

MARTINA GASSNER, BSc

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND IMMOBILISIERUNG VON  
GOLD-NANOPARTIKELN AUF PHOTOREAKTIVEM POLYMEREN

MASTERARBEIT

AN DER

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE VON MATERIALIEN

Betreuer: Assoc. Prof. DI Dr. Gregor Trimmel

April 2012

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## DANKSAGUNG

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Assoc. Prof. DI Dr. Gregor Trimmel für die Übernahme der Betreuung meiner Masterarbeit seitens der TU Graz am Institut für Chemische Technologie von Materialien herzlich bedanken.

Des weiteren möchte ich Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern herzlich für die Ermöglichung dieser Arbeit am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben danken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen der Arbeitsgruppe von Prof. Kern für die umfangreiche Hilfe und Geduld bei jeglichen Fragen und Problemen, insbesondere Frau DI Nina Muhr die diese Masterarbeit am Institut betreut hat.

Herrn Mag. Dr. Günther Maier und seiner Arbeitsgruppe am Materials Center Leoben für die Betreuung dieser Masterarbeit im Bereich SAXS-Messungen.

Für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms, wird der Österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend) sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, sehr herzlich gedankt.

Schließlich möchte ich mich bei meinem Mann Gert und meinen Eltern für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit bedanken.

## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung und Immobilisierung von Goldnanopartikeln auf photoreaktiven Polymeren.

Die Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mittels Natriumcitrat ist eine einfache Methode zur Synthese von Goldnanopartikeln im wässrigen Medium. Diese Herstellungsmethode ermöglicht eine Steuerung der Partikelgröße über die eingesetzte Menge an Reduktionsmittel.

Die Reaktion wurde nicht nur im „klassischen“ Laborversuch verfolgt sondern auch durch eine in-situ SAXS-Messung. Durch die SAXS-Messung während der Synthese konnte man gezielt das Partikelwachstum beobachten.

Die durch diese Methode hergestellten kolloidalen Goldnanopartikel wurden auf einem photoreaktiven Copolymer immobilisiert. Dafür wurde das photoreaktive Copolymer Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PS-co-VBT) eingesetzt. Dieses Copolymer wurde durch die radikalische Polymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat hergestellt. Dieses Polymer wurde durch Spincoating auf ein festes Trägermaterial aufgebracht, durch eine Belichtung bei einer Wellenlänge von 254 nm erfolgt eine Isomerisierung der im Copolymer enthaltenen Thiocyanatgruppen zum Isothiocyanat. Die durch die Belichtung erhaltenen Isothiocyanatgruppen reagieren selektiv mit Aminen, dafür wurde eine Lösung aus Aminoethanthiol verwendet. An den modifizierten Stellen war nun ein Abscheiden der in Citrat stabilisierten Goldnanopartikeln möglich (Bindung der Gold-Nanopartikel an die Mercapto-Gruppen). Durch photolithographische Strukturierung mittels Mask-Aligner konnten gezielt Goldstrukturen hergestellt werden.

Des Weiteren wurde das photoreaktive Elastomer Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PB-co-VBT) synthetisiert. Dieses Copolymer aus 1,3-Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat wurde mittels Emulsionspolymerisation im Versuchsreaktor hergestellt.

## ABSTRACT

This work deals with the synthesis, characterization and immobilization of gold nanoparticles on photoreactive polymers.

The reduction of tetrachloro auric acid with sodium citrate is an easy method for the syntheses of gold nanoparticles in aqueous media. By using this method of synthesis it is possible to control the particle size by the used amount of reducing agent.

This reaction was also observed by in-situ small angle X-ray scattering (SAXS). Hereby it is possible to observe the particle growth during the synthesis.

The prepared colloidal gold nanoparticles were immobilized on photoreactive copolymers. For the immobilization the photoreactive copolymer poly(styrene-co-4-vinylbenzylthiocyanate) (PS-co-VBT) was used. This copolymer was obtained through the radical polymerization of styrene and 4-vinylbenzylthiocyanate. By spin coating the polymer was coated on different substrates, by an illumination at a wavelength of 254 nm, the isomerization of the thiocyanate groups to isothiocyanate groups was carried out. The obtained isothiocyanate groups react selectively with amines; for this reaction a solution of 2-aminoethanethiole was used. The immobilization of gold nanoparticles occurred exclusively in the irradiated and post-modified zones of the polymer surface which contains mercapto units. Using a mask aligner for the photolithographic modification it is possible to obtain laterally resolved gold structures on the polymer surface.

Furthermore the photo reactive elastomer poly(butadiene-co-4-vinylbenzylthiocyanate) (PB-co-VBT) was synthesized. This copolymer made of 1,3-butadiene and 4-vinylbenzylthiocyanate was obtained by using emulsion polymerization in a laboratory autoclave.

## INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2.	Theoretische Grundlagen .....	3
2.1.	Photochemie.....	3
2.1.1.	Photochemische Grundlagen .....	3
2.1.2.	Photolithographie .....	12
2.1.3.	Photochemische Reaktionen organischer Thiocyanate.....	12
2.2.	Kolloide .....	14
2.2.1.	Wechselwirkung von Licht mit kolloiden Partikeln .....	14
2.3.	Goldnanopartikel .....	14
2.3.1.	Entwicklungsgeschichte der Goldnanopartikel.....	15
2.3.2.	Optische Eigenschaften .....	15
2.4.	Emulsionspolymerisation .....	18
2.4.1.	Komponenten.....	18
2.4.2.	Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC).....	18
2.4.3.	Reaktionsablauf.....	19
2.5.	Charakterisierungsmethoden .....	20
2.5.1.	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) .....	20
3.	Experimentelles.....	26
3.1.	Chemikalien .....	26
3.2.	Synthese von 4-Vinylbenzylthiocyanat.....	27
3.2.1.	Säulenchromatographie .....	27
3.3.	Synthese des Copolymers PS-co-VBT .....	28
3.4.	Synthese des Copolymers PB-co-VBT .....	28

3.4.1.	Herstellung von PB-co-VBT mittels Emulsionspolimerisation.....	28
3.5.	Goldnanopartikel-Synthese .....	29
3.6.	Immobilisierung.....	31
3.7.	Geräte und Methoden.....	31
3.7.1.	Spin-Coating - Rotationsbeschichtung.....	31
3.7.2.	Belichtung.....	32
3.7.3.	Infrarotspektroskopie.....	32
3.7.4.	Dünnschichtchromatographie.....	33
3.7.5.	Optische Mikroskopie .....	33
3.7.6.	UV/VIS-Spektroskopie .....	33
3.7.7.	Autoklav.....	33
3.7.8.	Kleinwinkelstreuung (SAXS) .....	34
3.8.	Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln an der Oberfläche von PS-co-VBT .....	35
3.8.1.	Spincoating .....	35
3.8.2.	IR- Spektroskopie.....	35
3.8.3.	Belichtung.....	36
3.8.4.	Einlegen der Proben in Aminoethanthiollösung .....	36
3.8.5.	Einlegen in kolloidale Goldlösung .....	37
3.8.6.	SAXS-Messungen von PS-co-VBT-Schichten auf Kapton.....	38
4.	Ergebnisse und Diskussion .....	39
4.1.	Gold-Nanopartikel .....	39
4.1.1.	SAXS-Messungen an Goldnanopartikeln (Au-NP) .....	39
4.1.2.	UV/VIS-Messung an der Lösung der Gold-Nanopartikel:.....	46
4.2.	Charakterisierung des Photoreaktiven Monomers VBT .....	48
4.2.1.	IR-Messung.....	48
4.3.	Immobilisierung von von Gold-Nanopartikeln auf PS-co-VBT .....	49

4.3.1.	Belichtung.....	51
4.3.2.	Medium für die Reaktion mit Au-NP:.....	52
4.3.3.	Reaktion von PS-co-VBT mit der Lösung von Gold-Nanopartikeln .....	55
4.3.4.	Immobilisierung von Au-NP auf strukturiert belichteten PS-co-VBT Oberflächen 58	
4.4.	Synthese und Charakterisierung von PB-co-VBT.....	60
5.	Zusammenfassung.....	64
	Literaturverzeichnis.....	66



# 1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Für eine Vielzahl von Anwendungen wie z.B. für die Verwendung in Biomaterialien, Sensoren, optischen und elektronischen Anwendungen ist es von Interesse dünne multifunktionale Schichten herzustellen. Um die Eigenschaften solcher Schichten besser auf die jeweilige Anwendung anpassen zu können sollte eine weitere Modifizierung der Schichten chemisch oder physikalisch möglich sein. Dafür ist eine Vielzahl von Techniken bekannt. Mögliche physikalische „nicht-kovalente“ Modifikationen können z.B. durch Physisorption von Molekülen an Oberflächen aus Lösung, Übertragung von dünnen Filmen mittels Langmuir-Blodgett-Kuhn Methode oder der Gasphasenabscheidung von Metallen und organischen Materialien erzielt werden. Auch für die chemische „kovalente“ Modifizierung sind eine Vielzahl von Techniken bekannt wie z.B. Pfropfreaktionen an Oberflächen, Photoreaktionen an Oberflächen, Plasmamodifikationen, Gasphasenabscheidung, *self-assembled monolayers* oder die Silanisierung [1].

Goldnanopartikel stellen seit jeher eine große Faszination für die Menschheit dar. Im 20. Jahrhundert hat man begonnen sich intensiver mit dem Thema zu befassen, in dieser Zeit wurden eine Vielzahl von Herstellungsmethoden entwickelt, weiterentwickelt und untersucht wie z.B. durch Brust [2] und Turkevich [3][4]. Vor allem in den letzten Jahrzehnten hat das Forschungsinteresse an Goldnanopartikeln enorm zugenommen, dies dürfte auf die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. im elektronischen, optischen, medizinischen und katalytischen Bereich zurückzuführen sein. Grund dafür ist die einzigartige Eigenschaft der Goldnanopartikel, die eine gezielte Synthese und Modifizierung in Größe und Form ermöglicht.

Im Rahmen dieser Masterarbeit sollen metallische Nanopartikel auf photochemisch reaktiven Polymersubstraten immobilisiert werden.

Dabei soll basierend auf den Arbeiten von M. Weinberger gearbeitet werden, der im Rahmen seiner Dissertation bereits Goldnanopartikel auf Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PS-co-VBT) immobilisieren konnte. Durch die Bestrahlung der

photoreaktiven PS-co-VBT-Oberfläche konnten Isothiocyanatgruppen generiert werden die mit Aminogruppen Additionsreaktion zu Thioharnstoffderivaten eingehen konnten. Dadurch war es möglich auf dem Copolymer selektiv Nanopartikel abzuscheiden.

Auch das photoreaktive Elastomer PB-co-VBT konnte von Ihm im Rahmen seiner Dissertation hergestellt werden [5].

Ziel ist es die zur Immobilisierung benötigten Goldnanopartikel selbst herzustellen und zu charakterisieren. Dafür soll ein In-situ SAXS-Versuch während der Goldkolloidsynthese durchgeführt werden. Folgend sollen die Goldnanopartikel auf Polymersubstraten immobilisiert werden. Dafür sollen die Copolymere PS-co-VBT und PB-co-VBT verwendet werden. Das dafür benötigte Elastomer PB-co-VBT soll mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. PHOTOCHEMIE

Photochemische Prozesse sind der Menschheit schon lange bekannt. Die ersten Anwendungen waren lichthärtende Systeme, wie z. B. Bitumen von Judäa, die für die Mumienbandagen im Alten Ägypten verwendet wurde. 1829 verwendete Niépce Bitumen in Lavendelöl und beschichtete damit eine Silberplatte, durch die anschließende Belichtung, Entwicklung und Trocknung entstanden erste Bildaufnahmen, somit ist die von ihm entwickelte Heliographie der erste Vorläufer der Photographie [6].

Photochemische Prozesse sind auch in der Natur zu finden, wie bei der Phototropie, der Nutzung von Licht als Energiequelle durch Lebewesen. Ein Beispiel hierfür ist die Photosynthese, bei der das Chlorophyll durch Lichteinstrahlung in den angeregten Zustand versetzt wird. Dadurch gibt das Molekül ein Elektron ab und der Photosyntheszyklus startet.

#### 2.1.1. PHOTOCHEMISCHE GRUNDLAGEN

Unter Photochemischen Reaktionen versteht man Reaktionen die durch die Absorption von Licht aktiviert werden, im Gegensatz zu thermodynamischen Reaktionen. Die photochemischen physikalischen und chemischen Prozesse werden durch die Bestrahlung mit Licht (UV + VIS) ausgelöst.

Grundsätzlich unterscheiden sich photochemische Reaktionen von thermischen Reaktionen durch folgende Punkte:

- Bei Photoreaktionen kommt es zur Aktivierung durch die Absorption von Licht, im Gegensatz dazu werden thermische Reaktionen durch Hitzeeinwirkung aktiviert.
- Moleküle die photochemisch aktiviert worden sind, sind reaktiver als im Grundzustand, da im angeregten Zustand durch die Absorption von Photonen überschüssige Energie vorhanden ist.
- Die Elektronenverteilung und atomare Konfigurationen des photochemisch aktivierten Moleküls unterscheiden sich von thermisch aktivierten Molekülen.

Durch die Absorption von Licht werden nur photochemisch reaktive Moleküle aktiviert und dadurch ist es möglich photochemische Reaktionen auch bei tiefen Temperaturen in allen Phasen durchzuführen.

Die Photoreaktion läuft zeitlich wie folgt ab:

- Absorption: Aus der Interaktion eines Photons mit einem Molekül, resultieren die Absorption des Photons und die Bildung eines elektronisch angeregter Zustandes.
- Primäre photochemische Prozesse: Prozesse welche die elektronisch angeregten Moleküle involvieren.
- Sekundäre Prozesse: Sekundäre Prozesse resultieren aus den Zwischenprodukten primärer photochemischer Prozesse [7].

ALLGEMEINES ZUR ABSORPTION:

Die Intensität ( $I$ ) eines monochromatischen Lichtstrahls wird beim Durchgang durch ein Medium kontinuierlich geschwächt. Dieser Vorgang wird als Extinktion bezeichnet. Die Schwächung ist durch Lichtstreuung (Änderung der Ausbreitungsrichtung) und Absorption verursacht. Dieser Zustand lässt sich durch die Beziehung nach Lambert-Beer [8] veranschaulichen, siehe Gleichung 1:

Gleichung 1:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon * c * d$$

$I$  ... Intensität des transmittierten Lichts

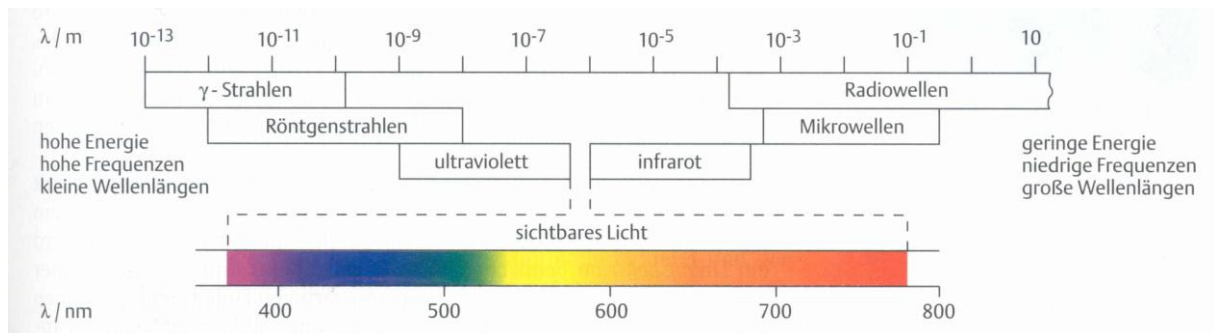
$I_0$  ... Intensität des eingestrahlt Lichts

$d$  ... durchstrahlte Schichtdicke [cm]

$c$  ... Konzentration der durchstrahlten Lösung [ $\text{mol}^{-1}$ ]

$\epsilon$  ... molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

Die Anregung von chemischen Verbindungen ist nur dann möglich, wenn das Absorptionsverhalten der enthaltenen Moleküle mit der eingestrahlt Wellenlänge übereinstimmt [8]. Das Spektrum elektromagnetischer Strahlung ist in Abb. 1 ersichtlich.



**Abb. 1:** Spektrum der elektromagnetischen Strahlung [9].

Bei der Anregung wird Energie aufgenommen und dadurch in den angeregten Zustand versetzt. Die Lage des Absorptionsbandes einer Verbindung kann durch folgende Größen beschrieben werden: der Wellenlänge  $\lambda$  in nm, der Wellenzahl  $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , der Frequenz  $\nu$  in  $\text{sec}^{-1}$

Gleichung 2:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$\lambda$  ... Wellenlänge [nm]  
 $\nu$  ... Frequenz [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $c$  ... Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^8$  m/s

Gleichung 3:

$$E = h \cdot \nu$$

$h$  ... Planck'sches Wirkungsquantum  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Js/Photon  
 $\nu$  ... Frequenz [ $\text{s}^{-1}$ ]

Nach Einstein gibt der Term  $E_2 - E_1$  den Energieunterschied zwischen dem angeregten Zustand  $E_2$  und seinem Grundzustand  $E_1$  ausgedrückt werden [7]:

Gleichung 4:

$$E_2 - E_1 = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$h$  ... Planck'sches Wirkungsquantum  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Js/Photon  
 $c$  ... Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^8$  m/s

Aus Gleichung 4 folgt, dass ein Molekül dann in den angeregten Zustand über geht, wenn die aufgenommene Energie mindestens der Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht.

#### QUANTENAUSBEUTE:

Durch die Quantenausbeute kann man den Anteil der angeregten Moleküle nach Stokes-Einstein im Beobachteten Prozess wie folgt ausdrücken:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der beobachtenden Vorgänge}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

Ein weiterer wichtiger Begriff ist die Multiplizität M der möglichen Elektronenzustände, wobei S die die Summe der Elektronenspins in dem betrachteten Zustand ist [7]:

Gleichung 5:

$$M = 2 \cdot S + 1$$

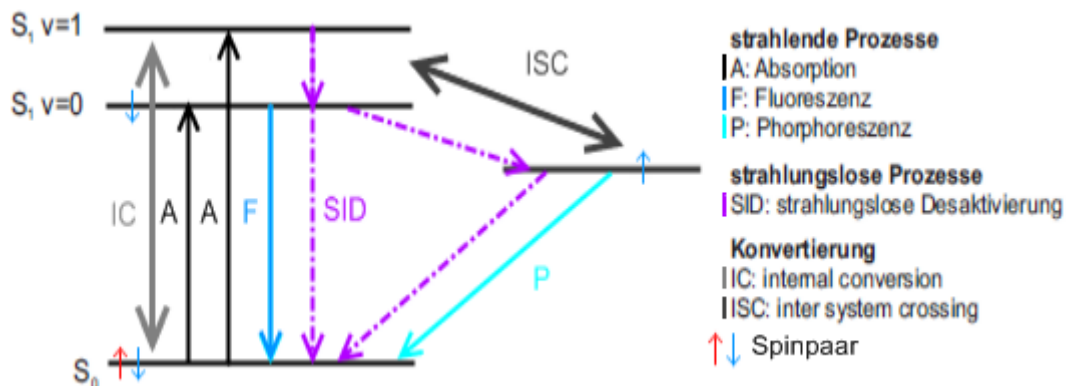
M ... Multiplizität

S ... Gesamtspin

Durch Absorption von ultraviolettem (UV) bzw. sichtbarem Licht (VIS) kommt es in organischen Molekülen zur Anregung und Übertritt eines Elektrons aus einem besetzten Orbital niedriger Energie in ein zuvor unbesetztes Orbital höherer Energie. Dadurch können 2 unterschiedliche Stadien eintreten:

Das Stadium mit gepaarten (kein magnetisches Moment) und das Stadium des ungepaarten Spins (magnetisches Moment). Der energieärmste Zustand, in dem die meisten organischen Moleküle bei 298 K liegen, wird Singlet- Grundzustand  $S_0$  genannt. Der Gesamtspin S aller Elektronen im Molekül beträgt in diesem Zustand null. Somit erhält man durch Einsetzen in Gleichung 5 die Multiplizität M. Durch die Anregung wird ein Elektron in ein höheres unbesetztes Molekülorbital angehoben und es tritt ein angeregter Singletzustand  $S_1$  ein. (Der niedrigste angeregte Singletzustand ist  $S_1$ .) Ausgehend von diesem Zustand kann ein Molekül auf unterschiedliche Weise in seinen Grundzustand zurückkehren. Kommt es beim angeregten Zustand zu einer Umkehr des Spins, so wird der energetisch günstigerer Triplett Zustand  $T_1$  eingenommen. Diese Zustände lassen sich in einem Jablonski-Diagramm (Abb. 2)

darstellen, dabei sind die Möglichkeiten ersichtlich wie der Grundzustand wieder hergestellt werden kann [7],[8].



**Abb. 2:** Jablonski-Diagramm [10].

Somit kann ein Molekül mit ungepaarten Spins folgende 3 Zustände einnehmen:

- $S_0$  = Grundzustand
- $S_1$  = Singlet (niedrigster angeregter Zustand)
- $T_1$  = niedrigster Triplet Zustand

Dabei kann man zwischen Spin-erlaubten und Spin-verbotenen Übergängen unterscheiden:

Verbotene Übergänge:

- $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$  Singlet-Triplett Absorption
- $T_1 + h\nu \rightarrow S_0$  Triplett-Singlet Emission: Phosphoreszenz

Strahlungslose verbotene Übergänge:

- $S_1 + \text{Wärme} \rightarrow T_1$
- $T_1 \rightarrow S_0 + \text{Wärme}$ : Interkombination (engl. Inter system crossing (IC))

Erlaubte Übergänge:

- $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$  Singlet-Singlet Absorption
- $S_1 + h\nu \rightarrow S_0$  Singlet-Singlet Emission: Fluoreszenz
- $S_1 + h\nu \rightarrow S_0 + \text{Wärme}$ : Interkombination (engl. Inter system crossing (ISC)) [1], [16].

Nachfolgend werden die Begriffe Fluoreszenz, Intersystem Crossing, Intersystem Crossing und Phosphoreszenz näher erläutert.

Fluoreszenz F:

Bei der Fluoreszenz kommt es zur Desaktivierung zu  $S_0$ , wobei die freiwerdende Energie in Form eines Photons abgegeben wird; auf Grund des Franck-Condon-Prinzips [8] führt diese Emission zu einem mehr oder weniger angeregten Zustand  $S_0$ , der innerhalb von  $10^{-12}$  Sekunden in den Schwingungsgrundzustand übergeht (Schwingungsrelaxation) [8]. Die dabei an das System abgegebene Energie entspricht gemäß der Energieerhaltung der Anregungsenergie. Das entspricht auch der Stokeschen Regel wonach die Wellenlänge des emittierten Photons nicht kleiner sein kann, als die des absorbierten Photons. Sind die beiden Wellenlängen exakt gleich groß kommt es zur Resonanzfluoreszenz, ansonsten wird durch die Schwingungsrelaxation eine langwellige Verschiebung der emittierten Energie bewirkt (Stokesverschiebung).

Innere Umwandlung IC:

Isoenergetischer Wechsel vom Schwingungsgrundzustand in  $S_1$  zu einem hoch angeregten Zustand in  $S_0$ , von dem ein Übergang in den Grundzustand innerhalb von  $10^{-12}$  Sekunden stattfindet. Die Umwandlung und damit die Lebensdauer hängt hierbei sehr stark von den Moleküleigenschaften ab [8].

Interkombination ISC:

Isoenergetischer Übergang vom Schwingungsgrundzustand in  $S_1$  unter Umkehrung des Spins in den schwingungsangeregten Zustand  $T_1$ , von dem aus sofort eine Relaxation in den Grundzustand stattfindet [8].

Phosphoreszenz P:

Erfolgt der Übergang vom Zustand  $T_1$  zu  $S_0$  unter Emission eines Lichtquants so spricht man von Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz ist eine zeitlich verzögerte Emission sichtbaren Lichts durch die Löschung kurz nach der Bestrahlung. Aus dem relativ langsamen Abklingen der Phosphoreszenz ergibt sich die große Lebensdauer des Triplettzustandes  $T_1$ , die man als Folge des Übergangsverbots ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) verstehen kann [11].



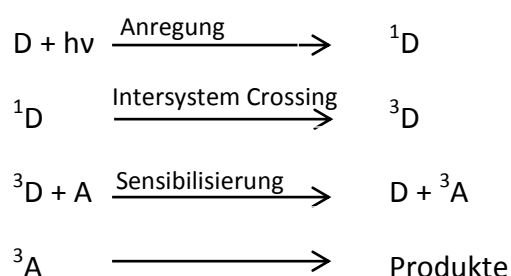
Eine Desaktivierung kann auch durch folgende Mechanismen statt finden:

- Energieübertragung
- Elektronenübertragung
- Exciplex-Bildung [8].

#### PHOTOINITIIERUNG UND PHOTOSENSIBILISIERUNG:

Photoinitiatoren sind Moleküle die Licht absorbieren und reaktive Radikale oder Ionen ausbilden.

Als Photosensibilisierung bezeichnet man eine zur Reaktion führende Energieübertragung. Das „Donor“-Molekül (D) ist absorbiert Licht und ist in der Lage die Energie aus dem angeregten Triplett-Zustand auf ein anderes „Akzeptor“-Molekül (A), welches als Photoinitiator fungiert zu übertragen. Die beschriebene Energieübertragung läuft nach dem folgendem Schema ab [11]:



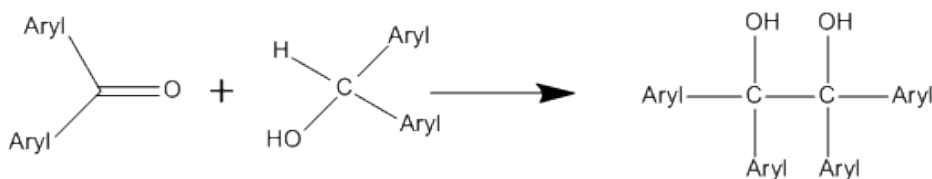
Entstehen bei der Bestrahlung eines Donors (D) und eines Akzeptors (A) nur Reaktionsprodukte aus dem Donor (D), spricht man von einer Lösch- bzw. Quenchreaktion [11].

Eine Vielzahl von chemischen Reaktionen können photochemisch durchgeführt werden. Nachfolgend werden einige Beispiele dargestellt.

## BEISPIELE FÜR PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN AUS DER PRÄPARATIVEN CHEMIE:

### Photoreduktion:

Eine photochemische Reduktion findet z.B. bei der Herstellung von Aryl-substituierten Pinakolen Anwendung. Dabei erfolgt eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung und Intersystem Crossing von Benzophenon. Auf den angeregten Triplettzustand des Benzophenons wird Wasserstoff übertragen. Es entstehen dabei zwei Diphenylhydroxymethyl-Radikale, die zum Benzpinakol kombinieren (Abb. 3).



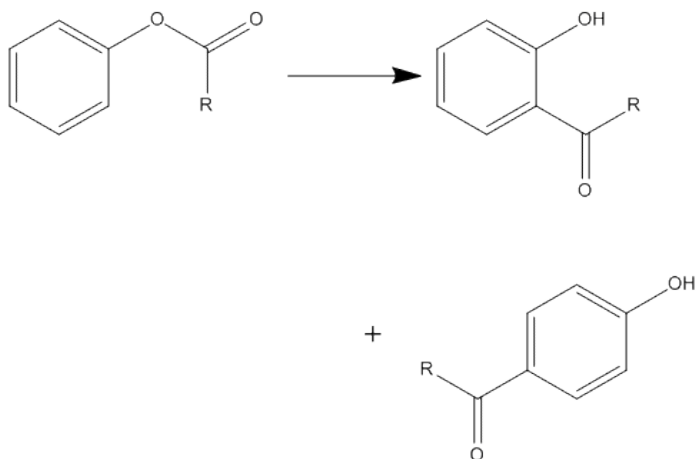
**Abb. 3:** Reaktionsschema zur Reduktion aromatischer Ketone [11].

### Photoisomerisierungsreaktionen:

Sperrig substituierte Alkene sind präparativ bevorzugt als *trans*-Isomere zugänglich. Durch Bestrahlung mit UV-Licht ist durch Einsatz von Photosensibilisatoren (zB. Benzophenon, Benzil) häufig eine *trans-cis*-Isomerisierung aus dem langlebigen angeregten Triplett-Zustand des Alkens möglich. Die Umlagerung findet dann nach dem bereits skizzierten Sensibilisierungsmechanismus (photochemische Anregung, ISC, Sensibilisierung) statt [11].

### Photo-Fries-Umlagerung:

Die Fries Reaktion wurde bereits 1908 von Fries und Finck entdeckt [12]. Der aromatische Ester wird in Anwesenheit von Aluminiumchlorid zu ortho- bzw. para- Hydroxyketonen umgewandelt (Abb. 4).



**Abb. 4:** Reaktionsschema einer Fries-Umlagerung [13].

Bei einer lichtinduzierten radikalischen Umlagerung spricht man von der Photo-Fries-Umlagerung. Die Umwandlung von Arylester zu Hydroxyketonen durch UV-Anregung wurde erstmals 1960 von Anderson und Reese beschrieben [15].

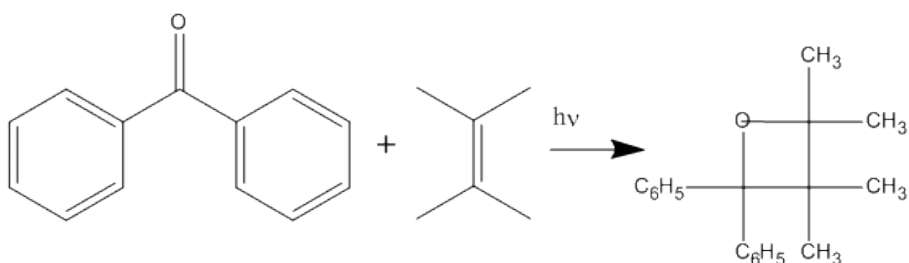
Additionsreaktionen:

Photocycloaddition: [2+2]-Cycloaddition:

Die [2+2]-Cycloaddition kann nicht nur thermisch sondern auch photochemisch durchgeführt werden. Dabei erhält man aus substituierten Ethenen Cyclobutan in einem *cis-trans*-Isomerengemisch. Diese Reaktion ist auch bei Cycloalkenen zu beobachten, wobei tricyclische Cyclobutanderivate entstehen [11].

[2+2]-Cycloaddition zu Oxetan-Derivaten (Paterno-Büchi-Reaktion):

Dabei erfolgt die Bildung von Oxetanen durch Cycloaddition von elektronisch angeregten Ketonen mit energiearmen  $n \rightarrow \pi^*$ -Zuständen (Acetophenon, Benzophenon, Benzaldehyde).



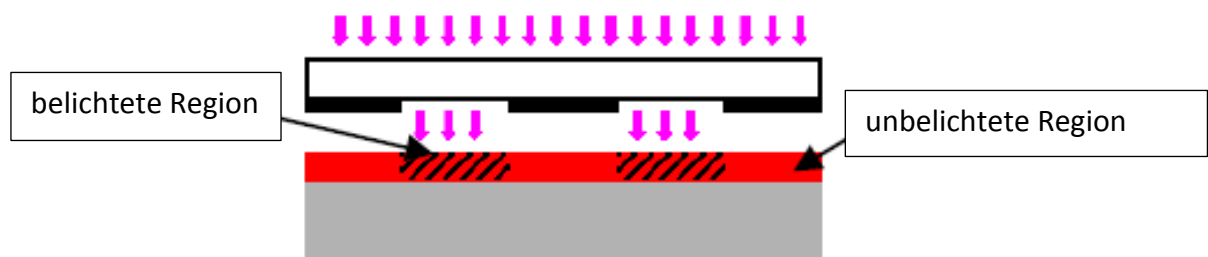
**Abb. 5:** [2+2]-Cycloaddition zu Oxetan-Derivaten [11]

## PHOTOCHEMISCHE VERNETZUNGSREAKTIONEN IN POLYMEREN:

Bei der photochemischen Vernetzung kommt es lichtinduziert zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus Makromolekülen. Die Ausbildung von intermolekularen Verknüpfungen erfolgt durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Polymerketten. Dadurch kommt es zur Erhöhung der mittleren Molmasse. Meist ist dazu der Einsatz von Photoinitiatoren nötig, da eine Vielzahl von Polymeren nicht genügend initiierende Spezies ausbilden können [14].

### 2.1.2. PHOTOLITHOGRAPHIE

Das Verfahren der Photolithographie kommt vor allem in der Halbleiter- und Mikrosystemtechnik zum Einsatz. Hierbei wird mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat eine photoreaktive Substanz (Resist) aufgebracht. Folgend wird durch Belichtung die Struktur einer Photomaske auf das lichtempfindliche Polymersubstrat übertragen, siehe Abb. 6. Bei der UV-Lithographie kommen typischerweise Quecksilberdampflampen zum Einsatz [17].



**Abb. 6:** Schematische Darstellung des Photolithographieprozesses [17].

### 2.1.3. PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN ORGANISCHER THIOCYANATE

#### THIOCYANATE:

Organische Thiocyanate ( $R-SCN$ ) stellen Pseudohalogenverbindungen dar, und wurden beispielsweise als *insect repellants* eingesetzt.

#### ISOTHIOCYANAT:

Isothiocyanate kommen in der Natur in Senföl vor. Sie besitzen die Form  $-N=C=S$ .

Durch die UV-Bestrahlung erfolgt die Spaltung des Thiocyanates in ein Alkyl- und ein Thiocyanatradikal. Eine Rekombination liefert bevorzugt Isothiocyanate die

thermodynamisch stabiler als Thiocyanate sind. Eine länger andauernde Bestrahlung mittels Quecksilberlampe in verschiedenen Lösungsmitteln (n-Hexan, Cyclohexan, Acetonitril) ergibt ein Verhältnis von Isothiocyanatgruppen (NCS) zu Thiocyanatgruppen (SCN) von 96:4 bis 99:1 [18].

Durch die Photoisomerisierung von Benzylthiocyanat in das Benzylisothiocyanat kann eine Änderung im Brechungsindex beobachtet werden. Der Brechungsindex ist von der molaren Refraktion und von der Dichte abhängig. Die molare Refraktion setzt sich nach Lorenz-Lorentz wie folgt zusammen [19]:

Gleichung 6:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} * \frac{M}{\rho}$$

R ... molare Refraktion [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

n ... Brechungsindex

M ... Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\rho$  ... Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

Bei der Berechnung ist zu beachten, dass die Dichte und die Refraktionswerte bei der selben Temperatur bestimmt werden müssen. Der Vergleich der Dichten aliphatischer Thiocyanate und den korrespondierenden Isocyanaten zeigt, dass die Dichtedifferenz unter 1% liegt und somit vernachlässigbar ist. Da sich durch die Photoisomerisierung kein wesentlicher Dichtunterschied ergibt, kann man schließen, dass die molare Refraktion einen entscheidenden Beitrag zur Ermittlung des Brechungsindex darstellt. Die molare Refraktion beträgt für Benzylthiocyanat  $43,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und für Benzylisothiocyanat  $45,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Werte für den Brechungsindex bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $n_D^{50}$ ) betragen:

$n_D^{50} = 1,5620$  für Benzylthiocyanat

$n_D^{50} = 1,5920$  für Benzylisothiocyanat

Somit kann man aus den Daten der molaren Refraktion mit Hilfe von Gleichung 6 schließen, dass nach erfolgter Belichtung eine Erhöhung des Brechungsindex stattgefunden hat [20], [21].

## 2.2. KOLLOIDE

Kolloidale Systeme bestehen aus zwei Phasen der dispersen Phase (inneren Phase) und der kontinuierlichen Phase (Dispersionsmedium). Die Teilchen im Dispersionsmedium haben typischerweise eine Größe zwischen 1 nm und 1 µm.

**Tabelle 1: Beispiele von kolloidalen Systemen**

		Kontinuierliche Phase		
		Gasförmig	Flüssig	Fest
Disperse Phase	Gasförmig	-	Schaum	Fester Schaum
	Flüssig	Flüssiges Aerosol	Emulsion	Gel
	Fest	Festes Aerosol	Sole	Feste Sole

### 2.2.1. WECHSELWIRKUNG VON LICHT MIT KOLLOIDEN PARTIKELN

Bei einem inhomogenen Körper wie einer kolloidalen Dispersion kommt es zur Streuung des eingestrahlten Lichtes. Wird ein weißer, polychromatischer Lichtstrahl durch eine Goldkolloidlösung geschickt, ist ein bläuliches Streulicht zum senkrecht einfallenden Lichtstrahl zu beobachten. Dieses Phänomen wird auch als Tyndall-Effekt bezeichnet [24]. Dieser Effekt kommt durch eine nicht regelmäßige Anordnung der Teilchen und temperaturbedingte Bewegung zustande. Im elektrischen Feld wird durch eingestrahltes Licht ein Dipolmoment induziert. Jeder induzierte Dipol führt zur Entstehung einer Sekundärstrahlung. Daraus lässt sich schließen, dass in einem kolloidalen System die Streustrahlung direkt proportional zur Anzahl der anwesenden Teilchen ist. Betrachtet man hingegen einen Kristall, so kommt es im Kristall durch die vorhandene ideale Fernordnung zum völligen Erlöschen der seitlich abgestrahlten Wellen. Hierdurch unterscheidet sich ein Kristall maßgeblich von einer kolloidalen Lösung [24].

## 2.3. GOLDNANOPARTIKEL

Die größen- und formabhängigen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln unterscheiden sich maßgebend vom makroskopischen Feststoff. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Oberflächen-Volumsverhältnis der Partikel immer weiter zu [25].

### 2.3.1. ENTWICKLUNGSGESCHICHTE DER GOLDNANOPARTIKEL

Die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikel (rote bzw. blaue Färbung) hat man sich bereits lange vor Entdeckung dieses Phänomens zu Nutze gemacht. Das älteste Beispiel für diesen Effekt ist der Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jahrhundert nach Christus, siehe Abb. 7. Der Kelch zeigt bei Beleuchtung ein rot-violettes Farbenspiel, das auf Gold- und Kupferkluster zurückzuführen ist [26].



**Abb. 7:** Lycurgus Kelch aus dem 4. Jhr. nach Christus (Britisches Museum), links Kelch im Licht [26].

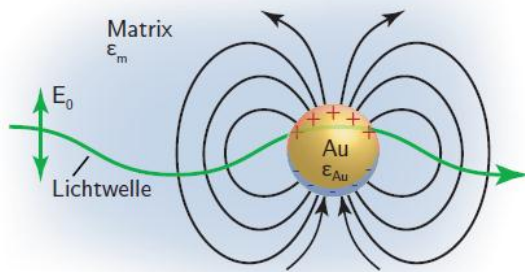
Die Wiederentdeckung des Glasfärbens durch Johann Kunckel (um 1680) ermöglicht das durchgängige Färben von Gläsern (Goldrubinglas, Kunckel-Glas). Von Cassius wurde im 17. Jahrhundert ein Goldpurpurfarbstoff aus elementarem Gold und Zinnsäure hergestellt. Die Lösung enthält purpurfärbiges kolloidal gebundenes Gold auf Zinndioxid als Trägermaterial [27].

Mittlerweile sind eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Goldkolloiden und Goldnanopartikeln bekannt, wie zum Beispiel die Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mittels Natriumcitrat [3], Alkohol, Formaldehyd, Hydroxylamin, oder Hydrazin.

### 2.3.2. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Das Edelmetall Gold (Au) ist ein chemisches Element der ersten Nebengruppe. Die 5d-Schale ist mit 10 Elektronen vollständig gefüllt (Edelgas- Elektronenkonfiguration). Die metallischen Eigenschaften rühren daher nur von der zur Hälfte besetzten 6s-Schale her. Die Atome gehen untereinander eine metallische Bindung ein, die zu einer freien Elektronendichte von

$n \sim 5,98 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  führt. Im kristallinen Zustand besitzt Gold eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einatomiger Basis und eine Gitterkonstante von  $a = 0,41 \text{ nm}$  [28].

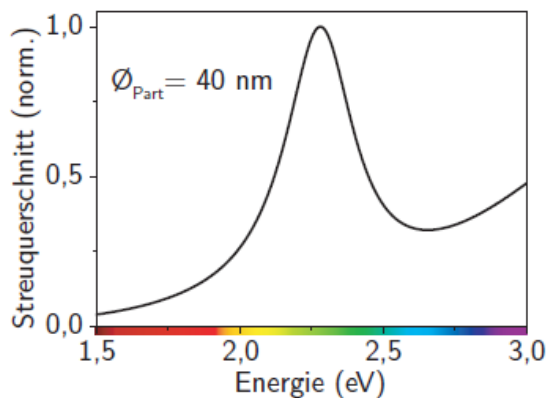


**Abb. 8:** Einfaches Modell für die Entstehung von Partikelplasmonen. Eine auf das Nanopartikel einfallende elektromagnetische Welle durchdringt dieses vollständig und regt die Leitungselektronen des Metalls zu einer kollektiven Schwingung an [29].

Viele optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln lassen sich an Hand des in Abb. 8 dargestellten einfachen Modells für die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem metallischen Nanopartikel verstehen. Da die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle im sichtbaren Spektralbereich in derselben Größenordnung wie der Partikeldurchmesser liegt, kann die Welle das Nanopartikel annähernd komplett durchdringen. Das elektrische Wechselfeld lenkt die freien Leitungselektronen des Metalls (relativ zu den ortsfesten, positiv geladenen Atomrümpfen) kollektiv aus, so dass Polarisationsladungen auf der Partikeloberfläche entstehen. Die Coulomb-Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ladungen bildet eine Rückstellkraft in dem oszillierenden System. Das System lässt sich also klassisch als getriebener harmonischer Oszillator betrachten, bei dem die Leitungselektronen mit der Frequenz des anregenden Lichts oszillieren. Das der kollektiven Schwingung der Leitungselektronen zugeordnete Quasiteilchen wird als Partikelplasmon bezeichnet. Analog zu einem hertzischen Dipol, werden die Elektronen permanent aus ihrer Gleichgewichtslage heraus beschleunigt und strahlen Energie in Form einer elektromagnetischen Welle ab. Diese Welle ist im Fernfeld des Dipols als Streulicht zu beobachten. Die Intensität des gestreuten Lichts hängt von der natürlichen Frequenz des Oszillators ab, so dass sowohl Absorptions- als auch das Streuspektren vieler metallischer Nanopartikel eine ausgeprägte Resonanz zeigen, die für Partikel aus Gold oder Silber im sichtbaren Bereich liegt. Als Beispiel zeigt Abb. 9 die Streuintensität eines Gold-



Nanopartikels mit 40 nm Durchmesser in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Lichtwelle. Die exakte spektrale Lage des Resonanzmaximums hängt zum einen von intrinsischen Eigenschaften des Nanopartikels ab, zum Beispiel von seiner geometrischen Form, seiner Größe und von dem Material aus dem er besteht. Zum anderen wird bereits anhand der skizzierten Feldlinien in Abb. 8 deutlich, dass die Rückstellkraft des oszillierenden Systems und damit die spektrale Lage der Plasmonenresonanz von der Polarisierbarkeit der Matrix, die das Partikel umgibt, abhängt [29].



**Abb. 9:** Streuspektrum eines Gold-Nanopartikels mit 40 nm Durchmesser in wässriger Umgebung [29].

Wenn die Größe der Partikel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist, lässt sich die Lage der Plasmonenbande nach der Mie-Theorie [30] bestimmen. Die Absorption hat ein Maximum bei Dipolresonanz. Bei geringer Teilchendichte ist die Plasmonbande unabhängig von der Teilchengröße. Bei hoher Teilchendichte wird die Lage der Plasmonenbande abhängig vom Teilchendurchmesser, vergleiche siehe Tabelle 2.

Somit lässt sich anhand der UV/VIS Spektren bei hohen Monodispersitäten die ungefähre Teilchengröße abschätzen [5].

**Tabelle 2: Zusammenhang zw. Teilchengröße und Bandenmaximum wässriger kolloidaler Systeme [5].**

(nm)	Farbe	Teilchendurchmesser (nm)
510	Gelbrot	4
517	Rot	9
521	Tiefrot	22
533	Tiefrot	48
570	Violett	55
590	Blau	100

## 2.4. EMULSIONSPOLYMERISATION

Die Emulsionspolymerisation läuft als radikalische Polymerisation ab, dabei reagieren ein oder mehrere Monomere (emulgiert in Wasser) mit einem wasserlöslichen Initiator.

Für die industrielle Herstellung von Polymeren hat sich aufgrund der guten Wärmeabfuhr die Emulsionspolymerisation bewährt. Sie dient vor allem zur Herstellung von kunststofftechnischen, bzw. pharmazeutischen Erzeugnissen und Dispersionen.

### 2.4.1. KOMPONENTEN

Bei der Emulsionspolymerisation kommen folgende Komponenten zum Einsatz

- Lösungsmittel bzw. Emulgationsmittel (Wasser bzw. Pufferlösung)
- Initiator (wasserlöslich)
- Monomer (eher hydrophob, z.B. Styrol)
- Emulgator (=Tensid) anionisch, kationisch, neutral (wird in Konzentrationen oberhalb der CMC eingesetzt).

### 2.4.2. KRITISCHE MIZELLBILDUNGSKONZENTRATION (CMC)

Die kritische Mizellbildungskonzentration ist die Konzentration ab der es zu einer Mizellenbildung kommt. Bis zum Erreichen der kritischen Mizellbildungskonstante steigt die Konzentration der Tensidmonomere in der Lösung linear an. Wird nun weiteres Tensid zugegeben nimmt nur mehr die Anzahl der Mizellen in Lösung zu, nicht aber deren Größe

(für das Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) ca. 60 Moleküle pro Mizelle) [31]. Mit zunehmender Monomerkonzentration ist auch ein Abfall der Lösungsoberflächenspannung zu beobachten, nach Erreichen der CMC fällt die Oberflächenspannung nur mehr geringfügig ab. Somit ist die Oberflächenspannung ein Maß für das Erreichen der CMC.

### 2.4.3. REAKTIONSABLAUF

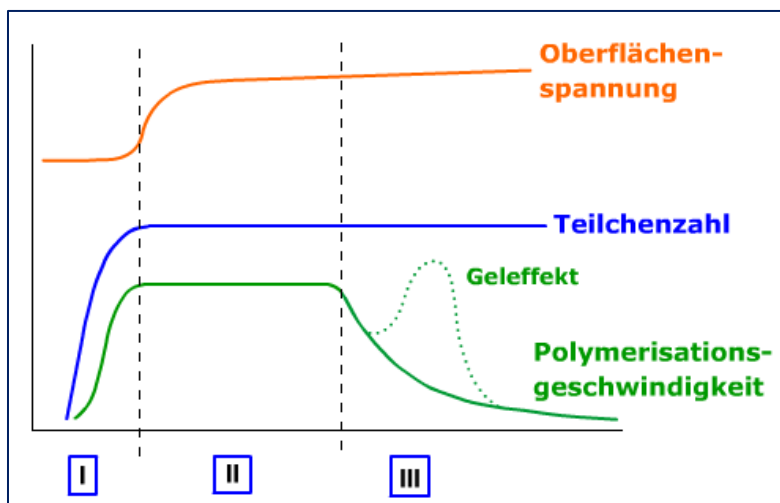
Wie von Fikentscher [32] und Harkins [33] beschrieben läuft die Emulsionspolymerisation wie folgt ab: Bei der Emulsionspolymerisation wird in einem System aus Lösungsmittel (Wasser), Emulgator, Initiator und Monomer gearbeitet. Der Emulgator (Tensid) ordnet sich im Wasser zu kleinen Emulgatortröpfchen (Mizellen) an, daher ist es notwendig den Emulgator in ausreichender Menge zuzugeben. Um eine Mizellbildung zu beobachten, muss diese Konzentration weit über der CMC liegen. Die Emulgatortröpfchen ordnen sich so an, dass der hydrophile Anteil nach außen in die Wasserphase gekehrt ist. Im Emulgatortröpfchen können sich die Monomere, die idealerweise in Wasser schwer löslich sein sollten (z.B. Styrol) anordnen.

Durch den Zerfall des wasserlöslichen Initiators, entstehen in der wässrigen Phase Radikale die mit einem oder mehreren Monomermolekülen reagieren können. Trifft ein Radikal auf eine mit Monomer beladene Mizelle so setzt sich in ihr die Polymerisation fort. Die Polymerisation findet nun praktisch nur in der Mizelle statt, das verbrauchte Monomer wird durch Diffusionsvorgänge in der wässrigen Phase aus den Monomertröpfchen kontinuierlich nachgeliefert. Die Mizellen schwellen an, und gehen in Polymerteilchen über, in denen auch noch gelöstes Monomer vorhanden ist. Die großen Monomertröpfchen werden im Zuge der Polymerisation umgesetzt. Da die gebildeten Polymerteilchen kleiner sind als die zuvor vorhandenen Monomertröpfchen, nimmt die Oberfläche zu. Die Konzentration des freien Emulgators fällt unter die kritische Mizellbildungskonzentration und somit verschwinden die Emulgatormizellen [32].

Die Reaktion lässt sich in drei Phasen einteilen (siehe Abb. 10):

- I. Teilchenbildungsphase: In dieser Phase steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Es werden laufend neue Polymerteilchen gebildet.

- II. Konstante Phase: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun konstant, da keine neuen Mizellen mehr gebildet werden. Die Diffusion des Monomers in die Polymermizellen bleibt konstant.
- III. Verarmungsphase: Die Diffusion der Monomere ist abgeschlossen. Es gibt außerhalb der Mizellen kein freies Monomer mehr. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt nun ab [32]. Durch den Geleffekt kann es aber noch einmal zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit kommen [34].



**Abb. 10:** Zeitlicher Polymerisationsverlauf nach: Polymerisationsgeschwindigkeit (grün), Teilchenanzahl (blau) und Oberflächenspannung (orange) [35].

## 2.5. CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

### 2.5.1. RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: small angle x-ray scattering (SAXS)) ist eine zerstörungsfreie Prüfmethode zur Charakterisierung von Nanostrukturen im Bereich von etwa 1 bis 100 nm. In diesen Dimensionen ist SAXS gemeinsam mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die am meisten verwendete Methode. Im Gegensatz zu TEM erlaubt SAXS eine Charakterisierung mit hohem statistischem Wert, da große Probenvolumina geprüft werden. Zum Unterschied der abbildenden Methode TEM ist SAXS aber eine Streumethode, die ein gewisses Maß an Datenauswertung und Interpretation erfordert.

Folgende Parameter können mit der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt werden:

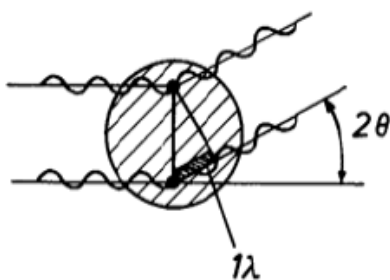
- Form von Ausscheidungen (in verdünnten Systemen)
- Anordnung von Teilchen (in konzentrierten Systemen)
- Größe und Größenverteilungen von Teilchen
- Volumenanteil von Ausscheidungen (wenn chemische Zusammensetzung bekannt) bzw. chemische Zusammensetzung (wenn Volumen bekannt)
- Komplexe Anordnungen von Teilchen zueinander (z.B. fraktale Strukturen)

Im folgenden Theorieabschnitt werden die Prinzipien der SAXS kurz dargestellt. Die Ausführungen basieren auf Glatter/Kratky [36], Fratzl [37], Pedersen [38] und Svergun [39].

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist ein spezieller Fall von elastischer Streuung um den Ursprung des reziproken Raumes.

Der Streuprozess kann wie folgt veranschaulicht werden: Elektronen zeigen Resonanz mit der Frequenz der Röntgenstrahlung mit der die Objekte durchdrungen werden und emittieren kohärente sekundäre Wellen, die miteinander interferieren.

Wellen die von 2 Punkten einer Kugel in einem Winkel  $2\theta$  gestreut werden, haben eine Phasendifferenz von  $\lambda$  (Abb. 11). Betrachtet man folglich die Summen der Streuung aller Elektronen, so kommt es durch destruktive Interferenz zur vollständigen Auslöschung derselben. Bei kleineren Streuwinkeln wird auch die Phasendifferenz kleiner, die Wellen verstärken sich. Die maximale Streuung wird somit in Richtung Streuwinkel  $0^\circ$  erreicht, hier sind alle Wellen in Phase [36].



**Abb. 11:** Streuung am kreisförmigen Partikel [36].

Betrachtet man ein größeres Teilchen, so nimmt die Phasendifferenz  $\lambda$  ab. Somit kommt es bei Teilchen die viel größer sind als die Wellenlänge zur Kleinwinkelstreuung. Mittels Kleinwinkelstreuung ist es möglich Teilchen jeglicher Form zu analysieren, dafür muss aber

bei anisotropen Teilchen die Streuung in jede Raumrichtung berücksichtigt und gemittelt werden.

Um eine maximale Intensität zu erreichen muss auch die Probendicke berücksichtigt werden. Einerseits steigt die Streuintensität mit der Probendicke linear an, andererseits muss auch berücksichtigt werden, dass die Absorption durch die Probe exponentiell mit der Probendicke steigt. Die optimale Probendicke kann nach Gleichung 7 berechnet werden.

Gleichung 7:

$$d = \frac{1}{\mu}$$

$\mu$ ... Absorptionskoeffizient

#### 2.5.1.1. THEORETISCHER HINTERGRUND ZUR SAXS-DATENAUSWERTUNG:

Folgend werden die theoretischen Grundlagen zur Auswertung eines Systems aus kugelförmigen Nanopartikeln mit und ohne Wechselwirkungen beschrieben.

Gemessen wird die Streuintensität (die proportional zum Streuquerschnitt ist), als Funktion des Betrages des Streuvektors  $Q$ .

Gleichung 8:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} * \sin \frac{\theta}{2}$$

$Q$  ... Streuvektor

$\lambda$  ... Wellenlänge der Strahlung

$\theta$  ... Streuwinkel

Die Streuintensität ist empfindlich auf Unterschiede in der Elektronendichte zwischen Teilchen und umgebenden Medium. Die gemittelte Streuintensität eines Systems aus kugelförmigen Partikeln mit  $N$  Partikeln pro Volumseinheit  $V$  kann wie folgt beschrieben werden (siehe Gleichung 9):

Gleichung 9:

$$I(Q) = KF^2(Q)S(Q)$$

K ... Konstante

$F^2(Q)$  ... Formfaktor (beschreibt die Streuung die vom Teilchen verursacht wird)

$S(Q)$  ... Strukturfaktor (beschreibt die Streuung die durch die Struktur verursacht wird)

Der Formfaktor ( $F^2(Q)$  oft auch mit  $P(Q)$  bezeichnet) beschreibt die Form und die Größe der Partikel, der Strukturfaktor ( $S(Q)$ ) beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Am einfachsten lassen sich die Einflüsse von Form- und Strukturfaktor mittels SAXS Aufnahmen von kugelförmigen Nanopartikeln veranschaulichen. Zuerst betrachten wir ein System von Nanopartikeln ohne Wechselwirkung: Da keine Wechselwirkungen vorhanden sind können wir den Strukturfaktor in Gleichung 9 vernachlässigen ( $S(Q) = 1$ ). Das ermöglicht eine einfache Bestimmung des Formfaktors eines monodispersen kugelförmigen Partikels. Somit kann Gleichung 10 wie folgt ausgedrückt werden:

Gleichung 10:

$$I = I_M = K * \left[ 3 \frac{\sin(Q * R) - Q * R * \cos(Q * R)}{(Q * R)^3} \right]^2$$

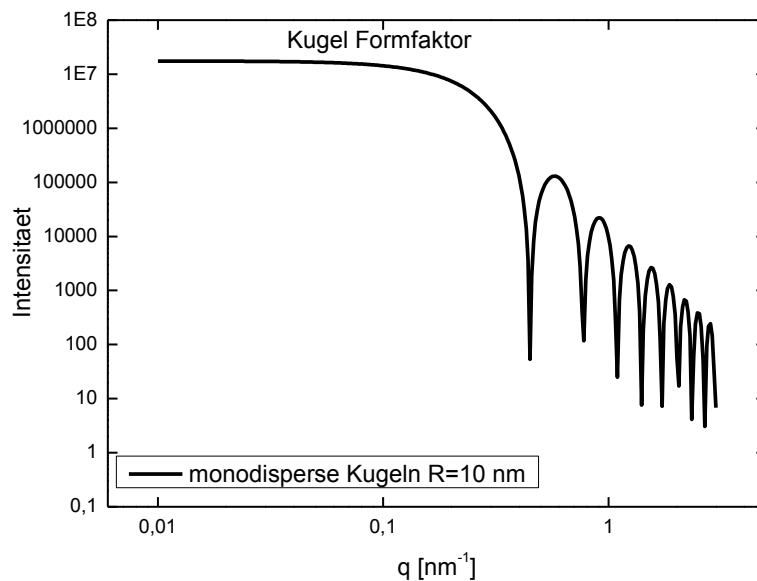
R... Kugelradius

$I_M$ ... Streuintensität

Q... Streuvektor

K... Konstante

Die Auftragung des Formfaktor eines Systems von monodispersen Kugeln mit dem Radius  $R = 10 \text{ nm}$  wird in der Abb. 12 dargestellt.



**Abb. 12:** Formfaktor eines Systems von monodispersen Kugeln (skizziertes System).

In der Praxis sind Nanopartikel nicht homogen in ihrer Größe. Daher ist die gemessene Intensität eine Summe der Streuintensität von verschiedenen großen Nanopartikeln. Um die Polydispersität eines Systems zu beschreiben verwendet man eine Größenverteilungsfunktion. Um die Polydispersität des Radius zu definieren, wurde eine Gaussverteilung benutzt. Somit kann die Streuintensität wie in Gleichung 11 dargestellt, ausgedrückt werden:

Gleichung 11:

$$I = I_p = \int_0^{\infty} I_M f(R) dR = \int_0^{\infty} K * \left[ 3 \frac{\sin(Q*R) - Q*R*\cos(Q*R)}{(Q*R)^3} \right]^2 f(R) dR$$

$f(R)$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$f(R) = \frac{N}{C_{Gauss}} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}}$$



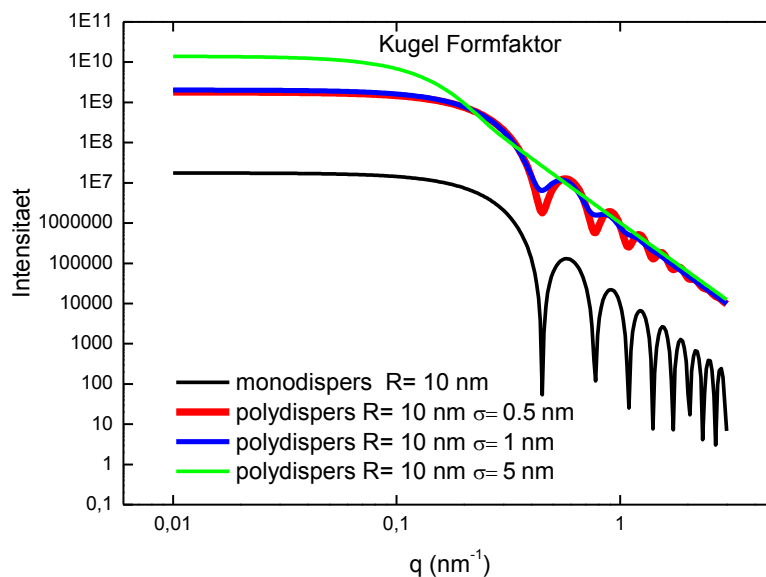
$$c_{Gauss} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{R_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right)$$

N ... Partikelanzahl

$\sigma$  ... Standardabweichung des Radius

$c_{Gauss}$  wird so gewählt, dass  $\int_0^\infty f(R) dR = N$

Der Einfluss der Standardabweichung auf die Streuintensität wird in Abb. 13 dargestellt, wobei die Polydispersität für ein System von homogenen Kugeln mit einem Radius von 10 nm berechnet wurde. Für monodisperse Kugeln unterscheiden sich die Maxima sehr stark, mit steigender Verteilungsweite werden die Schwingungen schwächer.



**Abb. 13:** Vergleich einer berechneten Streukurve von monodispersen Kugeln, mit der modellierten Gaussverteilung von homogenen Kugeln mit einer Polydispersität  $\sigma$  (Modellierung mittels Datenauswertungssoftware).

### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1. CHEMIKALIEN

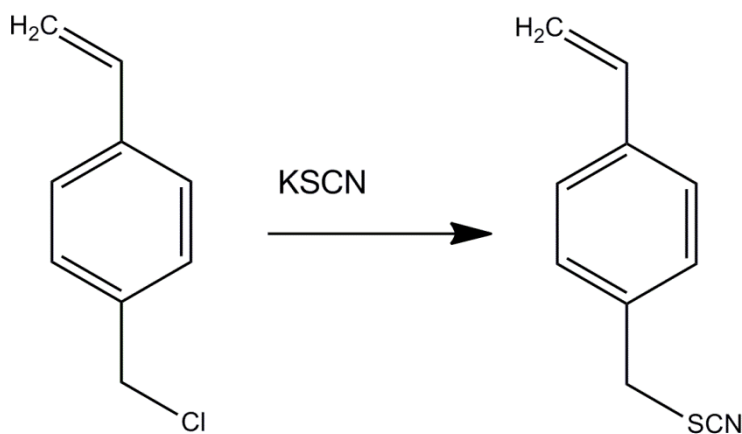
Alle verwendeten Chemikalien, ausgenommen PS-co-VBT, wurden aus kommerziellen Quellen erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. PS-co-VBT wurde von Markus Grinschgl im Rahmen seiner Bachelorarbeit (Montanuniversität Leoben 2008) synthetisiert [40].

**Tabelle 3: verwendete Chemikalien**

Substanz	Hersteller	Reinheit
PS-co-VBT	Markus Grinschgl	k.A.
Aceton	Roth	≥ 99,5 %
2-Aminoethanthiol (Cysteamine hydrochloride)	Sigma Aldrich	98%
1,3-Butadien	Fluka	≥ 99,5%
Kaliumperoxodisulfat	Sigma Aldrich	≥ 99%
1-Dodecanthiol	Aldrich	≥ 98%
Natriumdodecylsulfat	Fulka	≥ 99%
Anisol	Sigma Aldrich	99,7
Cyclohexan	Roth	>99,5%
Essigsäureethylester	Fluka	>99,5%
Kieselgel 60	Roth	k. A.
Hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate	Sigma Aldrich	> 99,9%
Trinatriumcitrat	Sigma Aldrich	k. A.
Schwefelsäure	Sigma Aldrich	95 – 97 %
Wasserstoffperoxid	Sigma Aldrich	≥ 30%
Dichlormethan	Roth	> 99,5%
Methanol	J.T.Baker	99,8%
4-Vinylbenzylchlorid	Aldrich	90 %
Tetrahydrofuran, wasserfrei (THF)	Sigma Aldrich	≥ 99,9%

## 3.2. SYNTHESE VON 4-VINYLBENZYLTHIOCYANAT

Für die Herstellung des 4-Vinylbenzylthiocyanat (VBT) (Abb. 14) wurden 100 g Kaliumthiocyanat (KSCN) in einer Mischung aus 33,573 mL 4-Vinylbenzylchlorid in 600 mL Aceton gelöst. Der Kolben wurde mit einer Alufolie abgedunkelt und die Mischung wurde für 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Das verbleibende Produkt wurde mit vier Teilen H<sub>2</sub>O und einem Teil Dichlormethan ausgeschüttelt und befindet sich in der organischen gelben Phase. Nach einer Trocknung über 1,5 g Natriumsulfat wasserfrei wurde im Anschluss das Lösungsmittel (Dichlormethan) wiederum am Rotavapor entfernt. Das so erhaltene VBT ist eine leicht ölige gelbe Flüssigkeit, welche im Kühlschrank aufbewahrt wird [5].



**Abb. 14:** Synthese von 4-Vinylbenzylthiocyanat (VBT) aus 4-Vinylbenzylchlorid

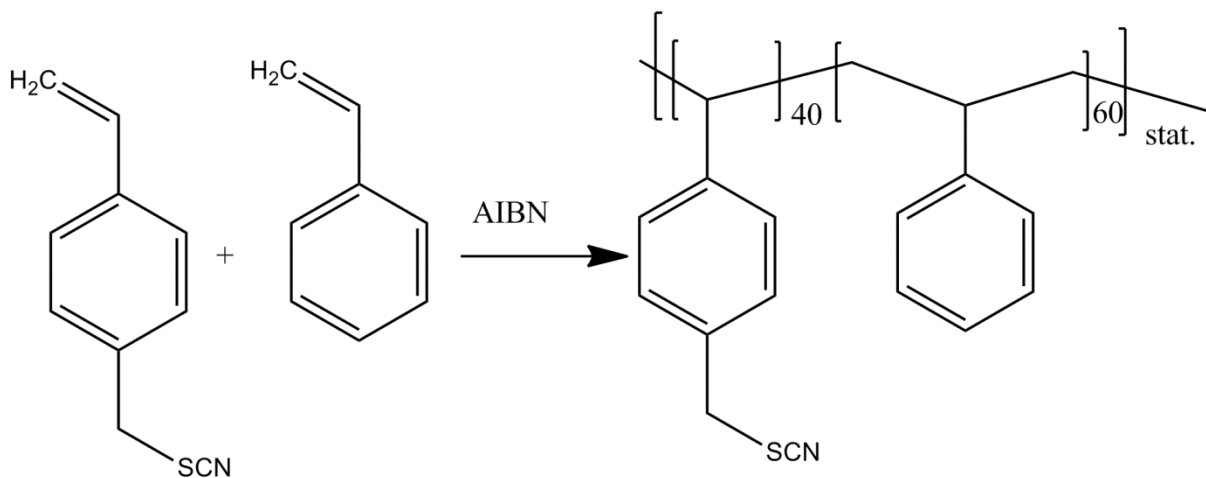
### 3.2.1. SÄULENCHROMATOGRAPHIE

Zur weiteren Aufreinigung des VBT wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt. Dazu wurden ca. 190 g Kieselgel 60 mit Cyclohexan : Essigsäureethylester = 20 : 1 aufgeschlämmt, und in eine große Chromatographiesäule (500 mL) gefüllt. Es wurden 3 mL des aufzureinigenden VBT aufgetragen. Die Fraktionen wurden laufend mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die reinen Fraktionen wurden in einem Rundhalskolben gesammelt und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt.

### 3.3. SYNTHESE DES COPOLYMERS PS-CO-VBT

Die Synthese des PS-co-VBT wurde im Rahmen der Bakkelaureatsarbeit von Markus Grinschgl am Institut für Chemie der Kunststoffe (Montanuniversität Leoben) durchgeführt. Im Folgenden wird die radikalische Copolymerisation beschrieben:

Die Monomere VBT, Styrol und der Radikalstarter Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) wurden in Toluol gelöst, die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 60°C in einem Erlenmeyerkolben unter Rückfluss in Schutzgasatmosphäre (CO<sub>2</sub>) durchgeführt. Nach 5 Stunden wurden die Kolben aus dem Heizbad genommen und abgekühlt, zu diesem Zeitpunkt wurde ein Umsatz von 15% erwartet, Reaktionsschema siehe Abb. 15. Zur Polymerlösung wurde Toluol gegeben und danach wurde das Polymer in Methanol ausgefällt. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Polymer noch dreimal durch Lösen in Dichlormethan und Eintropfen der Lösung in Methanol umgefällt. Das entstandene Polymer wurde in Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet [40], [41].



**Abb. 15:** Reaktionsschema Synthese PS-co-VBT [41]

### 3.4. SYNTHESE DES COPOLYMERS PB-CO-VBT

#### 3.4.1. HERSTELLUNG VON PB-CO-VBT MITTELS EMULSIONSPOLIMERISATION

PB-co-VBT sollte mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Dazu wurde eine Emulsion aus 1 g Monomer, und 133 mg Natriumdodecylsulfat (Emulgator), 6,33 mg Kaliumperoxodisulfat (Initiator), 5,33 mL H<sub>2</sub>O<sub>dest</sub> bzw. Pufferlösung hergestellt. Die Rezeptur

wurde aus der Literatur entnommen [5], [42], wobei die Mengen auf einen kleineren Ansatz heruntergerechnet wurden.

Die Emulsion wurde in den Tefloninnenbecher des Laborautoklaven gefüllt und 36  $\mu\text{L}$  1-Dodecanthiol (Regler) wurden zugegeben. Um eine Beeinträchtigung der Reaktion durch Luftsauerstoff zu vermeiden wurde die Emulsion mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Becher wurde in den Reaktor überführt. Da 1,3-Butadien bei Raumtemperatur als Gas vorliegt musste es zur Polymerisation verflüssigt werden. Dazu wurde in einem Becherglas ein Kältebad aus Aceton hergestellt. Das Aceton wurde mit flüssigem Stickstoff auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. An einer Epruvette wurde außen mit einem Draht eine Markierung, die den gewünschten Füllstand markiert, angebracht. Die Epruvette wurde in das Kältebad getaucht, anschließend wurde die Epruvette über ein Glasröhrchen und einen Kunststoffschlauch mit der Gasdruckflasche verbunden. Die Druckflasche wurde vorsichtig aufgedreht und bis zur markierten Stelle wurde 1,3-Butadien kondensiert.

Vor der Zugabe des Butadiens wurde der Reaktor nochmals mit flüssigem Stickstoff gespült. Das verflüssigte 1,3-Butadien wurde über einen Trichter in den im Reaktor befindlichen Teflonbecher gefüllt. Dieser Schritt musste zügig durchgeführt werden um ein Entstehen von 1,3-Butadiendämpfen zu vermeiden. Unmittelbar nach der Zugabe wurde der Reaktor fest verschraubt und in ein Heizbad aus Silikonöl gestellt.

Um die Reaktion zu beenden wurde die Emulsion nach Ende der Reaktionszeit in kaltes Methanol, versetzt mit Di-tert-buthylhydroxytoluol (BHT), gegossen. Dabei dient das BHT als Radikalfänger. Das Polymer fällt in Methanol aus und wurde anschließend abfiltriert. Um das Polymer aufzureinigen sollte es erneut in Lösung gebraucht werden und in Methanol erneut ausgefällt werden.

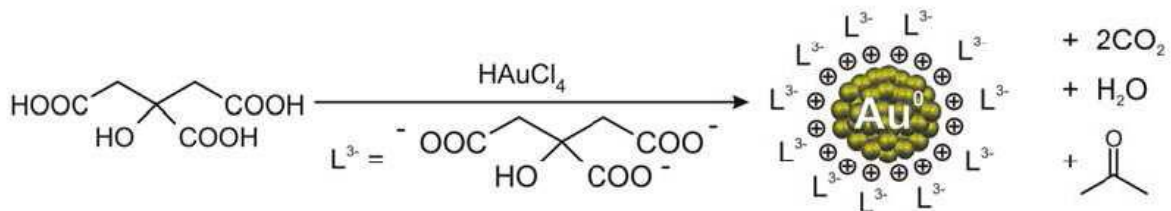
### 3.5. GOLDNANOPARTIKEL-SYNTHESE

Die Herstellung der Gold-Nanopartikel erfolgte nach der Turkevich-Methode [3]. Vor Beginn der Synthese wurden alle benötigten Glasgeräte mit Piranha-Lösung (Mischung aus 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 3 Teilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gereinigt. Anschließend wurden 100 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  mit 36 mg  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in einem Dreihalskolben zum Kochen gebracht. Zur kochenden Lösung wurden 134,5 mg Trinatriumcitrat-dihydrate gelöst in 10mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$  zugegeben. Kurz nach der Zugabe kommt es zum Farbumschlag von hellgelb auf blau-schwarz zu dunkelrot, siehe Abb. 16.



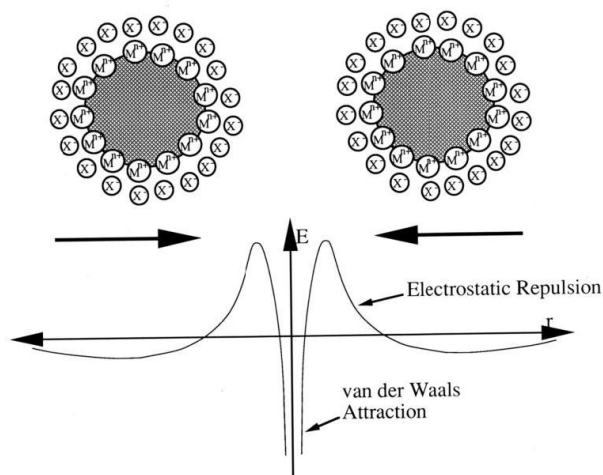
**Abb. 16:** Farbverlauf der Reaktionslösung während der Synthese.

Durch die Zugabe des Reduktionsmittels Natriumcitrat wurden, wie in Abb. 17 dargestellt, Goldanionen zu Goldnanopartikeln reduziert. Die Lösung wurde für ca. 30 Minuten auf Rückfluss gehalten und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Um größere Bestandteile zu entfernen wurde die Lösung durch einen 0,45 µm Spritzen-Filter filtriert.



**Abb. 17:** Schematische Darstellung der Synthese von citratstabilisierten Goldnanopartikeln [44].

Die hergestellte Lösung wurde in einer braunen Glasflasche im Kühlschrank gelagert. Durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Citratanionen (siehe Abb. 18) wird die Lösung stabilisiert und ist somit gekühlt für ca. 2 Monate haltbar.



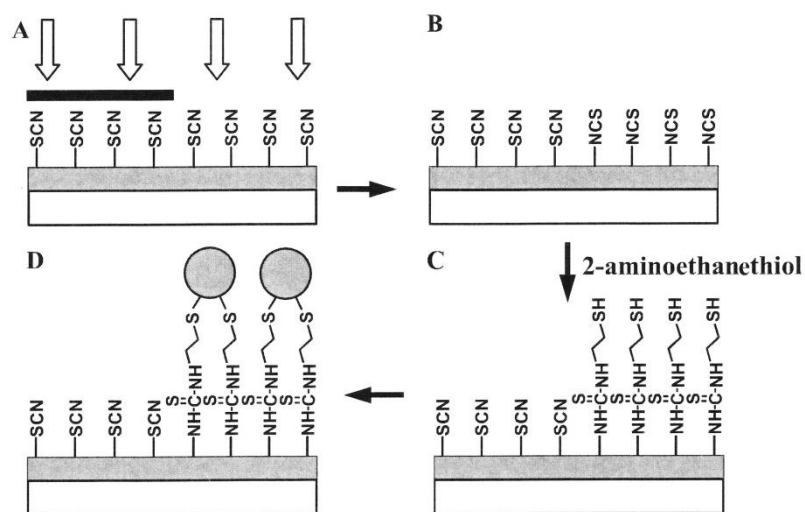
**Abb. 18:** Schema elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln [45].

### 3.6. IMMOBILISIERUNG

Die Präparation der Proben läuft immer in den folgend beschriebenen 4 Schritten ab:

- Spincoating des Polymers PS-co-VBT
- Belichtung
- Einlegen in Thiollösung
- Einlegen in Goldlösung

Abb. 19 zeigt schematisch die Reaktionen die von der Belichtung bis zum Einlegen in die Goldlösung stattfinden.



**Abb. 19:** Reaktionsschema für die Immobilisierung der Goldnanopartikel: A) PS-co-VBT auf Trägermaterial, (teilweise durch Maske belichtet) B) photochemische Isomerisierung von SCN zu NCS C) Selektive Reaktion mit der 2-Aminoethanethiollösung D) Immobilisierung der Goldnanopartikel aus der kolloidalen Lösung [42].

### 3.7. GERÄTE UND METHODEN

#### 3.7.1. SPIN-COATING - ROTATIONS BESCHICHTUNG

Die Herstellung der Polymerschichten auf Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) bzw. Si-Wafern erfolgte mittels Rotationsbeschichtung. Es wurde dafür ein Spin-Coater (Photo Resist Spinner, Abb. 20) der Firma Electronic Micro Systems, Modell 4000, verwendet. Mit dem Gerät ist es möglich eine Rotationsbeschleunigung von bis zu 10.000 U/min einzustellen. Das Beschichtungsmaterial wurde dazu in gelösten Zustand auf den Probenträger aufgebracht.

Die erreichte Schichtdicke ist von der Rotationsgeschwindigkeit, der Viskosität der Lösung und der Rotationsdauer abhängig.



**Abb. 20:** Photo Resist Spinner

### 3.7.2. BELICHTUNG

#### 3.7.2.1. BELICHTUNG MITTELS QUECKSILBER(HG)-NIEDERDRUCKLAMPE

Die Belichtung der beschichteten Substrate erfolgte mittels einer Hg-Niederdrucklampe der Firma Heraeus Noblelight, Model GPH212T5L, welche monochromatische Strahlung bei einer Wellenlänge von 254 nm emittiert und eine Leistung von 10 W besitzt. Um unerwünschte Oxidation zu vermeiden, wurden die Proben in einer Probenkammer unter Inertgasatmosphäre ( $N_2$ ) belichtet.

#### 3.7.2.2. PHOTOSTRUKTURIERTE BELICHTUNG MITTELS MASK-ALIGNER

Für die photostrukturierte Belichtung wurde ein Mask Aligner Microtec MJB4 der Firma SUSS verwendet. Als Lichtquelle dient eine Hg-Xe Lampe mit einer Leistung von 500 W. Durch verschiedene Filter sind folgende Wellenlängen bei der Belichtung möglich: 280 – 350 nm, 240 – 260 nm und 240 – 450 nm.

### 3.7.3. INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Die IR-Messungen wurden mittels eines Fourier-Transformationsinfrarotspektrometers (FTIR) der Firma Perkin Elmer, Model Spektrum One, aufgenommen. Der Messbereich des Gerätes



liegt bei Wellenzahlen zwischen  $380$  und  $7800\text{ cm}^{-1}$ . Zur Auswertung wurde die Software Spektrum v5.3.1 Perkin-Elmer verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Messungen im Transmissionsmodus auf  $\text{CaF}_2$ -Plättchen durchgeführt.

#### 3.7.4. DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE

Zur Reinheitskontrolle des hergestellten VBT wurde eine Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumfertigplatten durchgeführt. Die Platten besitzen eine Kieselgelschichtdicke von  $0,2$  mm. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus Cyclohexan und Essigsäureethylester im Verhältnis  $20:1$  verwendet.

#### 3.7.5. OPTISCHE MIKROSKOPIE

Zur Kontrolle der hergestellten Polymerschichten wurden Durchlichtaufnahmen mittels einem optischen Mikroskop der Firma Olympus, Modell BX51 durchgeführt. Die Bilder wurden mittels Colour View Ilu-Kamera erstellt.

#### 3.7.6. UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem VARIAN Cary 50 UV/VIS-Spektrometer in Absorption aufgenommen.

#### 3.7.7. AUTOKLAV

Die Emulsionspolymerisation wurde in einem Druckbehälter der Firma Carl Roth mit einem Füllvolumen von  $100\text{ mL}$  durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein im Reaktor stehender Teflonbecher, welcher über einen Rührknochen verfügt, siehe Abb. 21.



**Abb. 21:** Druckbehälter zur Polymersynthese.

### 3.7.8. KLEINWINKELSTREUUNG (SAXS)

Für die SAXS-Messung die am Materials Center Leoben durchgeführt wurden, wurde ein SAXS Messsystem bestehend aus den folgenden Komponenten verwendet:

- Röntgenquelle
- Kollimationssystem zur Strahlformung (Länge 140 cm)
- Probenkammer
- Detektor

Im Folgenden wird der Aufbau des verwendeten Gerätes, eines Bruker Nanostars (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), beschrieben (siehe Abb. 22):

Das Messsystem besteht aus einer Röntgenquelle: Incoatec: microfocus source (ImS): 30 W (Cu-K $\alpha$ : 45 kV / 650 mA) und einer Montell multilayer optic. Die Detektion erfolgt mit dem Detektor: Bruker AXS Vantec-2000 (position sensitive area detector). Als Messsoftware wird die Software: SAXS for Windows™ NT verwendet.

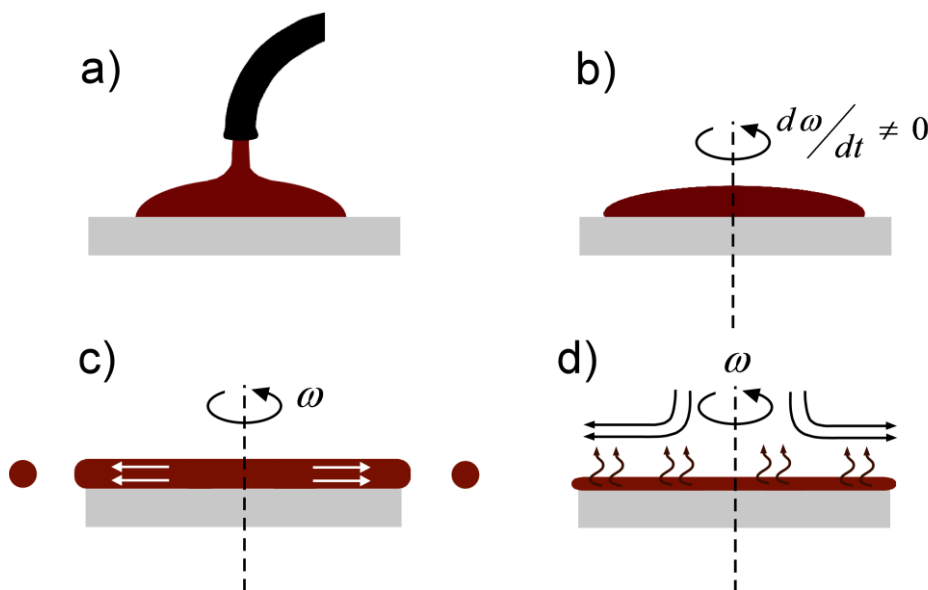


**Abb. 22:** Nanostar der Fa. Bruker AXS.

## 3.8. IMMOBILISIERUNG VON GOLD-NANOPARTIKELN AN DER OBERFLÄCHE VON PS-co-VBT

### 3.8.1. SPINCOATING

Es wurden dünne Schichten aus PS-co-VBT gelöst in Anisol mittels Spin-Coating hergestellt. Um möglichst dünne Schichten herzustellen wurden folgende Parameter gewählt: Drehgeschwindigkeit 8.500 U/min; Ramp: 2.000; Dauer 20 Sekunden. Die Polymerlösung bestehend aus 10 mg Polymer (PS-co-VBT) und 1 mL Lösungsmittel (Anisol) wurde durch einen Spritzen-PTFE-Filter mit einer Porengröße von 45  $\mu\text{m}$  auf das  $\text{CaF}_2$ -Plättchen bzw. den Si-Wafer aufgetropft. Der Prozess ist schematisch in Abb. 23 dargestellt. Beim Auftropfen war darauf zu achten, dass möglichst die gesamte Probenfläche benetzt wurde (Abb. 23 a). Durch die Drehbewegung wurde die Lösung verteilt und überschüssige Lösung von der Probenoberfläche geschleudert (Abb. 23b). Es bildete sich ein dünner Probenfilm aus (Abb. 23 c) und das Lösungsmittel verdampfte während des Prozesses (Abb. 23 d).



**Abb. 23:** Schematische Darstellung des Spincoating Prozesses [46].

### 3.8.2. IR- SPEKTROSKOPIE

Alle beschichteten  $\text{CaF}_2$ -Plättchen wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Eine Untersuchung der Proben erfolgte vor Belichtung, nach Belichtung und nach dem Einlegen in die Thiollösung. Durch die Isomerisierung der SCN-Gruppe war nach der Belichtung ein neu entstandener Peak bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Die Proben wurden auch nach dem Einlegen in

die Aminoethanthiollösung mittels IR-Spektroskopie kontrolliert, dabei war keine Veränderung im –NCS-Peak zu beobachten.

### 3.8.3. BELICHTUNG

Die hergestellten Proben wurden einzeln unter Stickstofffluss in einer kleinen Belichtungskammer bei einer Wellenlänge von 254 nm belichtet. Um die Belichtungsdauer zu optimieren wurde eine Kinetik erstellt. Aus diesen Messdaten wurde eine Belichtungsdauer von 30 Sekunden gewählt, zu diesem Zeitpunkt ist die Belichtung noch nicht vollständig abgeschlossen ist und die Polymerschicht ist für die weitere Reaktion noch nicht zu stark vernetzt. Die Belichtungszeit von 30 Sekunden wurde gewählt, da bei längerer Belichtung auf Grund der zu starken Vernetzung keine Reaktion mit der Aminoethanthiollösung zu beobachten war.

#### 3.8.3.1. PHOTOSTRUKTURIERTE BELICHTUNG MITTELS MASK-ALIGNER

Ein Teil der Proben wurde mittels Mask-Aligner photostrukturiert. Dazu wurden die Proben auf Si-Wafer präpariert. Die Belichtung erfolgte mittels Mask-Aligner mit einem Filter bis zu einer Wellenlänge von 254 nm. Die Belichtungszeit betrug wie bei den vollflächig belichteten Proben 30 Sekunden.

### 3.8.4. EINLEGEN DER PROBEN IN AMINOETHANTHIOLLÖSUNG

Im Anschluss an die Belichtung wurden die Proben in eine Aminoethanthiollösung eingelegt. Dadurch soll eine Modifikation bzw. ein gezieltes Andocken der Goldnanopartikel, an den - über eine Thioharnstoffbindung an das Polymer gekoppelten - Thiolgruppen ermöglicht werden.

Um den optimalen Angriffseffekt zu erzielen wurden verschiedene Lösungen zur Modifikation getestet.

- Lösung 1:

Verwendung von Cysteamin: 2-Aminoethanthiollösung 0,1 molar hergestellt: pH ~ 10  
pH auf ca. 9 gebracht - Beobachtung bei Lagerung der Lösung erhöht sich immer wieder der pH-Wert. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Versuche die Lösung immer wieder frisch hergestellt.

- Lösung 2:

Bei der Lösung 2 wird anstatt mit Cysteamin mit 2-Aminoethanthiol-2-hydrochloride gearbeitet. 2-Aminoethanthiollösung-2-hydrochloride wurde wie folgt hergestellt:

0,3 g 2-Aminoethanthiol wurden in 25 mL  $H_2O_{\text{dest.}}$  gelöst (pH:  $\sim 6$ ) mit verdünnter NaOH (15g/L) wurde der pH-Wert auf ca. 9 gebracht [42].

- Lösung 3:

Es wurde eine Lösung aus der „Lösung 2“ und Tetrahydrofuran (THF) im Verhältnis 9:1 hergestellt. Es wurden auch andere Verhältnisse Aminoethanthiollösung zu THF getestet wie z.B. 7:3; 8:2

Die Proben wurden in die verschiedenen Aminoethanthiollösung eingelegt (bzw. betropft).

Um ein optimales Ergebnis zu erzielen wurden unterschiedliche Einlegezeiten getestet.

Weiters wurde untersucht, ob durch Betropfen mit einer Ethanol-Toluol-Lösung vor dem Einlegen in die Aminoethanthiollösung eine verbesserte Reaktion erzielt werden kann.

Dieser Effekt war jedoch nicht zu beobachten. Beim Arbeiten mit Lösung 3 war zu beachten, dass je nach Einlegedauer bzw. mit steigender THF-Konzentration eine mehr oder weniger starke Auflösung der Polymerschicht durch das THF beobachtet werden konnte.

### 3.8.5. EINLEGEN IN KOLLOIDALE GOLDLÖSUNG

Nach dem Einlegen in die 2-Aminoethanthiollösung wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült und mit der Goldlösung betropft (Bottom-up) bzw. Kopfüber in die Goldlösung gehängt (Bottom-down).

Es wurde sowohl die selbst hergestellte als auch eine bei Sigma-Aldrich erhältliche Lösung (Gold colloid  $\sim 0.01\%$   $HAuCl_4$ ,  $\sim 1$  A520 units/mL, 17-23 nm mean particle size (monodisperse), 20 nm particle size) verwendet.

Bei der gekauften Goldlösung war jedoch die Konzentration so gering, dass es zu fast keiner Anlagerung von Goldpartikel an die Polymerschicht gekommen ist.

### 3.8.5.1. UNTERSUCHUNG DER BELICHTETEN PROBEN MITTELS RASTERELEKTRONEN MIKROSKOPIE (REM)

Eine Oberflächencharakterisierung der photostrukturierten Proben mittels REM wurde am Materials Center Leoben mit dem „Zeiss Auriga“ durchgeführt. Dabei wurde die hergestellte Goldschicht näher betrachtet. Um einen besseren Kontrast zu erreichen wurden die Proben mit Gold besputtert.

### 3.8.6. SAXS-MESSUNGEN VON PS-CO-VBT-SCHICHTEN AUF KAPTON

Die Herstellung der Polymerschicht auf Kapton erfolgte analog zur Immobilisierung auf Si-Wafern und CaF<sub>2</sub>-Plättchen. Dafür wurde die Kaptonfolie (Polyimid) auf einen starren Träger (Si-Wafer) mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Die restliche Präparation erfolgte analog zu den Si-Wafern, wobei eine vollflächige Belichtung der Probe erfolgte.

Die so vorbereiteten Proben wurden in eine Zugvorrichtung montiert und es wurden SAXS-Messungen in einem Bereich von 0 – 15 % Dehnung (in 5er Schritten) aufgenommen. Der Messbereich wurde so gewählt, dass die angewandte Zugspannung nicht zum vollständigen Bruch der Folie geführt. Vermessen wurde sowohl eine belichtete als auch eine unbelichtete Probe. Die Testvergleichsmessung hat dabei gezeigt, dass auf beiden Proben ein starker Goldpeak zu beobachten war, was auf eine unerwünschte Goldanlagerung auf grund von Unebenheiten der Kaptonfolie schließen lässt, deswegen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

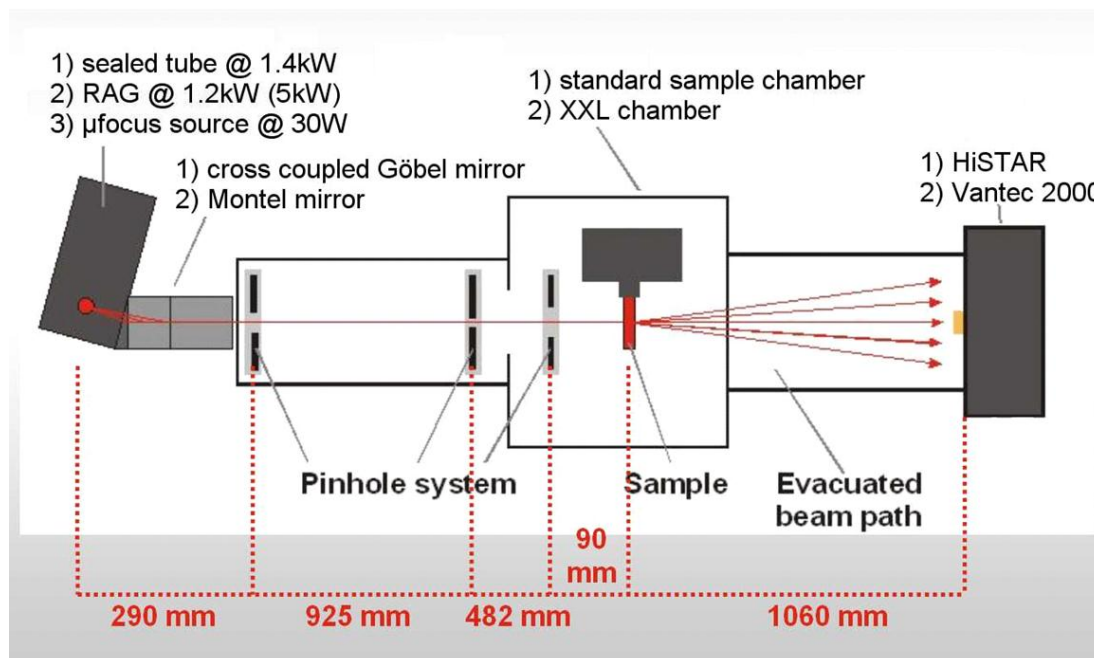
### 4.1. GOLD-NANOPARTIKEL

#### 4.1.1. SAXS-MESSUNGEN AN GOLDNANOPARTIKELN (AU-NP)

##### 4.1.1.1. GRÖßENBESTIMMUNG AU-NP

Die hergestellten Goldpartikel wurden mittels Kleinwinkelstreuung vermessen. Die Messungen werden mit der unter Kapitel 3.7.8 beschriebenen SAXS-Anlage der Firma Bruker AXS durchgeführt. Dazu wurde die Goldlösung in 1,5 mm Röntgenkapillaren gefüllt und durch abschmelzen verschlossen. Die Kapillaren wurden in den Probenhalter gestellt und in der XXL-Probenkammer montiert. Als Referenz zur Untergrundkorrektur wurde eine Kapillare mit destilliertem Wasser befüllt, verschlossen und ebenfalls vermessen. Eine schematische Darstellung des SAXS-Aufbaus ist aus Abb. 24 ersichtlich.

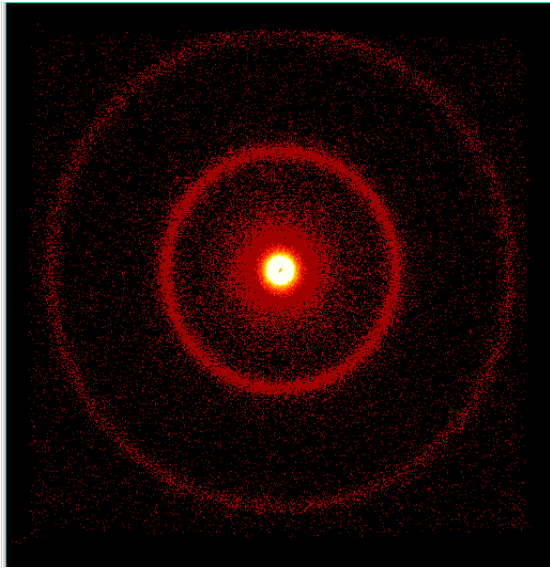
Zu beachten ist, dass nach Änderungen im Setup, wie z.B. Änderung des Probenhalters, vor jeder Messung eine Kalibration des Probenabstandes durchgeführt werden soll.



**Abb. 24:** 3-Blenden-Geometrie basierend auf die Idee von Prof. Jan Skov Pedersen, Univ. Aarhus, DK

Vor Beginn der Messung wurde der Probenabstand mit Hilfe der Debye-Scherer Linien [43] kontrolliert. Dazu wurde Silberbehenat auf den Probenhalter montiert und eine Messung

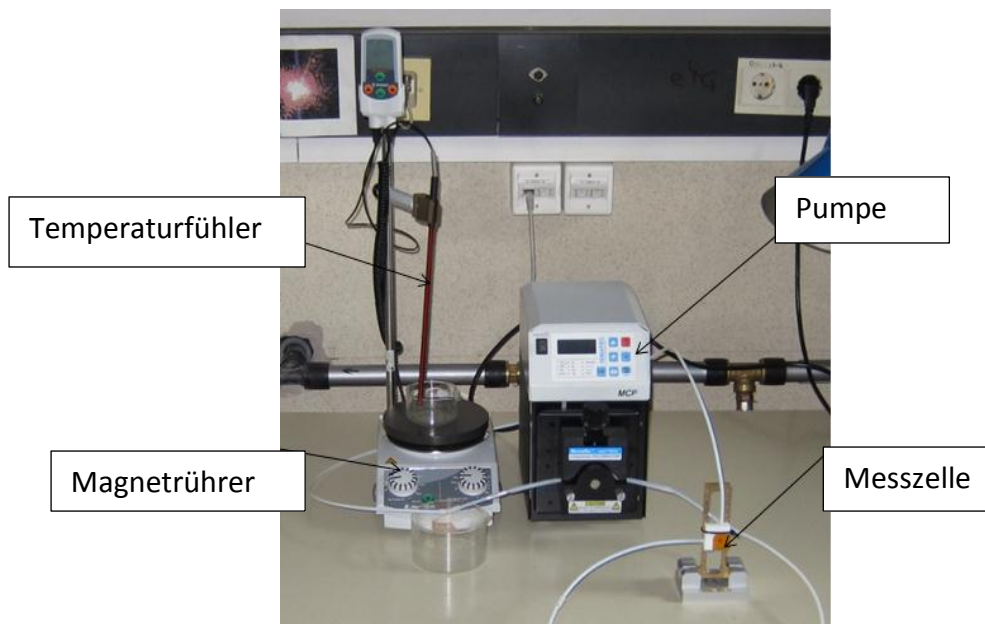
durchgeführt. Über die beiden charakteristischen Kreise bei den Winkeln  $2\theta = 1.4^\circ$  und  $2\theta = 2.8^\circ$  (siehe Abb. 25) konnte somit der Proben-Detektor Abstand eingestellt werden.



**Abb. 25:** Streubild einer Messung von Silberbehenat

#### 4.1.1.2. IN-SITU-MESSUNG WÄHREND DER AU-NP SYNTHESE

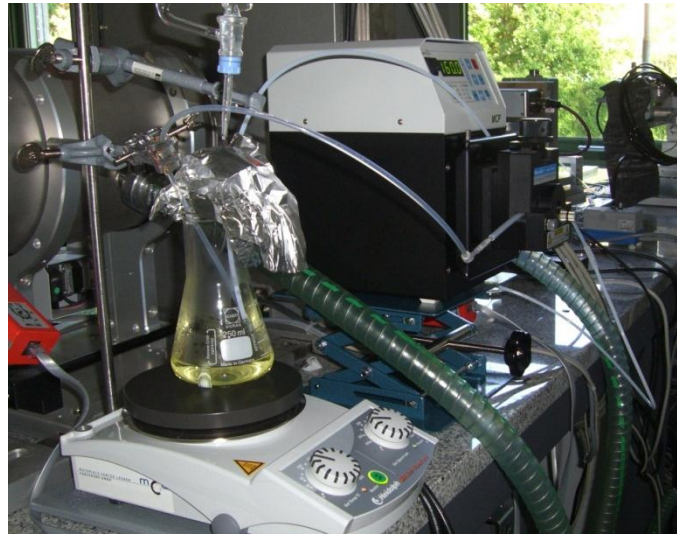
Mittels SAXS wurde die Bildung der Goldnanopartikel in-situ verfolgt. Die dafür nötige Versuchsanlage besteht aus einer PTFE-Messzelle, einer Pumpe, einem Magnetrührer und einem Reaktionsgefäß. Als Verbindungen wurden Schläuche aus PTFE verwendet (Abb. 26).



**Abb. 26:** Versuchsanlage zur In-situ Beobachtung zur Synthese von Goldnanopartikeln.



Die Messzelle aus PTFE wurde auf einen Probenhalter montiert und in der Probenkammer verschraubt. Die Reaktion wurde außerhalb der Anlage durchgeführt und über die PTFE-Schläuche in die Anlage gepumpt. Die Synthese wurde wie in Kapitel 3.5 beschrieben nach der Turkevich-Methode durchgeführt. Dazu wurde die Lösung aus 100 mL dest. Wasser und 36 mg  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden gebracht, dafür wurde ein Magnetrührer mit Heizplatte verwendet. Zu Beginn der Reaktion ist eine hellgelbe Färbung der Lösung zu beobachten, siehe Abb. 27.

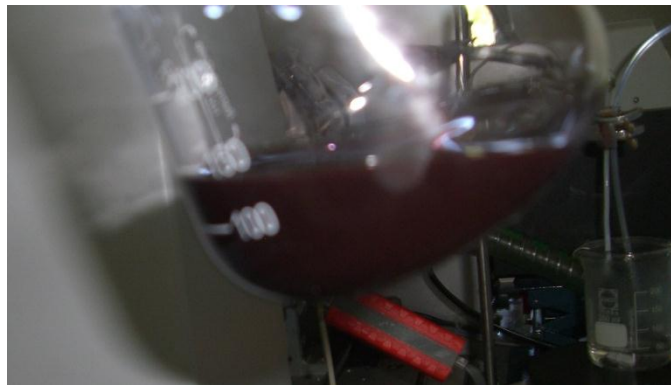


**Abb. 27:** Reaktionslösung zu Beginn des Versuches.

Bereits während der Aufheizzeit wurde begonnen die Lösung in die Probenkammer mit einer Geschwindigkeit von 160 U/min zu pumpen. Bei Erreichen des Siedepunktes, wurde die Citratlösung (10 mg Trinatriumcitrat gelöst in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ ) zugegeben und die Messserie gestartet. Dafür wurde ein Setup mit einem Proben-Detektor-Abstand von 640 mm verwendet. Es wurden Messpunkte mit einer Messzeit von je 10 Sekunden aufgenommen. Während dieser Zeit war ein Farbumschlag von hellgelb zu dunkelblau (siehe Abb. 28) bis hin zu purpurrot (siehe Abb. 29) zu beobachten.



**Abb. 28:** Reaktionslösung kurz nach der Citratzugabe.



**Abb. 29:** Reaktionslösung zu Reaktionsende.

Die Abbildungen 28 bis 30 zeigen Streubilder die den Messzeiten bei 10, 300 und 1200 Sekunden entsprechen. An Hand der Streubilder ist ersichtlich, dass das Signal über die Reaktionszeit während der Bildung der Nanopartikel stetig zugenommen hat, siehe Tabelle 4.

**Tabelle 4: Gemessene Intensitäten in Counts/Sekunde**

Reaktionszeitpunkt in Sekunden	Counts /Sekunde
10	774
300	1.220
1.200	4.435

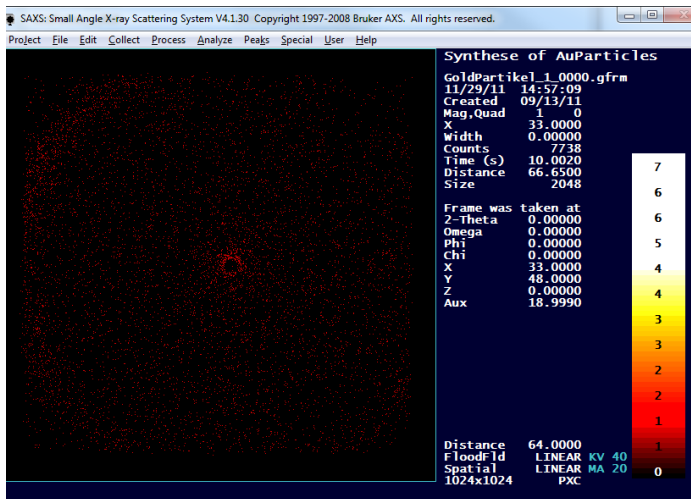


Abb. 30: Streubild zu Reaktionsbeginn bei 10 sec.

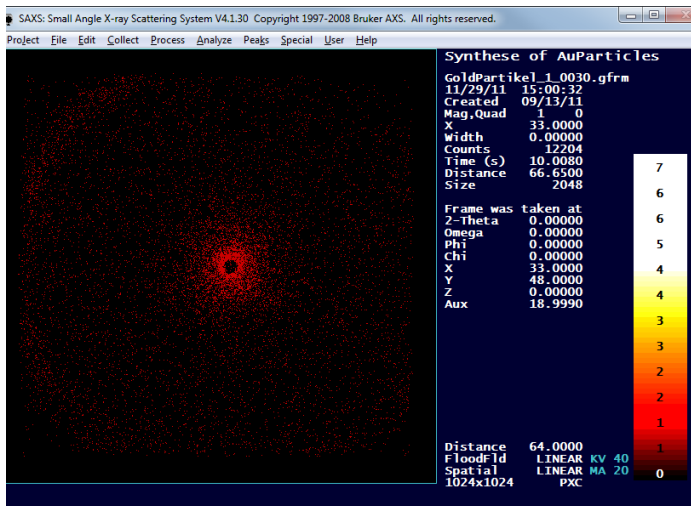


Abb. 31: Streubild nach 300 sec.

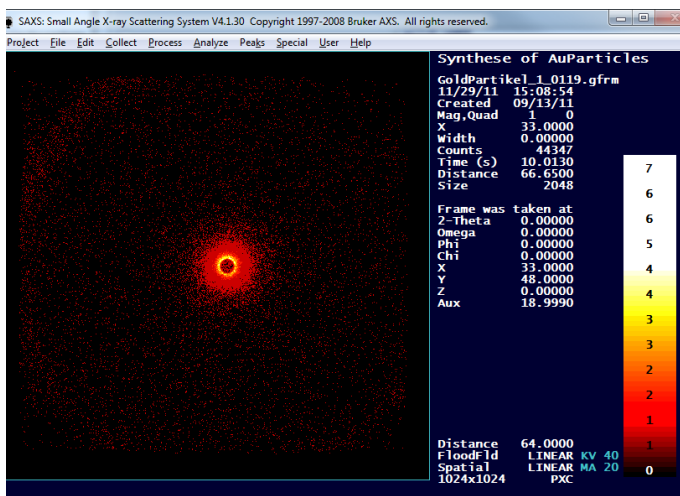
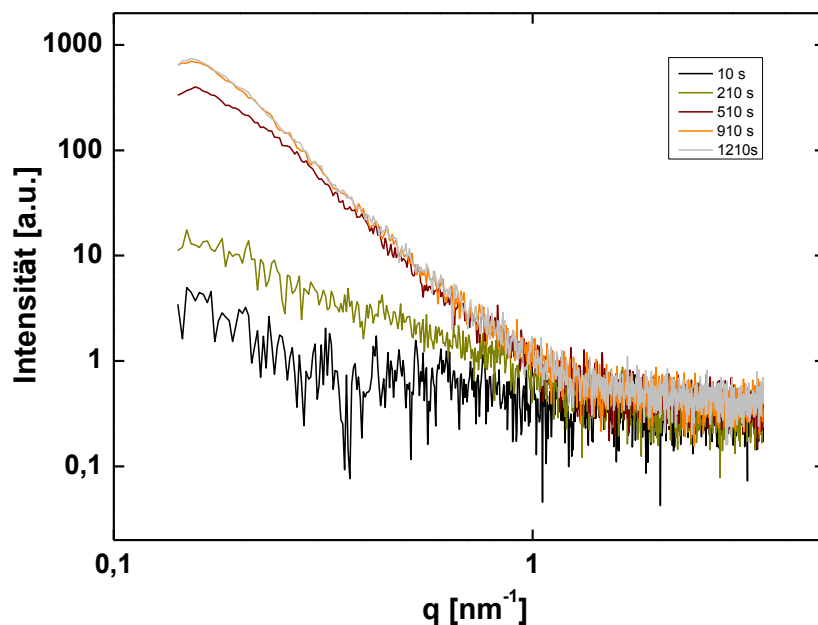


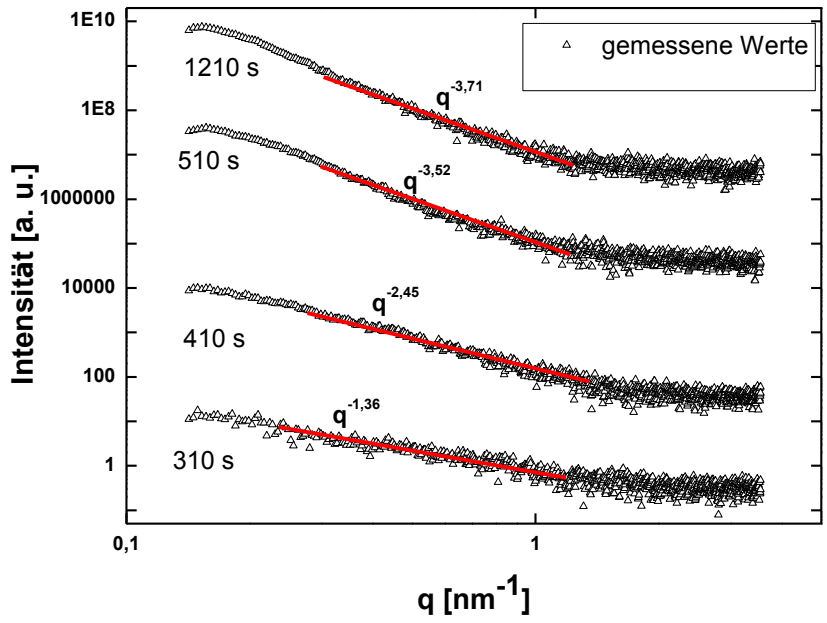
Abb. 32: Streubild nach 1200 sec.

In Abb. 33 wird noch einmal veranschaulicht, dass während der Synthese die Intensität des Streusignals stetig zugenommen hat.



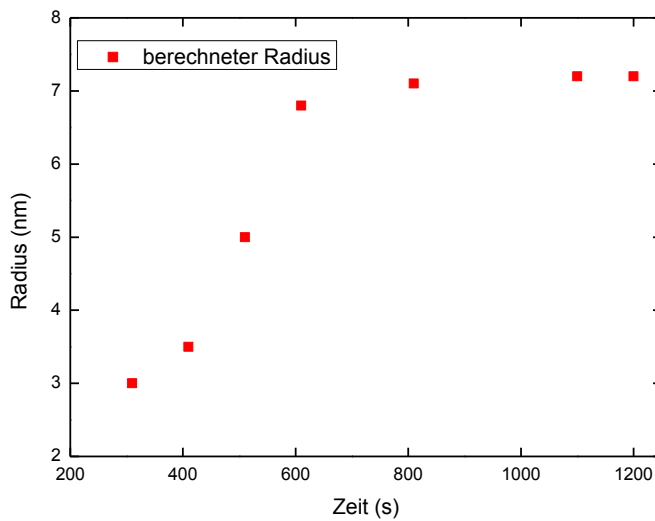
**Abb. 33:** Zeitabhängige SAXS-Profile während der Synthese von Gold-Nanopartikeln.

In der Abb. 34 wurde die gemessene Intensität bei 310, 410, 510 und 1210 Sekunden gegen den Streuvektor aufgetragen. Aus der Steigung der gefitteten Gerade (rot), lassen sich Rückschlüsse auf die Partikelform ziehen. So ergibt sich bei einem Wert von  $q^{-1}$  eine zylindrische Form, bei einem Wert von  $q^{-4}$  eine Kugelform. Somit lässt sich sagen, dass zu Beginn der Reaktion Goldkolloide in zylindrischer Form vorlagen, welche sich im Verlauf der Reaktion zu kugelförmigen Goldkolloiden umwandeln.



**Abb. 34:** FIT-Partikelgrößen- und Formentwicklung über die Messzeit.

Aus dem SAXS-Profil ist ersichtlich, dass die kleinste Dimension des Partikels während der Reaktion zunimmt. Diese Dimension wird in weiterer Folge als Radius bezeichnet. Andere anisotrope Formen, die zu Beginn der Reaktion auftreten werden für die Berechnung vernachlässigt. So beträgt der Partikelradius nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten  $3 \pm 1.8$  nm und nach 10 Minuten  $7 \pm 3.6$  nm (Abb. 35).

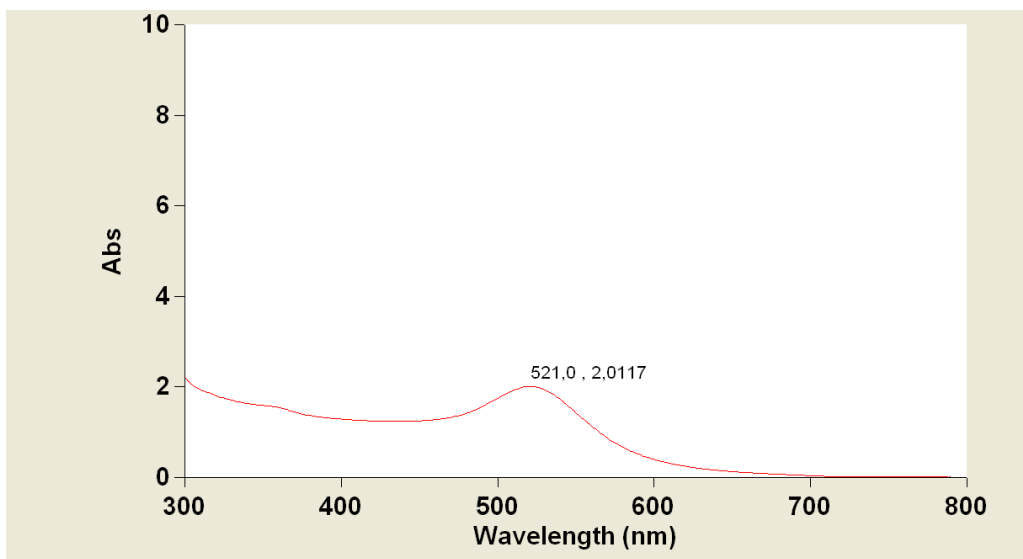


**Abb. 35:** Veränderung des Radius der Gold-Nanopartikel während der Synthese.

Anhand der zeitabhängigen Entwicklung des Radius ist ebenfalls zu erkennen, dass nach 10 Minuten der Radius weitgehend konstant bleibt und somit die Reaktion beendet ist, siehe Abb. 35. Diese Beobachtung lässt sich auch durch die visuellen Beobachtungen des Farbumschlages während der Synthese bestätigen.

#### 4.1.2. UV/VIS-MESSUNG AN DER LÖSUNG DER GOLD-NANOPARTIKEL:

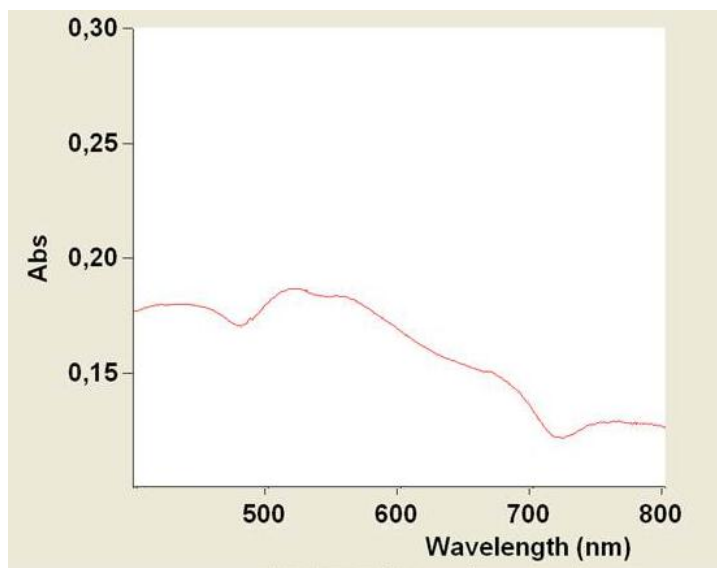
Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben lässt sich auf Grund der Absorptionsmessung mittels UV/VIS-Spektrometer ein Rückschluss auf die Teilchengröße kolloidaler Goldlösungen treffen. So besitzt die tiefrote Kolloidlösung mit einem Absorptionspeak bei 521 nm eine Partikelgröße von ca. 22 nm, siehe auch Tabelle 2 (Kapitel 2.3.2). Aus Abb. 36 geht hervor, dass die nach der Turkevich-Methode im Laborversuch hergestellte kolloidale Nanopartikellösung somit eine Partikelgröße von 22 nm haben sollte. Dieses Ergebnis lässt sich auch durch die durchgeführten REM-Messungen, siehe Abb. 50 bestätigen.



**Abb. 36:** UV/VIS Messung der hergestellten Gold-Nanopartikellösung.

Im Vergleich dazu wurden die hergestellten PS-co-VBT-Schichten (auf  $\text{CaF}_2$ -Substrat) untersucht. Im Vergleich zu den Messergebnissen der Goldlösung (Abb. 36), die bei 521 nm einen starken Absorptionspeak aufweist, war bei der Untersuchung der PS-co-VBT-Schicht nach Tauchen in die Goldlösung zu beobachten, dass der Goldpeak bei einer Wellenlänge

von 515 bzw. 545 nm lag. Das ist auf die Plasmon-Plasmon-Wechselwirkung [28], [29] der Au-NP zurückzuführen.

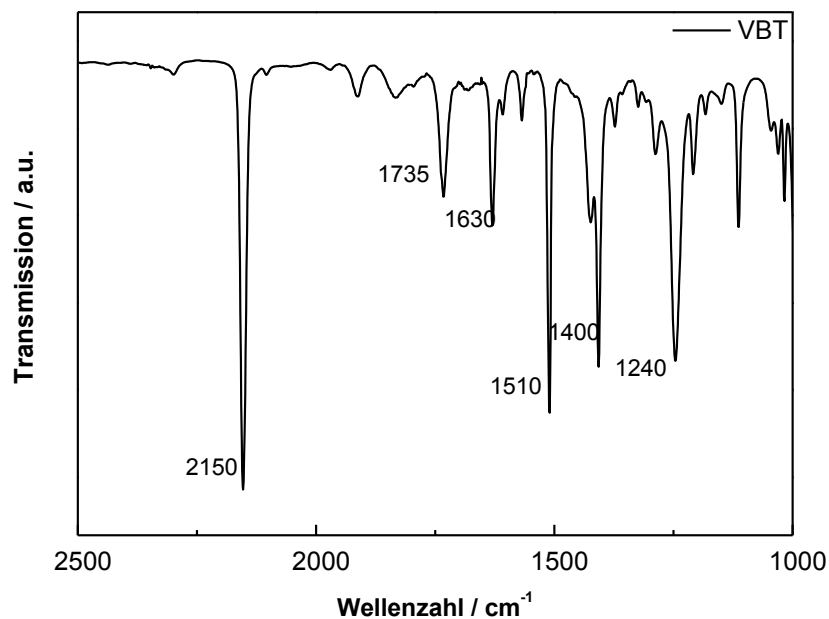


**Abb. 37:** UV/VIS-Absorptionsspektrum von PS-co-VBT nach Belichtung, Reaktion mit 2-Aminoethanthiol und Ankopplung von Gold-Nanopartikeln.

## 4.2. CHARAKTERISIERUNG DES PHOTOREAKTIVEN MONOMERS VBT

### 4.2.1. IR-MESSUNG

Nach der Synthese wurde zur Kontrolle der Reaktion eine IR-Messung an der noch nicht aufgereinigten VBT-Probe durchgeführt, dabei konnten die in der Literatur beschriebenen charakteristischen Peaks [22] beobachtet werden, siehe Abb. 38 und Tabelle 5.



**Abb. 38:** Infrarotspektrum des Monomers VBT.

**Tabelle 5:** Charakteristische Peaks im IR-Spektrum von VBT

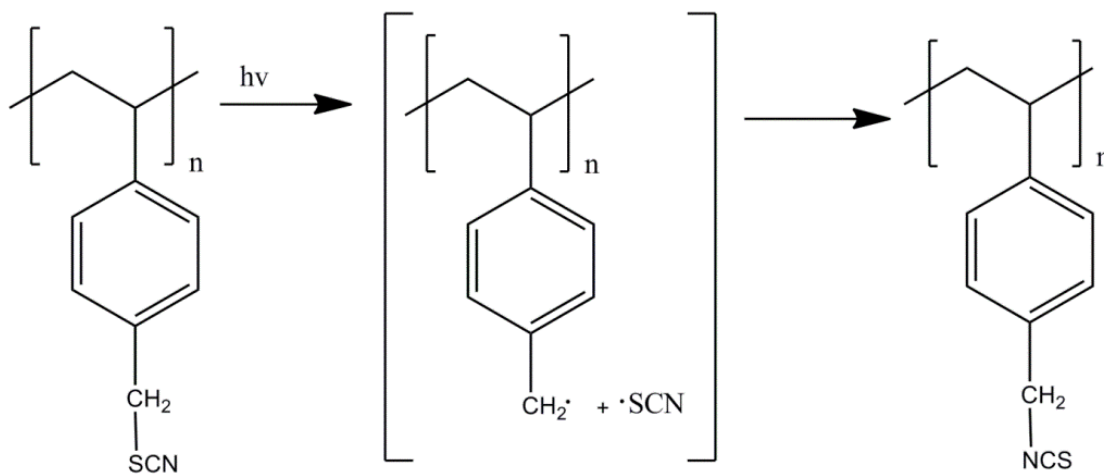
Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
2150	-SCN Streckschwingung
1735	Carbonylschwingung
1630	C=C Streckschwingung bei -CH=CH <sub>2</sub>
1510, 1400	aromatische C=C Streckschwingung
1240	-CH <sub>2</sub> -SCN symmetrische Deformationsschwingung
1100	In plane C-H Deformationsschwingung p-substituierte Aromaten



### 4.3. IMMOBILISIERUNG VON VON GOLD-NANOPARTIKELN AUF PS-co-VBT

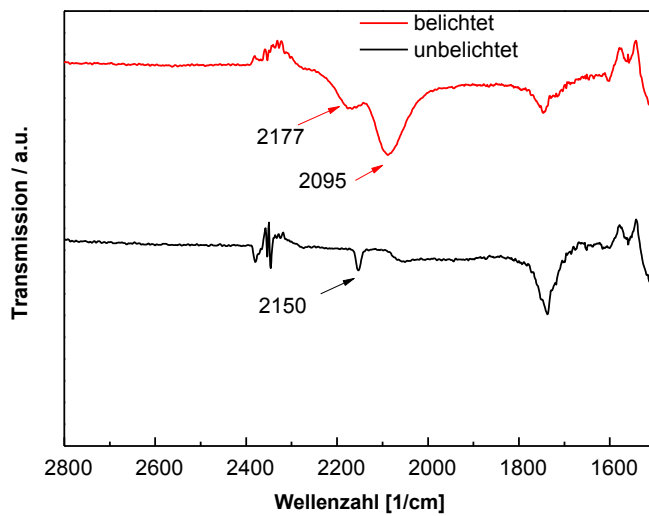
#### PHOTOREAKTION VON POLYMEREN MIT VBT-EINHEITEN

Durch die Copolymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat (VBT) kann das Polymer Poly(Styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PS-co-VBT) hergestellt werden. Die Thiocyanat-Einheiten im Copolymer zeigen die gleichen Eigenschaften wie im Monomer VBT, daher ist die Photoisomerisierung über eine radikalische Zwischenstufe auch im Copolymer zu beobachten [22] [23], siehe Abb. 39.



**Abb. 39:** Reaktionsschema Isomerisierung von Thio- in Isothiocyanat.

Bei der Gegenüberstellung der belichteten und unbelichteten PS-co-VBT-Proben ist nach der Belichtung ein charakteristischer Peak zu beobachten der auf die Photoisomerisierung von  $-\text{SCN}$  zu  $-\text{NCS}$  zurückzuführen ist, siehe Abb. 40 .



**Abb. 40:** Infrarotspekten von PS-co-VBT vor der Belichtung (unten) und nach der Belichtung (oben).

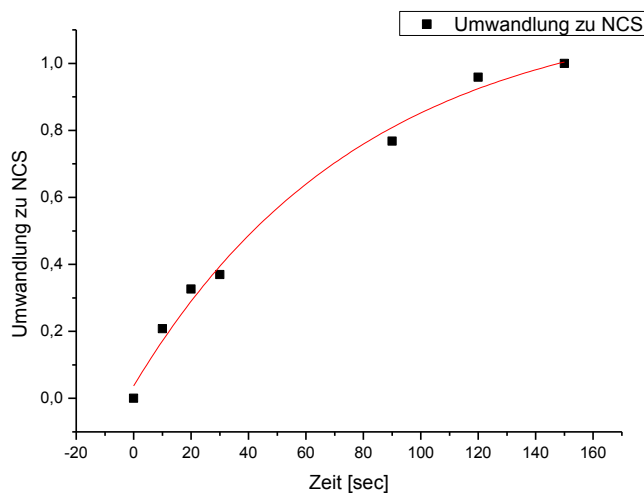
In Tabelle 6 sind die genauen Positionen der für das Copolymer charakteristischen Peaks zusammengefasst. Bei einer vollständigen Isomerisierung der –SCN-Gruppen zu –NCS ist wie in der Abb. 40 ein fast vollständiges Verschwinden des Peaks bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

**Tabelle 6: Charakteristische Peaks im Spektrum**

Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
2150	-SCN Streckschwingung
2177,2095	Asymmetrische –NCS Streckschwingung

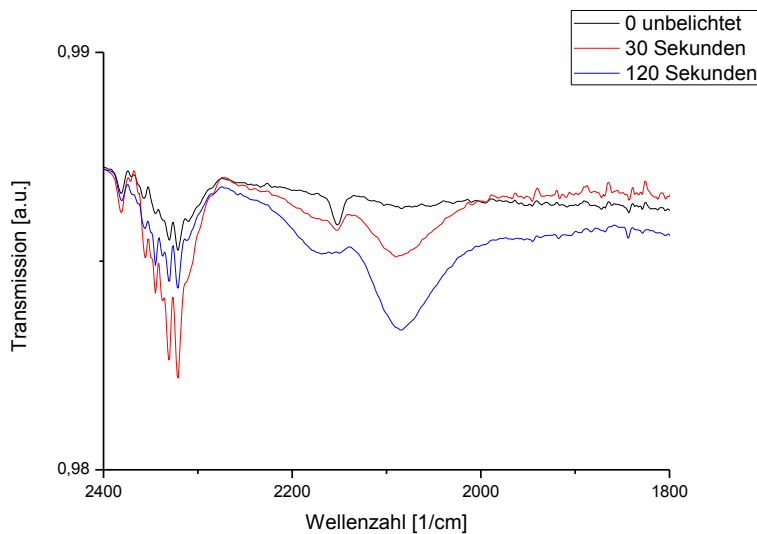
#### 4.3.1. BELICHTUNG

Wie bereits in Abschnitt 3.8.3 beschrieben wurden verschiedene Belichtungszeiten für die Photoisomerisierung von –SCN zu –NCS getestet. Die Reaktionskinetik (Abb. 41) hat gezeigt, dass die Isomerisierung nach 2 Minuten nahezu vollständig abgeschlossen ist.



**Abb. 41:** Reaktionskinetik für die Umwandlung von –SCN zu –NCS.

Abb. 42 veranschaulicht noch einmal anhand des, durch die Isomerisierung entstanden Peak bei einer Wellenzahl von ca.  $2080\text{ cm}^{-1}$ , dass bei der für die weitere Probenherstellung verwendeten Belichtungszeit von 30 Sekunden die Reaktion erst zu ca. 40% fortgeschritten war.

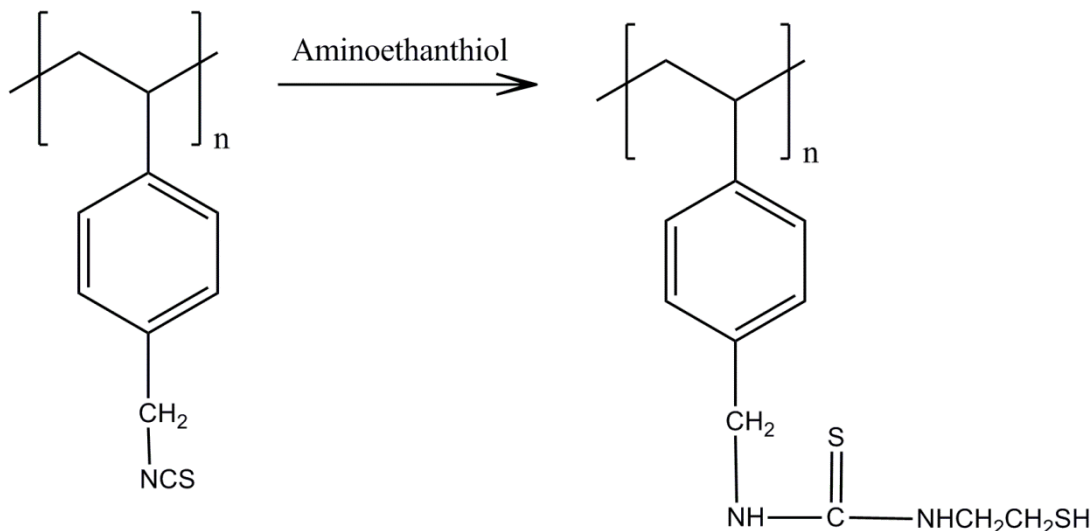


**Abb. 42:** IR-Spektrum von PS-co-VBT unbelichtet und mit einer Belichtungszeit von 30 bzw. 120 sec.

Bei den Proben, die mit einer Belichtungszeit von 2 Minuten hergestellt wurden war jedoch zu beobachten, dass trotz der vollständigen Photoisomerisierung keine vollständige Bedeckung mit den Goldnanopartikeln vorlag. Folgend wurde die Belichtungsdauer auf 30 Sekunden reduziert, da angenommen wurde, dass bei einer Belichtungszeit von 2 Minuten eine zu starke Vernetzung der Polymerschicht statt gefunden hat. Bei der photochemischen Vernetzung kommt es durch Ausbildung von kovalenten Bindungen zu einer Erhöhung der Molmasse und somit zu einer verminderten Löslichkeit. Weiters wurde angenommen, dass eine starke Photovernetzung eine eingeschränkte Reaktivität des PS-co-VBT-Films gegenüber der folgenden Reaktion bewirkt. Bei einer Belichtungszeit von 30 Sekunden hingegen ist zwar die Photoisomerisierung noch nicht abgeschlossen, dafür zeigen die Proben mit dieser Belichtungsdauer aber eine hohe Reaktivität bei der folgenden Behandlung mit der Thiollösung.

#### 4.3.2. MEDIUM FÜR DIE REAKTION MIT AU-NP:

Im Gegensatz zu den Isocyanaten, die mit Wasser, Alkoholen und Aminen reagieren, zeigen Isothiocyanate vor allem mit Aminen eine Reaktion. Es entstehen stabile Thioharnstoffe. Zur Fixierung und zur weiteren Modifikation werden Isothiocyanatgruppen mit Aminen umgesetzt, vergleiche Abb. 43 [22].



**Abb. 43:** Reaktionsschema für die Umsetzung von Isothiocyanaten mit Aminen.

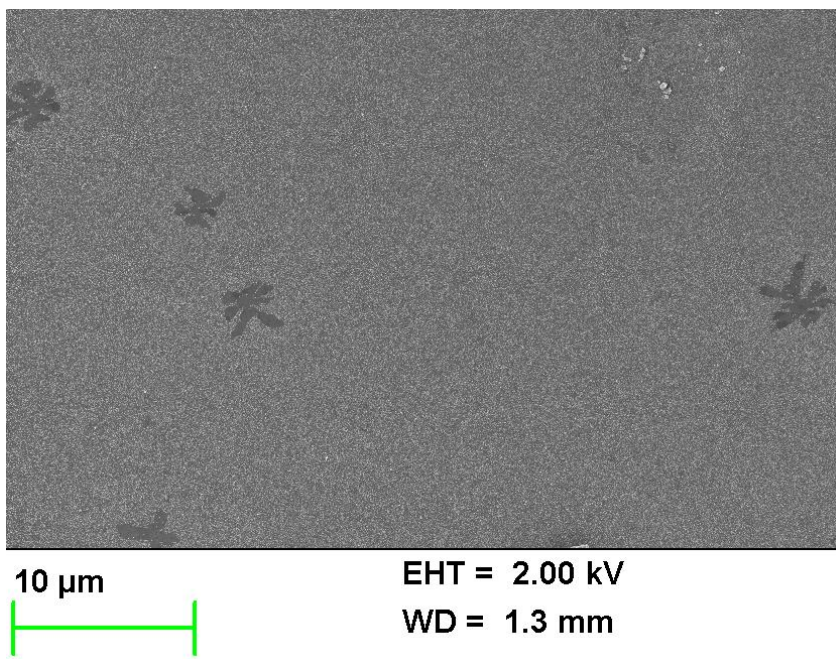
Nach erfolgter Belichtung wurden wie in Kapitel 3.8.4 beschrieben verschiedene Aminoethanethiollösungen getestet.

Lösung 1: Verwendung von Cysteamin: 0,1 molare Lösung aus 2-Aminoethanthiol

Lösung 2: Lösung aus 2-Aminoethanthiol-2-hydrochlorid und pH-Einstellung auf ca.9 mit verdünnter NaOH (15g/L)

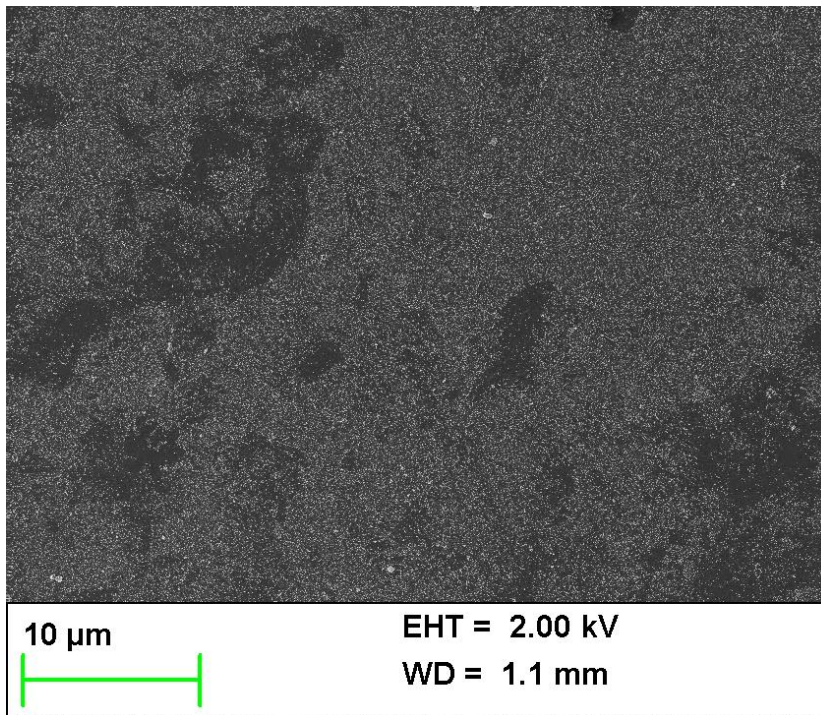
Mit den Lösungen 1 und 2 war auch bei längeren Einlegezeiten (2 Stunden) in die Thiollösungen keine flächige Bedeckung mittels Goldnanopartikeln beobachten.

Deswegen wurde getestet ob, eine Zugabe von THF zu einer Verbesserung der Folgereaktion zu beobachten ist. Bei der Thiollösung 3 (Lösung 2 mit Zugabe von THF) musste die Einlegedauer für die hergestellte Schicht so kurz eingestellt werden, dass in der Schicht noch zu keine Auflösungseffekte zu beobachten waren. Dies konnte mit einer Konzentration von 10% THF und einer Einlegezeit von 4,5 Minuten erzielt werden. Auch längere Zeiten und höhere THF-Konzentrationen wurden getestet, in den hergestellten Schichten war aber im REM bereits eine Auflösung der PS-co-VBT-Schicht zu beobachten. Bei allen Lösungen erfolgte eine Einstellung des pH-Wertes da die Anlagerung von Aminen an Isothiocyanate streng vom pH-Wert abhängig ist, da auch die Konzentration von freien basischen Amineinheiten in Lösung von pH-Wert abhängt. Somit wurde der pH-Wert für alle Lösungen auf einen pH-Wert von ca. 9 eingestellt. Die Abb. 44 zeigt eine REM-Aufnahme einer vollflächig belichteten Probe, die mit einer Thiollösung mit einer THF-Konzentration von 10% und einer Einlegezeit von 10 Minuten behandelt wurde. An den schwarzen sternförmigen Bereichen ist es bereits zu einer Auflösung der Polymerschicht gekommen.



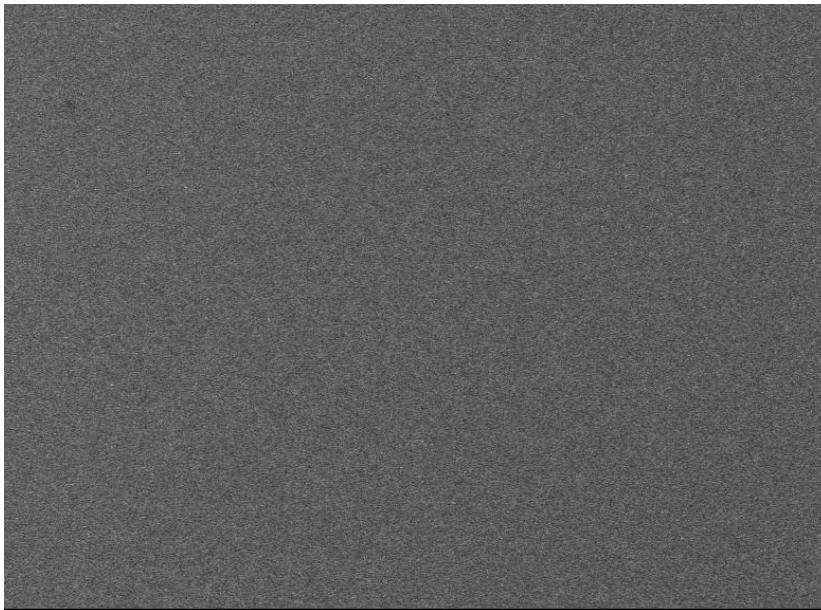
**Abb. 44:** REM-Aufnahme vollflächig belichtete PS-co-VBT-Probe mit einer 10 minütigen Einlegedauer in die Thiollösung 3 (1.000fache Vergrößerung).

Bei Betrachtung der unbelichteten Probe (Abb. 45) ließ sich fest stellen, dass der Effekt der Auflösung der Schicht (schwarze Flecken) bei einer Einlegezeit von 10 Minuten noch ausgeprägter als bei den belichteten Proben zu beobachten war.



**Abb. 45:** REM-Aufnahme unbelichtete PS-co-VBT-Probe mit einer Einlegezeit von 10 Minuten in die Thiollösung 3 (1.000fache Vergrößerung).

Für die weitere Probenherstellung wurde eine Einlegezeit von 4,5 Minuten in die 2-Aminoethanthiollösung gewählt. Die REM-Aufnahme (Abb. 46) zeigt eine PS-co-VBT-Schicht mit auf 4,5 Minuten reduzierter Einlegezeit in die Thiol-THF-Lösung. Im Vergleich zu der Aufnahme mit einer Einlegezeit von 10 Minuten (Abb. 47) ist keine Auflösung der Polymerschicht zu beobachten.



10  $\mu\text{m}$



EHT = 2.00 kV

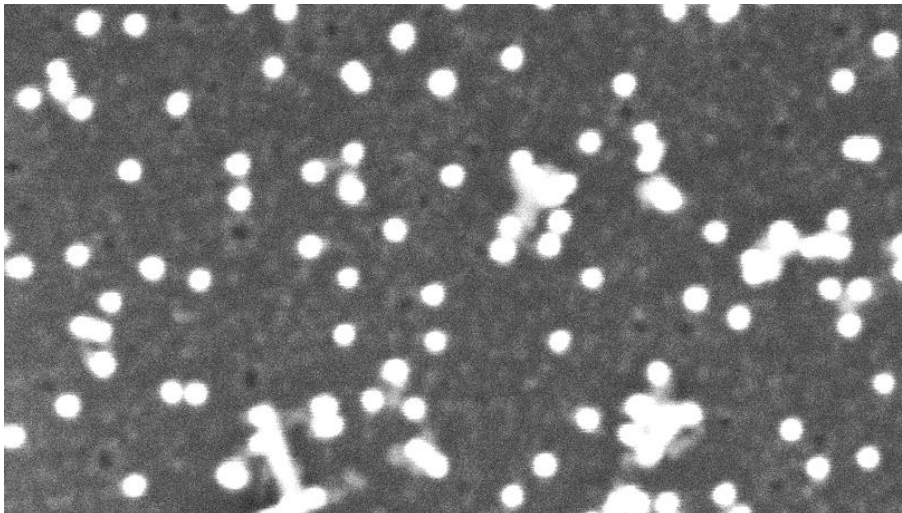
WD = 2.2 mm

**Abb. 46:** REM-Aufnahme belichtete PS-co-VBT-Probe mit reduzierter Einlegezeit in die Thiollösung 3 (1.000fache Vergrößerung).

#### 4.3.3. REAKTION VON PS-CO-VBT MIT DER LÖSUNG VON GOLD-NANOPARTIKELN

Wie bereits im experimentellen Teil erwähnt wurden Proben sowohl nach dem Bottom-up als auch nach dem Bottom-Down-Verfahren hergestellt. Beim Bottom-up-Verfahren wurde die Goldlösung auf die Proben aufgetropft. Die Verwendung dieses Verfahrens kann allerdings vor allem bei längeren Einlegezeiten zu einer unerwünschten Ablagerung von Goldklustern auf auf der Probenoberfläche führen.

In der Abb. 47 ist zu erkennen, dass es zwischen den Goldpartikeln (helle Punkte in der Abbildung) zu einer Auflösung der Schicht gekommen ist (schwarze Punkte). Bei dieser Probe wurde im Vergleich der zu in Abb. 44 dargestellten Probe die Einlegezeit bei einer THF-Konzentration von 10% bereits auf 5 Minuten reduziert. Hier konnten die Effekte der Auflösung im Vergleich zu der 10 Minuten in die 2-Aminoethanthiollösung getauchten Probe bereits reduziert werden, es sind nur noch wenige Stellen (schwarze Punkte) zu erkennen an denen die Schicht angelöst wurde.



100 nm



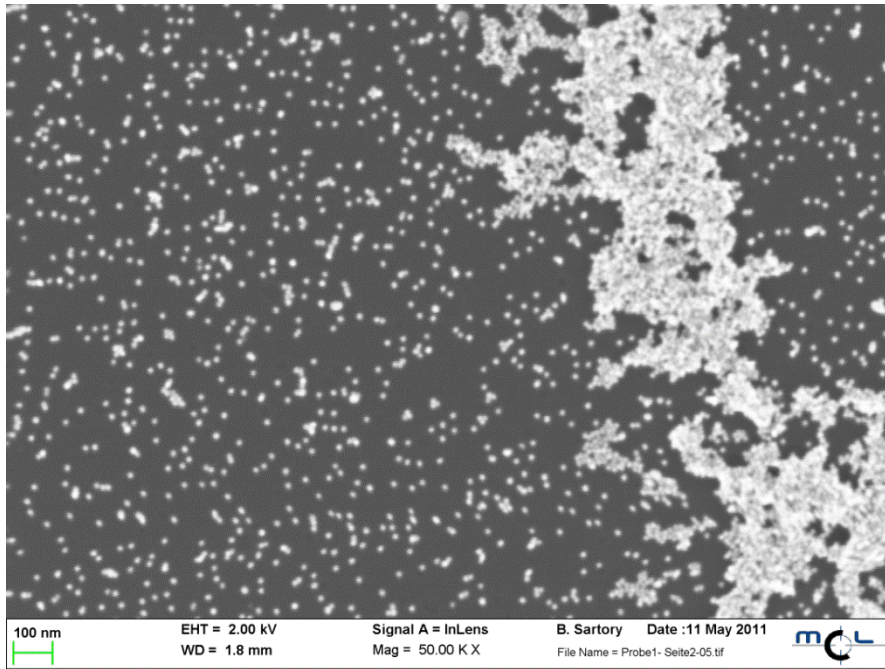
EHT = 2.00 kV

WD = 1.8 mm

**Abb. 47:** REM-Aufnahme einer belichteten Probe PS-co-VBT mit einer Einlegezeit von 5 Minuten in die THF-modifizierte Thiollösung und anschließender Reaktion mit den Gold-Nanopartikeln (helle Punkte) (50.000facher Vergrößerung).

Allgemein wurden Einlegezeiten von 5 Minuten bis zu 2 Stunden erprobt. Bei längeren Einlegezeiten war teilweise eine Destabilisierung der Lösung, die durch eine Verfärbung der Goldlösung von Purpurrot zu Violett-blau ersichtlich war, zu beobachten. Eine Destabilisierung während der Einlegezeit soll aber vermieden werden, da es durch die Destabilisierung zu einer vermehrten Anlagerung von Artefakten, sowohl an den belichteten als auch auf den unbelichteten Stellen kommen kann. Aus diesem Grund ist darauf zu achten, dass alle verwendeten Laborutensilien trocken und frei von Verunreinigungen sind. Bei der in Abb. 48 dargestellten Probe ist es während der Einlegezeit zu einer Destabilisierung der Lösung gekommen. Dadurch ist es in dieser mittels Bottom-up hergestellten Probe zu einer unerwünschten Anlagerung von Goldklustern gekommen.





**Abb. 48:** REM-Aufnahme PS-co-VBT 50.000fache Vergrößerung.

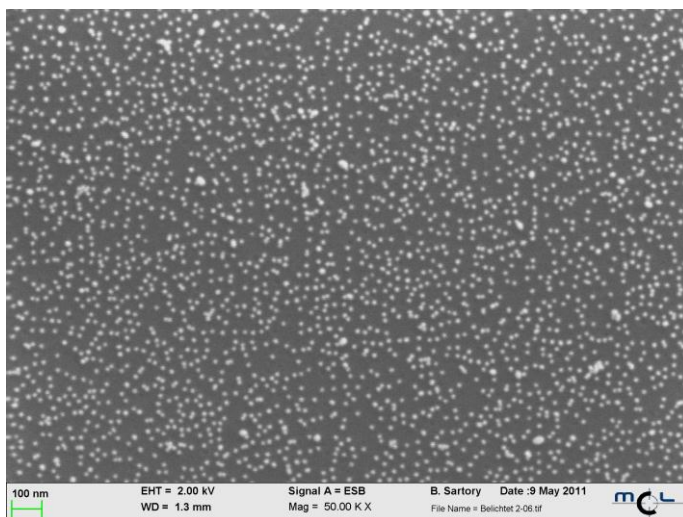
Es war auch zu beobachten, dass ein Anlagern von Artefakten durch die Bottom down-Methode reduziert werden konnte; hierbei wurden die Proben mit der belichteten Seite nach unten in die Goldlösung gehängt.

Die in den REM-Abbildungen dargestellten Schichten wurden allesamt mit der unverdünnten nach der Turkevich-Methode erzeugten (Herstellung siehe Abschnitt 3.5) Lösung hergestellt. Bei der Verwendung der kommerziell erhältlichen kolloidalen Goldlösung (Sigma Aldrich: Gold colloid ~0.01% HAuCl<sub>4</sub>, ~1 A520 units/mL, 17-23 nm mean particle size (monodisperse), 20 nm particle size) war auch nach einer Einlegezeit von 2 Stunden auf Grund der geringen Konzentration der Lösung keine detektierbare Anlagerung von Gold-Nanopartikeln zu beobachten. Deswegen wurden alle weiteren Proben mit der selbst hergestellten Goldlösung behandelt. Somit lässt sich sagen, dass sowohl die Goldkonzentration in der Lösung, als auch die Einlegezeit wesentliche Parameter für die Anlagerung der Goldnanopartikel aus der Lösung darstellen.

#### 4.3.4. IMMOBILISIERUNG VON AU-NP AUF STRUKTURIERT BELICHTETEN PS-co-VBT OBERFLÄCHEN

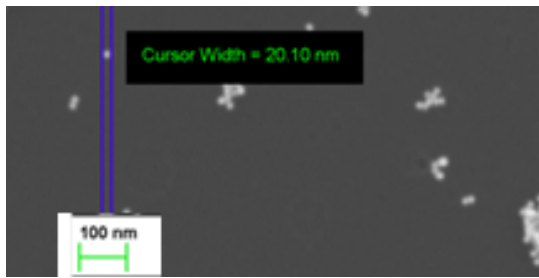
Für die folgend mittels REM untersuchten Proben wurden folgende Parameter für die Immobilisierung von Au-NP gewählt: Die mit PS-co-VBT beschichteten und 30 Sekunden belichteten Siliziumwafer wurden 4,5 Minuten in die 2-Aminoethanthiollösung mit 10% THF-Gehalt eingelegt. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült und mit der unverdünnten Goldlösung 10 Minuten betropft (Bottom-up) und anschließend noch einmal gründlich mit Wasser abgespült.

Anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass bei den belichteten Proben eine sehr regelmäßige Bedeckung der PS-co-VBT-Oberfläche erfolgt ist, siehe Abb. 49. Auf den belichteten Proben konnte auch eine Oberfläche ohne Entstehung von Artefakten wie Goldklustern beobachtet werden.



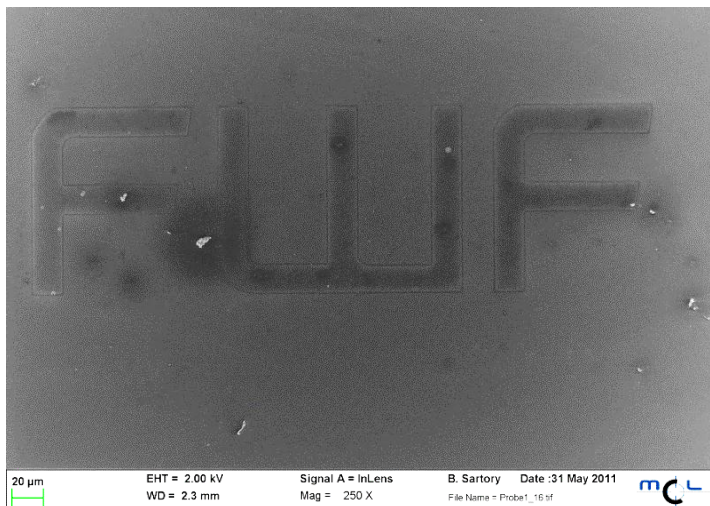
**Abb. 49:** Gold-Nanopartikel auf einer belichteten PS-co-VBT Oberfläche.

Die Abb. 50 zeigt die zum Vergleich hergestellte unbelichtete Probe. Auf der unbelichteten Probe sollte keine Goldanlagerung stattfinden. Im Gegensatz zu den beiden belichteten Proben kann man feststellen, dass zwar eine Anlagerung an die Polymeroberfläche erfolgt ist, die jedoch viel geringer ist als bei den belichteten Proben. Außerdem kann aus Abb. 50 ein Partikeldurchmesser von  $\sim 20$  nm herausgemessen werden, dieses Ergebnis korreliert wiederum mit den Daten aus den SAXS- und UV/VIS-Messungen.

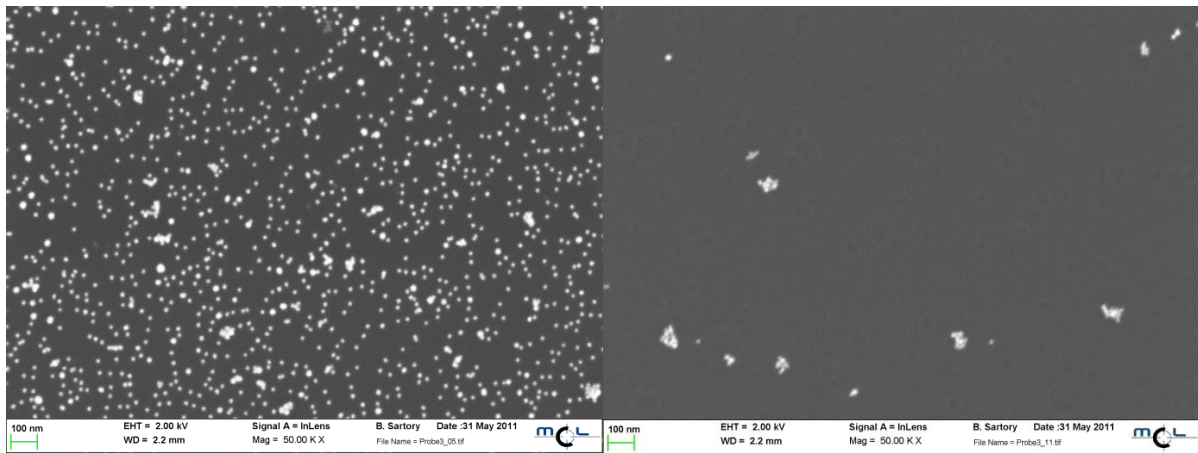


**Abb. 50:** Gold-Nanopartikel auf einer unbelichteten PST-co-VBT Oberfläche.

Abb. 51 zeigt eine REM-Aufnahme einer mittels Mask-Aligner photostrukturierten Probe in 250facher Vergrößerung. Der dunkle Bereich ist der unbelichtete Bereich des Substrats, hier ist nahezu keine Goldanlagerung zu beobachten, während auf den belichteten Abschnitten eine regelmäßige Anlagerung von Goldnanopartikeln zu beobachten ist siehe Abb. 52, auch eine Auflösung der Schicht durch den THF-Gehalt (10%) in der 2-Aminoethanthiollösung ist nicht zu beobachten.



**Abb. 51:** REM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln auf einer mittels Mask-Aligner photostrukturierten Probe PS-co-VBT-Oberfläche.



**Abb. 52:** Gegenüberstellung des belichteten (links) mit dem unbelichteten (rechts) Probenabschnitt der photostrukturierten PS-co-VBT-Oberfläche mit darauf immobilisierten Goldnanopartikeln (Vergrößerung 50.000fach).

#### 4.4. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON PB-CO-VBT

Ziel war es mit dem Elastomer PB-co-VBT wie zuvor mit dem PS-Copolymer dünne Schichten herzustellen, photochemisch zu strukturieren und Goldnanopartikel darauf selektiv abzuscheiden. Es wurde versucht, das photoreaktive Polymer PB-co-VBT mittels Emulsionspolymerisation herzustellen.

Die Reaktion wird sowohl bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, als auch Reaktionszeiten durchgeführt. Auch eine Variation Pufferlösung bzw. H<sub>2</sub>O (pH-Wert auf 9,6 einstellen) wurde untersucht, siehe Tabelle 8.

Für die Reaktion ist eine Temperatur von 50 °C notwendig. Daher wurden, wie in Tabelle 7 ersichtlich, verschiedene Heizbadtemperaturen und deren Auswirkung auf die Lösung im Reaktorinneren untersucht.

**Tabelle 7: Gegenüberstellung Heizbad- Reaktortemperatur**

Heizbadtemperatur °C	Reaktortemperatur °C
55	44
60	47
65	50

In der verwendeten Versuchsvorschrift war eine Reaktionstemperatur von 50°C angeführt, aus diesem Grund wurde, dieser Parameter für die Polymerisationsansätze III – VII als konstanter Parameter und die Reaktionszeit als Variable gewählt, siehe Tabelle 8.

**Tabelle 8: Durchgeführte Polymerisationsansätze**

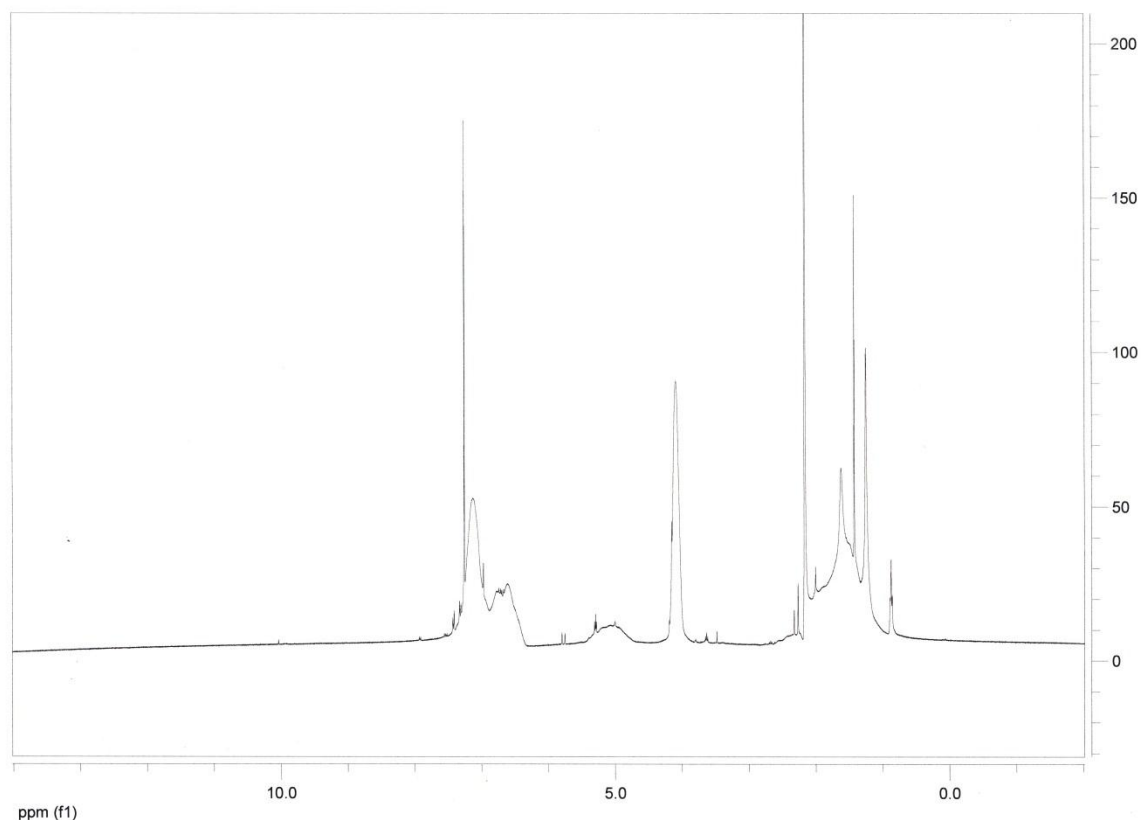
Ansatz	Reaktionszeit	Heizbadtemperatur	Puffer pH	H <sub>2</sub> O	VBT	Regler	Initiator	SDS	Butadien
			9,6						
I	12 h	50°C	-	3mL	1,5g	15µL	5,0 mg	100mg	1mL
II	15,5 h	70°C	-	5,3mL	1,0g	16µL	6,7 mg	133mg	1mL
III	16 h	65°C	5,4mL	-	1,0g	16µL	6,7 mg	133mg	2mL
IV	12 h	65°C	5,4mL	-	1,0g	16µL	6,7 mg	133mg	2mL
V	10,5 h	65°C	5,4mL	-	1,0g	16µL	6,7 mg	133mg	2mL
VI	10 h	65°C	5,4mL	-	1,0g	32µL	6,7 mg	133mg	2mL
VII	5 h	65°C	5,4mL	-	1,0g	32µL	6,7 mg	133mg	2mL
VIII	4,5 h	55°C	4,5mL	-	0,85g	30µL	5,6 mg	113mg	2mL
IX	5 h	60°C	-	5,4mL	1,0g	32µL	6,7 mg	133mg	2mL

Aufgrund der starken Vernetzung und des hohen Molekulargewichts lässt sich das hergestellte Polymer nur schwer bzw. oft gar nicht mehr lösen.

Eine Löslichkeit des Elastomers ist aber notwendig, um mittels Spin-Coating eine dünne Schicht herstellen zu können.

Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, Chloroform, Anisol und Acetonitril getestet. Nur die Ansätze I und IX waren in den genannten Lösungsmitteln löslich, die schlechte Auftrennung der Peaks bei der NMR-Messung siehe Abb. 53 weist aber darauf hin, dass auch die Ansätze I und IX nicht vollständig gelöst werden konnten. Bei den Ansätzen II – VIII war auch oft nach Tagen nur ein Anquellen des Polymers ersichtlich. Somit lässt sich feststellen, dass die Verwendung eines Puffersystems aus Soda und Natriumhydrogencarbonat mit einem pH von 9,6 an Stelle von Wasser einen großen Einfluss auf die Polymerisation hat.

Um die Zusammensetzung des Polymers zu analysieren wurden von den Ansätzen I und IX NMR-Messungen angefertigt. Abb. 53 zeigt das Spektrum der durchgeführten NMR-Messung.



**Abb. 53:** NMR-Spektrum PB-co-VBT Ansatz IX.

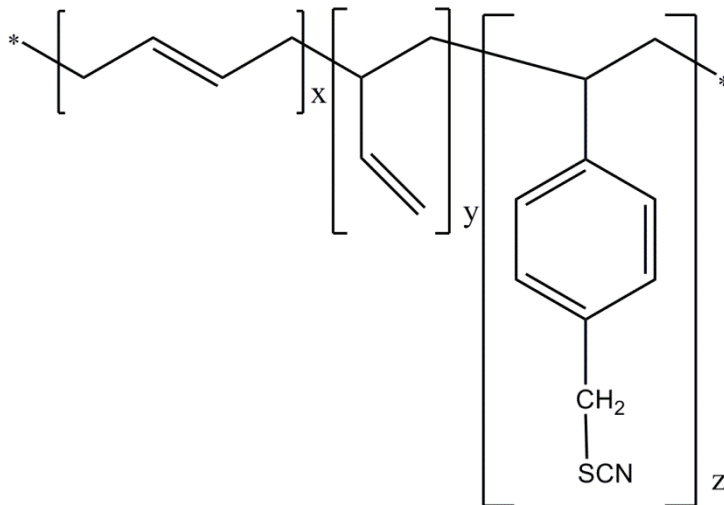
In der Tabelle 9 sind die wichtigen Peaks im Spektrum von PB-co-VBT für die folgende Berechnung der Zusammensetzung zusammengefasst. Wobei der bei ca. 7,25 ppm ersichtliche Peak auf das verwendete Lösungsmittel Deuteriochloroform zurückzuführen ist.

**Tabelle 9:** zuordenbare Peaks im NMR-Spektrum von PB-co-VBT

Peakposition	Zugeordnete Gruppe
7,3 – 6,5	-Phenylring, aromatische H-Atome
5,6 – 5,1	-CH=CH-
5,1 – 4,8	-CH=CH <sub>2</sub>
4,1 – 4,0	-CH <sub>2</sub> SCN

Im Bereich von ca. 6,5 - 7,5 ppm sind die aromatischen H-Atome des in den VBT-Einheiten befindlichen Phenylrings ersichtlich. Im Bereich zwischen 4,8 - 5,6 ppm sind sowohl die Beiträge der mittelständigen als auch die der endständigen Butadienspezies enthalten. Der

Bereich von 4,0 - 4,1 ppm ist wiederum auf die im VBT enthaltenen  $-\text{CH}_2\text{SCN}$ -Gruppen zurückzuführen.



**Abb. 54:** Struktur von PB-co-VBT.

Aus den Peakflächen des NMR-Spektrums wurde folgend die Zusammensetzung berechnet. Da sich die Peaks der beiden Butadienspezies überlagern und im Spektrum nicht aufgetrennt werden konnten, lässt sich kein eindeutiger Rückschluss auf den Anteil der der 1,4- bzw. 1,2- polymerisierten Butadieneinheiten ziehen. So lässt sich aus den Peakflächen nur der Beitrag aus 4-Vinylbenzylthiocyanat (0,045) und Butadien (0,100) ermitteln. Demnach ergibt sich eine Zusammensetzung von 69 mol% Thiocyanat (Abb. 54 z) und 31 mol% Butadien (Abb. 54 x und y). Die Peaks für die 2 Spezies Butadien können aber nicht ganz aufgetrennt werden was auf eine nicht vollständige Lösbarkeit des Polymers hin weist. So kann nur eine Abschätzung zwischen 1,2- und 1,4- polymerisierten Butadieneinheiten durchgeführt werden. Demnach würde sich ein Zusammensetzung von 17,2 mol% 1,2- und 13,8 mol% 1,4- Butadieneinheiten ergeben.

Es wird angenommen, dass bei den Ansätzen III – VII vor allem die Heizbadtemperatur von 65°C zur starken Vernetzung und zur schlechten Löslichkeit des Elastomers geführt hat. Es kann aber auch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass beim Einfüllen und Schießen des Reaktors unerwünschter Sauerstoff in den Reaktor gelangt ist.

Auf Grund der geringen Ausbeute bzw. der fehlenden Löslichkeit der Polymerisationsansätze konnten aus dem hergestellten Elastomer, keine Schichten mittels Spin-Coating hergestellt werden. Daher wäre es nötig noch weiter die Parameter zu verbessern um eine bessere Löslichkeit bzw. eine höhere Ausbeute erzielen zu können.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, Nanopartikel auf photoreaktiven Polymerschichten zu immobilisieren. Dafür sollte in Anlehnung auf frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Kern ein Polymer mit photoreaktiven Thiocyanatgruppen verwendet werden. Diese Thiocyanatgruppen können durch die UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 254 nm in Isothiocyanatgruppen umgewandelt werden. Dafür wurde das Polymer PS-co-VBT verwendet.

Ein weiteres Ziel war es die zur Immobilisierung benötigten Nanopartikel selbst herzustellen und zu charakterisieren. Für die Herstellung wurde das von Turkevich entwickelte Verfahren verwendet. Zur Charakterisierung der hergestellten kolloidalen Goldnanopartikellösung wurden die Methoden SAXS, UV/VIS und REM verwendet. Mit Hilfe dieser Methoden konnten Informationen zur Partikelgröße und Form gewonnen werden. Auch die Beobachtungen während der In-Situ SAXS-Messung machen es möglich Erkenntnisse über die bei der Synthese auftretenden Phänomene zu gewinnen. Es konnte gezeigt werden, dass sich unmittelbar nach Zugabe des Reduktionsmittel erst zylindrische Gold-Nanopartikel bilden, im Verlauf der Reaktion konnte die Ausbildung von kugelförmigen Gold-Nanopartikeln beobachtet werden. Diese Reaktion konnte auch visuell, durch den Farbumschlag der Lösung von blau-violett auf purpurrot beobachtet werden. Mit allen 3 Methoden (SAXS, UV/VIS und REM) war es möglich eine Bestimmung des Goldpartikeldurchmessers durchzuführen.

Für die Immobilisierung der Goldnanopartikel wurde als photoreaktives Polymer das Polymer PS-co-VBT verwendet. Mit diesem Polymer ist es möglich durch Spin-coating sehr dünne Polymerschichten herzustellen. Die belichteten Probenregionen, an denen eine Photoisomerisierung von Thiocyanaten (-SCN) in Isothiocyanaten (-NCS) statt gefunden hat, wurden weiter mit Aminen modifiziert. Dafür wurde eine Lösung aus Cystamin mit 10% THF verwendet. Diese Modifizierung ist notwendig um die hergestellten, durch Citratliganden stabilisierten, Goldnanopartikel auf der Polymeroberfläche selektiv zu immobilisieren. Durch die Verwendung eines Mask-Aligners für die Belichtung der PS-co-VBT-Oberfläche konnten



gezielte Strukturen hergestellt werden. Mögliche Anwendungen für die hergestellten Goldstrukturen sind Sensoren und leitfähige Elemente.

Des Weiteren wurde versucht, wie in der Dissertation von M. Weinberger beschrieben, ein photoreaktives Elastomer herzustellen. Mittels Emulsionspolymerisation wurde das Polymer PB-co-VBT hergestellt. Um eine Immobilisierung auf einem Substrat dieses Elastomers zu ermöglichen, sind aber noch weitere Verbesserungen des Polymerisationsverfahrens notwendig, da das hergestellte Elastomer nur schwer löslich ist und sich somit nicht zur weiteren Immobilisierung eignet.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] <http://www.imtek.de/cpi/images/images/vl-biomat2/vl-biomat2-foliensatz04.pdf>  
(Abruf 20.03.2012)
- [2] M. Brust; M. Walker; D. Bethell; D. J. Schiffrin; R. Whyman "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System". *Chem. Commun.*, **1994**, 7, 801
- [3] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *J. Phys. Chem.*, **1953**, 57 (7), 670–673
- [4] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293-346
- [5] M. Weinberger, *Dissertation: Polymere und photochemisch strukturierte Polymeroberflächen für optische Anwendungen*, **2006**, ICTOS TU-Graz
- [6] Beaumont Newhall, *The history of Photography*, **2001**
- [7] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**
- [8] D. Wöhrle, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, **1998**
- [9] [http://www.pci.uzh.ch/static/documents/Spektrum\\_elektromagnetische\\_Strahlung.jpg](http://www.pci.uzh.ch/static/documents/Spektrum_elektromagnetische_Strahlung.jpg)  
(Abruf 02.02.2012)
- [10] [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Jablonski\\_Termschema.png&filetimestamp=20100102181311](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Jablonski_Termschema.png&filetimestamp=20100102181311) (Abruf 20.4.2012)
- [11] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II*, **1995**, 2. Auflage
- [12] K. Fries, G. Finck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1908**, 41, 4271-4284
- [13] <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fries-rearrangement.shtm>
- [14] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications.*, Hanser/Gardner, **1995**
- [15] J. C. Anderson, C.B. Reese; *Proceedings of the Chemical Society* **1960**, S. 217
- [16] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, **2006**, 4. Auflage
- [17] <http://www.imtek.de/anwendungen/content/vorlesungsunterlagen/MST05Lithographie.pdf> (Abruf: 25.02.2012)
- [18] T. E. Parks, L. A. Spurlock; *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 3922
- [19] A.I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, **1995**, 1034

- [20] T. Kavc, Kern W., Zenz C., Leising G., Kranzelbinder G., Toussaere E., *Monatshefte für Chemie*, **2001**, 132, 531-540
- [21] T. Kavc, G. Langer, P. Pölt, K. Reichmann, W. Kern; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1099-1105
- [22] W. Kern, K. Hummel, *Eur. Polym. J.*; **1995**, 31, 437-443
- [23] W. Kern, R. Saf, K. Hummel, H. Kapeller, *Macromol. Chem. Pys.*, **1996**, 197, 329-341
- [24] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, **1994**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- [25] K. Topp, *Dissertation: Kolloidale Goldnanopartikel: Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren Solarzellen*, **2011**, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Universität Oldenburg
- [26] [http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight\\_objects/pe\\_mla/t/the\\_lycurgus\\_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx)
- [27] A. Thiessen, *Kolloid-Zeitschrift*, **1942**, 101, 3, 241-248
- [28] E. Dukleith, *Dissertation: Optische Charakterisierung von Hybridsystemen aus Gold Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen*, **2004**, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilian-Universität München
- [29] G. Raschke, *Dissertation: Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln*, **2005**, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilian-Universität München
- [30] G. Mie, *Annalen der Physik*, **1908**, 2, 25, 377-445
- [31] T.F. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, **2005**
- [32] H. Fikentscher, H. Gerrens, H. Schuller, *Angew. Chem.*, **1960**, 22, 856-864
- [33] W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69 1428-1444
- [34] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Macromol. Chem.*, **1947**, 169-198
- [35] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/emulsionspolymerisation.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/kinetikverlauf2.vscml.html>  
(Abruf vom 15.01.2012)
- [36] O.Glatte, O.Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, **1982**
- [37] P. Fratzl, *PSI Proceedings 97-01*, **1997**, 113-128
- [38] J.S. Pedersen, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1997**, 70, 171-210
- [39] D. Svergun, M. Koch; *2003 Rep. Prog. Phys.* **66** 1735-1782

- [40] M.Grinschgl, *Bakkelaureatsarbeit: Herstellung und Charakterisierung von UV-reaktiven Copolymeren von 4-Vinylbenzylthiozyanat und Styrol*, **2008**, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben
- [41] N. Muhr, M. Grinschgl, T.Griesser, W. Kern, H.Schröttner, *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 1789-1793
- [42] M. Weinberger, S. Rentenberger, W. Kern, *Monatshefte für Chemie*, **2007**, 138, 309-314
- [43] P. Debye, P. Scherrer, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1916**
- [44] M. Noyong, *Dissertation: Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA*, **2005**, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Rheinisch-Westfälische Technische Universität Aachen
- [45] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, WILEY-VCH, **2004**, p.189
- [46] <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/images/f2big.jpg> (Abruf vom 15.1.2012)