dargestellt.

Beim heterogenen Ladungstransfer von der Elektrode auf den Nanokristall in den Cyclovoltammetrie-Messungen befinden sich Bromid-Ionen auf der Oberfläche des Nanokristalls. Ausschlaggebend werden daher die Kationen der ionischen Flüssigkeit sein, die sich an die Bromid-Anionen an der Oberfläche anlagern und die Nanokristalle stabilisieren.



**Abbildung 9.2.:** Stabilisierung der Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit.

## 10. Zusammenfassung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der fünf Ligand-stabilisierenden Prinzipien

Zusammenfassend werden in den folgenden Abschnitten die Beobachtungen noch einmal unter dem Gesichtspunkt der fünf Ligand-stabilisierenden Prinzipien diskutiert.

### 10.1. Ligandenaustausch an *Gold-Citrat*-Nanopartikeln

Beim Ligandenaustausch von Citrat an den *Gold-Citrat*-Partikeln zur Mercaptobernsteinsäure sollte die Lösungsmittelentropie für den sich ablösenden und neu angelegerten Ligand ähnlich sein. Auch ist die Stabilisierung der Liganden untereinander wie im Lösungsmittel ähnlich. Daher muss die Bindung zwischen Gold-Ionen an der Oberfläche und dem Liganden betrachtet werden: Ein Thiol verdrängt eine Carbon-säure, also ein Schwefel-Ligand einen Sauerstoff-Liganden. Da der Sauerstoff-Ligand im Verhältnis zu Gold zu *hart* ist, ist die Gold-Thiol-Bindung begünstigt.

### 10.2. Ligandenaustausch an *Gold-Toluol*-Nanopartikeln

Bei den *Gold-Toluol*-Nanopartikeln liegt Bromid aus dem TOABr auf der Oberfläche [37]. In den Experimenten kann DMAP zwar als Stickstoffligand das Bromid verdrängen, nicht jedoch Liganden mit Thiolgruppen. Hier spielen verschiedene Einflüsse eine Rolle, wobei der hauptsächlichste Grund eine mangelnde Löslichkeit der relativ polaren Thiole in der organischen Phase ist, und damit auch eine unzureichende Stabilisierung der Nanokristalle nach erfolgtem Ligandenaustausch. DMAP ist so semipolar, dass es sich hinreichend sowohl in der organischen als auch der wässrigen Phase löst. Es stabilisiert die Nanokristalle noch hinreichend in Toluol, allerdings viel besser in Wasser, so dass ein Ligandenaustausch in Toluol und ein Phasentransfer nach Wasser problemlos möglich ist. Das Gegenion für das Bromid, das Teträocetylammioni-

um ist relativ groß und sterisch gehindert. So wird einerseits die Lösungsmittelentropie den Ligandenaustausch beeinflussen, da der Bedeckungsgrad mit dem Tetraoctylammoniumbromid im Verhältnis zu DMAP ungünstiger war, andererseits war die Destabilisierung der Liganden untereinander durch lange, sterisch gehinderte Alkylketten beim Tetraoctylammoniumbromid relativ hoch. Bezüglich der *Weichheit* des Liganden DMAP im Verhältnis zu den Thiol-Gruppen, muss man bedenken, dass DMAP durch die Mesomerie mit dem aromatischen System (+M-Effekt) einen relativ *weichen* Aminstickstoff besitzt.

### 10.3. Ligandenaustausch an *Gold-Chloroform-* und *Silber-Chloroform-Nanopartikeln*

Die *Gold-Chloroform-* und *Silber-Chloroform-Nanopartikel* tragen ODA als Ligand, da es im Vergleich zu TOPO viel besser auf der Oberfläche gebunden ist. Die Bindung des ODA auf der Oberfläche ist begünstigt, weil beim TOPO durch sterische Hinderung der Bedeckungsgrad niedriger ist, und damit weniger Lösungsmittelentropie frei wird als bei der Abscheidung von HDA. Die sterische Hinderung durch die drei Alkylketten der TOPO-Moleküle untereinander auf der Oberfläche führt außerdem zu einer Begünstigung des SAMs mit dem primären Amin ODA, das mit einer langen Alkylkette, die sich jeweils in die gleiche Richtung ausrichten kann, besser stabilisiert ist. Auch spielt die bessere Bindung zwischen der Gold- oder Silber-Oberfläche und dem Amin im Verhältnis zum Phosphinoxid nach dem *HSAB-Prinzip* eine Rolle.

Daher glückt der Ligandenaustausch mit DMAP wie bei den *Gold-Toluol-Nanopartikeln* nicht, da das SAM aus ODA zu stabil ist. Betrachtet man außerdem die Lösungsmittelentropie, so wird durch die Anlagerung von DMAP an der Partikeloberfläche wesentlich weniger Entropie gewonnen werden, als durch das Auflösen des relativ großen ODA verloren geht. Entsprechend kann der Ligandenaustausch zu Bromid mit TDTMABr nicht stattfinden, da das Octadecylamin-SAM sehr stabil ist. Außerdem hat das Kation des Bromids, das TDTMA, zwar nur eine lange Alkylkette, aber es ist trotzdem sterisch mehr gehindert als ein primäres Amin. Der Ligandenaustausch mit 11-Mercaptoundecansäure als Thiol ist möglich, nicht jedoch mit kürzerkettigen Thiolen, weil das neu entstehende SAM wieder durch lange Alkylketten stabilisiert wird. Auch wird die Lösungsmittelentropie für ODA und 11-Mercaptoundecansäure in THF relativ ähnlich sein, nicht jedoch für die kürzerkettigen Thiole. Daher kann der Phasentrans-

fer von ODA zur 11-Mercaptoundecansäure mit dem *HSAB-Prinzip* erklärt werden, das eine stabilere Bindung der Gold- und Silber-Oberflächen zu Thiolen als zu Aminen vorhersagt.

#### 10.4. Ligandenaustausch an CdSe-Nanokristallen

Die CdSe-Partikel in Chloroform wurden in einer TOP/TOPO-Matrix hergestellt. Trotzdem ist wahrscheinlich nur TOP auf der Oberfläche, obwohl die sterische Hinderung der beiden Liganden gleich groß ist, und sich daher die Lösungsmittelentropie und die Stabilisierung des SAMs für beide Liganden nicht unterscheiden wird. Da Sauerstoff aus dem Phosphinoxid jedoch im Verhältnis zu den Cadmiumionen an der Oberfläche nach dem *HSAB-Prinzip* zu *hart* ist, ist die Bindung mit dem *weicheren* Phosphor begünstigt.

TOP ist mit seinen drei Alkylketten sterisch gehindert und begünstigt den Ligandenaustausch zu SAMs mit einer Alkylkette. Nach dem *HSAB-Prinzip* ist der Phosphorligand im Verhältnis zu den Cadmium-Ionen zu *weich*, so dass ein Ligandenaustausch zu Schwefel oder Brom-Liganden wie auch Hexafluorophosphat begünstigt ist. Daher funktioniert der Ligandenaustausch mit Mercaptopropionsäure, TDTMABr und TDTMAPF<sub>6</sub>. Beim Ligandenaustausch mit TDTMAPF<sub>6</sub> hat der gesamte Hexafluorophosphatkomplex eine ähnliche *Härte* wie Bromid, was durch das Wechselspiel des *weichen* Phosphorzentralatoms mit den *harten* Fluoridliganden innerhalb des Komplexes zu Stande kommt.

Der Ligandenaustausch wurde auch an CdSe-Nanokristallen versucht, die in einer HDA-Matrix hergestellt wurden. Aber auch hier war das SAM aus HDA so fest gebunden, wie es schon bei den Gold-Partikeln diskutiert wurde, so dass der Ligandenaustausch mit Bromid nicht möglich war.

#### 10.5. Abschließende Bemerkung

Beim Aufbringen der Liganden muss man darauf achten, dass der pH-Wert so gewählt wird, dass die freien Elektronenpaare z. B. bei Carboxylgruppen oder Aminen nicht protoniert sind. So kann man z. B. beobachten, dass sich Citrat bei einem niedrigerem pH von der Oberfläche ablöst. Genauso verhält es sich mit DMAP, wenn man den pH-Wert erniedrigt. Auch lässt sich durch einen relativ hohen pH-Wert verhindern,

dass sich die Thiolgruppe vom Cystamin anstatt der Aminogruppe auf der Oberfläche anlagert.

## **Teil III.**

# **Elektrophorese von Nanopartikeln**

## 11. Kolloidstabilität und DLVO-Theorie

### 11.1. Kolloidstabilität

Wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt, gibt es zwischen den Partikeln abstoßende und anziehende Kräfte. Um eine stabile Partikellösung zu erhalten, müssen die abstoßenden Kräfte überwiegen. Die Partikel werden durch sterische Abstoßung oder elektrostatische Abstoßung stabilisiert, wie es in Abbildung 11.1 gezeigt wird.

Die sterische Abstoßung ist in unpolaren Lösungsmitteln wichtig, wenn lange Alkylketten die Koagulation der Partikel verhindern. Dies ist der Fall, wenn Nanopartikel in Chloroform oder Toluol mit TOPO, HDA oder Tetraalkylammonium-Salzen stabilisiert werden.

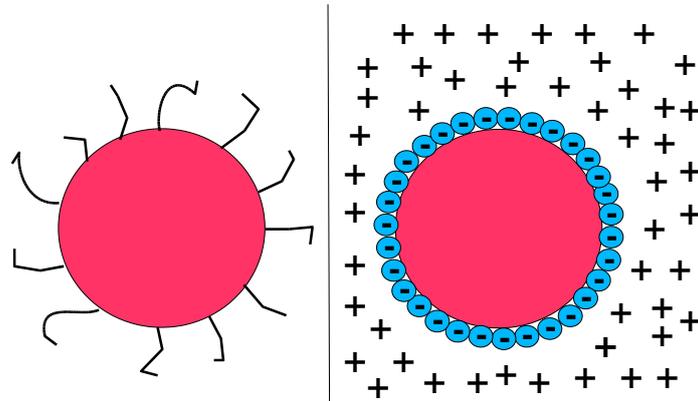
Die elektrostatische Stabilisierung dagegen ergibt sich aus der Abstoßung geladener Gruppen gleicher Polarität auf der Partikel-Oberfläche. Dies ist der Fall, wenn Nanopartikel in Wasser mit Carboxyl- oder Amingruppen, wie z. B. Citrat oder DIMAP stabilisiert werden.

Zwischen der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung gibt es Übergangsbereiche, so werden die *CdSe-PEI*-Nanokristalle einerseits durch die langen Ketten des hyperverzweigten Polymers sterisch stabilisiert, andererseits aber auch durch die geladenen Imin-Gruppen elektrostatisch.

Für optoelektronische Anwendungen sind die in unpolaren Lösungsmitteln stabilisierten Nanopartikel gut zu gebrauchen, dagegen sind für Anwendungen in der Nanobiotechnologie wasserlösliche elektrostatisch stabilisierte Nanopartikel notwendig, die mit ihren polaren Gruppen an Proteine und andere Bio-Moleküle gebunden werden können. Für eine Verwendung der Nanopartikel in bioanalytischen Experimenten ist eine Quantifizierung der elektrostatischen Abstoßung notwendig.

### 11.2. Elektrostatische Stabilisierung und DLVO-Theorie

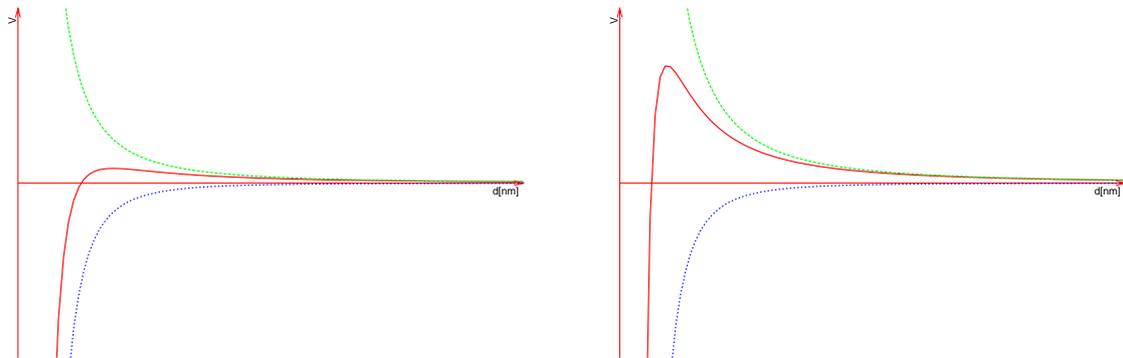
In wässrigen Lösungen spielt die elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel die Hauptrolle, die aufgrund geladener Gruppen an der Partikel-Oberfläche zu Stande kommt. Die DLVO-Theorie (Theorie von **Derjaguin**, **Landau**, 1941 [25] und **Verway** und



**Abbildung 11.1.:** *Abstoßungsmechanismen zwischen den Partikeln. Links: sterische Abstoßung durch langkettige Moleküle an der Oberfläche, rechts: elektrostatische Abstoßung durch geladene Gruppen an der Oberfläche ( $\ominus$ ) (verändert nach Dörfler [26]).*

Overbeek, 1948 [122]) beschreibt qualitativ die Stabilität von Kolloidlösungen, die elektrostatisch stabilisiert sind. In dieser Theorie werden die anziehenden Kräfte zwischen den Partikeln, die *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*, gegen die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln aufgewogen. Da die *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* zwischen den Partikeln näherungsweise als konstant angesehen werden können, reicht die Bestimmung der elektrostatischen Abstoßung aus, um die elektrostatische Stabilisierung zu beschreiben. Dabei müssen die Potentialkurven betrachtet werden, die sich aus der *Van-der-Waals-Anziehung* und der elektrostatischen Abstoßung ergeben. Hat die resultierende Potentialkurve ein hinreichendes Maximum, das durch die kinetische Energie der Partikel aufgrund der *Brownschen Molekularbewegung* nicht überwunden werden kann, so ist die Kolloid-Lösung stabil. Abbildung 11.2 zeigt exemplarisch die Fälle für eine große elektrostatische Abstoßung und eine kleine elektrostatische Abstoßung. In Abbildung 11.2 (a) ist die elektrostatische Abstoßung klein, die resultierende Potentialkurve hat kein Maximum, und die Partikel koagulieren. In Abbildung 11.2 (b) ist die elektrostatische Abstoßung groß, die resultierende Potentialkurve hat ein Maximum, und die Kolloid-Lösung ist stabil.

Weitere Parameter beeinflussen die Kolloidstabilität: So wird eine Temperaturerhöhung und damit die höhere kinetische Energie der Nanopartikel die Überwindung des Maximums in der resultierenden Potentialkurve in Abbildung 11.2 (b) begünstigen, wie



(a) Kleine elektrostatische Abstoßung

(b) Große elektrostatische Abstoßung

**Abbildung 11.2.:** *Potential der abstoßenden und anziehenden Kräfte an der Partikeloberfläche des Kolloids. Potential der Van-der-Waals-Anziehung: blau, der elektrostatischen Abstoßung: grün; resultierendes Potential: rot. Erklärung siehe Abschnitt 11.2 (verändert nach Dörfler [26]).*

man es in der Beschleunigung der *Ostwald-Reifung* durch Temperaturerhöhung beobachten kann [26]. Ebenso wird die Anwendung von Ultraschall auf Nanopartikel-Suspensionen die Koagulation aufgrund der erhöhten kinetischen Energie der Nanopartikel fördern.

Durch die geladene Partikeloberfläche bei der elektrostatischen Stabilisierung werden entgegengesetzt geladene Ionen aus der Lösung an die Partikeloberfläche angezogen (siehe Abbildung 11.1 rechts). Dies führt zu der Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht an der Partikeloberfläche, deren Dicke von der Ionenstärke der die Partikel umgebenden Lösung abhängig ist. Für die elektrostatische Stabilisierung, die elektrophoretische Mobilität, das Oberflächenpotential und das  $\zeta$ -Potential der Partikel ist die elektrostatische Doppelschicht von fundamentaler Bedeutung [52].

### 11.3. Oberflächenpotential

Zur Quantifizierung der elektrostatischen Abstoßung muss das Potential an der Partikel-Oberfläche betrachtet werden.

Das elektrische Oberflächenpotential  $\Psi_0$  wird an der Partikel-Oberfläche bestimmt und kann nach der Formel von Ohshima (Formel 11.1, [94]) aus der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ , dem Partikelradius  $a$  sowie dem Debye-Parameter  $\kappa$  bestimmt werden.

$$\sigma = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\kappa kT}{e} \sinh\left(\frac{y}{2}\right) \left[ 1 + \frac{1}{\kappa a} \left( \frac{2}{\cosh^2(y/4)} \right) + \frac{1}{(\kappa a)^2} \left( \frac{8 \ln[\cosh(y/4)]}{\sinh^2(y/2)} \right) \right]^{1/2} \quad (11.1)$$

mit  $y = e\Psi_0/kT$ ;  $\epsilon_r$ , der Dielektrizitätskonstante von Wasser;  $\epsilon_0$ , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums;  $e$ , der Elementarladung;  $k$ , der Boltzmann-Konstante und  $T$ , der Temperatur.

Der Kehrwert des Debye-Parameters  $1/\kappa$  repräsentiert die Dicke der elektrostatischen Doppelschicht an der Partikeloberfläche. Für wässrige Lösungen berechnet sich  $\kappa$  in reziproken Nanometern gemäß Gleichung 11.2 aus der Ionenstärke  $I$  in mol/l.

$$\kappa = 3,288\sqrt{I} \quad (11.2)$$

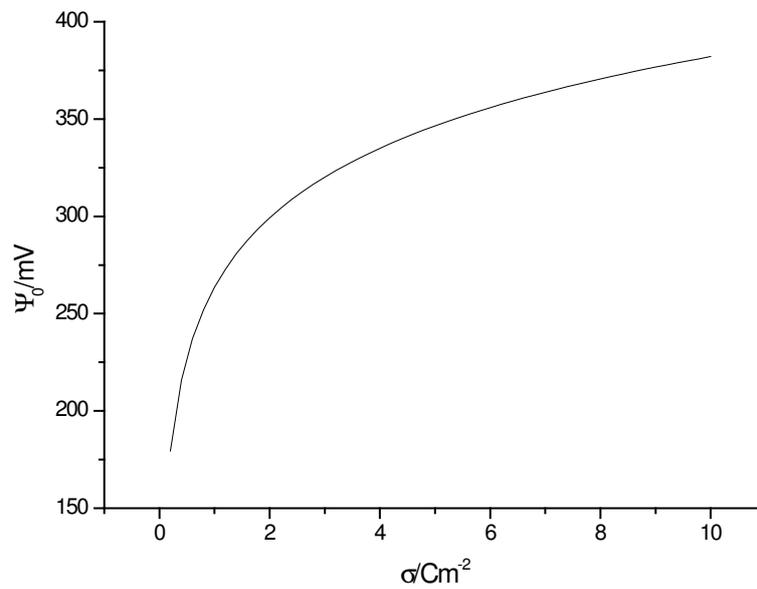
Dies bedeutet, dass je größer die Ionenstärke ist, desto dünner ist die elektrostatische Doppelschicht.

Entsprechend Gleichung 11.1 steigt bei konstantem Partikelradius ( $a = 10 \text{ nm}$ ) und Debye-Parameter ( $\kappa = 0,328 \text{ nm}^{-1}$ ) das Oberflächenpotential mit der Oberflächenladungsdichte an, wie in Abbildung 11.3 dargestellt.

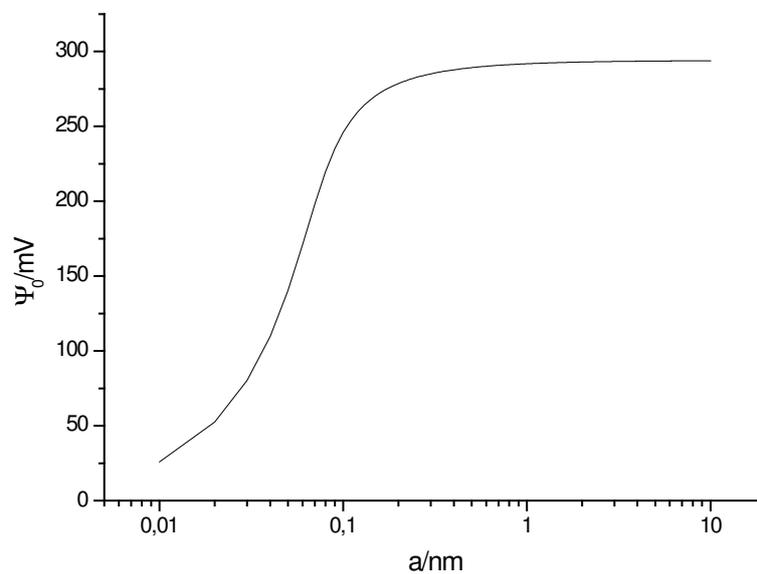
Die Oberflächenladungsdichte ergibt sich aus dem Bedeckungsgrad mit dem Carbonsäure-Ligand sowie dem Dissoziationsgrad. Dieser ist wiederum vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Weiterhin ist bei Partikeln, deren Radius größer als  $0,5 \text{ nm}$  ist, das Oberflächenpotential nicht von der Größe der Partikel abhängig ist, wie in Abbildung 11.4 gezeigt. Hier wurden die Oberflächenladungsdichte ( $1,8 \text{ C/m}^2$ ) und der Debye-Parameter ( $\kappa = 0,328 \text{ nm}^{-1}$ ) konstant gehalten.

Das Oberflächenpotential hängt allein von *chemischen* Parametern, wie dem Bedeckungsgrad mit Ligand-Molekülen, der Art des Liganden oder dem pH-Wert ab. Dies hat auch zur Folge, dass eine größenabhängige elektrophoretische Trennung von Partikeln mit gleicher Oberflächenladungsdichte und damit gleichem Oberflächenpotential nur in begrenztem Rahmen möglich ist, wie es in Kapitel 13 noch gezeigt wird.



**Abbildung 11.3.:** Oberflächenpotential  $\Psi_0$  in Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  für Nanopartikel mit 10 nm Radius (nach Ohshima [94]).



**Abbildung 11.4.:** Oberflächenpotential  $\Psi_0$  in Abhängigkeit des Partikelradius  $a$ . Oberflächenladungsdichte:  $1,8 \text{ C}/\text{m}^2$  (nach Ohshima [94]).

## 11.4. Potentialverlauf in der elektrostatischen Doppelschicht

Für die elektrostatische Stabilisierung der Partikel wie auch die elektrophoretischen Eigenschaften ist neben dem Oberflächenpotential auch das Potential innerhalb der elektrostatischen Doppelschicht wichtig. Dieses wird mit einer Differentialgleichung, der *Poisson-Boltzmann-Gleichung*, beschrieben und fällt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab.

Diese Differentialgleichung ist allerdings nur für kleine Werte von  $\Psi$  ( $\Psi < 25 \text{ mV}$ ) mit einer mathematischen Näherung analytisch lösbar. Bei größeren Potentialen, wie sie in den nachfolgenden experimentellen Beispielen beschrieben werden ( $\Psi \approx 100 - 200 \text{ mV}$ ), ist das Verhalten dagegen komplexer und nur numerisch oder mit Näherungsfunktionen beschreibbar [52].

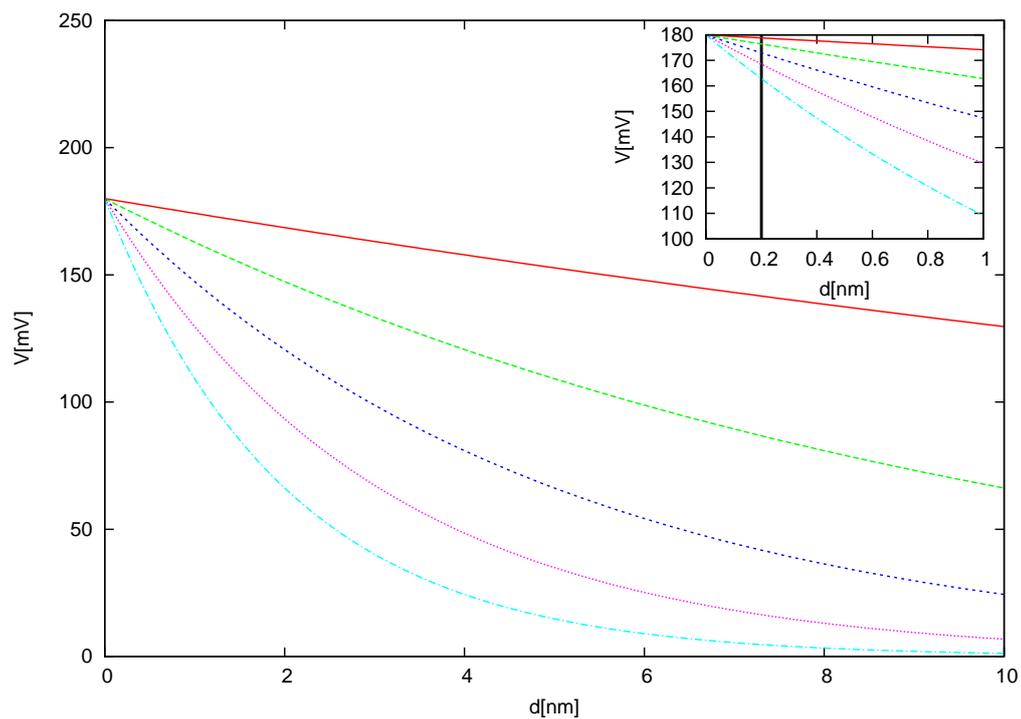
Die analytische Lösung für kleine Oberflächenpotentiale ist das *Guy-Chapman-Modell*. Auch wenn seine Anwendung theoretisch begrenzt ist, erklärt es doch qualitativ mit einem einfachen Ansatz das Verhalten des Potentials in der elektrostatischen Doppelschicht. Das Potential  $\Psi$  nimmt exponentiell mit zunehmendem Abstand  $x$  von der Partikeloberfläche ab, wie es Gleichung 11.3 beschreibt.

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (11.3)$$

mit  $\Psi_0$ , dem Oberflächenpotential und  $\kappa$ , dem Debye-Parameter.

Der Debye-Parameter  $\kappa$ , der in Abschnitt 11.3 noch als reziproke Dicke der elektrostatischen Doppelschicht interpretiert wurde, beschreibt jetzt den *Abklingparameter* der Exponentialfunktion. Diese ist demnach von der Ionenstärke abhängig, und die Exponentialfunktion fällt umso schneller, je größer die Ionenstärke bzw. dünner die elektrostatische Doppelschicht ist. Dies ist in Abbildung 11.5 dargestellt.

Daher wird auch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln mit zunehmender Ionenstärke schwächer werden, denn wenn die Potentialkurve des Oberflächenpotentials zu schnell fällt, kann auch die Van-der-Waals-Anziehung nicht mehr verhindert werden (siehe Abschnitt 11.2). Es entspricht der experimentellen Beobachtung, dass mit zunehmender Ionenstärke kolloidale Partikellösungen koagulieren und ausfallen. Diesen Effekt bezeichnet man als *Aussalzen* [26].



**Abbildung 11.5.:** Potentialverlauf in der elektrostatischen Doppelschicht nach dem Guy-Chapman-Modell für verschiedene Ionenstärken. Rot: 0,1 mM, grün: 0,9 mM, blau: 3,7 mM, magenta: 10 mM, cyan: 23 mM. Bei der eingefügten kleinen Abbildung ist die Scherebene bei 0,2 nm eingezeichnet (verändert nach Dörfler [26]).

## 11.5. $\zeta$ -Potential

Auf der kleinen Abbildung in Abbildung 11.5 ist bei  $r = 0,2 \text{ nm}$  die Position der *Scherebene* eingezeichnet. An der *Scherebene* wird die diffuse elektrostatische Doppelschicht durch die Bewegung des Partikels in der Elektrophorese *abgeschert*. Das bedeutet, dass bis zu dieser Ebene in der elektrostatischen Doppelschicht die Gegenionen gerade so fest an das Partikel gebunden sind, dass sie bei der Bewegung des Partikels nicht abgerissen werden. Deshalb wird von dieser Ebene nach innen der Partikel elektrophoretisch als Einheit angesehen. Die Scherebene wird in der Literatur bei einem Abstand von der Oberfläche von zwei bis drei Wassermolekülen, also  $0,1$  bis  $0,3 \text{ nm}$  angenommen [3]. Da an der *Scherebene* das Potential nach dem *Guy-Chapman-Modell* schon etwas abgefallen ist, wird dort ein geringeres Potential als das Oberflächenpotential messbar sein. Dieses an der *Scherebene* anliegende Potential ist das für die Elektrophorese relevante Potential und wird als  $\zeta$ -Potential bezeichnet. Im allgemeinen muss man davon ausgehen, dass Oberflächen- und  $\zeta$ -Potential in einem ähnlichen Bereich liegen, wie man auf der eingefügten Abbildung in Abbildung 11.5 zu sehen.

Da sich außerdem die Position der Scherebene auf der kleinen Abbildung in Abbildung 11.5 nicht mit der Ionenstärke ändert [52], sinkt das  $\zeta$ -Potential mit steigender Ionenstärke aufgrund der stärker abfallenden Potentialkurven. Das  $\zeta$ -Potential ist also vom Oberflächenpotential und der Ionenstärke abhängig, und kann daher als Maß für die elektrostatische Stabilisierung von Kolloidlösungen herangezogen werden. Experimentelle Erfahrungen besagen, dass Partikel ein  $\zeta$ -Potential von  $\pm 20 \text{ mV}$  haben müssen, um eine Kolloidlösung zu bilden. Kolloide, die über einen längeren Zeitraum stabil sind, müssen ein  $\zeta$ -Potential von  $\pm 100 \text{ mV}$  besitzen.

Das  $\zeta$ -Potential quantifiziert die Stabilität von elektrostatisch stabilisierten Kolloidlösungen. Es kann elektrophoretischen Methoden experimentell bestimmt werden.

## 11.6. Kolloide in der Kapillarelektrophorese

Elektrophoretische Methoden sind für die Kolloidchemie sehr wichtig, weil man mit ihnen die Kolloidstabilität in wässrigen Lösung messen kann. Die experimentell ermittelte elektrophoretische Mobilität hängt direkt mit dem  $\zeta$ -Potential zusammen, und so kann direkt auf die elektrostatische Stabilisierung zurückgeschlossen werden. Da

für eine Kolloidlösung ein  $\zeta$ -Potential von mindestens  $\pm 20\text{mV}$  erforderlich ist, muss die elektroforetische Mobilität der Partikel mindestens  $\pm 10$  bis  $\pm 15 * 10^{-9}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  betragen (vgl. Abschnitte 11.6.1 und 11.6.2).

Mittels Elektrophorese wird die Bewegung im elektrischen Feld von geladenen Teilchen in einem Elektrolytsystem untersucht. Dabei wird die elektroforetische Mobilität als Geschwindigkeit des Teilchens  $v$  pro elektrischer Feldstärke  $E$  gemäß Gleichung 11.4 definiert.

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (11.4)$$

Untersucht man Kolloide in der Elektrophorese, so sind drei Fälle zu unterscheiden. Für die Einteilung wird der Faktor  $\kappa a$  verwendet, in den sowohl die Ionenstärke, ausgedrückt durch den *Debye-Parameter*  $\kappa$  als auch der Partikelradius  $a$  eingeht. Ist er klein, so bedeutet dies kleine Partikel bei kleiner Ionenstärke. Dieser Fall wird mit der *Hückel-Gleichung* beschrieben [49]. Ist  $\kappa a$  groß, so bedeutet das große Partikel bei großer Ionenstärke. Dieser Fall wird mit der *Smochulowski-Gleichung* beschrieben [112]. Zwischen diesen beiden Extremfällen ist das elektroforetische Verhalten der Partikel sehr komplex. Für diese Fälle wird die *numerische Lösung von Wiersema* vorgestellt [128].

### 11.6.1. Herleitung der Hückel-Gleichung

Die Bewegung von Teilchen in der Kapillar-Elektrophorese kann man nach einem einfachen Modell beschreiben, bei dem die elektrische Kraft  $F_E$  und die *Stokes'sche Reibungskraft*  $F_R$  betrachtet werden:

$$F_E = zeE \quad (11.5)$$

$$F_R = 6\pi\eta av \quad (11.6)$$

mit  $z$ , der Ladungszahl;  $e$ , der Elementarladung;  $\eta$ , der Viskosität des Lösungsmittels und  $a$ , dem Partikelradius.

Wenn sich das Teilchen gleichförmig in der Kapillare bewegt, so muss die Summe der Kräfte, die auf das Teilchen wirken, Null sein.

Daher gilt für die Geschwindigkeit des Teilchens:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta a} \quad (11.7)$$

Setzt man die Geschwindigkeit in Gleichung 11.4 ein, so ergibt sich für die elektro-phoretische Mobilität:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \quad (11.8)$$

Betrachtet man diese Formel für Nanopartikel mit einer konstanten Oberflächenladungsdichte, so hängt die Ladungszahl  $z$  im Zähler proportional mit der Oberfläche des Partikels, also mit  $a^2$ , zusammen. Dagegen steht im Nenner  $a$ . Daher sollte man erwarten, dass die Mobilität der Nanopartikel proportional mit ihrem Radius zunimmt, eine elektro-phoretische Größentrennung also kein Problem ist.

Allerdings muss die gesamte Potential- und Ladungsverteilung in der elektrostatischen Doppelschicht an der Partikeloberfläche nach der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (siehe Abschnitt 11.4) berücksichtigt werden. Für die Ladungsverteilung in der elektrostatischen Doppelschicht ergibt sich dann nach Hunter [52]:

$$z = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r(1 + \kappa a)\zeta \quad (11.9)$$

mit  $\epsilon_r$ , der Dielektrizitätskonstante von Wasser,  $\epsilon_0$ , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\kappa$ , dem Debye-Parameter und  $\zeta$ , dem  $\zeta$ -Potential.

Setzt man diesen Ausdruck für  $z$  in Gleichung 11.8 ein, so folgt für die elektro-phoretische Mobilität

$$\mu = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\eta}(1 + \kappa a) \quad (11.10)$$

Wählt man den Wert  $\kappa a$  klein bzw. im Grenzfall Null, also für kleine Partikel bei geringen Ionenstärken, ergibt sich die *Hückel-Gleichung*:

$$\mu = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\eta} \quad (11.11)$$

### 11.6.2. Herleitung der Smochulowski-Gleichung

Betrachtet man den anderen Grenzfall mit großen Werten von  $\kappa a$ , also große Partikel bei hoher Ionenstärke, so muss man die Elektrophorese von der Seite der *Elektroosmose* her betrachten. Im Prinzip ist es nur vom Standpunkt des Beobachters abhängig, ob sich eine Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit  $v_0$  durch eine Kapillare bewegt, und die Wechselwirkungen mit der Kapillarwand betrachtet werden (*Elektroosmose*), oder ob sich Partikel mit der Geschwindigkeit  $v_0$  durch eine stehende Flüssigkeit bewegen, und die Wechselwirkungen mit ihrer Oberfläche betrachtet werden. Die einzige Bedingung ist, dass die Partikel hinreichend groß sein müssen. Daher wird im folgenden die Herleitung des  $\zeta$ -Potentials für die Elektroosmose an einer polarisierbaren Kapillarwand (z. B. Glas), in der sich ein Elektrolyt bewegt, beschrieben. Das Ergebnis kann dann auf große Nanopartikel übertragen werden.

Abbildung 11.6 zeigt eine Kapillare, in der ein Volumenelement einer Flüssigkeit mit der Fläche  $A$  und der Dicke  $dx$  mit einer Ladung  $q$  an einer geladenen Glaskapillare mit dem  $\zeta$ -Potential  $\zeta$  entlang bewegt wird. An der Kapillarwand gibt es ein Geschwindigkeitsprofil, denn die Flüssigkeit bewegt sich an der Glaswand überhaupt nicht, dagegen weit von der Kapillarwand entfernt gleichförmig mit der Geschwindigkeit  $v_0$ . Wie auch bei der Herleitung der *Hückel-Gleichung*, muss die elektrische Kraft auf das Volumenelement bei gleichförmiger Geschwindigkeit durch die Reibungskraft kompensiert werden.

Die elektrische Kraft, die auf das Volumenelement wirkt, ist von der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Ladung  $q$  abhängig. Die Ladung  $q$  wiederum ergibt sich aus der Ladungsdichte  $\rho$  und dem Volumen  $A dx$  der Volumeneinheit. Die Ladungsdichte  $\rho$  in der Volumeneinheit ist vom  $\zeta$ -Potential und Abstand  $x$  der Kapillarwand abhängig und kann mit der *Poisson-Gleichung* berechnet werden. Für die elektrische Kraft  $F_E$  ergibt sich:

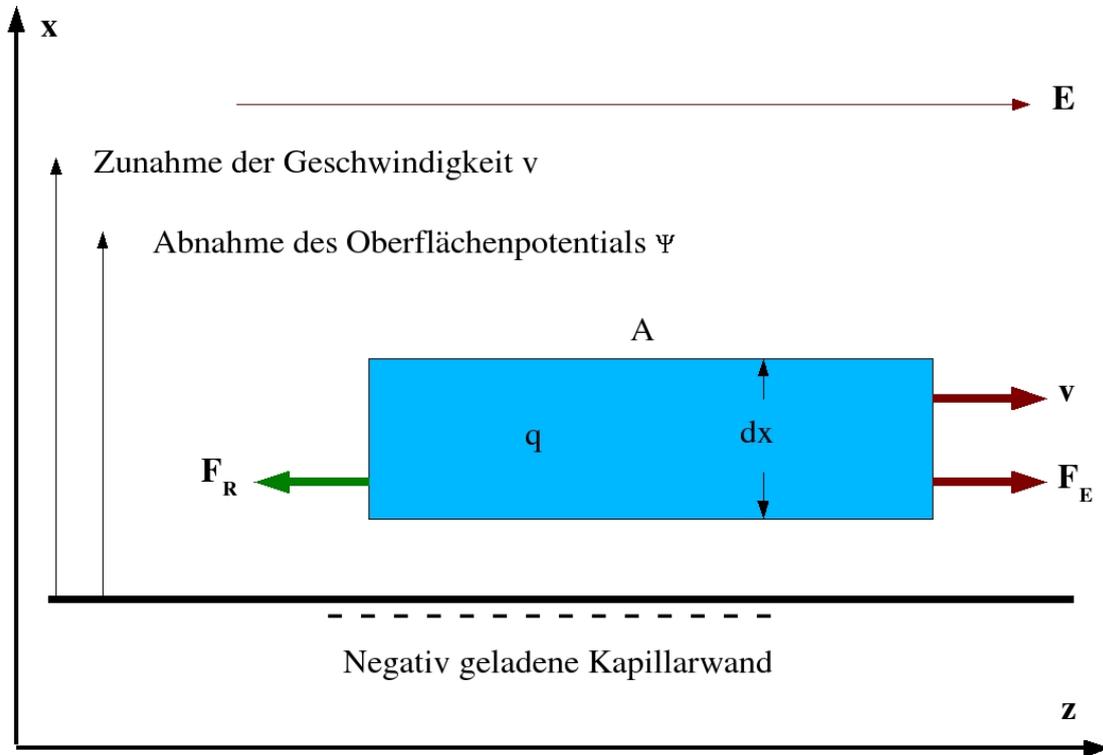
$$F_E = Eq = E\rho A dx = E\epsilon_r\epsilon_0 \frac{d^2\Psi}{dx^2} A dx \quad (11.12)$$

Die Reibungskraft  $F_R$ , die auf das Volumenelement wirkt ist:

$$F_R = -\eta A \frac{d^2v}{dx^2} dx \quad (11.13)$$

mit  $v$ , der Geschwindigkeit der Flüssigkeit in Kapillarrichtung;  $A$ , der Fläche des Volumenelements und  $dx$ , der Dicke des Volumenelements.

Zur Veranschaulichung siehe Zeichnung 11.6:



**Abbildung 11.6.:** Schema zur Herleitung der Smolchulowski-Gleichung. Das blaue Rechteck ist das Volumenelement mit dem Volumen  $A dx$  und der Ladung  $q$ , das sich an der geladenen Kapillarwand entlang mit der Geschwindigkeit  $v$  in die Kapillarrichtung ( $z$ -Richtung) bewegt. Auf das Volumenelement wirkt die elektrische Kraft  $F_E$  aufgrund der Feldstärke  $E$  und die Stokes'sche Reibung  $F_R$ . Die  $x$ -Richtung ist der Abstand zur Kapillarwand. Weitere Erklärung siehe Abschnitt 11.6.2 (verändert nach Barrow [4]).

Setzt man die beiden Kräfte gleich, so ergibt sich folgende Differentialgleichung. Die Dicke des Volumenelements  $dx$  wird als Differential betrachtet:

$$E\epsilon_r\epsilon_0\frac{d^2\Psi}{dx^2}dx = \eta\frac{d^2v}{dx^2}dx \quad (11.14)$$

Folgende Grenzfälle müssen für die Integration der Differentialgleichung betrachtet werden. Direkt an der Kapillarwand ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit  $v = 0$ , das Potential  $\Psi$  allerdings gleich dem  $\zeta$ -Potential. In unendlicher Entfernung von der Kapillarwand dagegen ist die Geschwindigkeit  $v_0$ , dagegen das Potential  $\Psi = 0$ . Mit diesen Randbedingungen wird aus Gleichung 11.14 die Smochulowski-Gleichung:

$$\mu = \frac{v_0}{E} = \frac{\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{\eta} \quad (11.15)$$

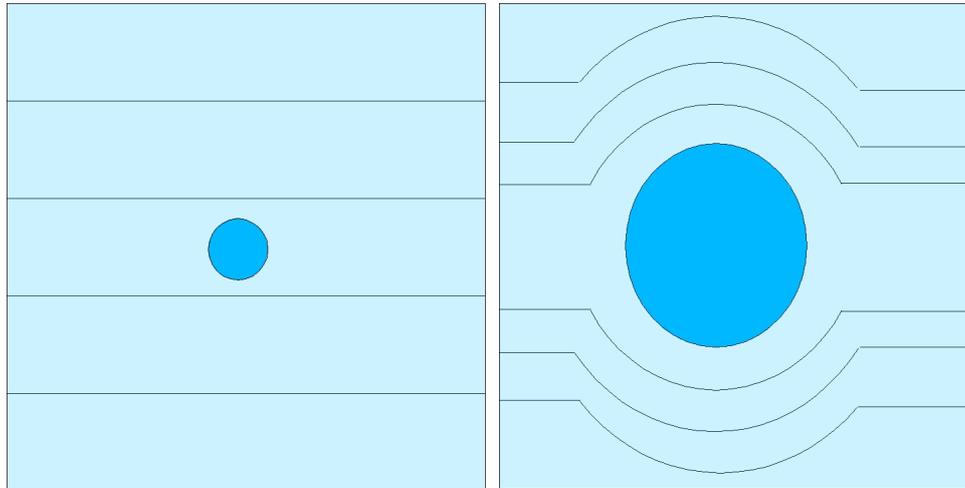
Die Smochulowski-Gleichung ist vor allem dann gültig, wenn sehr große Partikel verwendet werden, die sich in ihrer Geometrie schon einer ebenen Gefäßwand annähern.

### 11.6.3. Gültigkeit der Hückel- und Smochulowski-Gleichung

Die *Hückel-* und die *Smochulowski-Gleichung* beschreiben die Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität vom  $\zeta$ -Potential der Partikel. Die beiden Gleichungen beschreiben die Grenzfälle für sehr kleine und sehr große Partikel. Abbildung 11.7 zeigt die Situation für die beiden Extremfälle:

Bei der *Hückel-Gleichung* wird im Grenzfall angenommen, dass der Radius des Partikels  $a$  unendlich klein ist und das elektrische Feld in der Kapillare durch das elektrische Potential des Partikels nicht gestört wird ( $\kappa$  sehr klein). Das elektrische Feld in der Kapillare wird in Abbildung 11.7 links durch die Linien gleichen Abstands symbolisiert.

Bei der *Smochulowski-Gleichung* wird im Grenzfall angenommen, dass der Radius  $a$  des Partikels unendlich groß ist, das Feld im Bereich des Partikels gleichförmig ist und parallel zur Partikeloberfläche verläuft, wie es der Situation an einer planaren geladenen Kapillarwand entspräche. Das elektrische Feld in der Kapillare wird in Abbildung 11.7 rechts durch die Linien symbolisiert, die gleichförmig und parallel um den Partikel herumlaufen.



(a) Hückel-Fall,  $\kappa a$  klein

(b) Smochulowski-Fall,  $\kappa a$  groß

**Abbildung 11.7.:** Verlauf der elektrischen Feldstärke (Linien) in der Kapillare für den Hückel- und Smochulowski-Fall. Erklärung siehe Abschnitt 11.6.3 (verändert nach Hunter [52]).

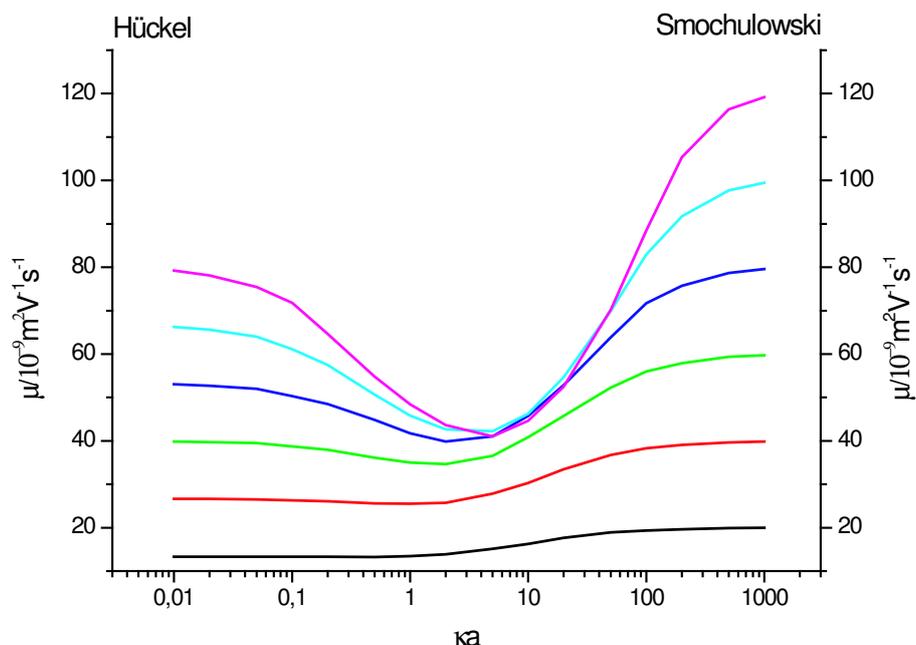
In beiden Extremfällen ist die Mobilität der Partikel nicht von der Größe abhängig, sondern nur von ihrem Oberflächenpotential, bzw. dem  $\zeta$ -Potential. Im Übergangsbereich zwischen den beiden Extremfällen dagegen gibt es durchaus eine größenabhängige elektrophoretische Mobilität, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

#### 11.6.4. Die numerische Lösung von Wiersema

Der Übergang zwischen den beiden Extremfällen, die mit der *Hückel-* und *Smochulowski-Gleichung* beschrieben werden, wurde zuerst von Henry beschrieben [45]. Henry ging noch von einem weitgehend linearen Übergang zwischen den beiden Fällen aus, und führte die *Henry-Funktion*  $f(\kappa a)$  ein. Diese ist zwar für kleine  $\zeta$ -Potentiale ( $\pm 25\text{mV}$ ) gültig, aber für größere Werte unzureichend. Da Kolloide, um über einen längeren Zeitraum stabil zu sein, mindestens ein  $\zeta$ -Potential von  $\pm 100\text{mV}$  haben müssen, hat die *Henry-Gleichung* für die Kolloidchemie nur eine Randbedeutung. Die Ionenstärke geht in Form des *Debye-Parameter*  $\kappa$  direkt in die Henry-Formel ein. Bei kleinen Werten von  $\kappa a$  ( $\kappa a < 1$ ) ist die *Henry-Funktion*  $f(\kappa a) = 1$  (*Smoluchowsky-Gleichung*), für große Werte von  $\kappa a$  ( $\kappa a > 100$ )  $f(\kappa a) = 1,5$  (*Hückel-Gleichung*).

Für größere Werte des  $\zeta$ -Potentials kann das elektrophoretische Verhalten der Partikel im Übergangsbereich exakt nur durch Differentialgleichungen beschrieben werden. So beschreibt die *Poisson-Gleichung* das Potential um den Partikel, die *Poisson-Boltzmann-Gleichung* die Konzentration der Ionen in der elektrostatischen Doppelschicht aufgrund elektrischer Kräfte, Diffusionskräfte und des Massentransports in der Flüssigkeit, sowie die *Navier-Stokes-Gleichung* die Bewegung einer nicht komprimierbaren Flüssigkeit. Verschiedene numerische Lösungen und analytische Näherungsfunktionen wurden hierzu seit den 1940-Jahren erarbeitet [9, 92–94, 96, 128].

Wiersema et al. [128] entwickelten 1966 eine numerische Lösungsprozedur, die bis heute die genaueste Beschreibung des Problems darstellt. Dabei wurden die Lösungen für die Differentialgleichungen in einem Computer-Programm berechnet und tabellarisch und graphisch (siehe Abbildung 11.8) aufgetragen.

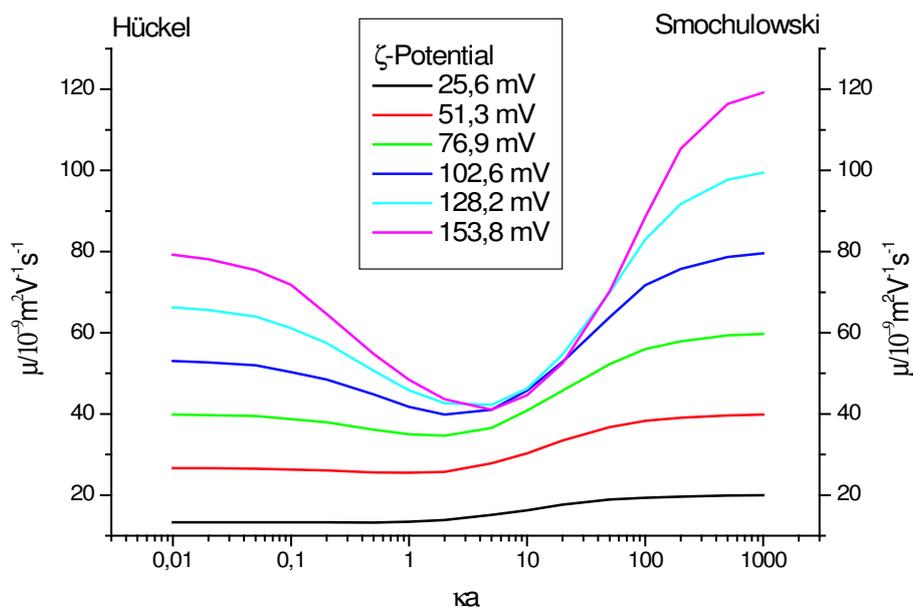


**Abbildung 11.8.:** *Elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit des  $\kappa a$ -Wertes nach Wiersema et al. [128] für verschiedene  $\zeta$ -Potentiale. Schwarz: 25,6 mV, rot: 51,3 mV, grün: 76,9 mV, blau: 102,6 mV, cyan: 128,2 mV, magenta: 153,8 mV.*

Das Interessante ist, dass nach den Berechnungen von Wiersema die elektrophoretische Mobilität für große  $\zeta$ -Potentiale zwischen den beiden Extremfällen sogar ein Minimum aufweist. Das erklärt, warum bei sehr kleinen Partikeln die elektrophoretische

sche Mobilität mit zunehmender Größe abnimmt, um dann ab einer bestimmten Größe wieder zuzunehmen.

Diese theoretischen Berechnungen wurden schon verschiedentlich experimentell bestätigt, ohne dass jedoch wirklich das Verhalten der Partikel theoretisch richtig interpretiert worden wäre. In Abbildung 11.9 wurden Werte von Mobilitäts-Untersuchungen verschieden großer Nanopartikel [53, 76, 77, 97, 109, 121] mit den Vorhersagen von Wiersema verglichen, und es wurde eine gute Übereinstimmung gefunden. Neueste Untersuchungen von Peterson und Cliffler [99] mit elektrophoretischen Trennungen sehr kleiner Gold-Nanopartikel in der Frei-Fluss-Elektrophorese (free-flow electrophoresis) bestätigten das postulierte Verhalten anhand der relativen elektrophoretischen Mobilität der Partikel zueinander. Leider wurde von den Autoren keine absoluten Mobilitätswerte angegeben.



**Abbildung 11.9.:** Elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit des  $ka$ -Wertes für verschiedene Nanopartikel. Schwarze Linie: Wiersema et al. [128],  $\zeta = 102,6 \text{ mV}$ . Punkte: rot: Bücking, Nann [14], Gold; grün: Schnabel et al. [109], Gold; blau: Liu, Wei [77], Gold; pink: Liu et al. [76], Gold; cyan: Hwang et al. [53], Gold; braun: Vanifatova et al. [121], Silica; orange: Petersen, Ballou [97], Latex; gelb: Hwang et al. [53], Polystyrol.

Zusammenfassend ergibt sich, dass das elektrophoretische Verhalten von Nano-

partikeln für höhere  $\zeta$ -Potentiale komplex ist. Die höheren  $\zeta$ -Potentiale sind aber gerade bei der praktischen Anwendung von Nanopartikeln in der Kapillarelektrophorese interessant, da ein höheres  $\zeta$ -Potential eine stabilere Kolloidlösung bedeutet, was die Grundvoraussetzung für die Anwendung der Nanopartikel in der Bioanalytik ist. Daher muss bei der Entwicklung von Nanopartikeln mit einer definierten elektrophoretischen Mobilität, wie man sie für die *Spacer* braucht (siehe Kapitel 13), neben dem Oberflächenpotential auch die Partikelgröße und die Ionenstärke mit einbezogen werden. Eine Entwicklung von Nanopartikeln mit einer definierten elektrophoretischen Mobilität wird auf jeden Fall unmöglich sein, wenn man nur die Größe berücksichtigt.

## 12. Lichtstreuungsexperimente

Die Lichtstreuung hat sich Dank der Weiterentwicklung in der Gerätetechnik, aber auch aufgrund der Bereitstellung schneller Datenverarbeitungstechnologie, in den letzten Jahren zu einer neuen Charakterisierungsmethode in der Partikelmesstechnik entwickelt. Neueste Geräte können auch im Nanometerbereich messen und werden so auch für die Nanopartikelcharakterisierung interessant [30]. Bei den Lichtstreuungstechniken müssen vor allem drei verschiedene Messanordnungen unterschieden werden: die *statische*, die *dynamische* und die *elektrophoretische Lichtstreuung*.

Bei der *statischen Lichtstreuung*, die auf der Mie-Theorie [85] beruht, wird das Streusignal der Probe winkelabhängig aufgenommen. Aus den Streumustern kann dann auf Partikelgröße und -form zurückgeschlossen werden. Auf diese Art der Lichtstreuung wird nicht weiter eingegangen, da sie für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung hat.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Nanopartikel mit der *dynamischen* und der *elektrophoretischen Lichtstreuung* untersucht. Bei der *dynamischen Lichtstreuung (DLS)* wird die Fluktuation des Streusignals ausgenutzt, das aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Partikel zu Stande kommt. Daraus kann der Diffusionskoeffizient der Partikel bestimmt werden, aus dem dann der Partikel-Radius ermittelt wird. Bei der *elektrophoretischen Lichtstreuung (ELS)* werden die Partikel in einem Wechselfeld bewegt, und ihre Geschwindigkeit wiederum mit der Änderung der Streulichtintensität bestimmt. Daraus wird dann die elektrophoretische Mobilität der Partikel berechnet.

Die Untersuchungen mit Lichtstreuungsexperimenten im Rahmen dieser Arbeit dienen als Vorcharakterisierungen für die Untersuchungen der Nanopartikel in der ITP, da die Lichtstreuung in dem Geräteaufbau, der kommerziell verfügbar ist, eine schnelle und gut handhabbare Methode ist. Dabei werden zwei Prinzipien verfolgt: Einerseits Messungen mit der elektrophoretischen Lichtstreuung, mit Hilfe derer man direkt die elektrophoretische Mobilität bestimmen und eine Vorauswahl von Nanopartikeln treffen kann, die man für weitere ITP-Messungen verwendet. Andererseits aber Messungen mit der dynamische Lichtstreuung, mit der Koagulationsprozesse der Nanopartikel verfolgt, und Nanopartikel aussortiert werden können, deren Stabilität von vorne herein so schlecht ist, dass sie für ITP-Messungen nicht tauglich sind.

## 12.1. Experimentelle Methoden

Die Messungen mit der dynamischen Lichtstreuung wurden mit einem Nanosizer ZS (Malvern Instruments, Malvern, UK) durchgeführt. Für die Messungen der dynamischen Lichtstreuung der wässrigen Systeme wurden Küvetten aus Polystyrol, für die Messungen mit Toluol und Chloroform Quarz-Glas-Küvetten benutzt. Für die Messungen der elektrophoretischen Lichtstreuung wurden die speziell von Malvern Instruments entwickelten Zellen zur Messung des  $\zeta$ -Potentials im Nanosizer ZS verwendet (Unique Maintenance-free Cell).

Vor der Messung wurden die Proben durch einen 20 nm-Spritzenfilter gegeben, um größere störende Aggregate abzutrennen.

Bei der Messung des Koagulationsverhaltens der *Gold-Citrat*-Partikel mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der pH durch Zugabe von 1 M HCl bzw. 1 M NaOH verändert. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von 1 M NaCl variiert.

CdSe-Nanokristalle wurden mit hyperverzweigtem Polyethylenimin (25 kDa) in die wässrige Phase überführt, wie von Nann [87] beschrieben. Die elektrophoretische Mobilität wurde mittels elektrophoretischer Lichtstreuung bestimmt.

## 12.2. Messungen mit der Dynamischen Lichtstreuung

Mit der dynamischen Lichtstreuung kann man neben der Partikelgröße auch noch zwei weitere Charakterisierungsparameter der Partikellösung bestimmen.

Dies ist zum einen die gemittelte Größe der Partikel in der Lösung. Diese spielt vor allem eine Rolle, wenn Partikel unterschiedlicher Größe in der Lösung sind. Anhand der gemittelten Größe kann man sehr gut die Koagulation der Partikel in Lösung verfolgen, da mit der Zeit immer mehr koagulierte Teilchen in der Lösung auftreten und damit die gemittelte Größe ansteigt.

Zum anderen ist dies der *Polydispersitätsindex (PDI)*, der sich zwischen 0 und 1 bewegt. Ein PDI von 1 bedeutet eine sehr monodisperse Probe, ein PDI von 0 eine polydisperse Probe. Auch hängt der PDI mit der gemittelten Größe zusammen, denn je größer der PDI, desto monodisperser ist die Probe. Dann entspricht die gemittelte gemessene Größe auch der überwiegenden Partikelgröße.

Darüberhinaus misst die dynamische Lichtstreuung immer den hydrodynamischen Radius des Partikels. Das kann je nach Anwendung ein Vorteil, aber auch ein Nachteil sein.

Das Hauptproblem der dynamischen Lichtstreuung ist jedoch, dass die Intensität des gestreuten Lichts neben der Fluktuation durch die Brownsche Molekularbewegung auch von der Partikelgröße abhängig ist. Partikel, deren Größe kleiner als  $\lambda/20$  der eingestrahlten Wellenlänge (hier 633 nm) ist, streuen gemäß der Rayleigh-Streuung. Daraus ergibt sich, dass sich die Streuintensität  $I_{\text{scat}}$  linear zur 6. Potenz der Partikelgröße  $d$  verhält:

$$I_{\text{scat}} \sim d^6 \quad (12.1)$$

Dies führt dazu, dass wenige große Partikel mit ihrer stärkeren Streuintensität die kleineren überstrahlen. Einerseits können wenige größere Partikel in der Lösung das Ergebnis der Messung verfälschen, andererseits können kleinere Partikel zu größeren koagulieren, und dann sind nur noch die Aggregate in der dynamischen Lichtstreuung detektierbar. Diesem Umstand kann abgeholfen werden, indem man die Probe mit einem geeigneten Filter filtriert, um Aggregate, aber auch andere Verunreinigungen, abzutrennen. Trotz der Filterung der Proben ist nicht auszuschließen, dass es Spontankoagulation in den Proben gibt. Man sollte daher auf keinen Fall nur die dynamische Lichtstreuung für die Größenbestimmung verwenden, und auch Aufnahmen mit dem TEM heranziehen.

So gibt es zum Teil erhebliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen, die man mit der dynamischen Lichtstreuung und dem TEM bestimmt, genauso wie zwischen den Ergebnissen, die man mit der elektrophoretischen Lichtstreuung und der Elektrophorese bestimmt.

Um die Abweichungen in der Größenmessung zu demonstrieren, wurden von einigen Gold-Nanopartikel-Proben Messungen im TEM und in der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt. In Tabelle 12.1 werden Messungen der Gold-Nanopartikel in Toluol, in Chloroform und in Wasser mit Citrat als Ligand vorgestellt.

Gold-Partikel	Mittlere Größe TEM/nm	Größte Partikel TEM/nm	Größe DLS/nm	PDI
Gold-Toluol	4,7	9,9	5,8	1,0
Gold-Chloroform	6,4	10,9	11,8	0,2
Gold-Citrat	9,5	12,4	12,9	0,2

**Tabelle 12.1.:** Vergleich der Größenmessung mittels TEM und DLS

Vergleicht man die Größe, die mit der dynamischen Lichtstreuung und mit TEM-Messungen bestimmt wurde, so sieht man, dass die Ergebnisse bei den *Gold-Chloroform*- und den *Gold-Citrat*-Partikeln dem Radius der größten Partikel entsprechen, die in der TEM gefunden wurden. Ein PDI von 0,2 bei den Proben der *Gold-Chloroform*- und *Gold-Citrat*-Partikel bedeutet, dass die Probe relativ polydispers ist. Die Verteilung der Partikelgröße ist breit, und der Anteil der großen Partikel im Vergleich zu den mittleren ist relativ hoch. Dann fällt die Streuintensität der großen Partikel stark ins Gewicht, und es werden in der DLS nur die größten Partikel detektiert. Bei den *Gold-Toluol*-Partikeln dagegen entspricht die in der dynamischen Lichtstreuung gemessene Partikelgröße der im TEM bestimmten mittleren Größe der Partikel. Dies kann man auch im PDI sehen, der für die *Gold-Toluol*-Partikel-Probe 1 ist. Das bedeutet eine annähernd monodisperse Probe und damit eine schmale Partikelverteilung. Daher ist in diesem Fall der relative Anteil von größeren Partikeln sehr gering, und ihre Streuintensität fällt gegenüber dem Hauptanteil von Partikeln mit der durchschnittlichen Größe nicht ins Gewicht.

Zusammenfassend muss man feststellen, dass die Lichtstreuung eine einfache, schnelle und elegante Methode ist, um Partikellösungen zu charakterisieren. Allerdings kann man aufgrund der systematischen Fehler, die durch die Streuintensität verursacht werden, nicht auf andere Methoden verzichten, wie etwa das TEM oder die Kapillarelektrophorese. Im folgenden Abschnitt wird die Koagulation von *Gold-Citrat*-Nanopartikeln, die mit der dynamischen Lichtstreuung verfolgt wurde, diskutiert.

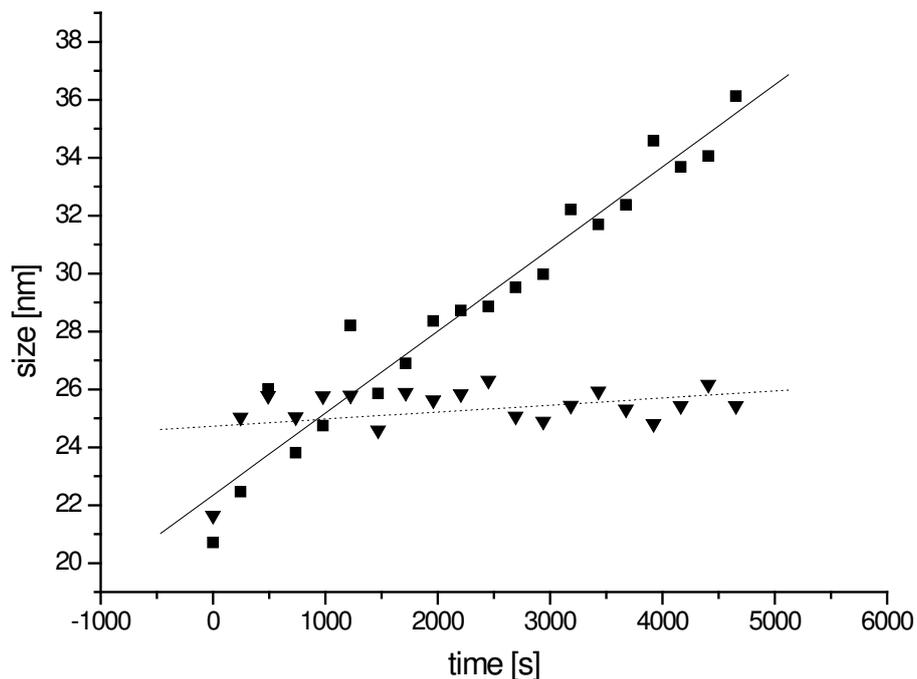
### **12.2.1. Untersuchung des Koagulationsverhaltens von *Gold-Citrat*-Nanopartikeln**

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung lässt sich das zeitliche Koagulationsverhalten von Nanopartikeln bei Erhöhung der Ionenstärke oder des pH-Wertes verfolgen. Diese Methode ist dafür geeignet, weil sie schnell und gut automatisierbar ist und die Messung in regelmäßigen Zeitintervallen wiederholt werden kann. Darüber hinaus können bei dieser Methode die Partikel unter den Bedingungen gemessen werden, bei denen sie auch in einer Lösung mit konstanter Ionenstärke und konstantem pH-Wert vorliegen. Die Matrix der Partikel wird nicht zerstört, wie es der Fall ist, wenn man sie auf das Kupfergitter für die TEM-Messung aufbringt und das Lösungsmittel verdampft.

In den Messungen wird die durchschnittliche Größe der Partikellösungen angegeben. Gleichzeitig beträgt der Polydispersitätsindex nur 0,2 auf der Skala von 0 – 1,

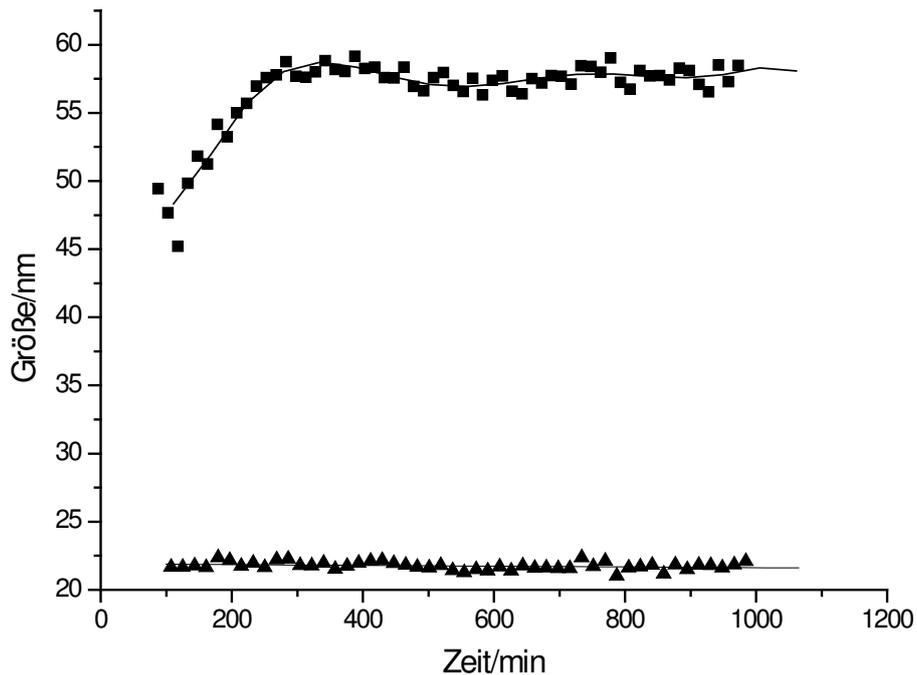
was dafür spricht, dass die Größenverteilung der Partikel relativ breit ist. Durch die Erhöhung der Ionenstärke oder des pH wird der Anteil der koagulierten Partikel in der Probe stetig steigen. Das führt zu einem Anstieg der durchschnittlichen Partikelgröße mit der Zeit, wie man ihn in den Messungen beobachten kann.

Abbildung 12.1 zeigt das Koagulationsverhalten der Gold-Nanopartikel mit Citrat-Ligand, wenn man die Ionenstärke um 5 mM von 18,2 mM auf 23,2 mM erhöht. Schon diese relativ kleine Änderung der Ionenstärke führt zu einer fortschreitenden Koagulation der Partikel.



**Abbildung 12.1.:** Koagulation der Gold-Citrat-Nanopartikel bei Erhöhung der Ionenstärke von 18,2 mM (▼) auf 23,2 mM (■).

Abbildung 12.2 zeigt das Koagulationsverhalten der Gold-Nanopartikel mit Citrat-Ligand, wenn man den pH-Wert von 5,9 auf 9,9 verändert. Man sieht, dass eine pH-Wert-Änderung in die Stabilisierung der Nanopartikel durch Citrat-Moleküle eingreift, allerdings bleibt der Koagulationsprozess bei ca. 60 nm stehen. Dies lässt sich durch eine kurzfristige Destabilisierung der Citrathülle infolge Deprotonierung erklären, wobei sich dann wieder ein stabiler Zustand aufgrund negativ geladener Carboxylgruppen einstellt.



**Abbildung 12.2.:** Koagulation der Gold-Citrat-Nanopartikel bei Erhöhung des pH-Wertes von 5,9 (▲) auf 9,9 (■).

Die Untersuchungen zeigen, dass die Lösungen der *Gold-Citrat*-Nanopartikel in Wasser zwar stabil, aber sehr anfällig gegenüber kleinsten Änderungen in Ionenstärke und pH-Wert sind. Daher eignen sie sich nicht für Untersuchungen in der Elektrophorese, in der schon die Ionenstärke in der Partikellösung durch den Elektrolyten um 10 mM erhöht wird. Schon gar nicht eignen sie sich zur Entwicklung von *Spacern*, da diese in verschiedenen Puffersystemen je nach Anwendung eingesetzt werden müssen und daher in einem weiten Bereich von Ionenstärken und pH-Werten stabil sein müssen. So scheiden die *Gold-Citrat*-Nanopartikel schon aufgrund der Voruntersuchungen in der dynamischen Lichtstreuung für eine weitere Anwendung in der ITP aus.

### 12.3. Messungen mit der Elektrophoretischen Lichtstreuung

Weitere Autoren haben das Mobilitätsverhalten der Nanopartikel mit Hilfe der elektrophoretischen Lichtstreuung untersucht [20, 60, 132].

Mit der elektrophoretischen Lichtstreuung kann die elektrophoretische Mobilität der Partikel bestimmt werden. Dabei werden die Kolloide in einem Wechselfeld bewegt

und dann die Geschwindigkeit mit dem Signal der Lichtstreuung bestimmt. Der Unterschied zur dynamischen Lichtstreuung besteht darin, dass die Partikel aktiv im elektrischen Feld bewegt werden, und nicht ihre Diffusions-Geschwindigkeit bestimmt wird. Die Überbewertung größerer Partikel durch ihre höhere Streuintensität aufgrund der *Rayleigh*-Streuung, wie es bei der dynamischen Lichtstreuung beschrieben wurde, gilt genauso für die elektrophoretische Lichtstreuung. Dies führt wiederum zu Abweichungen zwischen den in der elektrophoretischen Lichtstreuung und der ITP gemessenen Werten. Trotzdem kann mit der elektrophoretischen Lichtstreuung eine Vorauswahl von Nanopartikeln getroffen werden, die in der ITP weiteruntersucht werden. In der ITP können effektive elektrophoretische Mobilitäten zwischen  $-15 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  und  $-80 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  untersucht werden (siehe Abschnitt 13.3). Tabelle 12.2 zeigt die gemessenen Mobilitätswerte mit der elektrophoretischen Lichtstreuung, und ob die Partikel für eine Verwendung in der ITP geeignet waren.

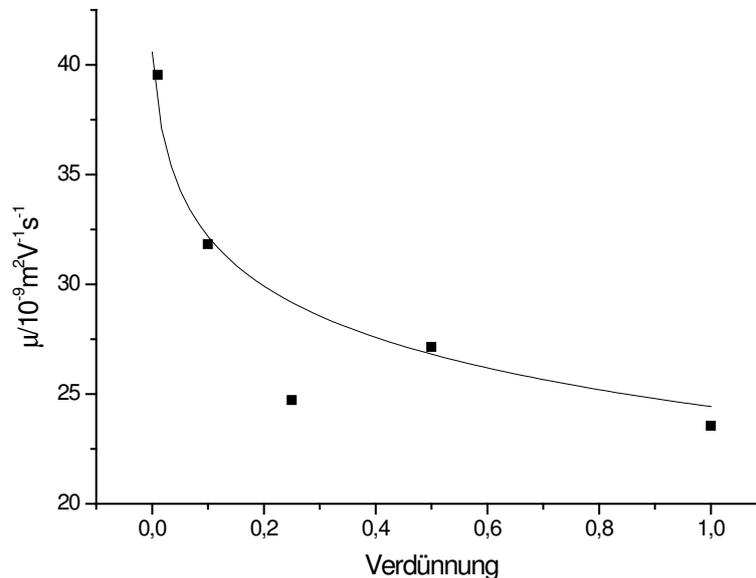
Nanopartikel	Elektrophoretische Mobilität $10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Verwendung in der ITP
<i>Gold-Citrat</i>	-40	Partikel koagulieren (siehe Abschnitt 12.2.1)
<i>Gold-11MS</i> <i>Silber-11MS</i>	-21	möglich
<i>Gold-MBS</i>	-40	gut
<i>CdSe-MPS</i>	-16	grenzwertig
<i>CdSe-PEI-PAS</i>	-18	grenzwertig
<i>CdTe-MAcOH</i>	-35	gut

**Tabelle 12.2.:** *Elektrophoretische Mobilität von Nanopartikeln bestimmt mit der elektrophoretischen Lichtstreuung. Möglichkeit der Verwendung in der ITP.*

### 12.3.1. Messung der elektrophoretischen Mobilität von CdSe-Nanokristallen, die mit Hyper-Verzweigten Polymeren derivatisiert sind.

CdSe-Nanokristalle wurden mit hyperverzweigtem Polyethylenimin (PEI, 25 kDa) in die wässrige Phase überführt (im Folgenden *CdSe-PEI-Nanokristalle* genannt), wie es von Nann beschrieben wurde [87]. Dann wurde die elektrophoretische Mobilität mit der elektrophoretischen Lichtstreuung bestimmt. Sie war stark von der Verdünnung

abhängig, wie man in Abbildung 12.3 sehen kann, und betrug  $+23,4 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die unverdünnte Probe und  $+39 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die 1/100-verdünnte Probe.



**Abbildung 12.3.:** *Veränderung der elektrophoretischen Mobilität der CdSe-PEI-Nanokristalle bei der Verdünnung mit Wasser.*

Die positive elektrophoretische Mobilität sollte durch Zugabe eines negativ geladenen Polymers umgepolt werden, das sich an das Polyethylenimin anlagert [27]. Nach Zugabe der Polyacrylsäure (PAS) als negativ geladenes Polymer drehte sich die elektrophoretische Mobilität der Partikel (*CdSe-PEI-PAS-Nanokristalle*) um und betrug nun  $-17,9 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Weiterhin wurden die Polymere ohne Nanokristalle als Blindproben untersucht, und es ergab sich für das Polyethylenimin eine elektrophoretische Mobilität von  $+7,8 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , für die Polyacrylsäure von  $-7,8 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Mischt man das negative Polymer mit dem positiven Polymer ohne Nanokristalle, so ergibt sich eine positive elektrophoretische Mobilität von  $+19,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Daher kann davon ausgegangen werden, dass auf die erst positiv geladenen Nanokristalle eine weitere Schicht des negativ geladenen Polymers aufwächst, und sich so die elektrophoretische Mobilität umpolt. Bei der Umkehr der elektrophoretischen Mobilität kommt es allerdings zu einer Koagulation der Mehrzahl der Partikel, wie man sie in der dynamischen Lichtstreuung beobachten kann. Auch ist die elektrophoretische Mobilität der Partikel noch zu gering für eine Anwendung in der ITP, was aber sicher noch verbessert werden kann.

Diese Untersuchungen sind interessant, weil mit Hilfe der hyperverzweigten Polymere gezielt Schichten auf Nanopartikel aufwachsen können. Dadurch kann sowohl die Kolloidstabilität genau gesteuert werden, als auch die gezielte Ausstattung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen. Im Hinblick auf die Markierung von biologischen Molekülen mit Halbleiter-Nanokristallen sind hyperverzweigte Polymere eine vielversprechende Alternative zu anderen Arten der Derivatisierung von Nanopartikeln, z. B. mit einer Silica-Schale.

## 13. Nanopartikel in der Isotachophorese

Die *Isotachophorese (ITP)* ist eine Form der Kapillarelektrophorese. Dabei werden die Analyten in einem diskontinuierlichen Elektrolytssystem, bestehend aus dem *Leitelektrolyten (LE)* und dem *Folgeelektrolyten (FE)*, getrennt [7, 32]. Ein großer Vorteil der Isotachophorese gegenüber der *Kapillar-Zonenelektrophorese (Capillary Zone Electrophoresis (CZE))* ist, dass die Grenzen zwischen den Zonen sehr scharf (*Zonenschärfeffekt*) sind, und es keine Überlappungen zwischen den einzelnen zu detektierenden Komponenten gibt. Daher kann die ITP mit größeren Analytmengen als die CZE arbeiten, da selbst bei relativ großen Mengen die Zonen nicht ineinanderlaufen und eine Detektion unmöglich machen. Die größeren Injektionsvolumina erleichtern ihre experimentelle Handhabung. Darüber hinaus wird die Analyse wesentlich vereinfacht, weil aus dem Signal der Leitfähigkeitsdetektion sowohl die elektrophoretische Mobilität, als auch die Konzentration der Komponenten abgelesen werden kann. Auch spielt die elektroosmotische Mobilität des Hintergrundelektrolyts, die in der CZE auftritt, in der ITP keine Rolle. So verbleiben einerseits ungeladene Komponenten im Injektionsventil, andererseits braucht man auch keinen ungeladenen Marker zuzugeben, um den elektroosmotischen Fluss zu messen.

Bei der Untersuchung der CdTe-Nanokristalle in der ITP ging es darum, die ITP als biochemische Charakterisierungsmethode auch für Nanokristalle einzuführen. In einem weiteren Schritt können dann sowohl Bio-Konjugate der CdTe-Nanokristalle in der ITP charakterisiert, als auch CdTe-Nanokristalle zur Detektion von Bio-Molekülen in der ITP verwendet werden.

Ebenso kann die ITP neben der Analyse aufgrund des größeren Probenvolumens und der scharfen Zonengrenzen auch zum Ausschleusen von Überschusskomponenten der Probe verwendet werden [10, 21, 100]. Eine Anwendung hierfür ist die Ausschleusung von Matrixkomponenten einer Extasy-Tablette, wie es das Bundeskriminalamt im Rahmen des Projektes „NanoITP“ durchführen will. Um die Ausschleusung zu vereinfachen, sollten *Spacer* entwickelt werden, die den Anfang und das Ende der Zone der Matrixbestandteile markieren [7]. Dafür müssen die *Spacer* eine definierte elektrophoretische Mobilität haben und klar detektierbar sein, z. B. durch eine hohe

UV-Absorption. Idealerweise sollte es sogar möglich sein, die elektro-phoretische Mobilität zu skalieren und an die Analyten anzupassen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten *Spacer* auf der Grundlage von Gold-Nanopartikeln entwickelt werden. Gold-Nanopartikel bieten hierfür nahezu ideale Voraussetzungen, einerseits haben sie eine hohe UV-Absorption (siehe Abschnitt 2.2) und sind sie gut detektierbar, andererseits sollte es möglich sein, ihre elektro-phoretische Mobilität über die Liganden an der Partikeloberfläche anzupassen.

Des Weiteren kann die ITP auch als Vorkonzentrierungsschritt für eine CZE verwendet werden [57]. Das relativ hohe Injektionsvolumen in der ITP wird dann aufkonzentriert, Überschüssiges wird abgetrennt, und nur ein relativ kleines Volumen, in dem sich die interessierenden Analyten befinden, wird auf die CZE aufgegeben. Hier liegt das Problem darin, genau zu steuern, wann das System vom ITP auf den CZE-Betrieb umgeschaltet werden muss, wann also die Analyten die ITP-Vortrennsäule durchlaufen haben und auf die CZE-Säule treffen. Mit Hilfe der *Spacer* können die Analyten nach der ITP-Vortrennsäule genau detektiert werden und in die CZE-Säule eingeschleust werden.

Weitere Ansätze können verfolgt werden, um das ITP-CZE-System zu verbessern. Um mit gängigen Analyseverfahren der Biochemie, wie der zwei-dimensionalen (2D) Gel-Elektrophorese konkurrieren zu können, muss auch die ITP-CZE in eine zwei-dimensionale Methode umgebaut werden. Eine zwei-dimensionale Methode bedeutet, dass die Analyten nach zwei unterschiedlichen analytischen Parametern (hintereinander) getrennt werden. So könnte man z. B. im ITP-CZE-System in den beiden Säulen, den pH-Wert oder die Ionenstärke variieren. Um die 2D-ITP-CZE zu realisieren, müssen die in der ITP vorgetrennten Zonen einzeln und hintereinander in die CZE einbegracht werden, um dann dort erneut aufgetrennt zu werden. Dafür ist eine sehr genaue Abtrennung der ITP-Zonen notwendig, die gut mit *Spacern* realisiert werden kann.

Weiterhin wäre es interessant, ein ITP-CZE-System zu miniaturisieren und auf einem Chip unterzubringen („Lab on a Chip“-Ansatz). Auch hierfür muss das System sehr genau gesteuert werden, wofür die *Spacer* unerlässlich sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass mit *Spacern* das analytische und auch das wirtschaftliche Potential der Kapillarelektrophorese-Systeme deutlich verbessert werden kann. Um mit anderen biochemischen Standardmethoden, wie z. B. der 2D-Gelelektrophorese, konkurrieren zu können, sind die *Spacer* sogar unerlässlich. Theo-

retisch eignen sich Gold-Nanopartikel besonders zur Entwicklung von *Spacern*, einerseits aufgrund ihrer hohen UV-Absorption, andererseits der Möglichkeit, ihre elektro-phoretische Mobilität einzustellen. Allerdings kommen bei den Untersuchungen der Gold-Nanopartikeln zur Verwendung als *Spacer* kolloidchemische Eigenschaften von Nanopartikeln, wie die Kolloidstabilität und die größenabhängige elektro-phoretische Mobilität, zum Tragen. Diese wurden bisher neben den Metall- und Halbleiter-Nano-partikeln schon bei anderen kolloidalen Materialien in der Kapillarelektrophorese un-tersucht. Dies waren vor allem Latex- [54, 97, 115], Polystyrol- [50, 53, 103], Silica- [83, 121] und andere oxidische Kolloide [24, 28, 98, 102, 124].

## 13.1. Theorie der Isotachophorese

### 13.1.1. Isotachophoretische Trennung und Zonenschärfeffekt

Die Isotachophorese ist eine Form der Elektrophorese, die ohne Hintergrundelektrolyt arbeitet [7, 32]. Stattdessen werden die Analyten in einem diskontinuierlichen Elektrolytssystem getrennt, das aus einem Elektrolyt hoher elektro-phoretischer Mobilität, dem Leitelektrolyten (LE), und einem Elektrolyten niederer elektro-phoretischer Mobilität, dem Folgeelektrolyten (FE), besteht. Die elektro-phoretischen Mobilitäten der Analyten müssen dabei zwischen der des Leit- und des Folgeelektrolyten liegen. Grundsätzlich ist in der Elektrophorese immer die effektive elektro-phoretische Mobilität  $\mu_{\text{eff}}$  relevant, die von der Ionenstärke und dem pH-Wert der Elektrolyten abhängt. Die effektive elektro-phoretischen Mobilität wird nach Formel 13.1 aus der absoluten elektro-phoretischen Mobilität  $\mu_0$  berechnet, die eine Materialkonstante ist und in Tabellenwerten angege- ben wird. Wenn im folgenden von der *elektrophoretischen Mobilität*  $\mu$  gesprochen wird, ist immer die *effektive elektro-phoretische Mobilität*  $\mu_{\text{eff}}$  gemeint.

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_s - pH}} 10^{-0,77\sqrt{Iz}} * \mu_0 \quad (13.1)$$

mit  $I$ , der Ionenstärke und  $z$ , der Ladungszahl des Elektrolyten.

Da kein Hintergrundelektrolyt verwendet wird, der den Stromtransport in der Kapil-lare gewährleistet, der Stromtransport aber an jeder Stelle der Kapillare gleich sein muss, darf zwischen dem Leitelektrolyt, den Analytionen und dem Folgeelektrolyt kei-ne Lücke entstehen. Daher stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein stationärer Zu-stand ein, in dem sich die Analyten hintereinander nach dem Leitelektrolyt in diskreten

Zonen mit fallender elektrophoretischer Mobilität angeordnet haben. Zuletzt folgt die Zone mit dem Folgeelektrolyten. Die Geschwindigkeit aller Zonen ist gleich (*griech.: isotacho: gleich schnell*), wie es mit Gleichung 13.2 für den stationären Zustand ausgedrückt wird.

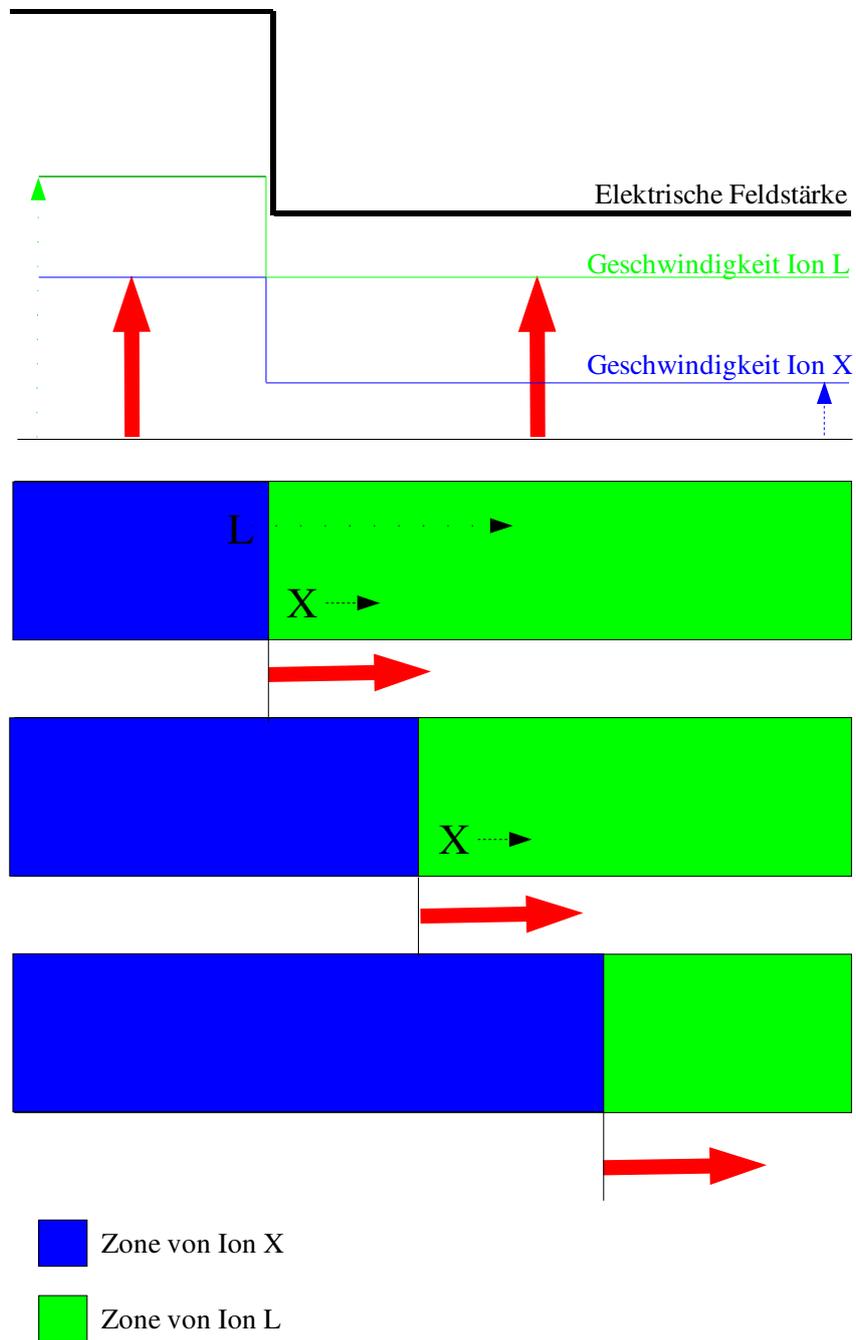
$$v_{\text{iso}} = \mu_L E_L = \mu_A E_A = \mu_B E_B = \mu_F E_F = \textit{konst.} \quad (13.2)$$

mit  $v_{\text{iso}}$ , der Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten;  $\mu_L, \mu_F, \mu_A, \mu_B$  der elektrophoretischen Mobilität des Leit- und Folgeelektrolyten, sowie der Analyten  $A$  und  $B$ .  $E_i$  sind die entsprechenden Feldstärken in den Zonen.

Zuerst muss jedoch diskutiert werden, wie sich die Ionen hintereinander anordnen und der stationäre Zustand erreicht wird. Betrachtet man den Start des Experiments, so werden die Teilchen mit der höchsten Mobilität zuerst laufen. Nach Gleichung 13.2 ist jedoch in der Zone der Teilchen mit höchster elektrophoretischer Mobilität die elektrische Feldstärke am geringsten. Durch die geringere Feldstärke werden also Teilchen mit einer geringeren elektrophoretischen Mobilität sich noch langsamer bewegen und eine eigene Zone hinter der ersten bilden mit einer etwas höheren Feldstärke. Dies geht dann für alle weiteren Ionen im Analyten so weiter, und diese werden sich mit abnehmender elektrophoretischer Mobilität hintereinander anordnen. Entsprechend wird die elektrische Feldstärke in den Zonen immer mehr zunehmen.

Läuft dagegen eines der Teilchen aus einer „langsameren“ Zone in eine „schnellere“ Zone, das heisst von einer Zone mit höherer elektrischer Feldstärke in eine Zone mit niedrigerer elektrischer Feldstärke, wird das Teilchen langsamer, und wandert wieder in seine Zone zurück. Entsprechend verhält es sich, wenn ein Teilchen aus einer „schnelleren“ Zone in eine „langsamere“ wandert. Dieser Effekt wird als *Zonenschärf-effekt* bezeichnet und wird in Abbildung 13.1 schematisch erklärt:

Die schwarze Linie repräsentiert die elektrische Feldstärke, und man sieht, wie diese abrupt an der Zonengrenze abfällt. Entsprechend fällt die Geschwindigkeit des Ions L wie auch des Ions X an der Zonengrenze ab. Der rote Pfeil ist die Geschwindigkeit der Zonen in der Isotachophorese  $v_{\text{iso}}$  im stationären Zustand. Wandert nun das Ion L von der blauen in die grüne Zone, so wird sich seine Geschwindigkeit erhöhen (angedeutet durch den punktierten Pfeil) und das Ion wird so lange schneller laufen, bis es wieder die blaue Zone erreicht hat. Entsprechend wird es mit einem Ion X sein, das von der grünen in die blaue Zone wandert. Dort wird es seine Geschwindigkeit erniedrigen, und so lange langsamer wandern, bis es die grüne Zone wieder erreicht hat.



**Abbildung 13.1.:** Darstellung des Zonenschärfeneffekts. Erklärung siehe Abschnitt 13.1.1 (verändert nach Boček et al. [7])

Der stationäre Zustand in der ITP ist erreicht, wenn sich alle Ionen getrennt hintereinander angeordnet haben und die Zonengrenzen scharf sind. Die Zeit, die benötigt wird, bis sich der stationäre Zustand ausbildet, ist von der Stromdichte und der Kapillarenlänge abhängig. Da die Stromdichte begrenzt werden muss, weil sich sonst die Elektrolyten in der Kapillare zu sehr erwärmen, müssen für eine hinreichende isotachophoretische Trennung die Kapillaren lang genug sein.

### 13.1.2. Konzentrationsadaption

Wenn man die ITP bei konstanter Stromstärke betreibt, so hängt die Konzentration einer Zone von der Konzentration der vorhergehenden Zone ab. Dies wird als *Konzentrationsadaption* bezeichnet. Eine wesentliche Konsequenz hieraus ist, dass man bei bekannter Konzentration des Leitelektrolyten die Menge des Analyten aus der Zonenlänge bestimmen kann. Die Konzentrationsadaption ergibt sich aus der „beharrlichen Funktion“ (Gleichung 13.3), die Kohlrausch schon 1897 für allgemeine elektrophoretische Prozesse entwickelt hat [61]. Die Funktion wurde als zeitunabhängige Lösung zur Beschreibung der Migration starker Elektrolyte abgeleitet und basiert auf dem Prinzip der Elektroneutralität und der Annahme konstanter Mobilitäten.

$$\omega = \sum_i \frac{c_i}{\mu_i} = konst. \quad (13.3)$$

An einem beliebigen Punkt der Kapillare hat die „beharrliche Funktion“ einen konstanten Wert  $\omega$ , der sich aus dem Verhältnis der Konzentration  $c_i$  aller Komponenten  $i$  und deren Mobilitäten  $\mu_i$  ergibt.

Um die Konzentrationsadaption herzuleiten, muss man ein isotachophoretisches System mit den Ionen L und X betrachten (vgl. Abbildung 13.1). Aus Gleichung 13.2 folgt, dass sich die elektrophoretischen Mobilitäten  $\mu$  der Ionen L und X umgekehrt proportional zur Feldstärke  $E$  in der jeweiligen Zone verhalten (Gleichung 13.4).

$$\frac{E_L}{E_X} = \frac{\mu_X}{\mu_L} \quad (13.4)$$

Auch gibt es in jedem elektrophoretischen System ein Gegenion R. Bei der Betrachtung sind die Ionen L, X und R monovalent. Die Konzentration des Gegenions in der Zone entspricht der Konzentration des jeweiligen Analytens, um die Elektroneutralität

zu wahren. Bei den bisherigen Betrachtungen hat das Gegenion keine Rolle gespielt. Da es allerdings einen Teil der Ladung transportiert, kann es bei der Konzentrationsadaption nicht vernachlässigt werden.

Da in unserem Fall die ITP mit konstanter Stromstärke betrieben wird, ist neben der Geschwindigkeit auch die Stromstärke  $I$  konstant. Die Leitfähigkeit einer Zone  $\lambda_L$  bzw.  $\lambda_X$  verhält sich dann umgekehrt proportional zum elektrischen Feld  $E_L$  bzw.  $E_X$  in der Zone:

$$I = \lambda_L E_L = \lambda_X E_X = \textit{konst.} \quad (13.5)$$

Die Leitfähigkeit  $\lambda$  einer Zone kann nach den Formeln 13.6 und 13.7 berechnet werden und ist neben der elektrophoretischen Mobilität  $\mu$  der Ionen und der Gegenionen auch von deren Konzentration  $c$  abhängig.

$$\lambda_L = c_L * F(\mu_L + \mu_R) \quad (13.6)$$

$$\lambda_X = c_X * F(\mu_X + \mu_R) \quad (13.7)$$

mit  $F$ , der Faraday-Konstante.

Nach mathematischen Umformungen ergibt sich aus den Formeln 13.4–13.7 die Formel für die Konzentrationsadaption (Gleichung 13.8)

$$c_X = c_L \frac{\mu_X(\mu_L + \mu_R)}{\mu_L(\mu_X + \mu_R)} \quad (13.8)$$

Aus Gleichung 13.8 folgen zwei Konsequenzen. Einmal ist die Konzentration  $c_X$  in Zone X nur von der Konzentration  $c_L$  in Zone L und der elektrophoretischen Mobilität  $\mu_X$  und  $\mu_L$  der beteiligten Teilchen abhängig. Da die Konzentration  $c_L$  konstant ist, muss auch die Konzentration  $c_X$  konstant sein. Daher drückt die Zonenlänge von X eine Stoffmenge aus und kann zur Quantifizierung herangezogen werden. Zweitens passt sich die Konzentration der Analyten in den Zonen der Konzentration des Leitelektrolyten an, und die Analyten werden entweder aufkonzentriert oder verdünnt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die ITP als Vorkonzentrierung für andere Analysemethoden zu verwenden, z. B. in der ITP-CZE-Kopplung für die Kapillar-Zonenelektrophorese.

Bei konstanter Stromstärke  $I$  in der ITP ist die Zeit  $t_X$ , die eine Zone X benötigt um am Detektor vorbeizuwandern, ein Maß für die geflossene Ladung  $Q_X$ :

$$Q_X = It_X \quad (13.9)$$

Die Ladung  $Q_X$  repräsentiert wiederum eine transportierte Stoffmenge  $N_X$ . So ergibt sich Gleichung 13.10, in die neben der Ladungszahl  $z_X$  der beteiligten Teilchen X, die elektrophoretische Mobilität von X  $\mu_X$  und des Gegenions  $\mu_R$  eingeht. Für die Gültigkeit der Gleichung muss das Gegenion R als monovalent angesehen werden.

$$N_X = \frac{1}{z_X F} \frac{\mu_X}{\mu_X - \mu_R} Q_X \quad (13.10)$$

mit  $F$ , der Faraday-Konstante.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie man mit der Leitfähigkeit die elektrophoretische Mobilität  $\mu_X$  der Nanopartikel bestimmen kann. Aus der elektrophoretischen Mobilität wiederum kann man die Ladungszahl  $z_X$  der Nanopartikel bestimmen. Damit ergibt sich eine einfache Methode, mit Gleichung 13.10 aus der Stufenlänge die absolute Konzentration von wässrigen Nanopartikel-Lösungen zu bestimmen. Dies ist insofern interessant, als die Bestimmung der Konzentrationen von Nanopartikeln in Lösung ein generelles Problem ist.

### 13.1.3. Leitfähigkeitsdetektion

Wird die Isotachophorese bei konstanter Stromstärke betrieben, so ergibt sich aus den Gleichungen für die gleiche Geschwindigkeit (Gleichung 13.2) und für die gleiche Stromstärke (Gleichung 13.5), dass das Verhältnis der elektrophoretischen Mobilitäten  $\mu_L$  und  $\mu_X$  und das Verhältnis der Leitfähigkeiten in den Zonen  $\lambda_L$  und  $\lambda_X$  gleich sein muss (Gleichung 13.11).

$$\frac{\mu_L}{\lambda_L} = \frac{\mu_X}{\lambda_X} = \frac{\mu_F}{\lambda_F} \quad (13.11)$$

mit  $\mu_F$ , der elektrophoretischen Mobilität des Folgeelektrolyten, und  $\lambda_F$ , der Leitfähigkeit des Folgeelektrolyten.

Die Höhe des Leitfähigkeitssignals steht also im gleichen Verhältnis wie die effektive elektrophoretische Mobilität. Die effektive elektrophoretische Mobilität des Leit- und des Folgeelektrolyten kann aus Tabellenwerten nach Gleichung 13.1 berechnet werden.

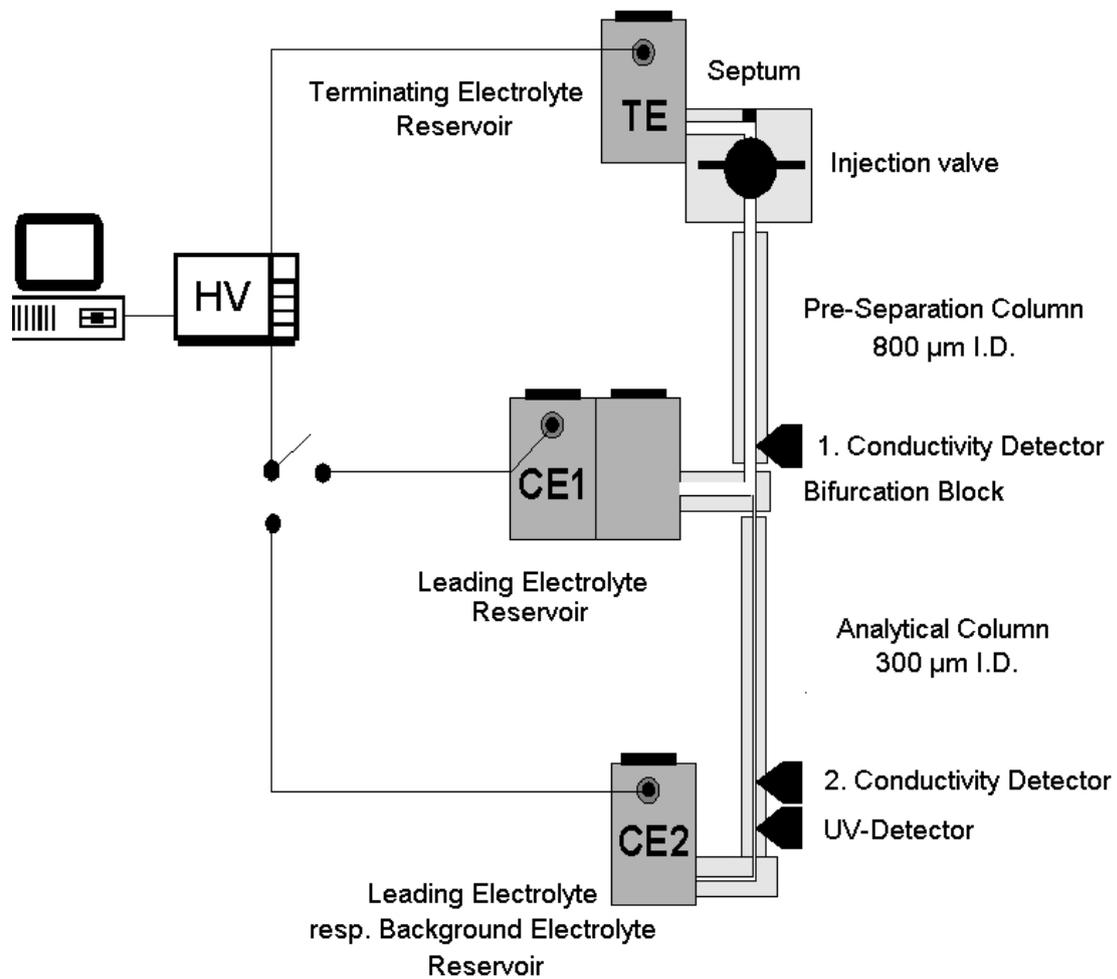
Da die relative Höhe der Leitfähigkeit des Leit- und des Folgeelektrolyten sowie des Analyten aus dem Detektor bekannt sind, kann die effektive elektrophoretische Mobilität des Analyten bestimmt werden. Dazu werden die effektiven elektrophoretischen Mobilitätswerte  $\mu_L$  und  $\mu_F$  gegen die relativen Leitfähigkeitswerte  $\lambda_L$  und  $\lambda_F$  aufgetragen und durch eine Gerade verbunden. An dieser Geraden kann dann der effektive elektrophoretische Mobilitätswert für den Analyten anhand der relativen Leitfähigkeit abgelesen werden.

Die Leitfähigkeitsdetektion bietet daher eine einfache Möglichkeit, die effektive elektrophoretische Mobilität des Analyten zu bestimmen.

## 13.2. Geräteaufbau

Der von der J&M GmbH realisierte Messaufbau, wie er in Abbildung 13.2 schematisch dargestellt ist, hat zwei Trennsäulen [84].

Die obere Säule (Pre-Separation Column) besteht aus Teflon, ist 95 mm lang und hat einen Innendurchmesser von 800  $\mu\text{m}$ . Die untere Säule (Analytical Column) besteht aus Quarzglas, ist 140 mm lang, und hat einen Innendurchmesser von 300  $\mu\text{m}$ . Zu jeder Trennsäule gibt es ein Reservoir (CE1 und CE2), das von der eigentlichen Säule durch ein Diaphragma abgetrennt ist: im ITP-ITP-Betrieb für die Leitelektrolyten bzw. im ITP-CZE-Betrieb bei der unteren Säule für den Hintergrundelektrolyten. Das Reservoir für den Folgeelektrolyten (TE) wird für beide Säulen benutzt. Das Injektionsventil (Injection Valve) hat ein Injektionsvolumen von 30  $\mu\text{l}$  und kann zum Spülen der Säulen geöffnet werden. An der oberen Säule befindet sich ein kontaktloser Leitfähigkeitsdetektor (1. Conductivity Detector), an der unteren Säule befindet sich ein gleichartiger Leitfähigkeitsdetektor (2. Conductivity Detector) und ein UV-Absorptions-Detektor (UV-Detector), der eine Wellenlänge von 254 nm detektiert. Die Leitfähigkeit wird nur relativ gemessen und je kleiner der Messwert ist, desto größer ist die Leitfähigkeit. Das System von J&M kann nur bei konstanter Stromstärke betrieben werden, was für die ITP von Vorteil ist, allerdings nicht erlaubt, in der CZE die elektrophoretischen Mobilitäten über Migrationszeiten zu messen. Mit diesem Messaufbau kann die ITP-



**Abbildung 13.2.:** Schematischer Aufbau der ITP-Apparatur. Erklärung siehe Abschnitt 13.2. © J& M GmbH, Aalen, Deutschland

ITP-Kopplung und die ITP-CZE-Kopplung durchgeführt werden. Die Steuerung der Messung, insbesondere das Umschalten von der oberen auf die untere Säule am „Bifurcation Block“, sowie die Erfassung der Messdaten erfolgt mit einem Computer. Vor der Messung werden die Säulen mit Elektrolyt gefüllt. Bei der ITP-ITP-Kopplung werden beide mit Leitelektrolyt gefüllt, bei der ITP-CZE-Kopplung die obere Säule (ITP) mit Leitelektrolyt, die untere (CZE) mit Hintergrundelektrolyt. Nach jeder Messung müssen die Säulen erneut mit Leit- bzw. Hintergrundelektrolyt gefüllt werden. Die Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit im Anionenmodus durchgeführt, das bedeutet, dass sich die Analyten von der Kathode zur Anode bewegen. Das Gerät kann aber auch im Kationen-Modus arbeiten, bei dem sich die Analyten entsprechend von der Anode zur Kathode bewegen.

### 13.3. Elektrolytsysteme

Den zu untersuchenden Analyten müssen die Elektrolytsysteme in der ITP angepasst werden. So gibt es kationische Elektrolytsysteme für positiv geladene Analyte. Hier werden als Leitelektrolyt das Proton oder Ammonium verwendet, als Folgeelektrolyte Amine.

Bei der Analyse von Lebensmittelbestandteilen oder in der Biochemie spielen dagegen eher Carbonsäuren eine Rolle, die in einem anionischen Elektrolytsystem analysiert werden müssen. Bewährt hat sich ein Elektrolytsystem mit Chlorid als Leitelektrolyt und Glutaminsäure oder 2-Morpholinoethansulfonsäure (MES) als Folgeelektrolyt bei einem pH von 5 bis 6. Die messbaren elektrophoretischen Mobilitäten liegen zwischen  $-25 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  und  $-70 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . In diesem System sind die gängigen Carbonsäuren und Aminosäuren detektierbar.

Dieses System hat auch den Vorteil, dass kein Kohlendioxid aus der Luft in den Elektrolyten gelöst und als Zone in der Analyse gefunden wird. Dies ist problematisch bei den eher basischen Elektrolytsystemen ab pH 8. In diesen Systemen muss auf die Elektrolytgefäße ein Röhrchen mit Natriumhydroxid-Plätzchen gesteckt werden, und die Elektrolyte müssen häufig gewechselt werden. Die basischen Elektrolytsysteme werden daher nur verwendet, wenn Analyte mit einer sehr geringen elektrophoretischen Mobilität zwischen  $-15 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  und  $-25 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  vorliegen, oder wenn man die pH-abhängige elektrophoretische Mobilität untersuchen will. Als Leitelektrolyt dienen Chlorid oder Acetat, als Folgeelektrolyt Natriumtetraborat (Borax) oder Hydroxid.

Als Elektrolytsystem für die *Gold-MBS*- und die *CdTe-MPS*-Nanopartikel wurde das Standardsystem bei pH 5,9 mit Glutaminsäure als ausreichend angesehen, da die Carboxylgruppen an der Oberfläche bei diesem pH-Wert schon vollständig dissoziiert sind. Daher wurden die elektrophoretischen Messungen der Nanopartikel mit diesem Elektrolytsystem durchgeführt. Weil die elektrophoretische Mobilität bei pH 8 allerdings doch höher war, ließ sich aus den Messungen bei diesem pH-Wert die pH-Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität als Zusatzinformation ableiten.

## 14. Isotachophorese von Gold-Nanopartikeln

### Entwicklung von *Spacern*

Im folgenden Abschnitt wird die Entwicklung von *Spacern* für die Kapillarelektrophorese vorgestellt [14, 18]. Dabei sollen Gold-Nanopartikel verwendet werden, die auf Grund ihrer hohen UV-Absorption gut detektierbar sind und deren elektrophoretische Mobilität sich einstellen lässt.

Zwei Möglichkeiten gibt es, die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel zu beeinflussen. Einmal sollte die elektrophoretische Mobilität von der Größe der Nanopartikel abhängig sein, zum anderen vom  $\zeta$ -Potential. Dem Einfluss der Größe sind dabei enge Grenzen gesetzt (Abschnitt 11.6.4). Aber auch für die Variabilität der elektrophoretischen Mobilität in einem größeren Bereich durch das  $\zeta$ -Potential der Partikel gibt es Grenzen. Dafür muss die Oberflächenladungsdichte der Partikel mit den Liganden und der Ligandendichte verändert werden.

Die untere Grenze ist die Bedingung für eine Kolloidlösung, die Kolloide mit einem  $\zeta$ -Potential von mindestens  $-20 \text{ mV}$  erfordert. Daraus berechnet sich eine elektrophoretische Mobilität von  $-10$  bis  $-15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dies entspricht der elektrophoretischen Mobilität des sehr langsamen Anions der Borsäure, das als Folgeelektrolyt eingesetzt wird.

Die obere Grenze ist durch die maximal mögliche Bedeckung mit Liganden gegeben, die maximal dissoziiert sind. Dafür ist die theoretische Berechnung des Oberflächenpotentials der *Gold-MBS*-Nanopartikel ein guter Anhaltspunkt, die einen Wert von  $-300 \text{ mV}$  ergibt. Er entspricht einer elektrophoretischen Mobilität von  $-150$  bis  $-200 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese elektrophoretische Mobilität ist höher als die des Chloridions, das als gängiges Ion im Leitelektrolyt verwendet wird. Allerdings ist zu bedenken, dass für mittlere  $\kappa a$ -Werte die elektrophoretische Mobilität auch deutlich geringer sein kann [92].

Man kann also mit der theoretisch möglichen elektrophoretischen Mobilität der Nanopartikel den gesamten Messbereich der ITP abdecken, was dafür spricht, dass Nanopartikel gut als *Spacer* für die ITP geeignet sind.

Untersuchungen mit Metall-Nanopartikeln in der Kapillar-Elektrophorese wurden von Schnabel et al. [109], von Templeton et al. [116], von Liu et al. [75–77] sowie von Hwang et al. [53] durchgeführt. Schnabel et al. verwendeten *Gold-Citrat*-Nanopartikel bei relativ niedriger Ionenstärke. Obwohl die Ergebnisse sehr streuen, kann man doch eine Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Größe der Partikel beobachten. Liu et al. verfolgten die Strategie, Gold-Nanopartikel in SDS-Mizellen einzuschliessen, und diese in die Kapillar-Elektrophorese zu geben. Liu findet eine größenabhängige Trennung der Nanopartikel. Das Interessante ist, dass das  $\zeta$ -Potential der Partikel in der Mizelle ähnlich dem  $\zeta$ -Potential der Partikel war, die mit einer SAM-Schicht stabilisiert waren. Die Ladungsdichte auf der Mizelle und auf dem SAM war also vergleichbar. Hwang et al. verglichen Gold-Nanopartikel mit Polystyrol-Nanopartikeln. Sie fanden einerseits eine ähnliche Mobilität für eine bestimmte Partikelgröße der unterschiedlichen Materialien, andererseits eine größenabhängige Mobilität. Leider machten die Autoren keine Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit der Gold-Nanopartikel.

Peterson und Cliffel [99] haben in der Frei-Fluss-Elektrophorese (free flow electrophoresis) Gold-Nanopartikel größenabhängig getrennt. Diese Arbeit zeigte, dass eine effektive elektrophoretische Trennung von sehr kleinen Gold-Nanopartikeln nur mit speziellen Formen der Elektrophorese möglich war, und dass die Unterschiede der elektrophoretischen Mobilitäten bei den sehr kleinen Partikeln zu gering waren, als dass sie als *Spacer* eingesetzt werden könnten.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten bestätigen die theoretischen Vorhersagen von Wiersema [128], dass es bei größeren  $\zeta$ -Potentialen ein Minimum der elektrophoretischen Mobilität abhängig von der Partikelgröße gibt. Dieses Ergebnis ist auch für die Entwicklung von *Spacern* wichtig. Allerdings waren die *Gold-Citrat*-Nanopartikel, die Schnabel et al. verwendet haben, nach meinen Voruntersuchungen nicht für die *Spacer* geeignet. Auch die Partikel in SDS-Mizellen, die Liu et al. verwendet haben, waren nicht geeignet, da die Moleküle einer Mizelle nur mit Van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Partikeloberfläche adsorbiert waren, im Gegensatz zu SAMs aus Thiolen, die chemisorbiert waren. Daher wäre ein mit einer Mizelle stabilisierter Nanopartikel noch labiler als die mit SAMs stabilisierten Nanopartikel. Außerdem konnte die Analyse durch Zugabe von SDS, das zur Stabilisierung der Gold-Nanopartikel verwendet werden musste, gestört werden.

Voruntersuchungen wurden mittels Lichtstreuexperimenten durchgeführt (Abschnitt 12), mit dem Ergebnis, dass von vorne herein die *Gold-Citrat*-Nanopartikel aussortiert

werden konnten. Ihre kolloidalen Lösungen waren zu instabil, um als *Spacer* genutzt werden zu können. Die Verwendung der *Gold-11MA*-Nanopartikel war zwar möglich, doch ihre Anwendung war, wie weiter unten noch gezeigt wird, nur auf das basische ITP-System begrenzt. Sie waren daher auch nicht universell als *Spacer* einsetzbar. Die einzigen Gold-Nanopartikel, die sich aufgrund ihrer Kolloidstabilität und elektro-phoretischen Mobilität für die Entwicklung von *Spacern* eigneten, waren die *Gold-MBS*-Nanopartikel.

In den folgenden Abschnitten wird die Untersuchung von Gold-Nanopartikeln in der Isotachophorese vorgestellt. Dabei wurde die elektro-phoretische Mobilität der Partikel bestimmt, abhängig vom  $\zeta$ -Potential und von der Größe der Partikel sowie vom pH-Wert .

Mit einer Verdünnungsreihe der Nanopartikellösung wurde die Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung in der ITP vorgestellt. Um die *Spacer* wirkungsvoll einsetzen zu können, sollte ihre Konzentration gerade so groß sein, dass sie noch gut detek-tierbar waren, allerdings aber auch nicht zu hoch, damit die anderen Analyten nicht gestört werden. Daher war es unerlässlich, die Konzentration der Nanopartikel bei der *Spacer*-Entwicklung zu berücksichtigen.

Da universell einsetzbare *Spacer* in der ITP zu entwickeln waren, die auch im prak-tischen Laboralltag nutzbar sein sollten, wurde als Standard-System die anionischen ITP bei pH 6 verwendet, die für die Analyse vieler Ionen und biochemischer Molekü-le verwendet wird. Lediglich in zwei Ausnahmefällen wurde ein ITP-System bei pH 8 verwendet: um die pH-Abhängigkeit der elektro-phoretischen Mobilität der Nanoparti-kel zu untersuchen, und für die Analyse der *Gold-11MA*-Nanopartikel, die für das ITP-System bei pH 6 eine zu kleine elektro-phoretische Mobilität hatten. Um das Verhalten der Nanopartikel im Vergleich auch in der CZE zu untersuchen, wurden Messungen mit der ITP-CZE-Kopplung durchgeführt.

## 14.1. Experimentelle Methoden

Die ITP-Messungen wurden mit einem ItaChrom EA 101-Gerät (J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, Aalen, Deutschland) [84] durchgeführt. Das Gerät war auf-gebaut, wie in Abschnitt 13.2 beschrieben. Die ITP-Messungen wurden im Anionen-Modus durchgeführt, d. h. am Anfang der Säule befand sich die Anode und am En-de die Kathode. Die Messungen wurden in einem Standard-Elektrolyt-System für ITP-

Messungen bei pH 5,9 durchgeführt. Der Leitelektrolyt bestand aus 10 mM HCl und 20 mM Histidin als Puffer und Gegenion, der Folgeelektrolyt aus 5 mM Glutaminsäure oder 5 mM 2-Morpholinoethansulfonsäure (MES).

Bei pH 8 war der Leitelektrolyt 10 mM HCl und 20 mM Tris als Puffer und Gegenion, der Folgeelektrolyt 5 mM Natriumtetraborat (Borax).

Die ITP-CZE-Messungen wurden mit einem ITP-Vorkonzentrierungsschritt mit dem Elektrolytssystem bei pH 8 durchgeführt, die anschließende CZE wurde mit dem Hintergrundelektrolyt 100 mM Natriumtetraborat bei pH 9 ausgeführt.

Bei der ITP-Messung betragen die Stromstärken  $200 \mu\text{A}$  in der oberen Säule, und  $50 \mu\text{A}$  in der unteren Säule. Bei der CZE in der unteren Säule wurde eine Stromstärke von  $150 \mu\text{A}$  angelegt.

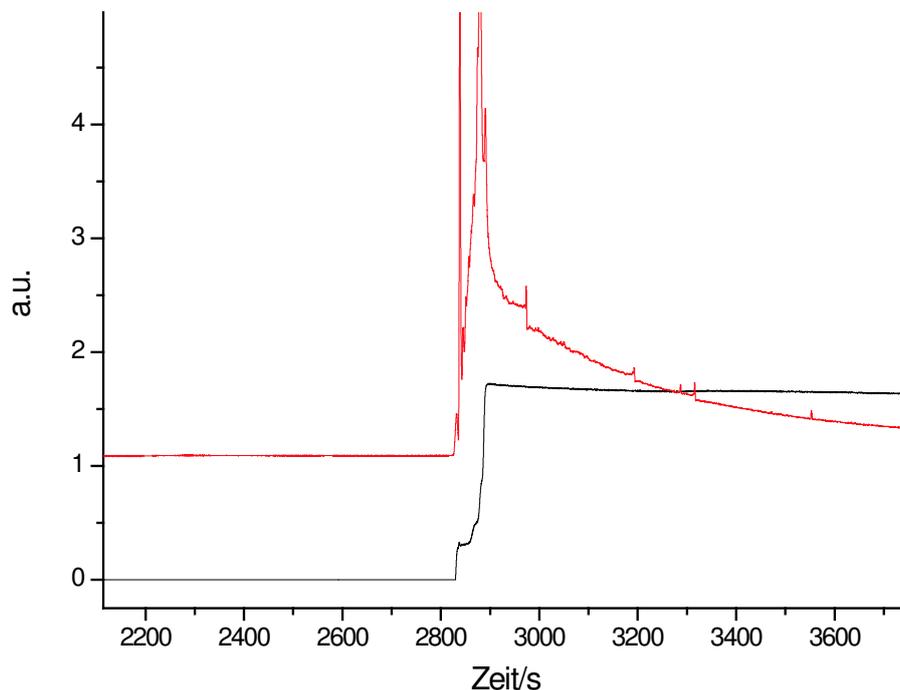
## 14.2. *Gold-Citrat*-Nanopartikel

*Gold-Citrat*-Nanopartikel waren in der Isotachophorese nicht detektierbar, obwohl ihre elektrophoretische Mobilität, die mit der elektrophoretischen Lichtstreuung bestimmt wurde, eigentlich groß genug war. Dies ist auf die hohe Sensibilität dieser kolloidalen *Gold-Citrat*-Nanopartikel-Lösungen gegenüber Änderungen der Ionenstärke und des pH-Wertes zurückzuführen, wie es in Abschnitt 12.2.1 gezeigt wurde. Es war also so, dass die leicht herstellbaren *Gold-Citrat*-Nanopartikel nicht für die Anwendungen in der Isotachophorese geeignet waren.

## 14.3. *Gold-11MS*-Nanopartikel

In einer ersten Versuchsreihe wurden die *Gold-11MS*-Nanopartikel in der ITP untersucht. Die in der elektrophoretischen Lichtstreuung gefundene elektrophoretische Mobilität der Partikel betrug  $-21 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (siehe Tabelle 12.2). Die effektive elektrophoretische Mobilität des Folgeelektrolyten, der Glutaminsäure, betrug  $-24 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei pH 6. Da der Unterschied nur relativ gering war, konnten die Nanopartikel nicht in einer Stufe vom Folgeelektrolyten abgetrennt werden. Die Nanopartikel wanderten in den Folgeelektrolyt hinein, wie man in Abbildung 14.1 in der UV-Absorptions-Kurve bei 2900 nm sehen konnte.

Der bei pH 8 verwendete Folgeelektrolyt Natriumtetraborat hatte eine effektive elektrophoretische Mobilität von  $-6,2 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Die *Gold-11MS*-Nanopartikel sollten

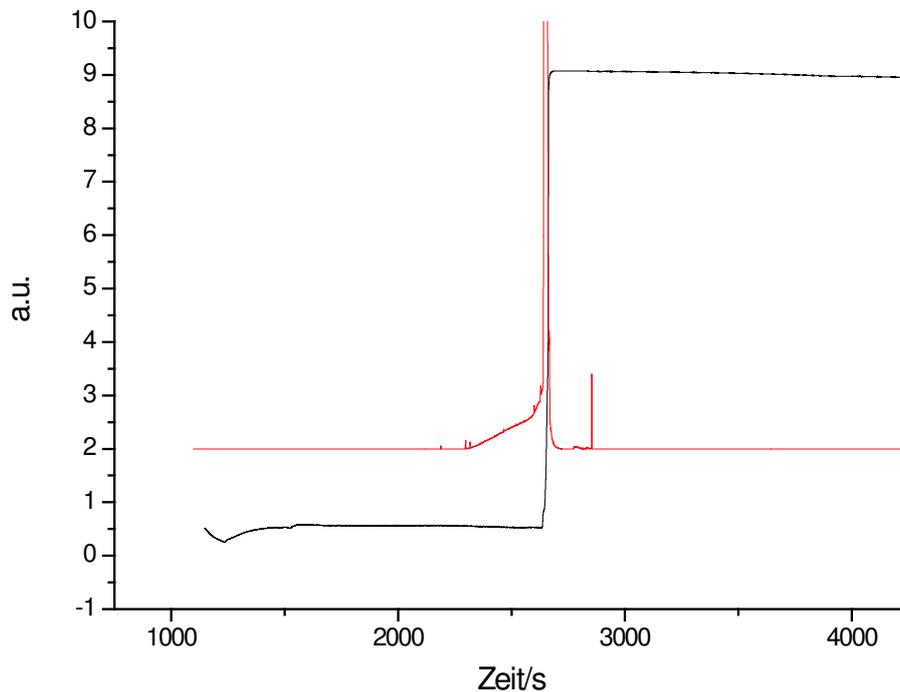


**Abbildung 14.1.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) einer ITP-Messung bei pH 5,9 von Gold-11MS-Nanopartikeln (UV-Absorption bei 2900 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (2200 – 2800 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (2900 – 3700 s).

also schneller als der Folgeelektrolyt sein. Trotzdem bildeten die *Gold-11MS*-Nanopartikel keine Stufe in der Leitfähigkeitsdetektion, auch wenn man sie in der UV-Absorptions-Kurve vor dem Folgeelektrolyten bei 2250 s in der Abbildung 14.2 erkennen konnte. Zwei Möglichkeiten gab es, die *Gold-11MS*-Nanopartikel besser detektierbar zu machen.

Eine Möglichkeit war, in die Analyse Glutaminsäure zuzugeben, damit die Nanopartikel eine Mischzone bildeten, in der sie detektiert werden konnten. Von einer Mischzone spricht man in der ITP, wenn zwei Substanzen mit der gleichen oder einer sehr ähnlichen Mobilität nicht getrennt werden, sondern eine gemeinsame Zone bilden. Auf Abbildung 14.3 sieht man im Bereich der Stufe der Glutaminsäure zwischen 2950 s und 3100 s die hohe UV-Absorption der Gold-Nanopartikel.

Die andere Möglichkeit war, die *Gold-11MS*-Nanopartikel in der ITP-CZE-Kopplung zu detektieren. In der CZE konnten die Partikel mit einem Peak in der UV-Absorption

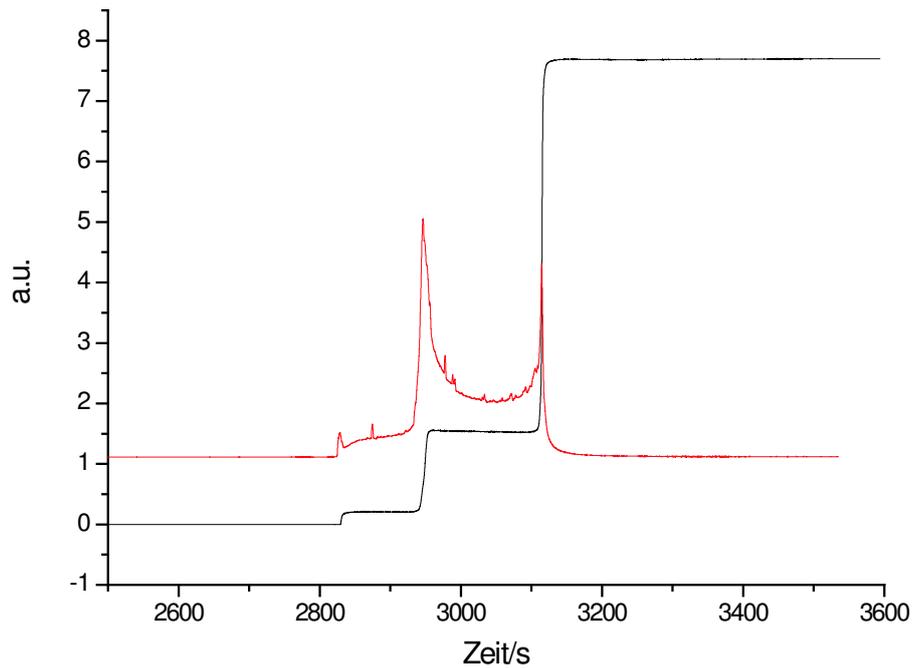


**Abbildung 14.2.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) einer ITP-Messung bei pH 8 von Gold-11MS-Nanopartikeln (UV-Absorption bei 2250 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Tris (1500 – 2700 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Natriumtetraborat (2700 – 4000 s).

zwischen 1750 s und 2750 s detektiert werden. Der sehr breite Peak in Abbildung 14.4 sprach entweder für eine breite Größenverteilung der Partikel, für eine unterschiedliche Belegung mit Liganden oder für koagulierte Partikel.

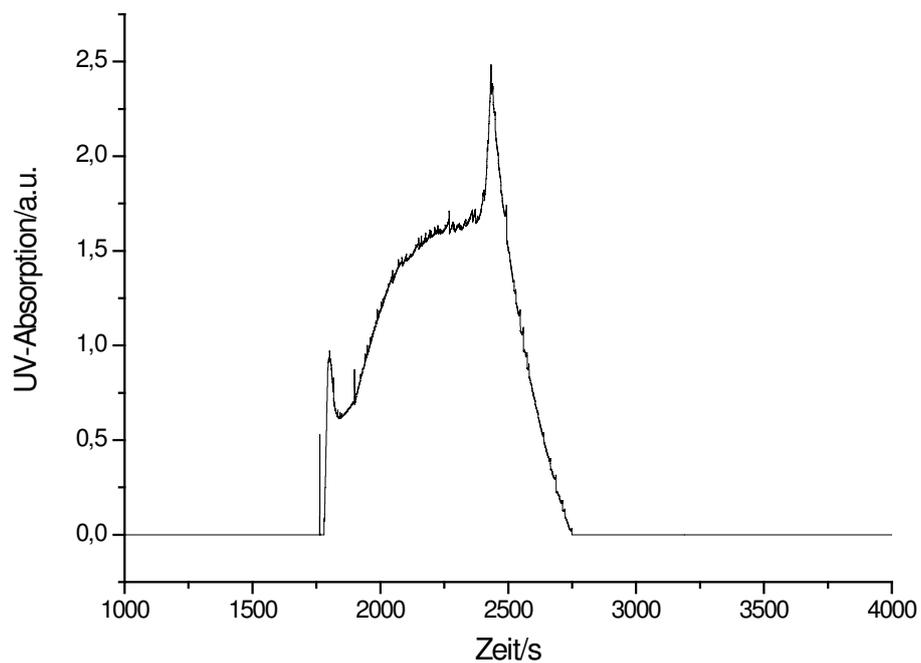
Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die *Gold-11MS*-Nanopartikel zwar elektrophoretisch mobil und in der ITP detektierbar waren. Jedoch waren sie immer noch relativ instabil, und ihre Eigenschaften müssen noch verbessert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es möglich war, erste Messungen mit den *Gold-11MS*-Nanopartikeln in der ITP durchzuführen. Allerdings bildeten die Nanopartikel keine Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion aus und waren nur in der UV-Absorption detektierbar. Aufgrund des relativ breiten Peaks in der UV-Absorption in der CZE entstand auch der Eindruck, dass die Partikel koaguliert waren, weil sie in wässriger Lösung nicht optimal stabilisiert waren. Da bei den Untersuchungen schon eine elektrophoretische Mobilität in der ITP festgestellt werden konnte, wurden wei-



**Abbildung 14.3.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) einer ITP-Messung bei pH 8 von Gold-11MS-Nanopartikeln ((UV-Absorption zwischen 2950 – 3100 s) unter Zugabe von Glutaminsäure (2950 – 3100 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Tris (2600 – 2850 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Natriumtetraborat (3100 – 3600 s), Verunreinigung (2850 – 2950 s).

tere Untersuchungen mit Gold-Nanopartikeln mit Mercapto-Liganden durchgeführt. Im nächsten Abschnitt werden die Untersuchungen mit den *Gold-MBS*-Nanopartikeln vorgestellt.



**Abbildung 14.4.:** *UV-Absorption einer gekoppelten ITP-CZE-Messung von Gold-11MS-Nanopartikeln (UV-Absorption zwischen 1750 – 2750 s). ITP: Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Tris, Folgeelektrolyt: 5 mM Natriumtetraborat, CZE: Hintergrundelektrolyt: 100 mM Natriumtetraborat.*

## 14.4. Gold-MBS-Nanopartikel

Die *Gold-MBS*-Nanopartikel vereinigten die Vorteile der *Gold-Citrat*- und der *Gold-11MA*-Nanopartikel. Einerseits wurden sie in einer einfachen Synthese im wässrigen Medium hergestellt, andererseits wurde als Ligand eine Mercaptocarbonsäure verwendet, die besser an die Oberfläche gebunden war.

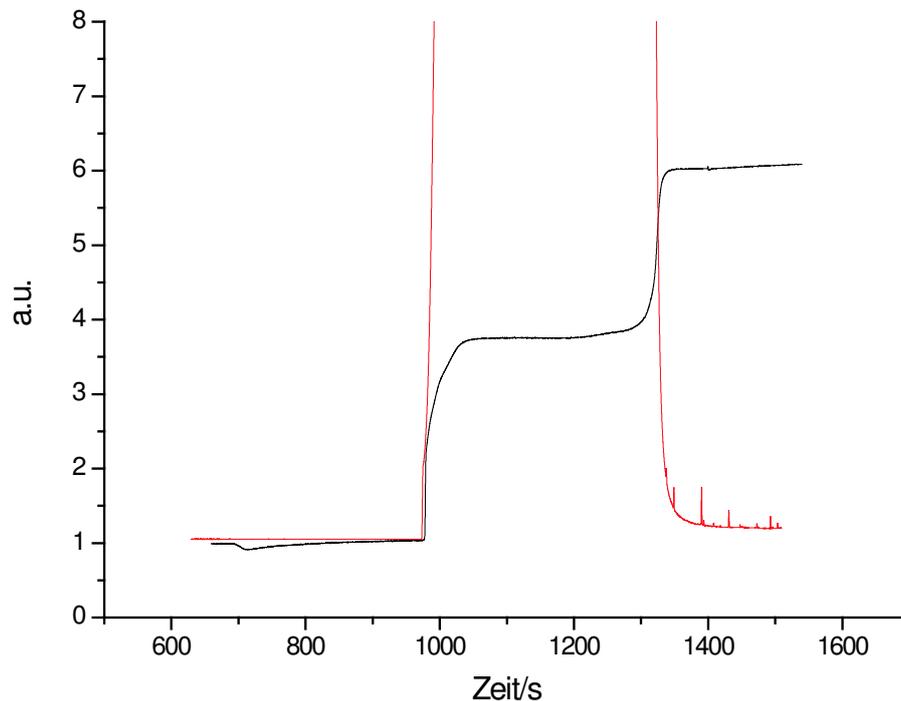
Die *Gold-MBS*-Nanopartikel waren sehr gut in Wasser löslich und Ionenstärke- und pH-stabil (pH 4 – 12, Ionenstärke 0 – 50 mM). Die mit der elektrophoretischen Lichtstreuung gemessene Mobilität der *Gold-MBS*-Nanopartikel war  $-40 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (siehe Abschnitt 12.3) und lag auch im Messbereich der ITP. Diese Partikel eigneten sich zur Entwicklung von *Spacern*, da sie kolloidal sehr stabil waren und eine hohe elektrophoretische Mobilität hatten.

### 14.4.1. Isotachopherogramme und elektrophoretische Mobilität

Abbildung 14.5 zeigt ein typisches Isotachopherogramm von *Gold-MBS*-Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser bei pH 5, 9. Die hohe UV-Absorption bei der Stufe in der Leitfähigkeitsdetektion zwischen 1000 s und 1300 s bei pH 5, 9 bzw. 1250 s und 2000 s bei pH 8 deutete auf die Nanopartikel hin, deren Bewegung auch visuell anhand einer braunen Zone in der Kapillare sichtbar war.

Die effektive elektrophoretische Mobilität der Partikel wurde aus dem Leitfähigkeitsdetektor abgelesen. Dabei ging man davon aus, dass die Leitfähigkeit in einer Zone der effektiven elektrophoretischen Mobilität des Analyten in der Zone entsprach (siehe Kapitel 13.1.3). Man musste lediglich die effektive Mobilität des Leit- und Folgeelektrolyten kennen, die man mit Gleichung 13.1 berechnen konnte. War dann die effektive Mobilität des Leit- und des Folgeelektrolyten bekannt, konnte die effektive elektrophoretische Mobilität, die der Stufe entspricht, berechnet werden. Die effektive elektrophoretische Mobilität der *Gold-MBS*-Nanopartikeln bei pH 5, 9 war  $-49,4 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Um das pH-abhängige elektrophoretische Verhalten der Partikel zu untersuchen, wurden weitere Messungen bei pH 8 durchgeführt. Dieses ITP-System ist kein Standardsystem und wird nur für Analyte mit extrem langsamer elektrophoretischer Mobilität eingesetzt (vgl. Abschnitt 13.3). Das elektrophoretische Verhalten der Nanopartikel bei pH 8 zeigt Abbildung 14.6. Die Stufe zwischen 1250 s und 2000 s mit der hohen UV-Absorption kam von den *Gold-MBS*-Nanopartikeln. Die elektrophoretische Mobilität der Partikel mit 1 nm Durchmesser bei pH 8 war  $-56 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

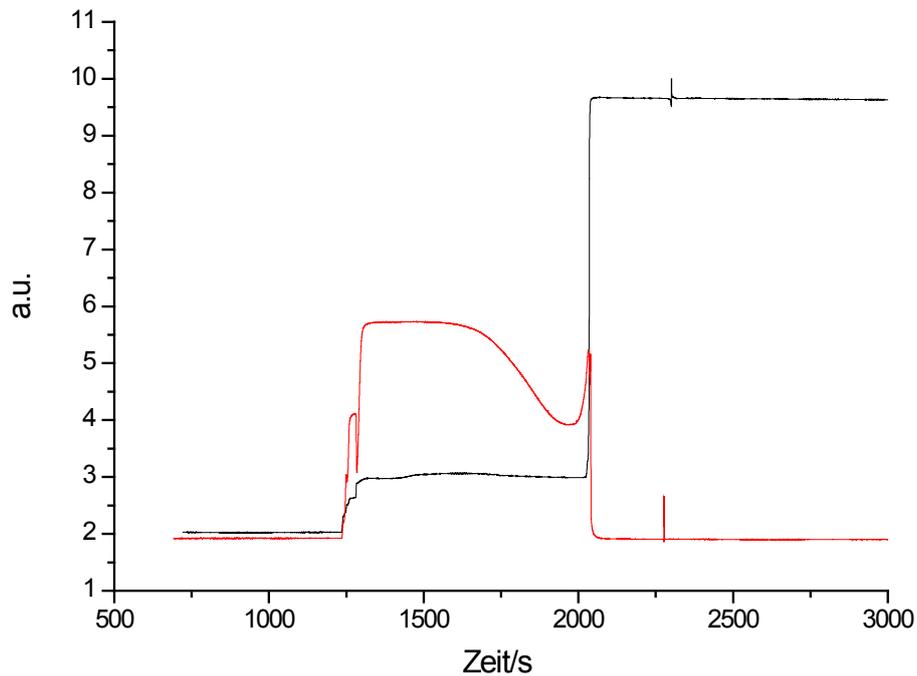


**Abbildung 14.5.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 5,9 von Gold-MBS-Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser (1000 – 1300 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (700 – 1000 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (1300 – 1600 s).

Obwohl die elektrophoretische Mobilität schon bei pH 5,9 ihren Maximalwert haben sollte, wie im folgenden Abschnitt diskutiert, ist sie bei pH 8 höher als bei pH 5,9. Ebenso wird im nächsten Abschnitt aus den effektiven elektrophoretischen Mobilitäten das  $\zeta$ -Potential der Partikel bestimmt und mit dem Oberflächenpotential verglichen.

#### 14.4.2. $\zeta$ -Potential und Oberflächenpotential

Das  $\zeta$ -Potential der Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser wurde nach den Berechnungen von Wiersema et al. [128], wie in Abschnitt 11.6.4) beschrieben, aus den gemessenen elektrophoretischen Mobilitäten bestimmt. Der  $\kappa a$ -Wert war 0,16 für Partikel mit 1 nm Durchmesser, das  $\zeta$ -Potential war 100 mV bei pH 5,9 und 130 mV bei pH 8.



**Abbildung 14.6.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 8 von Gold-MBS-Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser (1250 – 2000 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Tris (750 – 1250 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Natriumtetraborat (2000 – 3000 s).

Bei der Berechnung des Oberflächenpotentials  $\varphi_0$  der Gold-MBS-Nanopartikel nach der Formel von Ohshima (Formel 11.1, [94]) muss man die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  auf der Partikeloberfläche bestimmen. Die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  ergab sich wiederum aus der Dichte der SAM-Moleküle auf der Oberfläche und dem Anteil der deprotonierten Carboxylgruppen  $\alpha$  bei einem bestimmten pH-Wert. In der Literatur wurde für die Dichte des SAMs der Mercaptobernsteinsäure auf der Oberfläche des Gold-MBS-Nanopartikels ein Wert von  $0,1523 \text{ nm}^2$  pro Molekül angegeben [20]. Daraus ergaben sich für die Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser bei einer Partikel-Oberfläche von  $3,14 \text{ nm}^2$ ,  $n_0 = 21$  Mercaptobernsteinsäuremoleküle an der Oberfläche. Die  $\text{pK}_S$ -Werte der Carboxylgruppen der Mercaptobernsteinsäure waren  $\text{pK}_{S1} = 3,30$  und  $\text{pK}_{S2} = 4,94$  [133]. Mit diesen Werten wurde die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  bei pH 5, 9 und 8 bestimmt. Das mit Gleichung 11.1 berechnete Oberflächenpotential  $\varphi_0$  betrug  $320 \text{ mV}$  sowohl bei pH 5, 9 als auch bei pH 8. In Tabelle 14.1 sind die für die Berechnung notwendigen Werte zusammengefasst.

pH	5,9	8
Deprotonierungsgrad $\alpha = n_1/n_0$ Säuregruppe 1, $pK_{S1}=3,30$	0,99	1
Deprotonierungsgrad $\alpha = n_2/n_0$ Säuregruppe 2, $pK_{S2}=4,94$	0,90	1
Ladungen auf der Oberfläche $n_1 + n_2$	41	42
Oberflächenladungsdichte; $\sigma$ [C/m <sup>2</sup> ]	2,1	2,1
Oberflächenpotential ; $\varphi_0$ [mV]	-295	-295
$\zeta$ -Potential [mV]	-100	-130

**Tabelle 14.1.:** Werte für die Berechnung des Oberflächenpotentials  $\varphi_0$  der Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser bei pH 5,9 und 8 nach der Formel von Ohshima [94]. Vergleich mit dem real gemessenen  $\zeta$ -Potential bei pH 5,9 und 8. Die Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser haben  $n_0 = 21$  Mercaptobernsteinsäuremoleküle an der Oberfläche.

Die Werte für das Oberflächenpotential wurden mit dem aus Elektrophoresemessungen experimentell bestimmten  $\zeta$ -Potential verglichen. Die Diskrepanz von Faktor drei wurde auch in der Literatur beschrieben [60]. Hierfür konnten drei Gründe angeführt werden:

Erstens wurde das  $\zeta$ -Potential nicht an der Oberfläche, sondern an der Scherebene 0,1 bis 0,3 nm von der Oberfläche gemessen. Es wird zwar immer niedriger als das Oberflächenpotential sein, allerdings ist eine Verringerung um Faktor drei zu hoch.

Zweitens war das Deprotonierungsverhalten von Carbonsäuren in einem SAM anders als bei den frei in Lösung vorliegenden Molekülen. Hu und Bard haben das Oberflächenpotential von Carbonsäuren in einem SAM auf planaren Oberflächen in Abhängigkeit des pH mit der Kraft-Mikroskopie bestimmt [48]. Dabei konnten sie feststellen, dass die Kurve für die Abhängigkeit des Potentials vom pH wesentlich flacher war, als man es aufgrund des Deprotonierungsgleichgewichts in Lösung erwarten würde. Außerdem war der Wendepunkt der Kurve, bei der die Hälfte des Maximal-Potentials gemessen wurde, um vier pH-Einheiten höher als der  $pK_S$ -Wert der freien Säure. Bei der Berechnung des Oberflächenpotentials wurde jedoch das Deprotonierungsverhalten der freien Säure in Lösung angenommen, wodurch sich die Diskrepanz zwischen berechnetem Oberflächenpotential und gemessenem  $\zeta$ -Potential erklärte. Auch ließ sich hiermit gut begründen, warum das  $\zeta$ -Potential stark pH-abhängig war, nicht jedoch das Oberflächenpotential.

Drittens war es möglich, dass die Partikel nur unvollständig mit Mercaptobernsteinsäure bedeckt waren, und so das real gemessene  $\zeta$ -Potential geringer war als das theoretisch berechnete Oberflächenpotential. Wenn man die Diskrepanz zwischen Oberflächenpotential und  $\zeta$ -Potential sowie das Verhalten der elektrophoretischen Mobilität in Abhängigkeit des pH-Wertes kennt, kann man mit der elektrophoretischen Mobilität Aussagen über die Qualität des SAM und des Ligandenaustauschs an der Oberfläche machen. Die ITP kann also als Charakterisierungsmethode für die Oberfläche der Nanopartikel verwendet werden. Das wird besonders in Kapitel 15 behandelt.

Da es in diesem Kapitel um die Entwicklung von *Spacern* geht, muss die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel eingestellt werden. Zwei Strategien könnte man verfolgen, um diese Einstellung zu erreichen: einmal durch die Variation der Partikelgröße, da die elektrophoretische Mobilität größenabhängig ist, und zum anderen durch die Veränderung des  $\zeta$ -Potentials über die Oberflächenladungsdichte, die vom Liganden beeinflusst wird. Beide Strategien werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

#### 14.4.3. Größenabhängige elektrophoretische Mobilität

Zuerst wird die größenabhängige elektrophoretische Trennung der Nanopartikel vorgestellt. Dafür wurden *Gold-MBS*-Nanopartikel mit 1 nm und 2 nm Durchmesser verwendet.

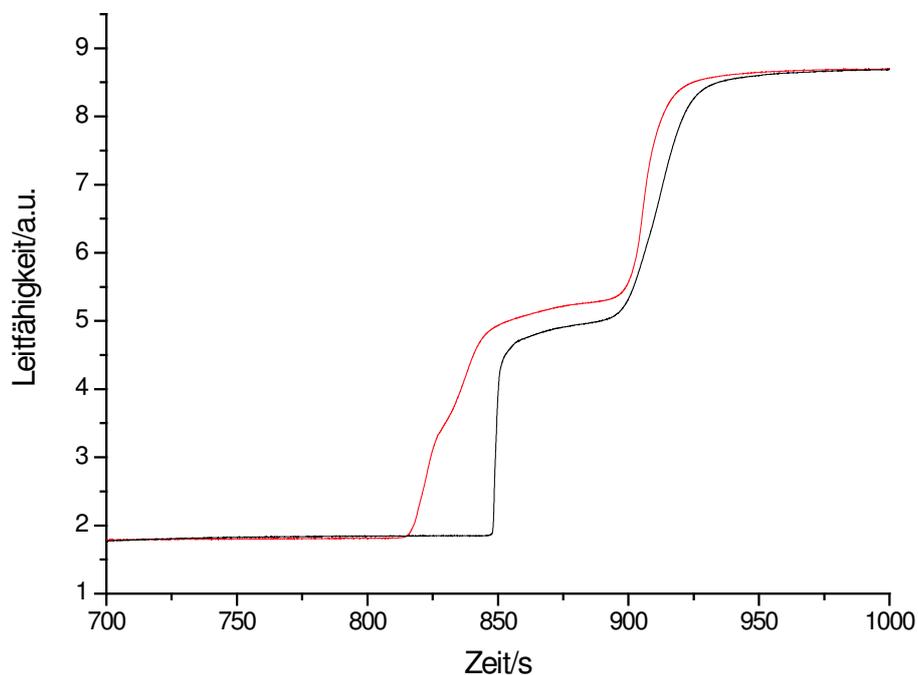
Das Oberflächenpotential  $\varphi_0$  der Partikel wurde nach der Formel von Ohshima (siehe Abschnitt 11.3) für die *Gold-MBS*-Nanopartikel mit 1 nm und 2 nm Durchmesser berechnet. Die für die Berechnung relevanten Daten sind in Tabelle 14.2 zusammengefasst.

Partikelradius; a [nm]	0,5	1
Oberfläche; A [nm <sup>2</sup> ]	3,14	12,57
MBS-Moleküle auf der Oberfläche	21	83
Ladungen auf der Oberfläche bei pH 5,9	41	157
Oberflächenladungsdichte pH 5,9; $\sigma$ [C/m <sup>2</sup> ]	2,1	2,1
Oberflächenpotential bei pH 5,9 (theor.); $\varphi_0$ [mV]	295	297

**Tabelle 14.2.:** Werte für die Berechnung des Oberflächenpotentials  $\varphi_0$  bei pH 6 der *Gold-MBS*-Nanopartikel mit 1 nm und 2 nm Durchmesser nach der Formel von Ohshima [94].

Da, wie man in Tabelle 14.2 sieht, das Oberflächenpotential nicht von der Größe der Partikel abhängig war, wird auch das  $\zeta$ -Potential nicht von der Partikelgröße abhängen. Daher wird man Nanopartikel nur elektrophoretisch nach der Größe trennen können, wenn man sich im Übergangsbereich zwischen dem Hückel- und dem Smochulowski-Fall bewegt, wie es von Wiersema beschrieben wurde (siehe Abschnitt 11.6.4).

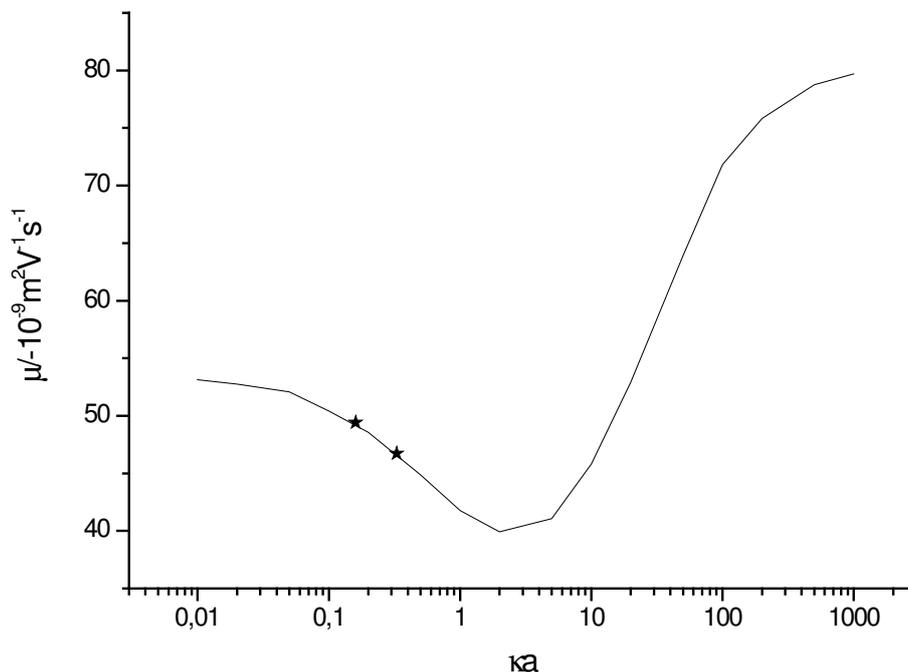
Abbildung 14.7 zeigt die Isotachopherogramme der *Gold-MBS-Nanopartikel* mit 1 nm und 2 nm Durchmesser. Die aus der Leitfähigkeitsdetektion bei 875 s abgelesenen elektrophoretischen Mobilitäten betragen  $-49,4 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die Partikel mit 1 nm Durchmesser und  $-46,4 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die Partikel mit 2 nm Durchmesser.



**Abbildung 14.7.:** Leitfähigkeitsdetektion einer ITP-Messung bei pH 5,9 von *Gold-MBS-Nanopartikeln* (850 – 950 s) mit 1 nm (schwarz) und 2 nm Durchmesser (rot). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (700 – 850 s), Folgeelektrolyt: 5 mM MES (950 – 1000 s).

Diese Werte entsprachen genau dem von Wiersema vorhergesagten Verhalten, wie in Abbildung 14.8 ersichtlich. Die  $\kappa a$ -Werte waren 0,16 für die Partikel mit 1 nm Durchmesser und 0,33 für die Partikel mit 2 nm Durchmesser.

Aus der Wiersema-Funktion in Abbildung 14.8 konnte man dann direkt das  $\zeta$ -Potential ablesen, das für beide Partikel-Größen 100 mV betrug. Damit entsprach der expe-



**Abbildung 14.8.:** *Elektrophoretische Mobilität im Verhältnis zu  $\kappa a$  nach Wiersema ([128], Linie). Die Sterne repräsentieren die gemessenen elektrophoretischen Mobilitäten der Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm und 2 nm Durchmesser.*

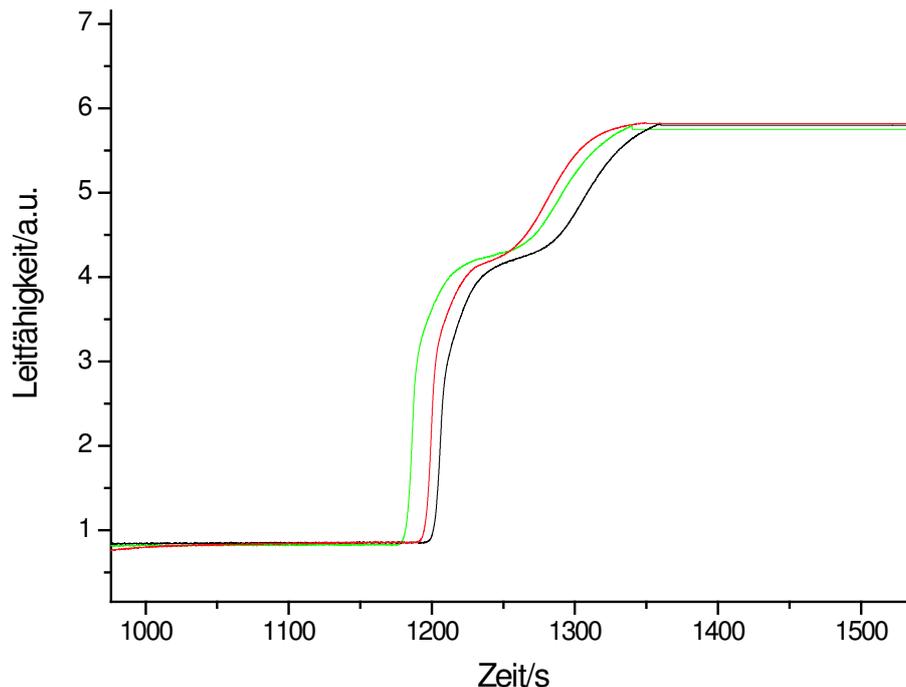
rimentelle Befund der theoretischen Vorhersage von Ohshima, dass das Oberflächen- und  $\zeta$ -Potential nicht von der Partikel-Größe abhing.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die größenabhängige elektrophoretische Trennung bei gleichem Liganden und Bedeckungsgrad sowie gleicher Ionenstärke und gleichem pH nur in sehr engen Grenzen erfolgt. Die Unterschiede in der Mobilität sind so gering, dass die unterschiedlichen Größen in der ITP nicht aufgetrennt werden konnten. Dieser Weg eignet sich also nicht, um die elektrophoretische Mobilität in einem weiten Bereich einzustellen. Allerdings muss man die Größeneffekte berücksichtigen, wenn man das  $\zeta$ -Potential über die Oberflächenladungsdichte verändern will, wie im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

#### 14.4.4. Oberflächenabhängige elektrophoretische Mobilität

Um die Oberflächenladungsdichte der *Gold-MBS*-Nanopartikel zu verringern, wurde versucht, ein gemischtes SAM aus Mercaptobernsteinsäure und Mercaptoethanol her-

zustellen, wie in Abschnitt 9.1.2 beschrieben. Mercaptoethanol stabilisierte zwar die Nanopartikel in wässriger Lösung mit OH-Gruppen und Wasserstoffbrücken, trug jedoch selbst keine Ladung. Es wurde im Verhältnis zur Mercaptobernsteinsäure kein, 1% und 10% Mercaptoethanol zugegeben, und die ITP-Messungen der jeweiligen Partikel mit der Leitfähigkeitsdetektion (Abbildung 14.9) aufgenommen.



**Abbildung 14.9.:** Leitfähigkeitsdetektion der ITP-Messungen bei pH 5,9 von Gold-MBS-Nanopartikeln mit verschiedenen Anteilen von Mercaptoethanol (ME), die der Synthese zugegeben wurden (1200 – 1350 s). Schwarz: kein ME, rot: 1% ME, grün: 10% ME. Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (1000 – 1200 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (1350 – 1500 s).

Es änderte sich die Stufenhöhe in der Leitfähigkeitsdetektion bei 1200 s und damit die elektrophoretische Mobilität der Partikel nicht. Dies bedeutete, dass sich auch kein Mercaptoethanol auf der Oberfläche befand, das die elektrophoretische Mobilität reduzieren würde. Die Leitfähigkeitsdetektion in der ITP zeigte also eindeutig, dass die Ligandenmodifikation nicht funktioniert hatte.

Der Grund hierfür ist im Entropieeffekt zu suchen. Die Bildung von Nanokristallen mit Mercaptobernsteinsäure als Ligand ist mit einem höheren Entropiegewinn für das

Lösungsmittel verbunden, als mit Mercaptoethanol als Ligand (vergleiche Abschnitt 8.1). Damit stellte sich aber das grundsätzliche Problem, wie sich gemischte SAMs mit Molekülen herstellen lassen, die verschiedene Lösungsentropien besitzen. Um Mercaptoethanol anteilig auf der Oberfläche zu fixieren, müsste man einen großen Überschuss Mercaptoethanol im Verhältnis zur Mercaptobernsteinsäure einsetzen.

#### 14.4.5. Konzentrationsmessungen

In der ITP konnte neben der aktuellen elektrophoretischen Mobilität auch direkt die Konzentration aus dem Leitfähigkeitssignal abgelesen werden. Dabei war die Stufenlänge ein Maß für die Konzentration der Nanopartikel.

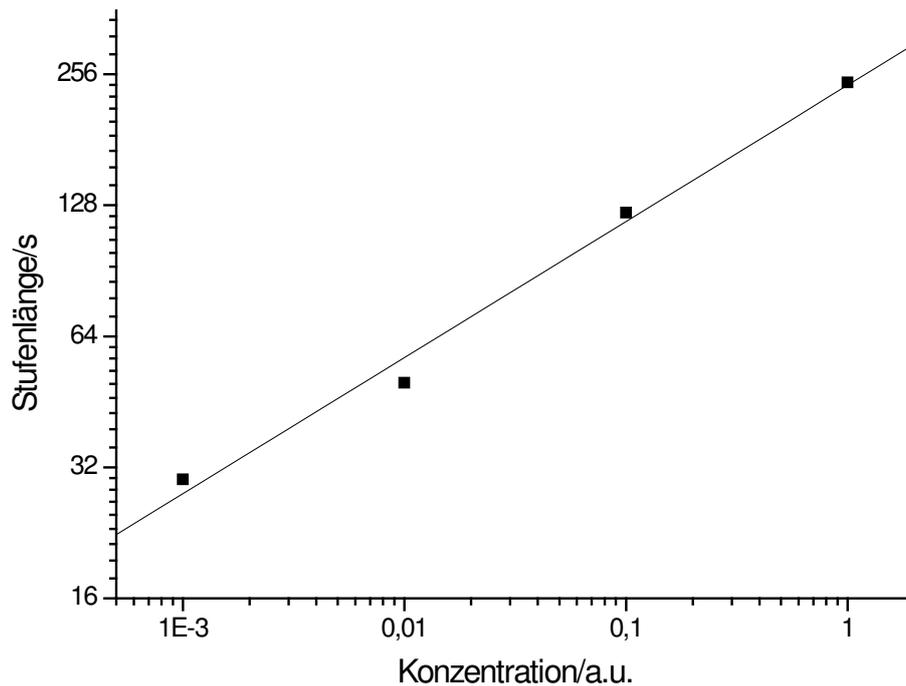
Zur Untersuchung des Verhaltens der Stufenlänge im Verhältnis zur Konzentration wurde eine Verdünnungsreihe der *Gold-MBS*-Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser in Wasser hergestellt. Die Stammlösung hatte eine Konzentration von 5 mg/ml *Gold-MBS*-Nanopartikel. Diese Lösung wurde 1:10, 1:100 und 1:1000 verdünnt, und es wurden jeweils Isotachopherogramme aufgenommen. Die Stufenlänge wurde über die Länge des UV-Signals bestimmt. Nach der ITP-Theorie ist die Zonenlänge durch die Konzentrationsadaption proportional der Stoffmenge des Analyten (Gleichung 13.8). Aus der Stoffmenge der Nanopartikel kann dann bei bekanntem Injektionsvolumen die Konzentration an Nanopartikeln in der Lösung bestimmt werden.

Allerdings verkürzte sich die Stufenlänge der *Gold-MBS*-Nanopartikel bei einer Verdünnung um Faktor 10 nur um Faktor zwei. Skaliert man beide Achsen logarithmisch, so war die Abhängigkeit zwischen Stufenlänge und Verdünnung linear. Dieses doppelt-logarithmische Verhalten wird in Abbildung 14.10 dargestellt. Diese Gerade wurde zur Kalibrierung der Konzentrationsmessung herangezogen.

Da die Stufenlängen für die hohen Verdünnungen der *Gold-MBS*-Nanopartikel relativ groß waren, reichten sehr geringe Mengen der Nanopartikel aus, um sie als *Spacer* einzusetzen.

#### 14.4.6. Stabilität der Nanopartikel in der ITP

Bei den Isotachopherogrammen der sehr hohen Verdünnungen der *Gold-MBS*-Nanopartikel aus dem vorhergehenden Abschnitt war zu beobachten, dass die Leitfähigkeit der Zone in der Leitfähigkeitsdetektion abnahm. Eine niedrigere Leitfähigkeit bedeutete eine niedrigere elektrophoretische Mobilität der Partikel.



**Abbildung 14.10.:** *Doppelt-logarithmische Auftragung der Stufenlänge gegen die Konzentration der Verdünnungen einer Stammlösung der Gold-MBS-Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser (5 mg/ml Ausgangskonzentration).*

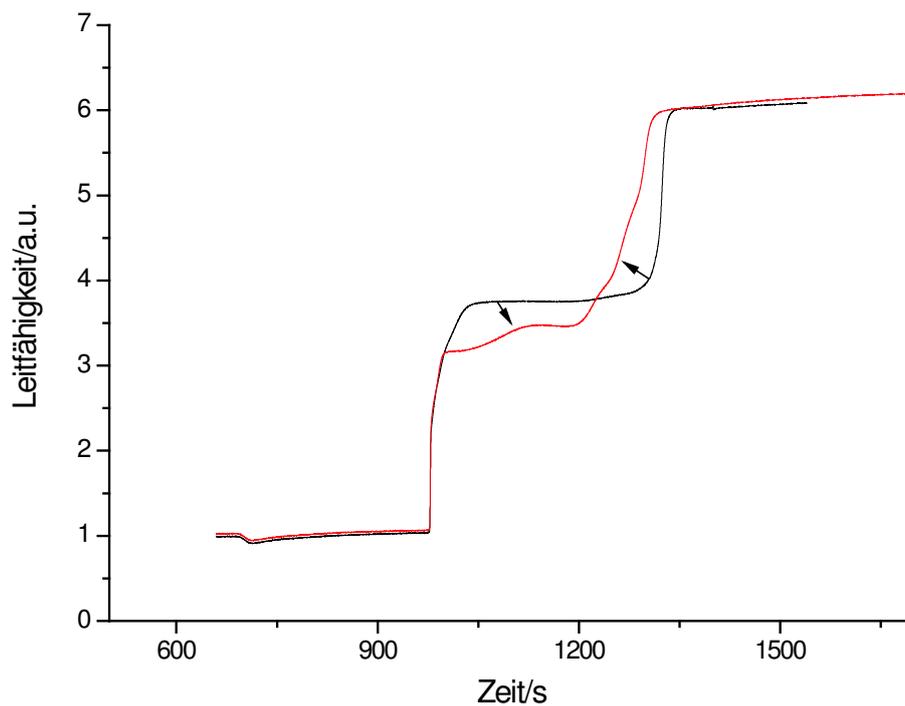
Die Frage war, warum die elektrophoretische Mobilität der Partikel mit höheren Verdünnungen abnahm. Wahrscheinlich koagulierten die Partikel, wodurch der  $\kappa a$ -Wert größer wurde. Dadurch nahm aber die elektrophoretische Mobilität nach der Wiersema-Kurve (siehe Abbildung 11.8) ab. Warum die Koagulation der Partikel aber nur bei den hohen Verdünnungen eine Rolle spielt, muss noch abschließend untersucht werden.

Eine Verringerung der elektrophoretischen Mobilität, dadurch dass sich die chemisorbierten Liganden im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung ablösen, kann jedoch ausgeschlossen werden. Wäre dies der Fall, müsste man die desorbierte Mercaptobernsteinsäure in einer Zone in der Leitfähigkeitsdetektion in Abbildung 14.5 erkennen können. Eine Messung der reinen Mercaptobernsteinsäure in der ITP bei pH 5,9 ergab eine effektive elektrophoretische Mobilität von  $-70 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

#### 14.4.7. Stabilität der Nanopartikel in Lösung

Um die *Gold-MBS-Nanopartikel* als *Spacer* einzusetzen, ist auch ihre kolloidale Stabilität eine entscheidende Voraussetzung.

Die wässrigen kolloidalen Lösungen der Nanopartikel waren sehr stabil, und Alterungsprozesse konnten in der ITP erst nach drei Monaten festgestellt werden (Abbildung 14.11, Stufe bei 1000 – 1400 s).



**Abbildung 14.11.:** Leitfähigkeitsdetektion der ITP-Messung bei pH 5,9 von *Gold-MBS-Nanopartikeln* (1000 – 1400 s) einer frisch hergestellten Lösung (schwarz) und einer drei Monate alten Lösung (rot). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (700 – 1000 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (1400 – 1650 s).

Der Koagulationsprozess verläuft über die Dimerisierung der Carboxylgruppen, mit der sich die Mercaptobernsteinsäure-Liganden zwischen zwei Partikeln aneinanderbinden, wie von Chen et al. beschrieben [20]. Aus den aggregierten Partikeln bilden sich dann größere Partikel durch Koagulation gemäß Schema in Abbildung 7.1 links gezeigt. Dennoch verlaufen die Alterungsprozesse der Kolloidlösungen relativ langsam, so dass die *Gold-MBS*-Nanopartikel ohne Probleme zur Entwicklung von *Spacer*n verwendet werden können.

## 14.5. Zusammenfassung

Zusammenfassend ergibt sich, dass Gold-Nanopartikel aufgrund ihrer Eigenschaften als *Spacer* verwendet werden können. Bisher am besten geeignet sind Gold-Nanopartikel mit chemisorbierten Mercapto-carbonsäuren als Ligand. Allerdings ist der Ligandenaustausch und die Herstellung gemischter SAMs zur Veränderung der Oberflächenladungsdichte schwierig. Der gezielte Einbau von funktionellen Gruppen, wie mit der Silica-Schale möglich, wäre sicher eine Verbesserung bei der gezielten Einstellung der elektrophoretischen Mobilität der Partikel [80]. Auf jeden Fall müssen aber bei der *Spacer*-Entwicklung die Größeneffekte bei der elektrophoretischen Mobilität berücksichtigt werden.

Die ITP kann als Charakterisierungsmethode zur quantitativen und qualitativen Bewertung der Kolloide und ihrer Oberfläche dienen, um einen geeigneten *Spacer* zu finden. Darüber hinaus kann die ITP als allgemeine Charakterisierungsmethode für wässrige Nanopartikel-Lösungen verwendet werden, wie es im nächsten Kapitel am Beispiel der CdTe-Nanokristalle vorgestellt wird.

## 15. Isotachophorese als Charakterisierungsmethode für Halbleiter-Nanokristalle

Für die Anwendung der Halbleiter-Nanokristalle in optoelektronischen und bioanalytischen Verfahren ist die Kenntnis ihrer Oberflächeneigenschaften wesentlich. In wässrigen Lösungen ist die Isotachophorese eine Methode, mit der sowohl der Bedeckungsgrad mit SAM-Molekülen an der Oberfläche als auch die Konzentration der Nanokristalle einfach und schnell zu bestimmen ist. Mit der elektrophoretischen Mobilität kann auch die Kolloidstabilität gemessen werden, die für Anwendungen ein weiterer wichtiger Parameter ist [15].

Um Bio-Moleküle zu detektieren, wurden sie bisher mit Fluoreszenzfarbstoffen und neuerdings mit Nanokristallen markiert [89]. Hier kann die ITP in zweierlei Hinsicht verwendet werden. Zum einen können die Nanokristalle zur Detektion von Bio-Molekülen wie z. B. Proteinen in der ITP eingesetzt werden. Die Proteine werden dann mit den Nanokristallen als Fluoreszenzmarker gekoppelt, und in der Laser-induzierten Fluoreszenzdetektion (LiF-Detektion) nachgewiesen. Dass Nanokristalle mit der LiF-Detektion in der ITP nachgewiesen werden können, zeigen die Ergebnisse in Abbildung 15.4, die in Abschnitt 15.3.1 diskutiert werden.

Zum anderen gibt es bei Kopplungsprozessen mit Bio-Molekülen das Problem, dass manche Nanokristalle einfach, mehrfach oder gar nicht an Bio-Moleküle gebunden sind. Mit der Isotachophorese können diese verschiedenen Konjugate von einander getrennt werden, da sie unterschiedliche elektrophoretische Mobilitäten besitzen. Bei der Trennung von Bio-Konjugaten wird neben der ITP auch die ITP-CZE-Kopplung verwendet, daher wurden die CdTe-Nanokristalle mit der LiF-Detektion auch in der ITP-CZE-Kopplung untersucht.

Mit der Leitfähigkeitsdetektion in der Isotachophorese kann die relative Leitfähigkeit in einer Zone gemessen werden, und daraus direkt die effektive elektrophoretische Mobilität bestimmt werden (siehe Abschnitt 13.1.3). Aus der Mobilität kann das  $\zeta$ -Potential der Partikel berechnet werden. Wie in Abschnitt 11 ausgeführt wurde, beinhaltet das  $\zeta$ -Potential Aussagen über die Kolloidstabilität, die Oberflächenladungsdichte und

damit den Bedeckungsgrad mit Liganden. Aus der Oberflächenladungsdichte kann die absolute Ladungszahl des Partikels bestimmt werden, die für die Konzentrationsberechnung aus der Zonenlänge in Abschnitt 15.3.2 erforderlich ist. Die Zonenlänge kann auch mit der Leitfähigkeitsdetektion bestimmt werden, günstiger ist jedoch die UV-Absorption oder die LiF-Detektion.

Im diesem Kapitel wird die Charakterisierung von CdSe- und CdTe-Nanokristallen vorgestellt. CdSe-Nanokristalle wurden von Riegler [107] erfolgreich zur Bio-Markierung eingesetzt, die Bio-Markierung von CdTe-Nanokristalle wurde in der Literatur beschrieben [81, 123].

## 15.1. Experimentelle Methoden

Die Messungen mit den Halbleiter-Nanokristallen in der Isotachophorese wurden mit dem gleichen experimentellen Aufbau und Elektrolyten durchgeführt, wie es für die Gold-Nanopartikel in Abschnitt 14.1 beschrieben ist. Abweichend wurden die ITP-CZE-Messungen mit dem Elektrolytssystem bei pH 5,9 mit 5 mM MES als Folgeelektrolyt in der ITP-Säule, sowie mit 50 mM MES gepuffert mit 25 mM Histidin als Hintergrundelektrolyt in der CZE-Säule verwendet.

Neben der Leitfähigkeitsdetektion und der UV-Absorption wurde die Laser-induzierte Fluoreszenz-Detektion (LiF-Detektion) eingesetzt. Der Laser hatte eine Anregungswellenlänge von 266 nm, die Spektren wurden mit einem Dioden-Array-Detektor zwischen 500 nm und 733 nm aufgenommen.

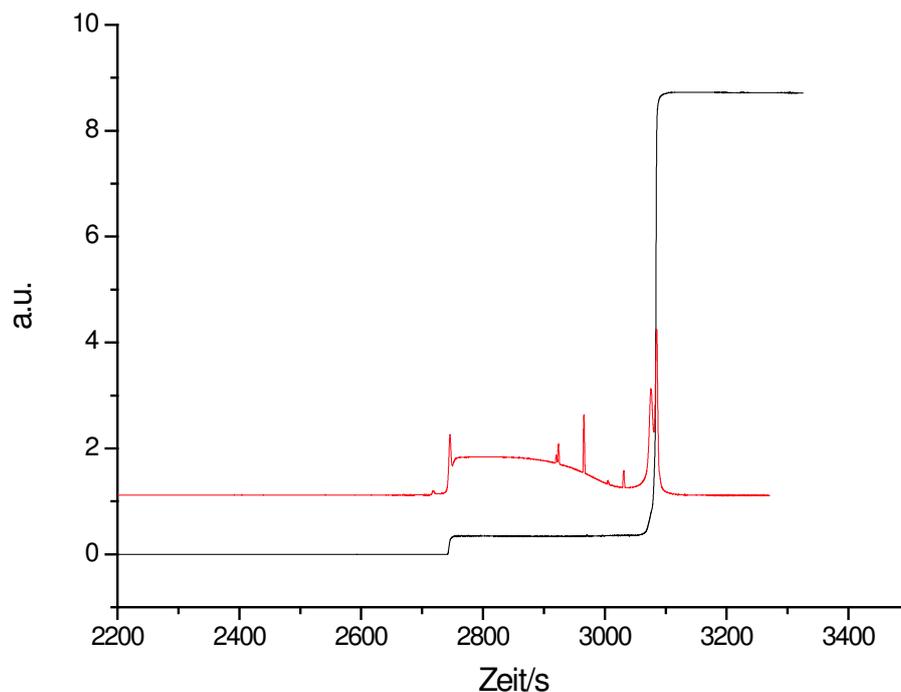
Die Messungen der CdTe-Nanokristalle mit der ITP-CZE-Kopplung wurden mit dem in Abschnitt 13.3 beschriebenen sauren Elektrolytssystem und MES als Folgeelektrolyt in der oberen ITP-Säule durchgeführt. Der Hintergrundelektrolyt in der CZE in der unteren Säule war 50 mM MES, gepuffert mit 25 mM Histidin auf pH 6. Die LiF-Detektion in der ITP-CZE erfolgte mit dem gleichen Aufbau wie in der ITP.

## 15.2. CdSe-Nanokristalle

Die elektrophoretische Mobilität von wasserlöslichen CdSe-Nanokristallen wurde mit der ITP bestimmt. Dazu wurden CdSe-Nanokristalle in Chloroform in die wässrige Phase von Riegler überführt [107].

Die CdSe-Nanokristalle hatten einen Radius von 3 nm und lagen mit Mercaptoessigsäure als Ligand in wässriger Lösung vor. In den Voruntersuchungen mit der elektrophoretischen Lichtstreuung wurde eine elektrophoretische Mobilität von  $-16 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei pH 7 gefunden (siehe Abschnitt 12.3). Dieser Wert ist die Grenze, bei der noch Nanokristalle in der Isotachophorese detektiert werden können. Daher wurden nur Messungen mit dem basischen ITP-System durchgeführt, weil damit kleinere elektrophoretische Mobilitäten bestimmt werden können.

In der ITP-Messung bei pH 8 der CdSe-MPS-Nanokristalle in Abbildung 15.1 gab es in der Leitfähigkeitsdetektion eine Stufe zwischen 2750 s und 3100 s mit einer leicht erhöhten UV-Absorption, die von der Mercaptoessigsäure herrührte. Bei 3100 s kam dann die Stufe mit der niedrigeren Leitfähigkeit des Folgeelektrolyten mit einer relativ hohen Spitze in der UV-Absorption, die den Nanokristallen zugeordnet werden konnte.



**Abbildung 15.1.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 8 von CdSe-MPS-Nanokristallen mit 3nm Radius (UV-Absorption bei 3100 s). Leitelektrolyt : 10 mM HCl und 20 mM Tris (2200 – 2750 s), Folgeelektrolyt : 5 mM Natrium-tetraborat (3100 – 3500 s), MPS (2750 – 3100 s).

Eine eigene Stufe bildete sich jedoch nicht aus. Die CdSe-Nanokristalle perkolieren kurz vor dem Folgeelektrolyt, wie man an den Spitzen in der UV-Absorption sehen kann. Die Leitfähigkeit, die man an der Spitze der UV-Absorption ablesen konnte, entsprach einer elektrophoretischen Mobilität von  $-6,4 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Daraus ergab sich ein  $\zeta$ -Potential von  $-12,3 \text{mV}$ . Damit waren die Lösungen dieser Nanokristalle nicht stabil, was man auch an einer Sedimentation der Partikel nach drei Tagen beobachten konnte.

Aus der elektrophoretischen Mobilität errechnete sich eine Oberflächenladungsdichte von  $0,0057 \text{C/m}^2$  und einen Bedeckungsgrad mit Ligand von  $0,0356$  Molekülen pro  $\text{nm}^2$ . Bei einem Partikelradius von  $3 \text{nm}$  ergab sich eine Ladungszahl pro Partikel von  $z = 1$ . Die Länge des Peaks betrug  $25 \text{s}$ , was einer Strommenge von  $1,25 \text{mC}$  entsprach. Alle Werte in Gleichung 13.10 eingesetzt ergaben eine Konzentration für die Nanokristalle von  $147 \mu\text{mol/l}$  in der Lösung.

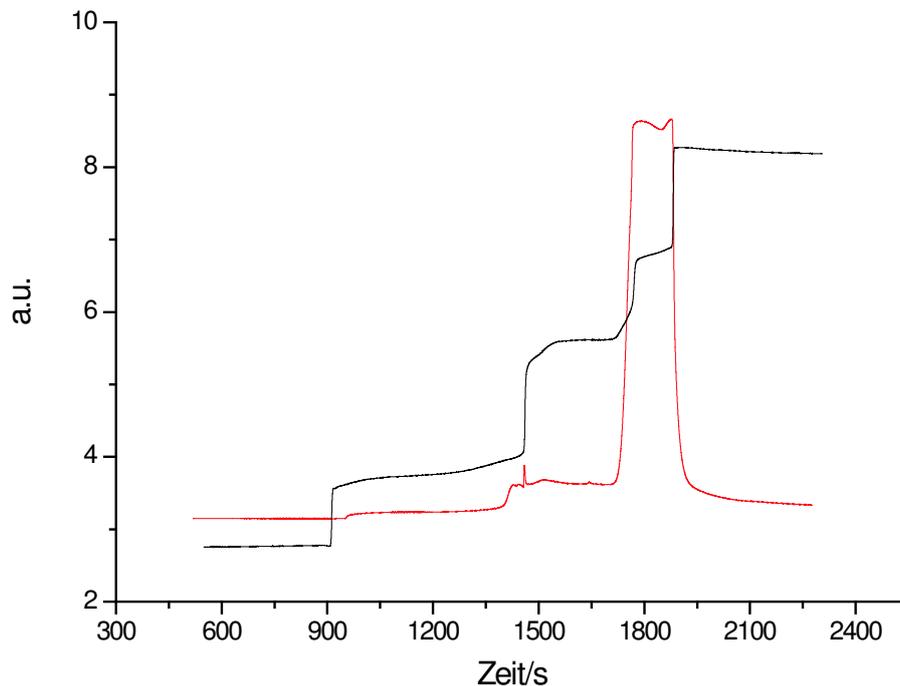
## 15.3. CdTe-Nanokristalle

### 15.3.1. Elektrophoretische Mobilität und $\zeta$ -Potential

Die CdTe-Nanokristalle, die wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben hergestellt wurden, lagen in wässriger Lösung mit Mercaptoessigsäure als Ligand vor. Aufgrund der Mobilität von  $-35 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , die mit der elektrophoretischen Lichtstreuungsmessung gefunden wurde (Abschnitt 12.3), sollte die Analyse mit der Isotachophorese möglich sein.

In den Isotachopherogrammen der *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle mit einem Durchmesser von  $3,35 \text{nm}$  war bei pH 5,9 in Abbildung 15.2 eine Stufe in der Leitfähigkeitsdetektion zwischen  $1800 \text{s}$  und  $1950 \text{s}$  und bei pH 8 in Abbildung 15.3 eine Stufe in der Leitfähigkeitsdetektion zwischen  $1200 \text{s}$  und  $1650 \text{s}$  sichtbar, bei der auch eine hohe UV-Absorption zu beobachten war.

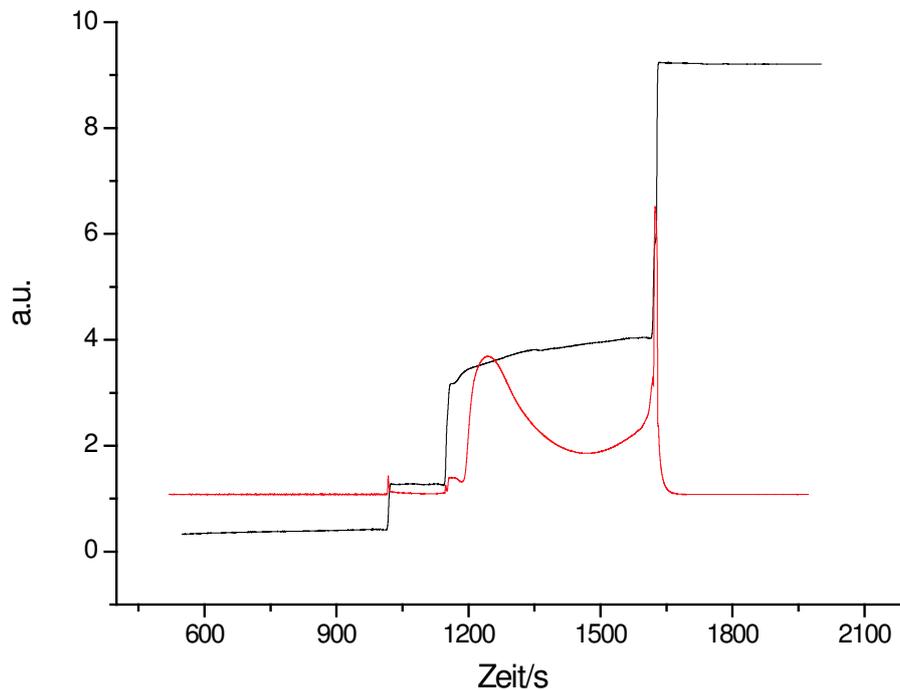
Da die CdTe-Nanokristalle eine hohe UV-Absorption hatten, wurde angenommen, dass in dieser Zone die Nanokristalle wanderten. Dies hat sich auch bestätigt, weil einerseits die Wanderung der Nanokristalle in der Kapillare durch UV-Bestrahlung sichtbar gemacht werden konnte, andererseits in Messungen mit der LiF-Detektion in Abbildung 15.4 die Nanokristalle anhand ihrer Emissionswellenlänge von  $586 \text{nm}$  nach  $12,5 \text{min}$  zweifelsfrei nachweisbar waren. Die Messungen mit der LiF-Detektion wurden zusammen mit C. Rettenmaier von der Firma J& M GmbH, Aalen, Deutschland durchgeführt [15].



**Abbildung 15.2.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 5,9 von CdTe-Nanokristallen mit 3,35 nm Durchmesser (1800 – 1950 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (600 – 900 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (1950 – 2500 s),  $\text{CdClO}_4$  (900 – 1500 s), unbekanntes Zwischenprodukt (1500 – 1800 s).

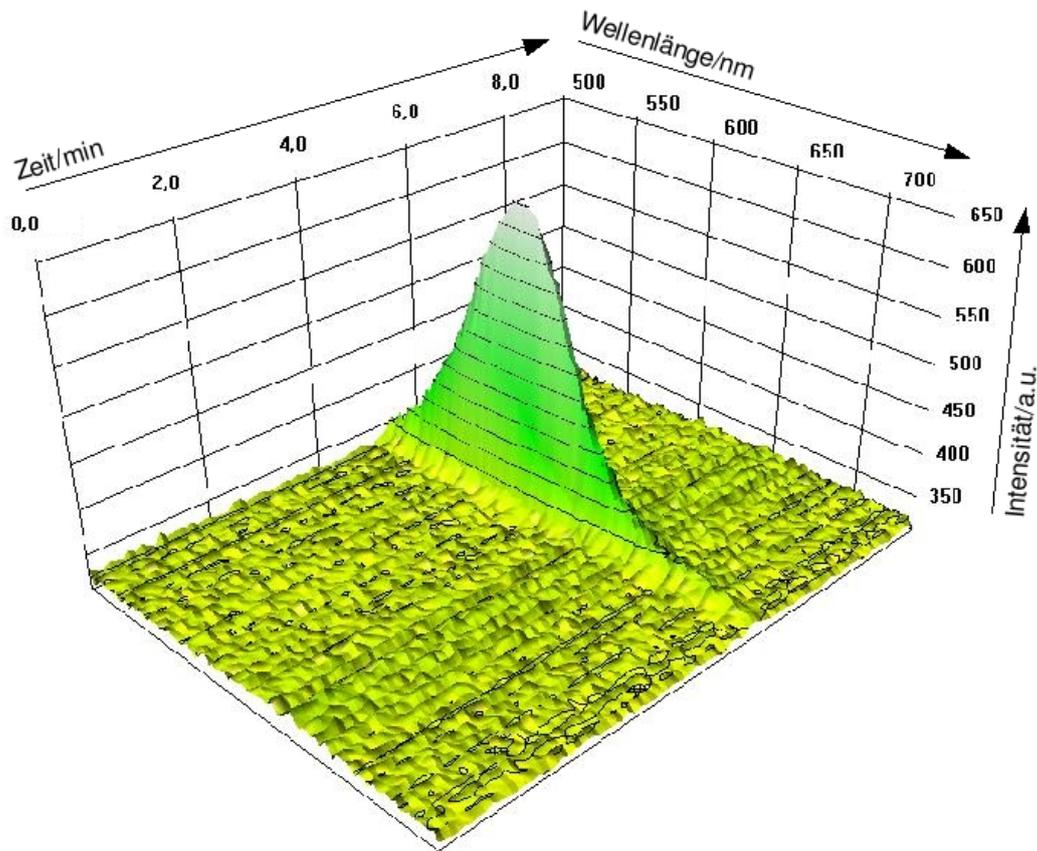
Weiterhin konnte man in der LiF-Detektion erkennen, dass die Nanokristalle in einer abgegrenzten homogenen Stufe wanderten. Diese Stufenlänge konnte zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden.

Die elektrophoretischen Mobilitäten, die man aus Abbildung 15.2 und 15.3 ablesen konnte, waren  $-40 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei pH 5,9 und  $-56 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei pH 8. Dies entsprach bei einem  $\kappa a$ -Wert von 1 und den Berechnungen nach Wiersema [128] einem  $\zeta$ -Potential von  $-78 \text{mV}$  bei pH 5,9 und  $-110 \text{mV}$  bei pH 8. Für die elektrophoretische Mobilität und das  $\zeta$ -Potential der Partikel war das pH-abhängige Dissoziationsverhalten der Mercaptoessigsäure verantwortlich. Der  $\text{pK}_S$ -Wert der Mercaptoessigsäure beträgt 4,3, daher sollten die Säuregruppen bereits bei pH 5,9 zu 97,5% dissoziiert sein. Bei pH 5,9 sollten die Nanokristalle daher bereits ihre maximale elektrophoretische Mobilität und  $\zeta$ -Potential haben, und diese beiden Werte sollten, entgegen den Messergebnissen, mit einer pH-Erhöhung nicht mehr signifikant zunehmen.



**Abbildung 15.3.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 8 von CdTe-Nanokristallen mit 3,35 nm Durchmesser (1200 – 1650 s). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Tris (600 – 1050 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Natriumtetraborat (1650 – 2100 s).

Wie schon in Abschnitt 14.4.2 für die Gold-Nanopartikel erwähnt, haben Hu und Bard mit der Kraftmikroskopie das Oberflächenpotential von Mercaptopropionsäure in einer SAM-Schicht auf planaren Oberflächen untersucht [48]. Dabei fanden sie ein von in Lösung abweichendes Dissoziationsverhalten für die Mercaptopropionsäure im SAM-Verbund. Die Kurve, die das Verhältnis des Oberflächenpotentials zum pH-Wert beschreibt, war wesentlich flacher als eine Dissoziationskurve in freier Lösung, und der Wendepunkt der Kurve, bei dem das Potential 50% des Maximalpotentials besaß, befand sich bei einem pH-Wert von 7,7 im Gegensatz zum  $pK_S$ -Wert von 4,3 in freier Lösung. Betrachtet man unter diesen Vorgaben die oben ermittelten  $\zeta$ -Potentiale, so würde bei pH 5,9 das  $\zeta$ -Potential der Partikel ca. 5% des Maximalwertes, bei pH 8 50% betragen. Geht man davon aus, dass sich ein SAM auf einer Kugeloberfläche etwas anders als auf einer planaren Oberfläche verhält, kann man mit den Beobachtungen von Hu und Bard das pH-abhängige Verhalten der CdTe-MAcOH-Nanokristalle sehr



**Abbildung 15.4.:** *LiF-Detektion der ITP-Messung bei pH 5,9 von CdTe-Nanokristallen mit 3,35 nm Durchmesser (Emissionswellenlänge 586 nm). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin, Folgeelektrolyt: 5 mM MES (Messungen zusammen mit C. Rettenmaier).*

gut erklären. Dann betrüge bei pH 5,9 das  $\zeta$ -Potential 40% des Maximalwertes, bei pH 8 80%. Den Wendepunkt der Kurve mit 50% des Maximalwertes könnte man dann im Bereich von pH 7 abschätzen.

### 15.3.2. Konzentrationsbestimmung

Die absolute Konzentration der Nanopartikel konnte aus der Stufenlänge nach Gleichung 13.10 bestimmt werden.

Die Ladungszahl  $z = 9$  bestimmte man, wie es in Abschnitt 11.3 beschrieben ist, aus der effektiven elektrophoretischen Mobilität  $\mu_X = -40 * 10^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , die man aus Abbildung 15.2 ablesen konnte.

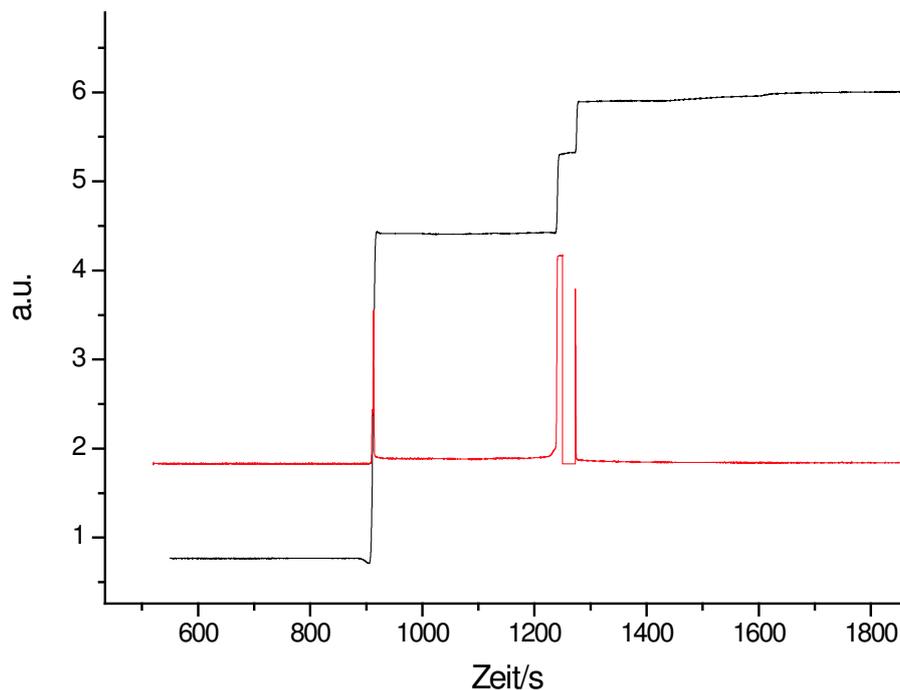
Die Zone nach 12,5 min in der LiF-Detektion in Abbildung 15.4 war eindeutig auf die CdTe-Nanokristalle zurückzuführen und konnte zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Die Stufenlänge war  $t_X = 75$  s lang, was einer transportierten Ladung von  $Q_X = 3,75$  mC entsprach. Daraus errechnete sich eine Menge von  $N_X = 3,3 \cdot 10^{-9}$  mol Nanokristalle in der Zone. Bei einem Injektionsvolumen von  $30 \mu\text{l}$  und einer Vorverdünnung der Nanopartikel-Lösung von 1/9 mit Wasser vor der Injektion, ergab sich eine Konzentration der CdTe-MAcOH-Nanokristalle in der Lösung von 1,1 mmol/l.

### 15.3.3. Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion des Isotachopherogramms bei pH 5.9

Neben der Stufe für die CdTe-Nanokristalle traten noch andere Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion der Isotachopherogramms bei pH 5,9 auf. Es waren eine Stufe zwischen 900 s und 1500 s und eine zwischen 1500 s und 1800 s. Diese sollen nun untersucht werden. Dazu wurden zum Vergleich die Edukte in die Isotachophorese injiziert. Dies waren Cadmiumperchlorat, Mercaptoessigsäure, sowie Tellurwasserstoff. Tellurwasserstoff war in Gegenwart von Luftsauerstoff so instabil [127], dass seine Untersuchung in der Isotachophorese mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau nicht möglich war. Das Perchlorat konnte der Stufe zwischen 900 s und 1500 s zugewiesen werden. Die Stufe der Mercaptoessigsäure zwischen 900 s und 1300 s auf Abbildung 15.5 hatte genau die gleiche relative Leitfähigkeit wie die Stufe der Nanopartikel, allerdings mit einer deutlich geringeren UV-Absorption.

In der Literatur wird die Bildung eines Vorkomplexes beschrieben, der entsteht, wenn man die Tellurwasserstoff-Lösung in die alkalische Cadmiumperchlorat-Mercaptoessigsäure-Lösung einleitet. Dieser Vorkomplex hat zwar eine hohe UV-Absorption, zeigt jedoch keine Fluoreszenz. Aus diesem Vorkomplex entstehen dann erst die Nanokristalle durch die Reaktion bei  $100^\circ\text{C}$  über mehrere Tage. Der Vorkomplex wurde in der ITP untersucht. Die relative Leitfähigkeit und die UV-Absorption dieses Komplexes kann man in Abbildung 15.6 zwischen 1050 s und 1200 s erkennen.

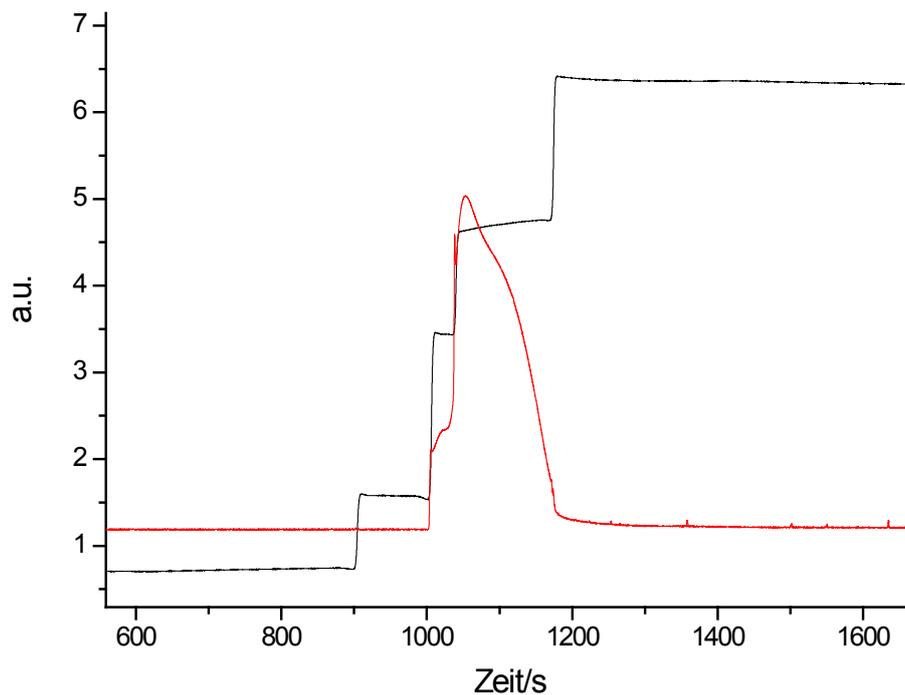
Die Zone, die dieser Komplex bildete, hatte die gleiche elektrophoretische Mobilität wie die Nanokristalle und auch eine hohe UV-Absorption. Allein mit der UV-Absorption konnten die Nanokristalle also nicht zweifelsfrei detektiert werden. Allerdings konnten die Nanokristalle mit der LiF-Detektion eindeutig nachgewiesen werden. Vergleicht man die Zonenlängen, so ist die Zone in der LiF-Detektion in Abbildung 15.4



**Abbildung 15.5.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 5,9 der Mercaptoessigsäure (900 – 1300 s. Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin (600 – 900 s), Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure (1300 – 1400 s).

mit 75 s ungefähr halb so lang wie die Zone in der UV-Absorption in Abbildung 15.2 mit 165 s. Daraus ergab sich, dass ca. die Hälfte der Zone aus dem Vorkomplex und der Mercaptoessigsäure bestand.

Abschließend ergab sich, dass die Zone des Perchlorats zwischen 900 s und 1500 s klar identifiziert werden konnten, nicht jedoch die Zone zwischen 1500 s und 1800 s. Diese rührte von Nebenprodukten der Reaktion her und muss noch mit anderen Methoden, wie z. B. der Massenspektroskopie, weiteruntersucht werden. Die Identifikation der Zonen, in der die Mercaptoessigsäure, der Vorkomplex und die Nanokristalle liefen, war komplexer, weil alle Substanzen annähernd die gleiche effektive elektrophoretische Mobilität besaßen; sie konnten daher in der Leitfähigkeitsdetektion nicht getrennt werden. Daher mussten die Substanzen mit der UV-Absorption und der LiF-Detektion identifiziert werden. Die Mercaptoessigsäure hatte eine deutlich geringere UV-Absorption und konnte daher klar von dem Vorkomplex und den Nanokristallen



**Abbildung 15.6.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 5,9 des Vorkomplexes aus  $\text{CdClO}_4$ , Mercaptoessigsäure und Tellurwasserstoff (1050 – 1200 s). Leit-elektrolyt: 10 mM  $\text{HCl}$  und 20 mM  $\text{Histidin}$  (600 – 900 s), Fol-greelektrolyt: 5 mM  $\text{Glutaminsäure}$  (1200 – 1600 s),  $\text{CdClO}_4$  (900 – 1000 s).

unterschieden werden. Jedoch war sowohl die UV-Absorption des Vorkomplexes, als auch der Nanokristalle hoch, und sie konnten mit der UV-Absorption nicht getrennt detektiert werden. Da nur die Nanokristalle fluoreszierten, konnten sie zweifelsfrei mit der LiF-Detektion erkannt werden.

Die Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion der Isotachopherogramme der  $\text{CdTe-MAcOH}$ -Nanokristalle änderten sich jedoch auch mit der Zeit aufgrund von Alterungsprozessen in den kolloidalen Lösungen. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

#### 15.3.4. Alterung der Nanopartikel-Lösungen

Die  $\text{CdTe-MAcOH}$ -Nanokristall-Lösungen zeigten Degradationsprozesse mit der Zeit. Obwohl die Partikel elektrostatisch durch ein hohes  $\zeta$ -Potential stabilisiert waren, flockten sie langsam und koagulierten. Dieser Prozess beruht auf der Aneinanderlagerung

der Partikel durch Dimerisierung von Carboxylgruppen auf der Partikeloberfläche, wie auch für Gold-Nanopartikel beschrieben (siehe Abschnitt 7.2.1).

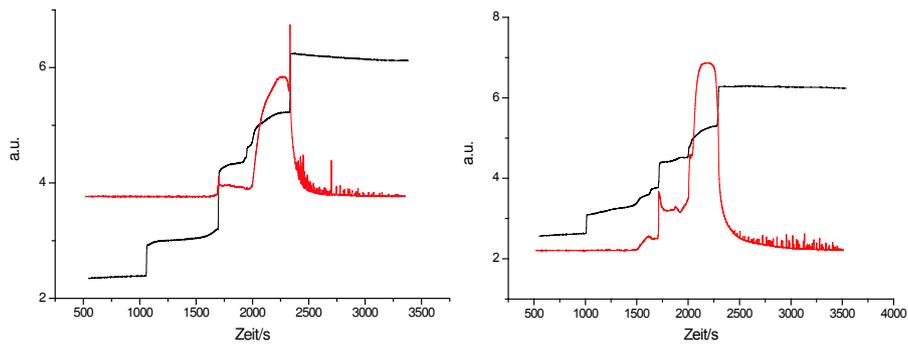
In Abbildung 15.7 sind die Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion und der UV-Absorption der Isotachopherogramme der *CdTe-MPA*-Nanokristalle mit 3,35 nm Durchmesser nach einem Tag, fünf Tagen und zwei Monaten gezeigt.

Generell wurden die Stufen in der Leitfähigkeitsdetektion mit zunehmenden Alter der Lösungen schärfer. Die Degradationsprozesse zeigten sich durch eine mit dem Alter der Lösungen abnehmende Stufenlänge der Nanokristalle. Dies bedeutet, dass der Anteil der Nanokristalle abnimmt. Da leider noch keine abschließenden Untersuchungen darüber vorliegen, wie hoch der Anteil des Vorkomplexes direkt nach der Synthese im Verhältnis zum Anteil nach zwei Monaten war, konnte noch nicht endgültig entschieden werden, ob nur die Nanokristalle degradierten oder auch der Vorkomplex dabei eine Rolle spielte. Entweder blieb er konstant, degradierte oder reagierte mit den Nanokristallen.

Zwei Beobachtungen kann man jedoch machen:

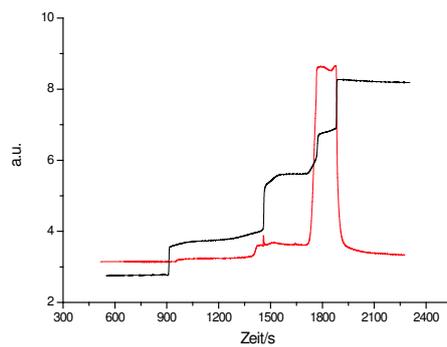
Erstens änderte sich die Emissionswellenlänge der Nanokristalle in Lösung nach Beendigung der Wachstumsreaktion nicht. Es fand daher kein weiteres Partikelwachstum unter Einbeziehung des Vorkomplexes oder der Ostwald-Reifung mit den schon bestehenden Partikeln statt.

Zweitens konnte man nach drei Monaten visuell die vollständige Degradation der Partikellösungen beobachten, wobei bei den kleineren Partikeln die Flockung deutlich schneller einsetzte.



**(a) 1 Tag**

**(b) 5 Tage**



**(c) 2 Monate**

**Abbildung 15.7.:** Leitfähigkeitsdetektion (schwarz) und UV-Absorption (rot) der ITP-Messung bei pH 5,9 einer Lösung von CdTe-Nanokristallen mit einem Durchmesser von 3,35 nm nach einem Tag (a), fünf Tagen (b) und zwei Monaten (c). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin, Folgeelektrolyt: 5 mM Glutaminsäure.

### 15.3.5. Messungen mehrerer Größen der Nanokristalle mit der LiF-Detektion

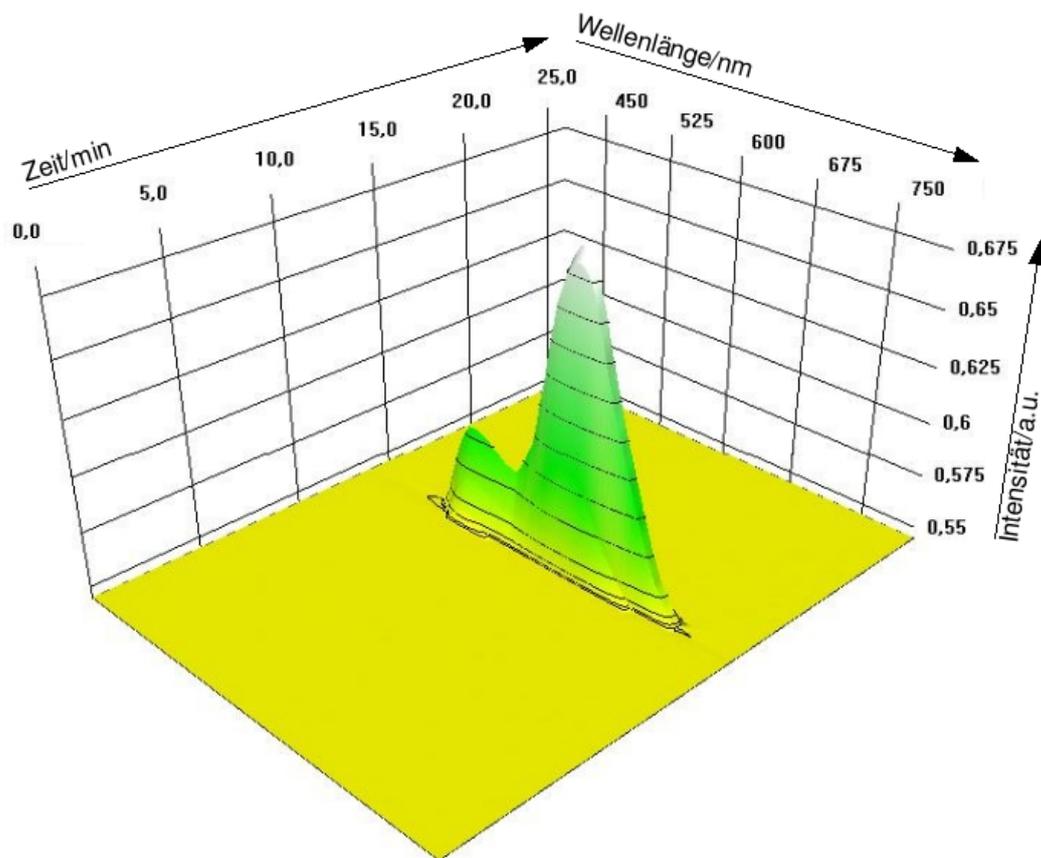
Weiterhin stellt sich die Frage, ob mit den *CdTe-MAcOH*-Nanokristallen eine größenabhängige Trennung möglich ist, wie sie bei den Gold-Nanopartikeln in Abschnitt 14.4.3 diskutiert wurde. Die Größe kann über die Emissionswellenlänge genau bestimmt werden. In der LiF-Detektion wiederum lässt sich mit Hilfe der Emissionswellenlänge exakt untersuchen, ob die verschiedenen Größen unterschiedliche elektrophoretische Mobilitäten besitzen. Für die Untersuchungen wurden *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle verwendet, die 1 h, 24 h, 41 h und 48 h gerührt wurden. Die dazugehörigen Emissionswellenlängen sind Tabelle 15.1 zu entnehmen.

Rührzeit h	Emissionswellenlänge nm	Partikeldurchmesser nm
1	530	2,9
24	630	3,8
41	650	4,0
48	660	4,2

**Tabelle 15.1.:** *CdTe-MAcOH-Nanokristalle: Rührzeit, Emissionswellenlänge und Größe*

Auffällig war, dass nach 24 h Rührzeit die Partikelgröße nicht mehr signifikant zunahm. Die Partikelgrößen nach 24 h, 41 h und 48 h konnte man schon spektroskopisch nicht mehr trennen. Abbildung 15.8 zeigte die LiF-Detektion der Mischung der vier Partikelgrößen in der ITP-Messung. Erwartungsgemäß konnte man nur zwei Größen anhand der Emissionswellenlänge unterscheiden.

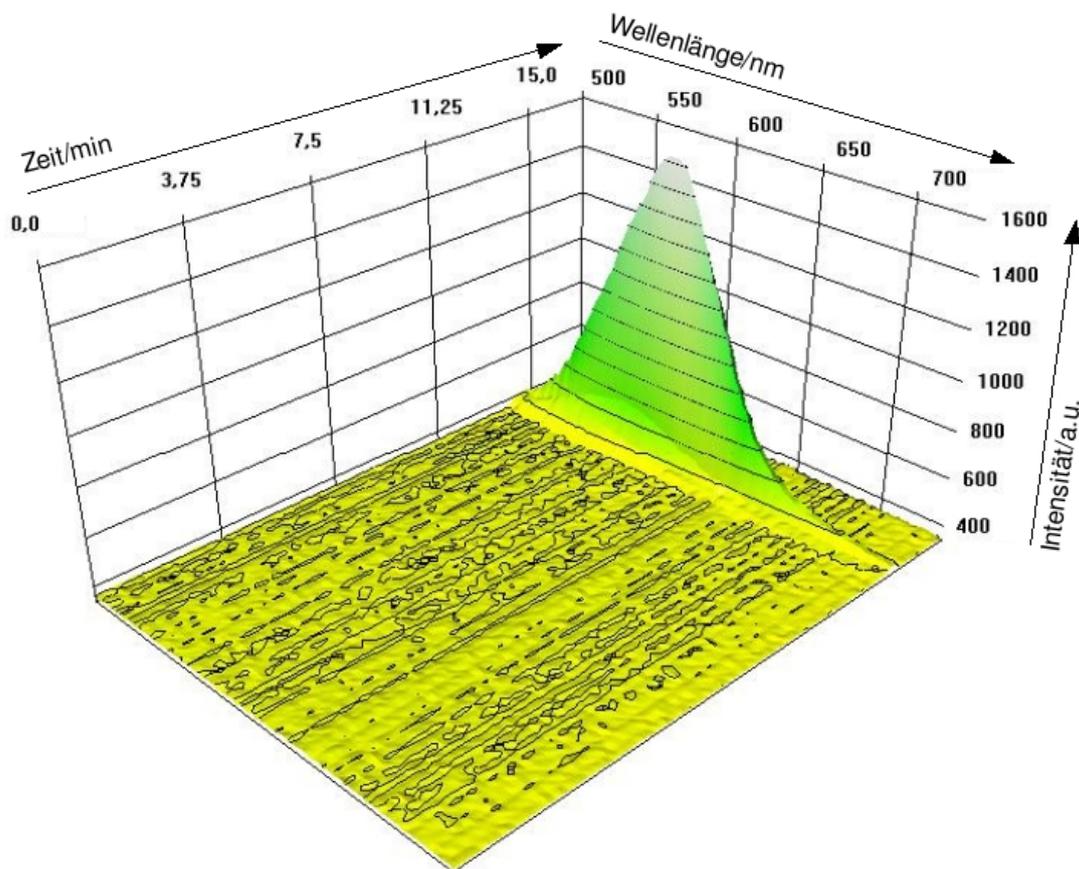
Wie man in Abbildung 15.8 sehen kann, trennten sich die beiden Partikelgrößen nicht in verschiedene Zonen auf. Die Unterschiede, die sich in der elektrophoretischen Mobilität der Partikel nach der Wiersema-Funktion ergeben, waren zu klein, als dass sie zu einer Auftrennung der verschiedenen Nanokristallgrößen in Zonen führen würden. Die effektiven elektrophoretischen Mobilitäten lagen so nahe beieinander, dass es eine Mischzone nach 15 min gab. Dieses Verhalten bestätigte die Beobachtungen, die bei den Gold-Nanopartikeln in Abschnitt 14.4.3 gemacht wurden. Dort war es zwar möglich, die effektive elektrophoretische Mobilität in Einzelmessungen zu bestimmen, eine Mischung der Komponenten war jedoch elektrophoretisch nicht trennbar.



**Abbildung 15.8.:** *LiF-Detektion der ITP-Messung bei pH 5,9 für eine Mischung aus CdTe-MAcOH-Nanokristallen mit einem Durchmesser von 2,9 nm (Emissionswellenlänge 530 nm); 3,8 nm; 4,0 nm und 4,2 nm (Emissionswellenlänge 630 – 660 nm). Leitelektrolyt: 10 mM HCl und 20 mM Histidin, Folgeelektrolyt: 10 mM MES (Messungen zusammen mit C. Rettenmaier).*

### 15.3.6. Messung mit der ITP-CZE-Kopplung

Da die *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle zum Markieren von Biomolekülen auch in der CZE verwendet werden sollen, wurden Messungen in der ITP-CZE-Kopplung mit der LiF-Detektion durchgeführt. Abbildung 15.9 zeigt die Messung der *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle mit 3,35 nm Durchmesser. Die gemessene Fluoreszenzwellenlänge von 586 nm nach 5 min. entsprach der Emissionswellenlänge der Nanokristalle.



**Abbildung 15.9.:** LiF-Detektion einer gekoppelten ITP-CZE-Messung von *CdTe*-Nanokristallen mit 3,35 nm Durchmesser (Emissionswellenlänge 586 nm). ITP: Leitelektrolyt: 10 mM HCl, mit 20 mM Histidin auf pH 5.9 gepuffert, Folgeelektrolyt: 5 mM MES. CZE: Hintergrundelektrolyt: 50 mM MES (Messung zusammen mit C. Rettenmaier).

Zwei Ergebnisse zeigen diese Messungen; erstens: die *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle laufen in der CZE einer ähnlich scharf begrenzten Zone wie in der ITP. Dies sprach da-

für, dass sie relativ monodispers waren und in der CZE die Stufe nicht auseinanderlief, obwohl es keinen Zonenschärfefeffer gab. Zweitens hatte die relativ hohe Ionenstärke des Elektrolyten in der CZE von 50 mM keinen Einfluss auf die kolloidale Stabilität der Nanokristalle.

Die Versuche zeigen, dass die *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle in der CZE für analytische Zwecke geeignet sind. Da leider die CZE im verwendeten Versuchsaufbau auch bei konstanter Stromstärke trennt, konnte keine quantitative Aussage über die Mobilität der *CdTe-MAcOH*-Nanokristalle gemacht werden, was in der CZE nur bei konstanter Spannung möglich ist.

## 16. Zusammenfassung der Experimente mit elektrophoretischen Methoden

Wässrige kolloidale Lösungen von Nanopartikeln bekommen immer mehr Bedeutung in der Nanopartikelforschung, da sie für bioanalytische Anwendungen unverzichtbar sind. Auf zwei Fragestellungen konzentriert sich das Interesse: Zum Einen auf die Verbesserung der biochemischen Analysemethode der Kapillarelektrophorese. Diese soll mit der Entwicklung von Gold-Nanopartikeln als *Spacer* erreicht werden. Zum Anderen auf die Verbesserung der Detektionsmethode. Dazu sollen die Halbleiter-Nanokristalle zur Fluoreszenzmarkierung verwendet werden.

Elektrophoretische Methoden sind daher für die Charakterisierung wässriger Kolloide ein wichtiges Werkzeug. Mit der Isotachophorese kann man in der Leitfähigkeitsdetektion sogar direkt die elektrophoretische Mobilität und die Konzentration bestimmen, ohne Standards oder aufwändige Auswertungsverfahren einsetzen zu müssen. Gleichzeitig wird eine bioanalytische Methode zur Charakterisierung der Nanokristalle benutzt, was vorteilhaft für die experimentelle Anwendung der Nanopartikel in bioanalytischen Abläufen ist.

Eine weitere Methode, mit der man elektrophoretische Mobilitäten bestimmen kann, ist die elektrophoretische Lichtstreuung. Sie ist besonders für den Laboralltag geeignet, weil ein „Black-Box-Messgerät“, in das man nur eine Küvette einstellen muss, nach wenigen Minuten ein Ergebnis liefert. Für schnelle Vor- und Routineuntersuchungen kann sie gut verwendet werden, und die Messergebnisse geben durchaus auch die in der Elektrophorese gemessene Tendenz wieder. Die in der ITP gemessenen elektrophoretischen Mobilitäten liegen etwas höher, außer bei den *CdSe-MPS*-Nanokristallen, was daran liegen kann, dass deren Mobilität an der Nachweisgrenze der ITP gemessen wurde.

Allerdings gibt es zwei Argumente, die für die Kapillarelektrophorese sprechen:

Erstens sind die Probleme der Lichtstreuung mit großen Partikelaggregaten zu nennen, wie sie in Abschnitt 12.2 beschrieben wurden. Diese können das Ergebnis stark verfälschen. Auch bei der Messung mit der elektrophoretischen Lichtstreuung muss sichergestellt sein, dass monodisperse, nicht koagulierte Proben vorliegen.

Zweitens ist mit der elektrophoretischen Lichtstreuung eine Konzentrationsbestimmung grundsätzlich unmöglich.

In diesen beiden Fällen gibt es für die Kapillarelektrophorese keine geeignete Alternative. Daher ist die Methode für Kolloide in der Laborpraxis unverzichtbar.

Es konnte gezeigt werden, dass die Isotachophorese zur quantitativen Analyse von wässrigen Nanokristall-Kolloiden geeignet ist. Diese Ergebnisse sind von herausragender Bedeutung für den Einsatz von Nanokristallen in technischen und biologischen Anwendungen und um ihre Vorteile für die Anwendungen nutzen zu können.

## **Teil IV.**

# **Festkörpereigenschaften von Nanopartikeln**

## 17. Cyclovoltammetrie von CdSe-Nanokristallen in ionischen Flüssigkeiten

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Bandlagen der CdSe-Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten wurden zusammen mit E. Kuçur durchgeführt [63, 64]. Die Aufgabe im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Nanokristalle in den ionischen Flüssigkeiten durch einen geeigneten Ligandenaustausch kolloidal zu lösen und damit die Voraussetzungen für erfolgreiche Messungen zu schaffen. Im folgenden Abschnitt wird nur ein grober Überblick über die Messungen gegeben, Details können in der Arbeit von E. Kuçur nachgelesen werden.

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Methode, mit der man sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik von Redox-Prozessen untersuchen kann. Da die Messung dieser Prozesse mit der Cyclovoltammetrie sehr sensitiv, gleichzeitig der Versuchsaufbau sehr einfach ist, kann die Cyclovoltammetrie gut für die Entwicklung sensorischer Bauteile verwendet werden [16].

Daher wird die Cyclovoltammetrie als Analyseverfahren auch für Halbleiter-Nanokristalle schon seit einigen Jahren angewendet. Dabei macht man sich den heterogenen Ladungstransfer von der Elektrode auf die Nanokristalle zu Nutze. An der Elektrode können dann Peaks der Stromdichte abhängig vom angelegten Potential gemessen werden, die Oxidations- und Reduktionsprozessen in den Nanokristallen entsprechen. Oxidations- und Reduktionsprozesse in den Halbleiter-Nanokristallen hängen von den energetischen Bandlagen des Valenz- und Leitungsbandes ab. Die Cyclovoltammetrie ist daher eine Methode, mit der man die absolute Lage dieser Bänder bestimmen kann, was vor allem für optoelektronische Anwendungen eine Grundvoraussetzung ist [66]. Mit der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie kann man lediglich die Energie zwischen den Bändern, und damit die relative Lage der Bänder zueinander, bestimmen.

Zwei Strategien wurden bisher angewandt, um die Nanokristalle cyclovoltammetrisch zu untersuchen. Die Nanokristalle wurden entweder in einer Matrix auf die Elektrode aufgebracht, oder sie lagen kolloidal in Lösung vor.

Wenn die Nanokristalle nicht kolloidal gelöst vorliegen, sondern in einer Matrix auf der Elektrode gebunden sind, können einerseits Wechselwirkungen zwischen den Kristallen eine Rolle spielen, andererseits wird sich aber auch der Ladungstransfer zur Elektrode anders verhalten als bei in Lösung vorliegenden Nanokristallen [65].

In anderen Arbeiten wurden die Nanokristalle daher kolloidal gelöst gemessen [43, 101, 118]. Allerdings braucht die Cyclovoltammetrie hohe Leitsalzkonzentrationen. Da die Kolloide durch hohe Salzkonzentrationen ausgefällt werden (Abschnitt 11.4), kann es vorkommen, dass die Nanokristalle während der Messung ausfallen.

Daher wären experimentelle Bedingungen ideal, die die Vorteile der kolloidal gelösten Nanokristalle mit der guten elektrischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels vereinigen. Hierfür eigneten sich ionische Flüssigkeiten, denn Nanokristalle ließen sich in ihnen kolloidal lösen, wie in der Literatur beschrieben [125]. Gleichzeitig hatten die ionischen Flüssigkeiten eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit, die sogar noch deutlich besser war als die von Acetonitril mit dem entsprechenden Leitsalz, das als gängiges Lösungsmittel in der Elektrochemie verwendet wird. Die erhöhte Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit führte dazu, dass die Messungen sensitiver waren als die Messungen in Acetonitril, und in weitergehenden Arbeiten zusammen mit E. Kuçur konnten sogar Fehlstellen in den Nanokristallen erkannt werden [63].

Um ionische Flüssigkeiten für die Cyclovoltammetrie von Halbleiter-Nanokristallen verwenden zu können, mussten sie zwei wichtige Eigenschaften besitzen. Erstens mussten die Nanokristalle in ihnen (mit Hilfe eines Phasentransfersalzes) löslich sein, und zweitens durften sie in dem Bereich, in dem die Bandlagen der Nanokristalle erwartet wurden, selbst nicht elektrochemisch aktiv sein, so dass dort auftretende Redox-Peaks eindeutig den Nanokristallen zugeordnet werden konnten. Nachdem einige ionische Flüssigkeiten elektrochemisch untersucht worden waren, stellte sich die ionische Flüssigkeit  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  als geeignet heraus, da keine störenden Redox-Peaks auftraten. Außerdem begünstigt die lange Alkylkette am Imidazolium-Kation die kolloidale Stabilsierung der Nanokristalle, wie es in Abbildung 9.2 gezeigt wurde.

## 17.1. Experimentelle Methoden

Die Messungen wurden mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die Arbeitselektrode bestand aus Platin und hatte eine Fläche von  $7,1 \text{ mm}^2$ . Die Gegenelektrode bestand aus aufgewickelmtem Platindraht. Als Referenzelektrode wurde ein Silber-

draht als quasi Ag/AgCl-Referenz verwendet. Zur Vorgabe der Messspannung und zur Aufnahme des Messsignals wurde ein HEKA PG 340 Potentiostat/Galvanostat verwendet. Dabei wurde das Potential mit einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit geändert. Insgesamt wurde ein Spannungszyklus (daher *Cyclovoltammetrie*) gefahren, der an einem vorgegebenen Startpotential beginnt und endet (in den Abbildungen mit einem Pfeil angedeutet). Das Potential in den Messungen wurde auf den Oxidationspeak bei 0,675 V des Redox-Paars Ferrocen/Ferrocinium referenziert.

Die Messungen wurden unter Hochvakuum durchgeführt. Die Zelle war zwischen 30°C und 80°C temperierbar.

Der Ligand der CdSe-Nanokristalle wurde wie in Abschnitt 9.3.2 beschrieben ausgetauscht. Dabei wurden zwei Arten von CdSe-Nanokristallen verwendet, einmal in einer HDA-Matrix, einmal in einer TOP/TOPO-Matrix. Voraussetzung für Messungen mit der *Cyclovoltammetrie* waren Nanokristalle ohne Zinksulfid-Schale.

Vor den Messungen wurden die ionischen Flüssigkeiten über Nacht bei 80°C am Hochvakuum getrocknet. Dann gab man im Stickstoffstrom die chloroformische Lösung der Nanokristalle zu. Das Chloroform wurde am Hochvakuum entfernt, und die ionische Flüssigkeit mit den Nanokristallen erneut über Nacht getrocknet.

## **17.2. CdSe-Nanokristalle ohne Phasentransfersalz**

In diesem Abschnitt werden *Cyclovoltammogramme* von Nanokristallen mit HDA-Matrix und TOP/TOPO-Matrix vorgestellt, die ohne Phasentransfersalz in der ionischen Flüssigkeit gelöst werden sollten. Alle Nanokristalle wurden, bevor sie in die ionische Flüssigkeit gegeben wurden, gewaschen und von überflüssigem Ligand befreit, wie es in Abschnitt 9.3.2 beschrieben wurde.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Nanokristalle, die mit HDA hergestellt wurden, direkt in die ionische Flüssigkeit eingerührt. Die Nanokristalle lösten sich relativ schlecht und es konnten keine Oxidations- und Reduktionspeaks in den *Cyclovoltammogrammen* zu erkannt werden. Da die Vermutung bestand, dass das elektrochemisch inerte Verhalten darauf zurückzuführen war, dass das SAM aus HDA an der Oberfläche sehr stabil war (vgl. Abschnitt 8) und die Partikel isolierte, wurden für die weiteren Versuche Nanopartikel verwendet, deren Liganden nicht so fest gebunden war.

Die CdSe-Nanokristalle mit TOP/TOPO-Liganden an der Oberfläche lösten sich jedoch auch relativ schlecht in der ionischen Flüssigkeit und zeigten ebenso keine elektrochemische Aktivität.

Daher musste für die erfolgreiche kolloidale Stabilisierung der CdSe-Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit ein Phasentransfersalz verwendet werden [125].

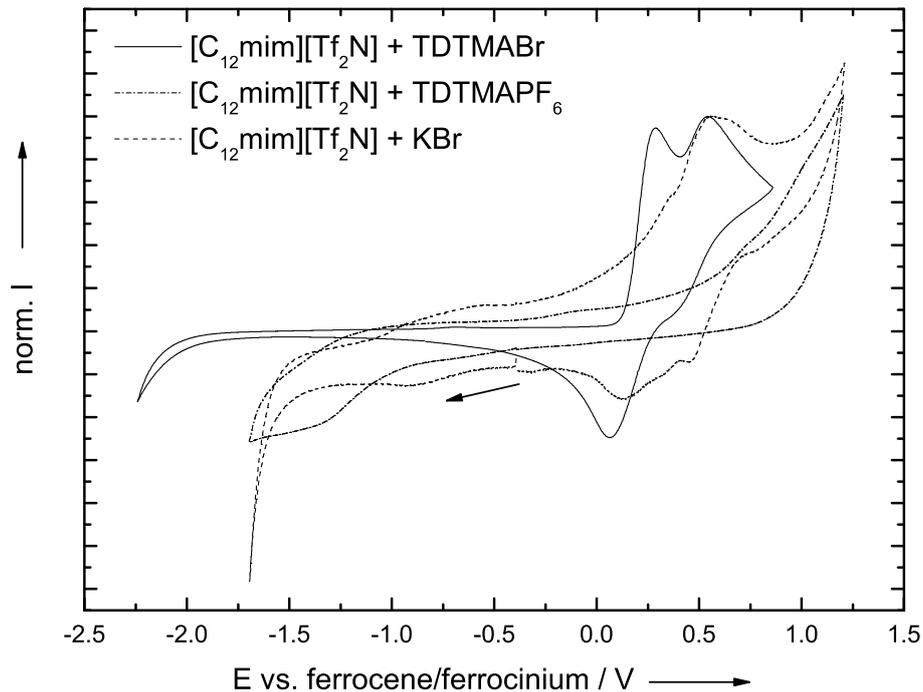
### **17.3. CdSe-Nanokristalle mit Phasentransfersalz**

Mit Hilfe der Phasentransfersalze konnte die Löslichkeit der Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit deutlich verbessert werden. Dabei wurde als Kation Tetradecyltrimethylammonium verwendet, das mit seiner langen Alkylkette die Nanokristalle gut stabilisieren kann. Als Anion wurden gängige Anionen für Phasentransfersalze wie Bromid und Hexafluorophosphat verwendet. Es war dabei für die Löslichkeit in der ionischen Flüssigkeit irrelevant, welches Anion verwendet wurde. Abbildung 17.1 zeigt, dass TDTMABr im fraglichen Bereich zwei Oxidationspeaks bei 0,25 V und 0,6 V und ein Reduktionspeak bei 0,1 V hatte. Die Peaks bei 0,6 V und 0,1 V waren durch einen Vergleich mit der Messung von Kaliumbromid auf das Bromid-Anion zurückzuführen.

Diese Peaks verschwanden, wenn man Hexafluorophosphat als Anion verwendete. Da auch der dritte Peak bei 0,25 V verschwand, war dieser wahrscheinlich auf eine Verunreinigung im TDTMABr zurückzuführen, die bei der Umkristallisation mit  $\text{KPF}_6$  entfernt wurde. Daher wurden zuerst Messungen der CdSe-Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten mit TDTMAPF<sub>6</sub> als Phasentransfersalz durchgeführt.

#### **17.3.1. Messung der CdSe-Nanokristalle mit TDTMAPF<sub>6</sub> als Phasentransfersalz**

Die Messungen mit TDTMAPF<sub>6</sub> als Phasentransfersalz verliefen nicht erfolgreich, da keine Redox-Peaks im fraglichen Bereich auftraten und sich sowohl die Nanokristalle mit HDA-Matrix als auch mit TOP/TOPO-Matrix elektrochemisch inert verhielten. Offenbar nimmt das Bromidanion auf der Oberfläche der Nanokristalle eine Schlüsselrolle bei ihrer elektrochemischen Messung ein, wie aus den nachfolgenden Messungen ersichtlich.

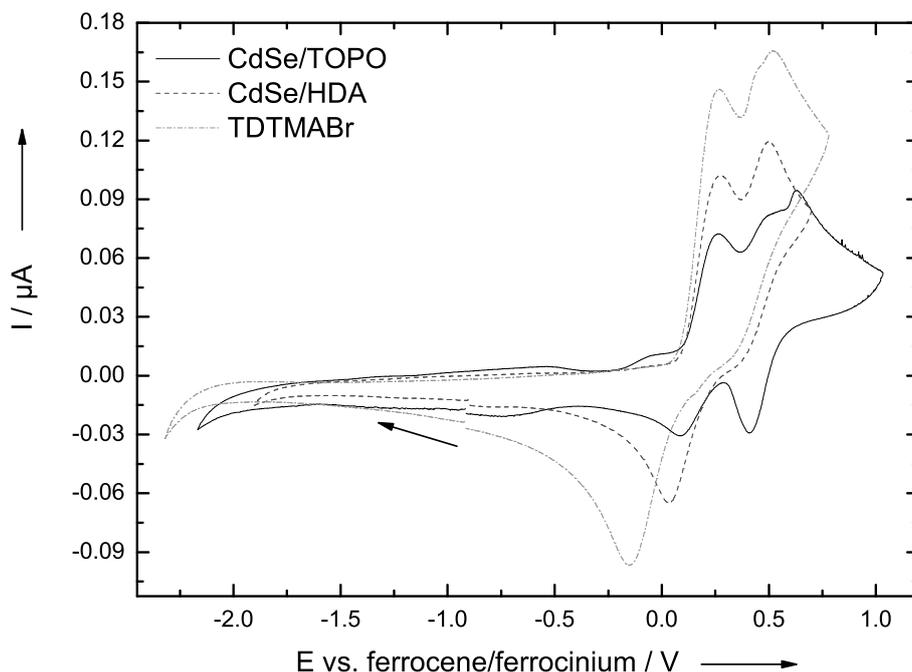


**Abbildung 17.1.:** *Cyclovoltammogramme von TDTMABr, TDTMAPF<sub>6</sub> und KBr, gelöst in [C<sub>12</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials war 20 mV/s bei 30°C. Änderung des Potentials in Pfeilrichtung (Messungen zusammen mit E. Kuçur).*

### 17.3.2. Messung der CdSe-Nanokristalle mit TDTMABr als Phasentransfersalz

Es wurden CdSe-Nanokristalle in der HDA-Matrix und der TOP/TOPO-Matrix wie bereits beschrieben mit TDTMABr als Phasentransfersalz verrührt. Da das TDTMABr im Cyclovoltammogramm im fraglichen Messbereich auch Redox-Peaks verursacht, wurden die Cyclovoltammogramme der Nanokristalle mit dem Cyclovoltammogramm von TDTMABr ohne Nanokristalle in Abbildung 17.2 verglichen.

Dabei zeigten sich die drei signifikanten Peaks des Phasentransfersalzes bei 0,25 V, 0,6 V und 0,1 V in allen Cyclovoltammogrammen (A, B und E in Abbildung 17.3), wie man sie auch in Abbildung 17.1 sehen kann. Bei den CdSe-Nanokristallen in der HDA-Matrix traten keine neuen Peaks auf. Dies unterstützt die Vermutung, dass bei den CdSe-Nanokristallen in der HDA-Matrix das SAM zu stabil war, und das HDA nicht gegen Bromid auf der Oberfläche der Partikel ausgetauscht wurde. Auch ist das SAM aus HDA so stabil, dass kein direkter Ladungstransfer durch die SAM-Schicht stattfinden konnte [19].



**Abbildung 17.2.:** *Cyclovoltammogramme in  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  von TDTMABr mit CdSe-Nanokristallen in HDA-Matrix und in TOP/TOPO-Matrix, sowie TDTMABr ohne Nanokristalle. Die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials war  $20 \text{ mV/s}$  bei  $30^\circ\text{C}$ . Änderung des Potentials in Pfeilrichtung (Messungen zusammen mit E. Kuçur).*

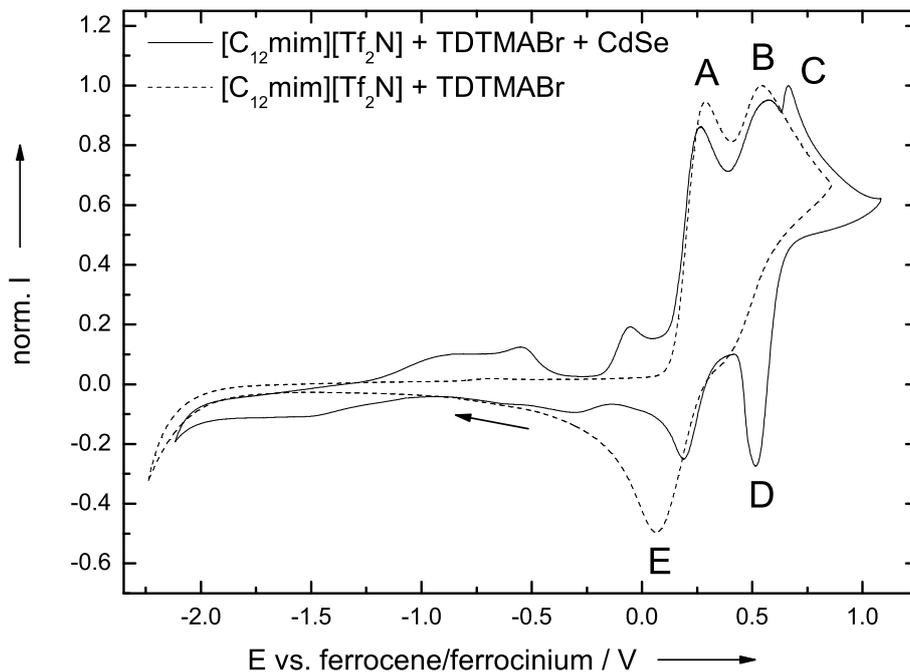
Bei den CdSe-Nanokristallen in TOP/TOPO-Matrix dagegen sind zwei neue Peaks zu beobachten. Für den direkten Vergleich wurden in Abbildung 17.3 die Cyclovoltammogramme von TDTMABr mit und ohne Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit dargestellt.

Man sieht deutlich die zusätzlich auftretenden Peaks, die offensichtlich von Oxidations- und Reduktionsprozessen der Nanokristalle stammen. Der Oxidationspeak war bei  $0,675 \text{ V}$  (C), der Reduktionspeak bei  $0,475 \text{ V}$  (D) gegen Ferrocen/Ferrocinium.

Das Potential, bei dem Peak C auftrat, entsprach dem Ionisationspotential des Cd-Se-Nanokristalles. Aus dem Ionisationspotential  $I_P$  kann die Lage des Valenzbandes  $E_V$  des Nanokristalls nach Gleichung 17.1 berechnet werden.

$$E_V = I_P + 4,14 [\text{eV}] \quad (17.1)$$

Somit war es möglich, die absolute Lage des Valenzbandes der Halbleiter-Nanokristalle bei  $4,815 \text{ eV}$  zu bestimmen.



**Abbildung 17.3.:** Cyclovoltammogramm von CdSe-Nanokristallen, die in  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  mit TDTMABr gelöst waren. Zum Vergleich ein Cyclovoltammogramm des TDTMABr allein. A,B,E: Peaks des TDTMABr; C,D: Peaks der Nanokristalle. Die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials war  $20 \text{ mV/s}$  bei  $30^\circ\text{C}$ . Änderung des Potentials in Pfeilrichtung (Messungen zusammen mit E. Kuçur).

## 17.4. Zusammenfassung

Es müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein, um erfolgreich Redox-Potentiale von Halbleiter-Nanokristallen in ionischen Flüssigkeiten mit der Cyclovoltammetrie messen zu können. Erstens müssen die Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit kolloidal stabilisiert sein, und zweitens muss sich Bromid auf der Oberfläche der Nanokristalle befinden, wie die Versuche mit den CdSe-Nanokristallen in HDA-Matrix und dem Phasentransfersalz TDTMAPF<sub>6</sub> zeigen. Offenbar läuft der Ladungstransfer in den Messungen über die Bromidionen.

Die Cyclovoltammogramme zeigen, dass ionische Flüssigkeiten als „Lösungsmittel“ geeignet sind, die absolute Bandlage des Valenzbandes von Halbleiter-Nanokristallen zu bestimmen. Darüber hinaus war es möglich, den *Quantum-Size-Effekt* der Bänder

für verschieden große Halbleiter-Nanokristalle in der Cyclovoltammetrie zu zeigen. In weiteren Messungen konnten Fehlstellen der Nanokristalle erfolgreich detektiert werden. Dieser Sachverhalt wird ausführlich in der Arbeit von E. Kuçur diskutiert.

## 18. Bestimmung des permanenten elektrischen Dipolmoments von CdSe-Nanokristallen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie

In Nanokristallen mit einem Kristallgitter in Wurtzit-Struktur, das entlang einer Achse verzerrt ist, gibt es zwei Arten von Dipolmomenten. Einmal ein angeregtes Dipolmoment, das mit der Einzelmolekülspektroskopie von Nanokristallen bestimmt werden kann [90]. Zum anderen ein permanentes Dipolmoment, das im folgenden Kapitel behandelt wird. Beide sind miteinander verwandt, weil sie in die Richtung der verzerrten Kristallachse ausgerichtet sind.

### 18.1. Permanentes Dipolmoment von CdSe-Nanokristallen

Das permanente Dipolmoment kann man mit der Wurtzit-Struktur der Elementarzelle der CdSe-Nanokristalle erklären. Diese Wurtzit-Struktur ist in einem Tetraeder entlang der  $c$ -Achse verzerrt, wie es Abbildung 18.1 zeigt [90].

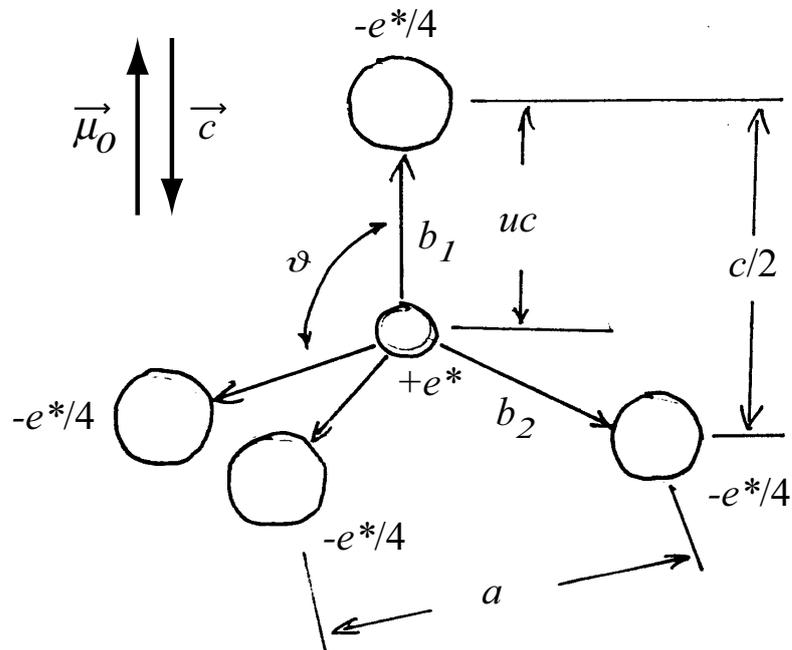
$a$  und  $c$  sind die Abmessungen des Tetraeders,  $\vartheta$  der Tetraeder-Winkel.  $u$  gibt an, wie stark die Elementarzelle verzerrt ist. In der Elementarzelle gibt es ein positiv geladenes Zentralatom und die negativ geladenen Liganden. Da die Bindungen zwischen den Atomen noch kovalente Anteile aufweisen, ist die Ladung auf dem Zentralatom und den Liganden geringer als eine Elementarladung, und wird als  $e^*$  bezeichnet. Die entsprechenden Werte werden in Landolt-Börnstein [11] für CdSe folgendermaßen angegeben (mit  $e$  der Elementarladung):

$$u = 0,3679$$

$$a = 0,430 \text{ nm}$$

$$c = 0,701 \text{ nm}$$

$$e^* = 0,85 e$$



**Abbildung 18.1.:** Tetraeder der Wurtzit-Struktur der CdSe-Nanokristalle (nach Nann und Schneider [90]).

Daraus ergibt sich aufgrund geometrischer Überlegungen mit  $b_1$  und  $b_2$  der Länge der Tetraederachsen entsprechend Abbildung 18.1:

$$b_1 = 0,25793 \text{ nm}$$

$$b_2 = 0,26497 \text{ nm}$$

$$\vartheta = 110,5^\circ$$

Aus diesen Daten lässt sich das permanente elektrische Dipolmoment einer Elementarzelle bestimmen:

$$\mu_0 = e^*(u - 3/8)c = 0,203 \text{ Db} \quad (18.1)$$

Bedenkt man, dass jede Elementarzelle das Volumen

$$V = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c \quad (18.2)$$

hat und damit  $N = 1/V$  elektrische Dipole in einer Volumeneinheit enthalten sind, ergibt sich für die spontane Polarisation  $P$ :

$$P = N\mu_0 = 1,21 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \quad (18.3)$$

Ein CdSe-Nanokristall mit Radius  $r$  enthält

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} = 74,6 r^3 [\text{nm}] \quad (18.4)$$

Dipole. Daraus ergibt sich ein totales Dipolmoment von  $\mu$ :

$$\mu = n\mu_0 = 15 r^3 [\text{nm}] \text{ Db} \quad (18.5)$$

Wird dieser Dipol einem externen elektrischen Feld  $\vec{E}_e$ , z. B. im Impedanzspektrometer, ausgesetzt, so müssen Depolarisationseffekte berücksichtigt werden [46]. Für eine Kugel gilt dann für das effektive interne Feld  $\vec{E}_i$ :

$$\vec{E}_i = \frac{3}{\epsilon + 2} \vec{E}_e \quad (18.6)$$

mit  $\epsilon$  der Dielektrizitätskonstante des CdSe-Kristalls. Für Bulk-CdSe ist dieser Wert  $\epsilon = 10,2$ , und reduziert sich auf  $\epsilon = 8$  in einem Nanokristall mit  $2,5 \text{ nm}$  Radius aufgrund der vergrößerten Bandlücke [62]. So ergibt sich für das reduzierte Dipolmoment  $\mu^*$ :

$$\mu^* = \frac{3}{\epsilon + 2} \mu = 4,5 r^3 [\text{nm}] \text{ Db} \quad (18.7)$$

Daraus errechnet sich für einen CdSe-Nanokristall mit  $2,5 \text{ nm}$  Radius ein reduziertes Dipolmoment von  $70 \text{ Db}$ .

Das reduzierte Dipolmoment ist das real messbare Dipolmoment der Nanokristalle. Der Wert von  $70 \text{ Db}$  ist für so kleine Teilchen ein sehr großer Wert. Um das große Dipolmoment der Nanokristalle in ferroelektrischen Anwendungen einsetzen zu können, muss das reduzierte Dipolmoment aber messbar sein.

## 18.2. Bestimmung des permanenten elektrischen Dipolmoments mit der Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie kann das permanente elektrische Dipolmoment von Nanokristallen bestimmt werden. Dazu müssen die Nanokristalle in einem unpolari-

ren Lösungsmittel dispergiert werden. Dann kann eine frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der Nanokristalllösung in einem Kondensator, an den ein Wechselfeld angelegt wird, bestimmt werden. Diese Dielektrizitätskonstante muss dann mit einer komplexen Zahl ausgedrückt werden:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (18.8)$$

Die einzelnen Anteile der komplexen Zahl der Dielektrizitätskonstanten lassen sich dann nach den Gleichungen 18.9 und 18.10 bestimmen.

$$\epsilon' = \epsilon_s + \Delta\epsilon \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (18.9)$$

$$\epsilon'' = \Delta\epsilon \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (18.10)$$

mit  $\epsilon_s$ , der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und  $\Delta\epsilon$  dem Anteil der Dielektrizitätskonstante, der auf die Nanokristalle zurückzuführen ist.

Zur Bestimmung des Dipolmoments der Nanokristalle muss man die „Resonanzfrequenz“  $f_R$  der Nanokugeln bestimmen, also die Frequenz, mit der sich die CdSe-Nanokristalle genau in der Frequenz  $\omega$  des anliegenden Feldes drehen. Diese lässt sich in einem Maximum in der gemessenen Kurve von  $\epsilon''$  ablesen. Der Wendepunkt der gemessenen Kurve von  $\epsilon'$  liegt in der Nähe der von  $f_R$  [46]. Mit der „Resonanzfrequenz“  $f_R$  kann dann die dipolare Relaxationszeit  $\tau = 1/f_R$  berechnet werden.

Unter der Annahme einer Debye-Fröhlich-Relaxation [46] kann man für  $\Delta\epsilon$  aus Gleichung 18.9 und 18.10 schreiben:

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi}{3kT} \left( \frac{\epsilon_s + 2}{3} \right)^2 N(\mu^*)^2 \quad (18.11)$$

mit  $N$  der Anzahl der Nanokristalle und  $\mu^*$  dem reduzierten Dipolmoment des Nanokristalls.

Die Messung des reduzierten Dipolmoments der Nanokristalle ist mit der einfachen elektroanalytischen Methode der Impedanzspektroskopie durchführbar. Damit gibt es eine einfache Methode, mit der ein weiterer physiko-chemischer Parameter der Nanokristalle gemessen werden kann, der neue Anwendungen für Nanokristalle eröffnet.

### 18.3. Experimentelle Methoden

Um die „Resonanzfrequenz“ der CdSe-Nanokristalle für die Messung abschätzen zu können, kann man die zu erwartende dipolare Relaxationszeit  $\tau$  nach der Debye-Formel berechnen:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r_H^3}{kT} \quad (18.12)$$

mit  $\eta$ , der Viskosität des Lösungsmittels und  $r_H$ , dem hydrodynamischen Radius, der in der Regel größer als der Radius des Partikels ist, da die TOP/TOPO-Hülle den Partikel umschließt.

Die Viskosität des Lösungsmittels sollte möglichst hoch sein, um für  $\tau$  einen möglichst großen Wert zu bekommen, was einer geringeren Frequenz  $\omega$  des Wechselfeldes entspricht. Dies ist notwendig, da die Messgeräte in der Regel nur im MHz-Bereich messen können. Gleichzeitig muss das Lösungsmittel apolar sein und darf kein eigenes Dipolmoment aufweisen. Daher werden langkettige Alkane als Lösungsmittel verwendet, die bei Raumtemperatur gerade noch flüssig sind.

Für CdSe-Nanokristalle mit 2 nm Radius wird ein hydrodynamischer Radius  $r_H$  von 4 nm angenommen, die Viskosität  $\eta$  wird mit 1 mPas abgeschätzt. Dann ergibt sich für die Relaxationszeit  $\tau = 1,9 * 10^{-7}$  s. Dies entspricht einer Kreisfrequenz  $\omega = 5,3$  MHz, bzw einer Frequenz von  $f = \omega/2\pi = 1,7$  MHz. Für die Messung der dipolaren Relaxationszeit sollte also ein Impedanzspektrometer verwendet werden, das bis in den Bereich von  $f = 2$  MHz bzw.  $\omega = 6$  MHz messen kann.

Die CdSe-Nanokristalle wurden in 1 ml Heptamethylnonan (HMN) gelöst.

Die Messungen wurden mit einem Plattenkondensator durchgeführt, dessen Platten eine Fläche von 8,75 cm<sup>2</sup> (3,5 × 2,5 cm) hatten. Zwischen die Platten wurden zur Abstandshaltung Glasstege mit 0,5 mm Dicke eingefügt, bevor der ganze Aufbau in einer Halterung eingespannt wurde. Die Messungen wurden mit einem Solartron Analytical, SI 1260 Impedance/Gain-Phase-Analyzer durchgeführt. Das Gerät deckt einen Frequenzbereich von 10  $\mu$ Hz bis 32 MHz ab. Die Amplitude der angelegten Wechselspannung war 1 V.

## 18.4. Diskussion

Leider konnten in der von uns verwendeten Meßanordnung im fraglichen Bereich kein Maximum von  $\epsilon''$  festgestellt werden. Dies kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden. Einerseits hat das Gerät gerade im fraglichen Frequenzbereich einen artefaktischen Störpeak.

Andererseits kann aber auch die Konzentration der Nanokristalle oder die Fläche der Platten zu klein gewesen sein, denn es werden nur die Nanokristalle detektiert, die direkt an der Elektrode liegen. Daher sollte die Nanokristall-Konzentration möglichst hoch, und die Elektrodenfläche möglichst groß sein. Außerdem muss die elektrische Feldstärke möglichst hoch sein. Daher sollte sowohl der Abstand der Kondensatorplatten gering, als auch die angelegte Spannung hoch sein.

In der Arbeitsgruppe von Guyot-Sionnest wurden Messungen des permanenten elektrischen Dipolmoments mit der Impedanzspektroskopie durchgeführt [6, 111]. Leider sind diese Veröffentlichungen nur sehr spärlich mit experimentellen Daten ausgestattet. Es wurden weder die Konzentration der Nanokristalle und die Viskosität des Lösungsmittels noch die elektrische Feldstärke im Kondensator angegeben. Daher waren die Messungen nicht reproduzierbar. Da unklar war, warum die Messungen in unserem Labor nicht erfolgreich verliefen, wurden sie nicht weiterverfolgt. Für weitere Versuche ist zu beachten:

- Für erste grundlegende Messungen sollten Kristallstrukturen mit einem höheren instrinsischen Dipolmoment verwendet werden, so ZnO oder sogar  $\text{LiNbO}_3$  [90].
- Die Kristallstruktur der verwendeten Nanokristalle muss genau bestimmt werden.
- Die Konzentration der Nanokristalle muss genau kontrolliert werden.
- Die elektrische Feldstärke muss genau kontrolliert werden.
- Durch eine Temperaturerniedrigung (Kühlung der Messzelle) sollte die Relaxationszeit  $\tau$  in Gleichung 18.12 weiter erhöht werden, einerseits durch Erhöhung der Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels, andererseits durch Erniedrigung des Faktors  $kT$ .

In folgenden wird die Ursache des Dipolmoments diskutiert.

In der ersten Arbeit aus der Arbeitsgruppe von Guyot-Sionnest (Blanton et al. 1997 [6]), in der das Dipolmoment nach der oben beschriebenen Methode bestimmt wurde, wurde noch als Erklärung die verzerrte Wurtzit-Elementarzelle angeführt. In einer darauf aufbauenden Arbeit haben Shim et al. neben dem Dipolmoment von CdSe-Nanokristallen auch das Dipolmoment von ZnSe-Nanokristallen und Silber-Nanopartikeln bestimmt [111]. Da bei der Messung der Silber-Nanopartikel die charakteristischen Maxima in  $\epsilon''$  nicht auftraten, wurde geschlossen, dass es sich bei den Maxima in  $\epsilon''$  bei der Messung der CdSe- und ZnSe-Nanokristalle nicht um ein Artefakt des Experiments, sondern um eine intrinsische Eigenschaft der Halbleiter-Nanokristalle handelt. Verwunderlicher ist die Beobachtung eines größenabhängigen Dipolmoments bei ZnSe-Nanokristallen. ZnSe kristallisiert in der kubischen Zinkblende-Struktur [47, 58], und eine Verzerrung der Elementarzelle, die zur Bildung eines Dipolmoments führt, sollte daher nicht möglich sein. Daher wird das Dipolmoment von ZnSe-Nanokristallen in der Veröffentlichung auf andere Gründe zurückgeführt. Neben einer möglichen Asymmetrie der Kristalle und eines Piezoeffekts aufgrund der Oberflächenspannung wurden vor allem das Auftreten von lokalisierten Oberflächenladungen angeführt. Diese treten auf, weil die Liganden sich nur an die Metall-Atome wie Cd oder Zn binden, dagegen die freien Elektronenpaare des Selen in der Bandlücke bleiben, nicht abgesättigt werden und sozusagen geladene Löcher bilden. Es lässt sich durch Berechnungen zeigen, dass ein solches Dipolmoment auch mit dem Volumen linear ansteigt, und dass das Dipolmoment eines 1,3 nm Nanokristalls bei 266 Db liegt. Allerdings gilt diese Volumenabhängigkeit nur für Nanokugeln.

Dagegen sprechen neueste Untersuchungen von Li et al. der Doppelbrechung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke von CdSe-Nanostäbchen dafür, dass das elektrische Dipolmoment auf eine intrinsische Kristalleigenschaft zurückgeht. Das elektrische Dipolmoment nimmt mit dem Volumen der Stäbchen linear zu und bestätigt damit die Theorie, dass das verzerrte Wurtzit-Gitter das Dipolmoment verursacht [70].

Auch ist es möglich, dass ZnSe im Nanokristall zumindest teilweise in einer hexagonalen Struktur auftritt, wie es von Jorkaala und Stenonen beschrieben wurde [56]. Sie haben nichtlineare optische Eigenschaften der ZnSe-Nanokristalle gefunden, die sie auf den hexagonalen Anteil zurückführen. Da diese nichtlinearen optischen Eigenschaften mit der Polarisierbarkeit der Kristallachsen und damit dem permanenten elektrischen Dipolmoment zusammenhängen, ist auch davon auszugehen, dass die entsprechenden ZnSe-Nanokristalle ein permanentes elektrisches Dipolmoment ent-

lang der Kristallachsen besitzen. Darüberhinaus ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die Kristallstruktur von der Herstellungsmethode der Nanokristalle abhängt.

Es wäre also notwendig, durch weitere Untersuchungen zu klären, ob das Dipolmoment von den lokalisierten Oberflächenladungen abhängt und welchen Einfluss die Liganden darauf haben, oder ob es sich wirklich um eine intrinsische Kristalleigenschaft handelt. Denkbar ist auch eine Kombination beider Erklärungen, wiederum abhängig vom Material.

Weiterhin könnten Nanokristalle verwendet werden, die ein größeres intrinsisches Dipolmoment aufweisen. Nann und Schneider [90] schlagen hierfür ZnO ( $P = 4,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vor, das eine zehnfach höhere spontane Polarisierung  $P$  aufweist als CdSe ( $P = 0,42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), oder sogar hexagonales  $\text{LiNbO}_3$  ( $P = 300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), das als ferroelektrischer Kristall eine spontane Polarisierung aufweist, die 700 mal größer ist als die von CdSe.

## 18.5. Zusammenfassung

Das permanente elektrische Dipolmoment von Halbleiter-Nanokristallen mit Wurtzit-Struktur kann mit der Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Diese Methode ist, wie andere elektroanalytische Methoden, experimentell nicht sehr aufwändig, eröffnet aber die Messung von physiko-chemischen Eigenschaften der Nanokristalle, die bisher nicht möglich war.

Das sehr hohen permanente elektrische Dipolmoment einiger Nanokristallstrukturen erschließt neue ferroelektrische Anwendungen, z. B. in der Datenspeicherung.

## **Teil V.**

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Nanopartikel sind seit etwa 20 Jahren im Blick des wissenschaftlichen Interesses. Dabei werden Nanopartikel aus verschiedenen Materialien untersucht. Dies sind neben anorganischen Partikeln aus Metallen, Metalloxiden oder Halbleitermaterialien auch Partikel aus organischen Polymeren. Bei allen Nanopartikeln stehen ihre mesoskopischen Eigenschaften im Vordergrund, die sie aufgrund ihrer Größe besitzen. Dabei muss man mesoskopischen Eigenschaften unterscheiden, die einerseits mit der Oberfläche, andererseits mit der Kristallstruktur zusammenhängen.

Mit der Untersuchung der Partikeloberfläche können Aussagen über die Kolloidstabilität gemacht werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, Nanopartikel über Liganden an andere interessante Substanzklassen, wie z. B. Biomoleküle oder Polymere zu binden. Für die Verwendung der Nanopartikel in der Bioanalytik als *Spacer* und zur Markierung von Biomolekülen ist die Kenntnis der elektrophoretischen Mobilität und der Oberflächenladung sowie die Kolloidstabilität eine grundlegende Voraussetzung. Um Nanopartikel hierfür nutzbar machen zu können, wurden elektrophoretische Messungen mit Nanopartikeln in dieser Arbeit vorgestellt.

Andere mesoskopische Eigenschaften sind dagegen auf die Kristallstruktur zurückzuführen. Die Untersuchung der Bandlagen von Halbleiter-Nanokristallen sind die Grundlage für ihre Verwendung in elektrooptischen Bauteilen wie Solarzellen oder Leuchtdioden (Light-emitting diode (LED)). Die Messung der Bandlagen von Nanokristallen in ionischen Flüssigkeiten mit der Cyclovoltammetrie wurden in dieser Arbeit durchgeführt. Permanente elektrische Dipolmomente von Nanokristallen können darüber hinaus zur Datenspeicherung (z. B. auf Festplatten) verwendet werden, weil es bisher keine Substanzen gibt, die im Größenbereich der Nanokristalle ein derartig hohes Dipolmoment aufweisen.

Elektroanalytische Methoden spielen in der physikalischen Chemie eine wichtige Rolle, weil mit ihnen Eigenschaften von Nanopartikeln in Lösungen bestimmt werden können, ohne dass ein aufwändiger Versuchsaufbau notwendig ist. Verschiedene elektroanalytischen Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Mit der Kapillarelektrophorese wurde die Wanderung von Nanopartikeln im elektrischen Feld gemessen und aus der Wanderungsgeschwindigkeit das  $\zeta$ -Potential und die Kolloidstabilität bestimmt.

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Methode, d. h. die Elektrode „nimmt an der Reaktion teil“. Daher wurde mit ihr das Redox-Verhalten von Nanokristalle bestimmt und die absolute Lage von Valenz- und Leitungsband gemessen.

Mit der Impedanzspektroskopie wurde das permanente elektrische Dipolmoment von Nanokristallen in Lösung untersucht.

Die vorliegende Arbeit befasste sich vor allem mit zwei Fragestellungen:

In einem anwendungsorientierten Ansatz ging es um die Entwicklung von Substanzen mit einer definierten Mobilität, die auch gut detektierbar sein sollten. Mit diesen *Spacern* sollte die Steuerung der Kapillarelektrophorese verbessert werden. Hierfür waren vor allem Gold-Nanopartikel geeignet, da sie eine definierte UV-Absorption aufgrund der Plasmonenresonanz besaßen. Im Rahmen der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass die größenabhängige elektrophoretische Mobilität, mit der man eine einfache Einstellung der Mobilität hätte erreichen könnte, von vielen Faktoren abhängig war. Da es außerdem in der analytischen Chemie viele Substanzen gibt, die man sehr gut als *Spacer* verwenden kann, ist die Anwendbarkeit der Nanopartikel auf diesem Gebiet begrenzt.

Zum anderen mit einem analytischen Ansatz. Die Isotachophorese, wie auch die Cyclovoltammetrie und die Impedanzspektroskopie, waren als Charakterisierungsmethoden für mesoskopische Eigenschaften der Nanopartikel bestens geeignet.

Neben der Charakterisierung der Gold-Nanopartikel, die im Rahmen der *Spacer*-Entwicklung durchgeführt wurde, wurden auch Halbleiter-Nanokristalle in der Isotachophorese untersucht. Mit Hilfe der elektrophoretischen Mobilität der Partikel wurde die kolloidale Stabilität der Nanopartikellösungen bestimmt. Diese wurde ausschließlich von der Oberfläche der Nanopartikel und ihrer Liganden bestimmt. Die Untersuchungen mit der Isotachophorese sind die Voraussetzung, dafür dass die Halbleiter-Nanokristalle zur Detektion in der Biochemie eingesetzt werden können.

Mit der Cyclovoltammetrie und der Impedanzspektroskopie dagegen wurden intrinsische Eigenschaften der Halbleiter-Nanokristalle untersucht. Mit cyclovoltammetrischen Messungen konnte das absolute Potential von Bandlagen bestimmt und die in der Spektroskopie beobachtete Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Partikelgröße (*Quantum-Size-Effekt*) bestätigt werden. Sowohl das absolute Potential der Bandlagen als auch das permanente elektrische Dipolmoment sind für die Festkörperchemie und die Halbleiter-Physik wichtige Messgrößen, weil auf ihnen optoelektronische und ferroelektrische Anwendungen beruhen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden elektroanalytische Methoden als allgemeine Charakterisierungsmethode für Nanopartikel eingeführt. Dabei konnten mit den elektroanalytischen Methoden die mesoskopischen Eigenschaften sowohl der Partikeloberfläche als auch des Kristalls untersucht werden.

Das Ziel wird sein, die vorgestellten elektroanalytischen Methoden in den Nanowissenschaften als Standardmethoden zu etablieren. Dabei wird der Fokus weiterhin auf den bioanalytischen und den optoelektronischen Anwendungen der Nanopartikel liegen. Die Technologien in diesen beiden Bereichen haben zur Zeit ein besonders großes wirtschaftliches Potential. Daher werden sie auch besonders von den Entwicklungen in den Nanowissenschaften und damit von den in der Arbeit vorgestellten elektroanalytischen Untersuchungen profitieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] ALVAREZ, M. M.; KHOURY, J. T.; SCHAAF, T. G.; SHAFIGULLIN, M. N.; VEZMAR, I. ; WHETTEN, R. L.: Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 3706–3712
- [2] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1990
- [3] ATTARD, P. ; ANELMI, D. ; LARSON, I. : Comparison of the Zeta Potential with the Diffuse Layer Potential from Charge Titration. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 1542–1552
- [4] BARROW, G. M.: *Physikalische Chemie*. Bohmann-Verlag, Heidelberg, Wien, 1977
- [5] BELLINO, M. G.; CALVO, E. J. ; GORDILLO, G. : Adsorption kinetics of charged thiols on gold nanoparticles. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 424–428
- [6] BLANTON, S. A.; LEHENY, R. L.; HINES, M. A. ; GUYOT-SIONNEST, P. : Dielectric Dispersion Measurements of CdSe Nanocrystal Colloids: Observation of a Permanent Dipole Moment. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 5, S. 865–868
- [7] BOCEK, P. ; DEMI, M. ; GEBAUER, P. ; DOLNIK, V. ; RADOLA, B. J. (Hrsg.): *Analytical Isotachophoresis*. VCH, Weinheim, 1988
- [8] BOGATYREV, V. A.; DYKMAN, L. A.; KHLEBTSOV, B. N. ; KHLEBTSOV, N. G.: Measurement of Mean Size and Evaluation of Polydispersity of Gold Nanoparticles from Spectra of Optical Absorption and Scattering. In: *Opt. Spectrosc.* 96 (2004), Nr. 1, S. 128–135
- [9] BOOTH, F. : In: *Proc. Roy. Soc. London A* 203 (1950), S. 514

- [10] BOWERBANK, C. R.; LEE, M. L.: Comprehensive Isotachophoretic-Capillary Zone Electrophoresis Using Directly Inserted Columns Having Different Diameters with a Periodic Counterflow and Dual Ultraviolet Detectors. In: *J. Microcol. Sep.* 13 (2001), Nr. 8, S. 361–370
- [11] BROSER, I. ; BROSER, R. ; FINKENRATH, H. ; GALAZKA, R. R.; GUMLICH, H. E.; HOFFMANN, A. ; KOSSUT, J. ; MOLLWO, E. ; NELKOWSKI, H. ; NIMTZ, G. ; OSTEN, W. von d.; ROSENZWEIG, M. ; SCHULZ, H. J.; THEIS, D. ; TSCHIERSE, D. ; MADE-LUNG, O. (Hrsg.); SCHULZ, M. (Hrsg.) ; WEISS, H. (Hrsg.): *Landolt-Boernstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie Band 17, Halbleiter*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- [12] BRUS, L. E.: A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor nanocrystals. In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), Nr. 11, S. 5566–5571
- [13] BRUST, M. ; WALKER, M. ; BETHELL, D. ; SHIFFRIN, D. J. ; WHYMAN, R. : Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), S. 801–802
- [14] BUECKING, W. ; NANN, T. : Electrophoretic Analysis of Ag and Au Nanoparticles. In: *IEE Proc. Nanobiotechnol.* submitted (2006)
- [15] BUECKING, W. ; RIEGLER, J. ; RETTENMAIER, C. ; NANN, T. : Capillary electrophoresis using luminescent semiconductor nanocrystals. In: *Int. J. Nanotechn.* in press (2006)
- [16] BUECKING, W. ; URBAN, G. A. ; NANN, T. : An electrochemical biomimetic ATP-sensor. In: *Sens. Actators B* 104 (2004), S. 111–116
- [17] BURDA, C. ; CHEN, X. ; NARAYANAN, R. ; EL-SAYED, M. A.: Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. In: *Chem. Rev.* 105 (2005), S. 1025–1102
- [18] BÜCKING, W. ; NANN, T. : Elektrophoretische Analyse von Gold-Nanopartikeln zur Entwicklung von Spacern für die Kapillarelektrophorese. In: *13. ITG/GMA Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Freiburg, 2006*

- [19] BÜCKING, W. : *Strukturierte Mikroabscheidung von molekularen Monolagen*, Universität Freiburg, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit, 2001
- [20] CHEN, S. ; KIMURA, K. : Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 1075–1082
- [21] CHEN, S. ; LEE, M. L.: Automated Instrumentation for Comprehensive isotachopheresis-Capillary Zone Electrophoresis. In: *Anal. Chem.* 72 (2000), S. 816–820
- [22] CLIFFEL, D. E.; ZAMBORINI, F. P.; GROSS, S. M. ; MURRAY, R. W.: Mercaptoammonium-Monolayer-Protected, Water-Soluble Gold, Silver, and Palladium Clusters. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 9699–9702
- [23] DARBANDI, M. ; NANN, T. : Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 5720–5725
- [24] DELGADO, A. V.; GONZALEZ-CABALLERO, F. : Inorganic Particles as Colloidal Models. Effects of Size and Shape on the Electrokinetics of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In: *CCACAA* 71 (1998), Nr. 4, S. 1087–1104
- [25] DERJARGUIN, B. V.; LANDAU, L. : In: *Acta Physicochim. (URSS)* 14 (1941), S. 633
- [26] DOERFLER, H.-D. : *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994
- [27] DONATH, E. ; SUKHORUKOV, G. B. ; MÖHWALD, H. : Polyelektrolytkapseln im Submikrometer- und Mikrometerbereich. In: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 47 (1999), Nr. 4, S. 400–405
- [28] DUCATTE, G. R.; BALLOU, N. E.; QUANG, C. ; PETERSEN, S. L.: Separation and Characterization of Oxide Particles by Capillary Electrophoresis. In: *J. Microcol. Sep.* 8 (1996), Nr. 6, S. 403–412
- [29] DUONGHONG, D. ; RAMSDEN, J. ; GRATZEL, M. : Dynamics of Interfacial Electron-Transfer Processes in Colloidal Semiconductor Systems. In: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), Nr. 11, S. 2977–2985

- [30] EICHHOEFER, A. ; HAENISCH, C. v.; JACOBSON, M. ; BANIN, U. : Dynamic Light Scattering at CdSe Nanocrystals and CdSe Cluster-Molecules. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 636 (2001), S. D9.53.1–D9.53.8
- [31] EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A.: Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. In: *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 34 (1982), Nr. 6, S. 346–349
- [32] EVERAERTS, F. M.; BECKERS, J. L. ; VERHEGGEN, T. P. E. M.: *Isotachopheresis, Theory, Instrumentation and Applications*. Journal of Chromatography Library–Volume 6, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1976
- [33] FARADAY, M. : The Bakerian Lecture.–Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. In: *Philos. Trans. R. Soc. London.* 147 (1857), S. 145–181
- [34] FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A.: *Metal Nanoparticles*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2002
- [35] FRENS, G. : Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. In: *Nature(London), Phys. Sci.* 241 (1973), S. 20–22
- [36] GAPONIK, N. ; TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; HOPPE, K. ; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A. ; EYCHMUELLER, A. ; WELLER, H. : Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), Nr. 29, S. 7177–7185
- [37] GITTINS, D. I.; CARUSO, F. : Spontaner Phasentransfer metallischer Nanopartikel von der organischen in die waessrige Phase. In: *Angew. Chem.* 113 (2001), Nr. 16, S. 3089–3092
- [38] GRAF, H.-J. : *Der unsichtbare Boom, Nanotechnik in Deutschland*. Deutschlandfunk, Berlin, 14.08.2005, 18:40 Uhr
- [39] GREEN, M. ; ALLSOP, N. ; WAKEFIELD, G. ; DOBSON, P. J. ; HUTCHISON, J. H.: Trialkylphosphine oxide/amine stabilized silver nanocrystals–the importance of steric factors and Lewis basicity in capping agents. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), Nr. 9, S. 2671–2674

- [40] GREEN, M. ; O'BRIEN, P. : A simple one phase preparation of organically capped gold nanocrystals. In: *Chem. Commun.* (2000), S. 183–184
- [41] GUR, I. ; FROMER, N. A.; GEIER, M. L. ; ALIVISATOS, A. P.: Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution. In: *Science* 310 (2005), S. 462–465
- [42] HAAS, K.-H. ; HUTTER, F. ; WARNKE, P. ; WENGEL, J. : *Produktion von und mit Nanomaterialien*. 15. Juli 2003
- [43] HARAM, S. K.; QUINN, B. M. ; BARD, A. J.: Electrochemistry of CdS Nanoparticles: A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 8860–8861
- [44] HENGLEIN, A. : Photochemistry of Colloidal Cadmium Sulfide. 2. Effects of Adsorbed Methyl Viologen and of Colloidal Platinum. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), S. 2291–2293
- [45] HENRY, D. C.: In: *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 133 (1931), S. 106
- [46] HILL, N. E.; VAUGHAN, W. E.; PRICE, A. H. ; DAVIES, M. ; SUGDEN, T. M. (Hrsg.): *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*. Van Nostrand Reinhold Company LTD, 1969
- [47] HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. : Bright UV-Blue Luminescent Colloidal Zn-Se Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), Nr. 19, S. 3655–3657
- [48] HU, K. ; BARD, A. J.: Use of Atomic Force Microscopy for the Study of Surface Acid-Base Properties of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 5114–5119
- [49] HUECKEL, E. : In: *Physik. Z.* 25 (1924), S. 204
- [50] HUFF, B. V.; MCINTIRE, G. L.: Determination of the Electrophoretic Mobility of Polystyrene Particles by Capillary Zone Electrophoresis. In: *J. Microcol. Sep.* 6 (1994), S. 591–594
- [51] HUH, Y. ; JUN, Y.-W. ; SONG, H.-T. ; KIM, S. ; CHOI, J.-S. ; LEE, J.-H. ; YOON, S. ; KIM, K.-S. ; SHIN, J.-S. ; SUH, J.-S. ; CHEON, J. : In Vivo Magnetic Resonance

- Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 12387–12391
- [52] HUNTER, R. J.; OTTEWILL, R. H. (Hrsg.); ROWELL, R. L. (Hrsg.): *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, 1988
- [53] HWANG, W.-M. ; LEE, C.-Y. ; BOO, D. W. ; CHOI, J.-G. : Separation of Nanoparticles in Different Sizes and Compositions by Capillary Electrophoresis. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 24 (2003), Nr. 5, S. 684–686
- [54] JONES, H. K.; BALLOU, N. E.: Separations of Chemically Different Particles by Capillary Electrophoresis. In: *Anal. Chem.* 62 (1990), S. 2484–2490
- [55] JORDAN, A. : Nanotechnologie in der Krebsbekämpfung: Tumorzerstörung durch Erhitzen magnetischer, nanometergroßer Teilchen. In: *Aus der Medizin für die Medien* 1 (2000), Nr. 1, S. 1–2
- [56] JORKAALA, H. ; STENNENEN, H. : Nonlinear optical properties of ZnSe nanocrystals incorporated within polyvinyl alcohol photopolymer matrices. In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4 (2002), S. 366–369
- [57] KANIANSKY, D. ; ZELENSKY, I. ; HYBENOVA, A. ; ONUSKA, F. I.: Determination of Chloride, Nitrate, Sulfate, Nitrite, Fluoride, and Phosphate by On-Line Coupled Capillary Isotachophoresis-Capillary Zone Electrophoresis with Conductivity Detection. In: *Anal. Chem.* 66 (1994), S. 4255–4264
- [58] KARANIKOLOS, G. N.; ALEXANDRIDIS, P. ; ITSKOS, G. ; PETROU, A. ; MOUNTZIARIS, T. J.: Synthesis and Size Control of Luminescent ZnSe Nanocrystals by a Microemulsion-Gas Contacting Technique. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 3, S. 550–553
- [59] KIMURA, K. ; SATO, S. ; YAO, H. : Particle Crystals of Surface Modified Gold Nanoparticles Grown from Water. In: *Chem. Lett.* (2001), S. 372–373
- [60] KIMURA, K. ; TAKASHIMA, S. ; OHSHIMA, H. : Molecular Approach to the Surface Potential Estimate of Thiolate-Modified Gold Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 7260–7266
- [61] KOHLRAUSCH, F. : In: *Ann. Phys. Chem., N. F.* 62 (1897), S. 209–239

- [62] KRAUSS, T. D.; BRUS, L. E.: Charge, Polarizability, and Photoionization of Single Semiconductor Nanocrystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 23, S. 4840–4843
- [63] KUCUR, E. ; BUECKING, W. ; ARENZ, S. ; GIERNOTH, R. ; NANN, T. : Heterogeneous Charge Transfer of Colloidal Nanocrystals in Ionic Liquids. In: *ChemPhysChem* in press (2006)
- [64] KUCUR, E. ; BUECKING, W. ; GIERNOTH, R. ; NANN, T. : Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 43, S. 20355–20360
- [65] KUCUR, E. ; RIEGLER, J. ; URBAN, G. A. ; NANN, T. : Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 4, S. 2333–2337
- [66] KUCUR, E. ; RIEGLER, J. ; URBAN, G. A. ; NANN, T. : Charge transfer mechanism in hybrid bulk heterojunction composites. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 3, S. 1500–1505
- [67] KUMAR, S. ; NANN, T. : First solar cells based on CdTe nanocrystal/MEH-PPV composites. In: *J. Mat. Res.* 19 (2004), Nr. 7, S. 1990–1994
- [68] KUNCKEL, J. : *Ars vitraria experimentalis*. Riegel; Frankfurt, Leipzig, 1689
- [69] LI, G. ; LAUER, M. ; SCHULZ, A. ; BOETTCHER, C. ; LI, F. ; FUHRHOP, J.-H. : Spherical and Planar Gold(0) Nanoparticles with a Rigid Gold(I)–Anion or a Fluid Gold(0)–Acetone Surface. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 6483–6491
- [70] LI, L.-S. ; ALIVISATOS, P. A.: Origin and Scaling of the Permanent Dipole Moment in CdSe Nanorods. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 9, S. 097402–1–097402–4
- [71] LI, Z. ; JIN, R. ; MIRKIN, C. A. ; LETSINGER, R. L.: Multiple thiol-anchor capped DNA-gold nanoparticle conjugates. In: *Nucleic Acids Res.* 30 (2002), Nr. 7, S. 1558–1562
- [72] LINDEN, S. ; KUHL, J. ; GIESSEN, H. : Controlling the Interaction between Light and Gold Nanoparticles. Selective Suppression of Extinction. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 20, S. 4688–4691

- [73] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 4212–4217
- [74] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003), S. 331–366
- [75] LIU, F. K.; KO, F. H.; HUANG, P. W.; WU, C. H. ; CHU, T. C.: Studying the size/shape separation and optical properties of silver nanoparticles by capillary electrophoresis. In: *J. Chromatogr. A* 1062 (2005), Nr. 1, S. 139–145
- [76] LIU, F.-K. ; LIN, Y. ; WU, C.-H. : Highly efficient approach for characterizing nanometer-sized gold particles by capillary electrophoresis. In: *Analytica Chimica Acta* 528 (2005), S. 249–254
- [77] LIU, F.-K. ; WEI, G.-T. : Adding sodium dodecylsulfate to the running electrolyte enhances the separation of gold nanoparticles by capillary electrophoresis. In: *Analytica Chimica Acta* 510 (2004), S. 77–83
- [78] LIU, J. ; LU, Y. : A Colorimetric Lead Biosensor Using DNAzyme-Directed Assembly of Gold Nanoparticles. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 6642–6643
- [79] LIU, J. ; LU, Y. : Adenosine-Dependent Assembly of Aptazyme-Functionalized Gold-Nanoparticles and Its Application as a Colorimetric Biosensor. In: *Anal. Chem.* 76 (2004), S. 1627–1632
- [80] LIU, S. ; ZHANG, Z. ; WANG, Y. ; WANG, F. ; HAN, M.-Y. : Surface-functionalized silica-coated gold-nanoparticles and their bioapplications. In: *Talanta* 67 (2005), S. 456–461
- [81] MAMEDOVA, N. M.; KOTOV, N. A.; ROGACH, A. L. ; STUDER, J. : Albumin-CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect. In: *Nano Lett.* 1 (2001), Nr. 6, S. 281–286
- [82] MAYYA, K. S.; PATIL, V. ; SASTRY, M. : On the Stability of Carboxylic Acid Derivatized Gold Colloidal Particles: The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy. In: *Langmuir* 134 (1997), S. 3944–3947
- [83] MCCORMICK, R. M.: Characterization of Silica Sols Using Capillary Zone Electrophoresis. In: *J. Liquid Chromatogr.* 14 (1991), Nr. 5, S. 939–952

- [84] MEISSNER, T. : *Isotachophorese–Zonenelektrophorese*. Robert-Bosch-Str. 83 D-73431 Aalen, Germany: J & M Analytische Mess- und Regeltechnik, November 1998
- [85] MIE, G. : In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 329
- [86] MULVANEY, P. : Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 788–800
- [87] NANN, T. : Phase-transfer of CdSe@ZnS quantum dots using amphiphilic hyperbranched polyethylenamine. In: *Chem. Commun.* (2005), S. 1735–1736
- [88] NANN, T. ; RIEGLER, J. : Monodisperse CdSe-nanorods at low temperatures. In: *Chem. Eur. J.* 8 (2002), Nr. 20, S. 4791–4795
- [89] NANN, T. ; RIEGLER, J. : Applications of luminescent nanocrystals as labels for biological molecules. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004), Nr. 7–8, S. 913–919
- [90] NANN, T. ; SCHNEIDER, J. : Origin of Permanent Electric Dipole Moments in Wurtzite Nanocrystals. In: *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004), Nr. 1–3, S. 150–152
- [91] NERI, A. : *L'arte vetraria*. Nella Stamperia de' Ginuti, Firenze, 1612
- [92] O'BRIEN, R. W.; WHITE, L. R.: Electrophoretic mobility of a Spherical Colloidal Particle. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 74 (1978), S. 1607–1626
- [93] OHSHIMA, H. : Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle. In: *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001), S. 587–590
- [94] OHSHIMA, H. ; HEALY, T. W. ; WHITE, L. R.: Accurate Analytic Expressions for the Surface Charge Density/ Surface Potential Relationship and Double-Layer Potential Distribution for a Spherical Colloidal Particle. In: *J. Colloid Interface Sci.* 90 (1982), Nr. 1, S. 17–26
- [95] OLSON, L. G.; LO, Y.-S. ; BEEBE, T. B. ; HARRIS, J. M.: Characterization of Silane-Modified Immobilized Gold Colloids as Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Anal. Chem.* 73 (2001), S. 4268–4276
- [96] OVERBEEK, J. T. G.: In: *Kolloid Beih.* 54 (1943), S. 287

- [97] PETERSEN, S. L.; BALLOU, N. A.: Effects of Capillary Temperature Control and Electrophoretic Heterogeneity on Parameters Characterizing Separations of Particles by Capillary Zone Electrophoresis. In: *Anal. Chem.* 64 (1992), S. 1676–1681
- [98] PETERSEN, S. L.; BALLOU, N. E.: Separation of micrometer-size oxide particles by capillary zone electrophoresis. In: *J. Chromatogr. A* 834 (1999), S. 445–452
- [99] PETERSON, R. R.; CLIFFEL, D. E.: Continuous Free-Flow Electrophoresis of Water-Soluble Monolayer-Protected Clusters. In: *Anal. Chem.* 77 (2005), S. 4348–4353
- [100] PETERSON, Z. D.; BOWERBANK, C. R.; COLLINS, D. C.; GRAVES, S. W. ; LEE, M. L.: Advantages and limitations of coupling isotachopheresis and comprehensive isotachopheresis–capillary electrophoresis to time-of-flight mass spectrometry. In: *J. Chromatogr. A* 992 (2003), S. 169–179
- [101] POZNYAK, S. K.; OSIPOVICH, N. P.; SHAVEL, A. ; TALAPIN, D. V.; GAO, M. ; EYCHMÜLLER, A. ; GAPONIK, N. : Size-Dependent Electrochemical Behavior of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution. In: *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005), S. 1094–1100
- [102] QUANG, C. ; PETERSEN, S. L.; DUCATTE, G. R. ; BALLOU, N. E.: Characterization and separation of inorganic fine particles by capillary electrophoresis with an indifferent electrolyte system. In: *J. Chromatogr. A* 732 (1996), S. 377–384
- [103] RADKO, S. P.; GARNER, M. M.; CAIAFA, G. ; CHRAMBACH, A. : Molecular Sieving of Polystyrene Carboxylate of a Diameter up to 10  $\mu\text{m}$  in Solutions of Uncrosslinked Polyacrylamide of  $M_r 5 \times 10^6$  Using Capillary Zone Electrophoresis. In: *Anal. Biochem.* 223 (1994), S. 82–87
- [104] RESCH, U. ; EYCHMUELLER, A. ; HAASE, M. ; WELLER, H. : Absorption and Fluorescence Behavior of Redispersible CdS Colloids in Various Organic Solvents. In: *Langmuir* 8 (1992), S. 2215–2218
- [105] RESCH, U. ; WELLER, H. ; HENGLEIN, A. : Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 33. Chemical Changes and Fluorescence in CdTe and ZnTe. In: *Langmuir* 5 (1989), Nr. 4, S. 1015–1020

- [106] REYNOLDS, R. A.; MIRKIN, C. A. ; LETSINGER, R. L.: A gold nanoparticle/latex microsphere-based colorimetric oligonucleotide detection method. In: *Pure Appl. Chem.* 72 (2000), Nr. 1, S. 229–235
- [107] RIEGLER, J. : *unveröffentlichte Ergebnisse.* 2006
- [108] ROSSETTI, R. ; BRUS, L. : Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids. In: *J. Phys.Chem.* 86 (1982), Nr. 23, S. 4470–4472
- [109] SCHNABEL, U. ; FISCHER, C.-H. ; KENNDLER, E. : Characterization of Colloidal Gold Nanoparticles According to Size by Capillary Zone Electrophoresis. In: *J. Microcol. Sep.* 9 (1997), Nr. 7, S. 529–534
- [110] SCHOLZEN, A. : Nano-Gold im Schwangerschaftstest. In: *Die Welt* (29.3.2003)
- [111] SHIM, M. ; GUYOT-SIONNEST, P. : Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 15, S. 6955–6964
- [112] SMOCHULOWSKI, M. von; GRAETZ (Hrsg.): *Handbuch der Electricität und des Magnetismus.* Bd. II, p.366. Barth, Leipzig, 1921
- [113] STIX, G. ; WHITESIDES, G. M.; LOVE, J. C.; LIEBER, M. R. C. M.; ALIVISATOS, A. P.; DREXLER, K. E.; SMALLEY, R. E.; ASHLEY, S. ; COLLINS, G. P.: Nanotech; The Science of the Small Gets Down to Business. In: *Scientific American, Special Issue* 285 (2001), Nr. 3, S. 26–83
- [114] STORHOFF, J. J.; LUCAS, A. D.; GARIMELLA, V. ; BAO, Y. P. ; MUELLER, U. R.: Homogeneous detection of unamplified genomic DNA sequences based on colorimetric scatter of gold nanoparticle probes. In: *Nature Biotechnol.* (2004), S. 1–5
- [115] TABUCHI, M. ; KATSUYAMI, Y. ; NOGAMI, K. ; NAGATA, H. ; WAKUDA, K. ; FUJIMOTO, M. ; NAGASAKI, Y. ; YOSHIKAWA, K. ; KATAOKA, K. ; BABA, Y. : A design of nanosized PEGylated-latex mixed polymer solution for microchip electrophoresis. In: *Lab Chip* 5 (2005), S. 199–204

- [116] TEMPLETON, A. C.; CLIFFEL, D. A. ; MURRAY, R. W.: Redox and Fluorophore Functionalization of Water-Soluble Tiopronin-Protected Gold Clusters. In: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), S. 7081–7089
- [117] THOMAS, M. ; KLIBANOV, A. M.: Conjugation to gold nanoparticles enhances polyethylenimine's transfer of plasmid DNA into mammalian cells. In: *PNAS* 100 (2003), Nr. 16, S. 9183–9143
- [118] TUERK, T. ; RESCH, U. ; FOX, M. A. ; VOGLER, A. : Cadmium Benzenthioate Clusters of Various Size: Molecular Models for Metal Chalcogenide Semiconductors. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 3818–3822
- [119] TURKEVITCH, J. ; HILLIER, J. ; STEVENSON, P. C.: In: *Disc. Farad. Soc.* 11 (1951), S. 55
- [120] ULMAN, A. : Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), S. 1533–1554
- [121] VANIFATOVA, N. G.; SPIVAKOV, B. Y.; MATTUSH, J. ; WENNRICH, R. : Size separation of silica nanospheres by means of capillary zone electrophoresis. In: *Talanta* 59 (2003), S. 345–353
- [122] VERWEY, E. J.; OVERBEEK, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier, Amsterdam, 1948
- [123] WAN, Y. ; WANG, L.-P. ; LIN, Z.-B. ; CHEN, Q. D.; ZHANG, H. ; YANG, B. ; SU, X.-G. ; JIN, Q. H.: Studies on Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution for Biological Labeling. In: *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 49 (2004), Nr. 2, S. 99–104
- [124] WANG, F.-H. ; YOSHITAKE, T. ; KIM, D.-K. ; MUHAMMED, M. ; BJELKE, B. ; KEHR, J. : Determination of conjugation efficiency of antibodies and proteins to the superparamagnetic iron oxide nanoparticles by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. In: *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003), S. 137–146
- [125] WEI, G.-T. ; YANG, Z. ; LEE, C.-Y. ; YANG, H.-Y. ; WANG, C. R. C.: Aqueous-Organic Phase Transfer of Gold Nanoparticles and Gold Nanorods Using an Ionic Liquid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 5036–5037

- [126] WEISBECKER, C. S.; MERRITT, M. V. ; WHITESIDES, G. M.: Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 3763–3772
- [127] WIBERG, N. ; HOLLEMANN, A. F. (Hrsg.); WIBERG, E. (Hrsg.): *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985
- [128] WIERSEMA, P. H.; LOEB, A. L. ; OVERBEEK, J. T. G.: Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle. In: *J. Colloid Interface Sci.* 22 (1966), S. 78–99
- [129] XIAO, Y. ; SHLYAHOVSKY, B. ; POPOV, I. ; PAVLOV, V. ; WILLNER, I. : Shape and Color of Au Nanoparticles Follow Biocatalytic Processes. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 5659–5662
- [130] YONEZAWA, T. ; ONOUE, S. y. ; KIMIZUKA, N. : Metal Coating of DNA Molecules by Cationic, Metastable Gold Nanoparticles. In: *Chem. Lett.* (2002), S. 1172–1173
- [131] YUHAS, B. : A Practical Guide to Gold Nanocrystal Synthesis / The Colvin Research Group, Rice University, Houston , Texas. 2003. – Forschungsbericht
- [132] ZANDE, B. M. I. d.; DHONT, J. K. G.; BÖHMER, M. R. ; PHILIPSE, A. P.: Colloidal Dispersions of Gold Rods Characterized by Dynamic Light Scattering and Electrophoresis. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 459–464
- [133] ZHU, T. ; VASILEV, K. ; KREITER, M. ; MITTLER, S. ; KNOLL, W. : Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 9518–9525

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Mittelalterliche Glasfenster in der Marienkapelle im Dom zu Halberstadt.	15
3.1	Erklärung des Quantum-Size-Effekts. . . . .	19
6.1	TEM-Aufnahme von <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikeln. . . . .	28
6.2	TEM-Aufnahme von <i>Gold-Chloroform</i> -Nanopartikeln. . . . .	29
6.3	TEM-Aufnahme von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln. . . . .	30
6.4	TEM-Aufnahme von <i>CdTe-MPS</i> -Nanokristallen. . . . .	31
6.5	Absorptionsspektrum von <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikeln. . . . .	32
6.6	Absorptionsspektrum von <i>Silber-Chloroform</i> -Nanopartikeln. . . . .	33
6.7	Emissionsspektren der <i>CdTe-MPS</i> -Nanokristalle. . . . .	35
6.8	Bild von kolloidalen Lösungen von Metall-Nanokristallen. . . . .	36
6.9	Bild von kolloidalen Lösungen von CdTe-Nanokristallen. . . . .	37
7.1	Alterungsprozesse in nicht stabilen Kolloidlösungen . . . . .	39
7.2	TEM-Aufnahme von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln. . . . .	41
7.3	Absorptionsspektrum von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln. . . . .	42
7.4	Absorptionsspektrum einer kolloidal stabilen und einer koagulierten Lösung von <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikeln mit Citrat-Ligand. . . . .	44
9.1	Absorptionsspektrum der <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikel. . . . .	59
9.2	Stabilisierung der Nanokristalle in der ionischen Flüssigkeit. . . . .	63
11.1	Abstoßungsmechanismen zwischen den Partikeln. . . . .	70
11.2	Potential der abstoßenden und anziehenden Kräfte an der Partikeloberfläche des Kolloids. . . . .	71
11.3	Oberflächenpotential in Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte. . . . .	73
11.4	Oberflächenpotential in Abhängigkeit des Partikelradius. . . . .	73
11.5	Potentialverlauf in der elektrostatischen Doppelschicht nach dem <i>Guy-Chapman-Modell</i> . . . . .	75

11.6	Schema zur Herleitung der Smochulowski-Gleichung. . . . .	80
11.7	Verlauf der elektrischen Feldstärke (Linien) in der Kapillare für den Hückel- und Smochulowski-Fall. . . . .	82
11.8	Elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit des $\kappa a$ -Wertes für verschiedene $\zeta$ -Potentiale. . . . .	83
11.9	Elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit des $\kappa a$ -Wertes für verschiedene Nanopartikel. . . . .	84
12.1	Koagulation der <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikel bei Erhöhung der Ionenstärke	90
12.2	Koagulation der <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikel bei Erhöhung des pH-Wertes	91
12.3	Veränderung der elektrophoretischen Mobilität der <i>CdSe-PEI</i> -Nanokristalle bei der Verdünnung mit Wasser. . . . .	93
13.1	Darstellung des Zonenschärfeffekts. . . . .	99
13.2	Schematischer Aufbau der ITP-Apparatur. . . . .	104
14.1	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption einer ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikeln. . . . .	111
14.2	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption einer ITP-Messung bei pH 8 von <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikeln. . . . .	112
14.3	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption einer ITP-Messung bei pH 8 von <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikeln unter Zugabe von Glutaminsäure. . .	113
14.4	UV-Absorption einer gekoppelten ITP-CZE-Messung von <i>Gold-11MS</i> -Nanopartikeln. . . . .	114
14.5	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser. . . . .	116
14.6	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 8 von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln mit 1 nm Durchmesser. . . . .	117
14.7	Leitfähigkeitsdetektion einer ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln mit 1 nm und 2 nm Durchmesser. . . . .	120
14.8	Elektrophoretische Mobilität im Verhältnis zu $\kappa a$ für die <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikel . . . . .	121
14.9	Leitfähigkeitsdetektion der ITP-Messungen bei pH 5,9 von <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikeln mit verschiedenen Anteilen von Mercaptoethanol. . . .	122
14.10	Doppelt-logarithmischer Plot der Stufenlänge gegen die Konzentration für Verdünnungen einer Stammlösung der <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikel. . .	124

14.11	Leitfähigkeitsdetektion der ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>Gold-MBS-Nanopartikeln</i> einer frisch hergestellten Lösung und einer drei Monate alten Lösung. . . . .	125
15.1	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 8 von <i>CdSe-MPS-Nanokristallen</i> mit 3nm Radius. . . . .	129
15.2	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>CdTe-Nanokristallen</i> mit 3,35 nm Durchmesser. . . . .	131
15.3	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 8 von <i>CdTe-Nanokristallen</i> mit 3,35 nm Durchmesser. . . . .	132
15.4	LiF-Detektion der ITP-Messung bei pH 5,9 von <i>CdTe-Nanokristallen</i> mit 3,35 nm Durchmesser. . . . .	133
15.5	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 5,9 der <i>Mercaptoessigsäure</i> . . . . .	135
15.6	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 5,9 des <i>Vorkomplexes</i> aus $\text{CdClO}_4$ , <i>Mercaptoessigsäure</i> und <i>Tellurwasserstoff</i> . . . . .	136
15.7	Leitfähigkeitsdetektion und UV-Absorption der ITP-Messung bei pH 5,9 einer Lösung von <i>CdTe-Nanokristallen</i> mit einem Durchmesser von 3,35 nm nach einem Tag, fünf Tagen und zwei Monaten. . . . .	138
15.8	LiF-Detektion der ITP-Messung bei pH 5,9 für eine Mischung aus <i>CdTe-MAcOH-Nanokristallen</i> . . . . .	140
15.9	LiF-Detektion einer gekoppelten ITP-CZE-Messung von <i>CdTe-Nanokristallen</i> mit 3,35 nm Durchmesser. . . . .	141
17.1	Cyclovoltammogramme von TDTMABr, TDTMAPF <sub>6</sub> und KBr, gelöst in [C <sub>12</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]. . . . .	150
17.2	Cyclovoltammogramme in [C <sub>12</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] von TDTMABr mit <i>CdSe-Nanokristallen</i> in HDA-Matrix und in TOP/TOPO-Matrix, sowie TDTMABr ohne Nanokristalle. . . . .	151
17.3	Cyclovoltammogramm von <i>CdSe-Nanokristallen</i> , die in [C <sub>12</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] mit TDTMABr gelöst waren. . . . .	152
18.1	Tetraeder der Wurtzit-Struktur der <i>CdSe-Nanokristalle</i> . . . . .	155

## Tabellenverzeichnis

6.1	Spektroskopische Daten der CdTe-Nanokristalle. . . . .	34
9.1	Ligandenaustausch bei <i>Gold-Citrat</i> -Nanopartikeln . . . . .	51
9.2	Ligandenaustausch an <i>Gold-Toluol</i> -Nanopartikeln nach dem Phasen- transfer mit DMAP . . . . .	54
9.3	Ligandenaustausch an Gold- und Silber-Nanopartikeln in THF-Lösungen	59
12.1	Vergleich der Größenmessung mittels TEM und DLS . . . . .	88
12.2	Elektrophoretische Mobilität von Nanopartikeln bestimmt mit der elek- trophoretischen Lichtstreuung. Möglichkeit der Verwendung in der ITP.	92
14.1	Werte für die Berechnung des Oberflächenpotentials $\varphi_0$ der <i>Gold-MBS</i> - Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser. . . . .	118
14.2	Werte für die Berechnung des Oberflächenpotentials $\varphi_0$ bei pH 6 der <i>Gold-MBS</i> -Nanopartikel. . . . .	119
15.1	<i>CdTe-MAcOH</i> -Nanokristalle: Rührzeit, Emissionswellenlänge und Grö- ße . . . . .	139

# Biographie

## Lebenslauf

30. April 1974 geboren in Leonberg

**1994–2001** Studium der Diplom-Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau  
TU Bergakademie, Freiberg in Sachsen

1997 Industriepraktikum  
Gödecke AG, Freiburg, Berlin

1999 Sommerstudentenprogramm  
Hahn-Meitner-Institut, Berlin

**2002–2006** Wissenschaftlicher Angestellter  
Freiburger Materialforschungszentrum

## Veröffentlichungen in Zeitschriften

1. Wendelin Bücking, Gerald A. Urban and Thomas Nann, An Electrochemical Biomimetic ATP-Sensor, *Sens. Actuators B* **2005**, 104(1), 111-116.
2. Wendelin Bücking, Oliver Ehlert, Jürgen Riegler and Thomas Nann, in *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Devices*, American Scientific Publishers **2005**, invited chapter.
3. Erol Kuçur, Wendelin Bücking, Ralf Giernoth and Thomas Nann, Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(43), 20355-20360.
4. Erol Kuçur, Wendelin Bücking, Sven Arenz, Ralf Girnoth and Thomas Nann, Heterogeneous Charge Transfer of Colloidal Nanocrystals in Ionic Liquids, *Chem-PhysChem* **2006**, in press
5. Wendelin Bücking, Jürgen Riegler, Christian Rettenmaier and Thomas Nann, Isotachophoretic measurements of luminescent semiconductor nanocrystals, *Int. J. Nanotechnol.* **2006**, in press
6. Wendelin Bücking and Thomas Nann, Electrophoretic Analysis of Ag and Au Nanoparticles, Size-dependent Electrophoretic mobility of Small Nanoparticles, *IEE Proc. Nanobiotechnol.* **2006**, submitted
7. Wendelin Bücking und Thomas Nann, Elektrophoretische Analyse von Gold-Nanopartikeln zur Entwicklung von Spacern für die Isotachophorese, Tagungsband zur 13. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Freiburg im Breisgau, März 2006

## Tagungen

1. Wendelin Bücking und Thomas Nann, Ein elektrochemischer biomimetischer ATP-Sensor, ELACH 6, Wien, September 2003
2. Wendelin Bücking, Jürgen Hins, Christian Rettenmaier und Thomas Nann, CdTe-Nanokristalle in der Isotachophorese, BMBF Symposium Nanobiotechnologie, Biotechnica, Hannover, Oktober 2005

3. Wendelin Bücking, Jürgen Riegler, Christian Rettenmaier and Thomas Nann, Cd-Te nanocrystals in isotachopheresis, NaNaX 2, Autrans, Grenoble, Januar 2006
4. Wendelin Bücking und Thomas Nann, Elektrophoretische Analyse von Gold-Nanopartikeln zur Entwicklung von Spacern für die Isotachophorese, 13. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Freiburg im Breisgau, März 2006

## Danksagung

Beim Verfassen dieser Doktorarbeit bin ich von vielen Seiten fachlich und auch menschlich unterstützt worden. Ganz besonders danken möchte ich

Herrn PD Dr. Thomas Nann, der diese Doktorarbeit betreut hat. Neben fachlicher Unterstützung durch gute Ideen und Anregungen hat er immer ein offenes Ohr für die persönlichen Belange seiner Mitarbeiter.

Herrn Prof. Reindl, der sich sofort zur Begutachtung der Doktorarbeit bereiterklärt hat.

dem Bundesministerium für Bildung und Forschung der Bundesrepublik Deutschland für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen des Projektes „NanoITP“ mit dem Förderkennzeichen 13N8644.

Erol Kuçur für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen der cyclovoltammetrischen Messungen der Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten.

Jürgen Riegler für die Herstellung der CdTe-Nanokristalle, sowie viele fachliche Diskussionen und Hinweise.

Christian Rettenmaier für die ITP-Messungen mit der LiF-Detektion.

Norbert Bücking, der mich immer bei Fragen der theoretischen Physik unterstützt hat, aber auch für den Support von Linux, Mathematika, Gnuplot und  $\LaTeX$ .

Frank-Stefan Riehle, der sich besonders beim Lesen der Doktorarbeit verdient gemacht hat. Die Diskussionen mit ihm haben dieser Arbeit den letzten Schliff gegeben.

Anneli Borgmann, Oliver Ehlert sowie Elisabeth und Winfried Bücking, die die Doktorarbeit stilistisch korrigiert haben.

meinen Kollegen Frank-Mario Boldt, Masih Darbandi, Cigdem Dönmez, Lorenz Engel, Udo Kielmann, Sandeep Kumar, Alexei Merkoulov, Britta Rotzinger, Markus Waitl, Shu Xu und Jan Ziegler für die experimentelle Unterstützung im Laboralltag sowie viele lustige Stunden im AK Nann.

der Firma J& M und Jürgen Hins für technische Unterstützung und fachliche Diskussionen.

Ralf Thomann für die Aufnahme von TEM-Bildern.

der Physik-Werkstatt und Günter Igel für die Unterstützung bei der Herstellung der Messzelle für die Impedanz-Spektroskopie.

dem Freiburger Materialforschungszentrum sowie Herrn Prof. Urban und dem Lehrstuhl Sensoren für die Bereitstellung von Infrastruktur und finanzielle Unterstützung.

stellvertretend für die Verwaltung des Freiburger Materialforschungszentrums Frau Kuhl und Herrn Ruf, für eine unkomplizierte Abwicklung von Verwaltungsangelegenheiten.

meinen Eltern und Schwiegereltern, Geschwistern und SchwägerInnen sowie allen Verwandten und Bekannten, die mich all die Jahre mit Interesse an meiner Arbeit aber auch menschlich begleitet haben. Besonders danken möchte ich auch für den unkomplizierten Einsatz bei der Kinderbetreuung.

meiner Frau Dagmar und meinem Sohn Jakob, die mich von Anfang an beim Schreiben der Doktorarbeit unterstützt haben, auch wenn es nicht immer leicht war. Sie führen mir immer wieder vor Augen, dass es neben Chemie und Nanopartikeln auch noch andere wichtigere Dinge im Leben gibt.