
Gezielte Anordnung von Nanopartikeln auf glatten und strukturierten Oberflächen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Madlen Schmudde

aus Berlin

2017

Die Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2013 bis Februar 2017 am Institut für Chemie und Biochemie (Physikalische und Theoretische Chemie) der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christina Graf.

1. Gutachterin: Prof. Dr. Christina Graf
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Risse

Disputation am 31.05.2017

meiner Familie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Prof. Dr. C. Graf danke ich zunächst für die Möglichkeit meine Promotion in ihrer Arbeitsgruppe durchführen zu können. Ihre umfassende Betreuung dieser Arbeit und die fachlichen Diskussionen schätze ich sehr. Zudem bedanke ich mich für ihre umfangreiche Unterstützung bei sämtlichen Problemen sowie ihrer dafür stets offenen Tür.

Prof. Dr. T. Risse bin ich für die vielen konstruktiven, wissenschaftlichen Erörterungen sowie die dreimonatige finanzielle Unterstützung zum Vollenden dieser Dissertation und die Übernahme des Zweitgutachtens dankbar.

Bei C. Grunewald bedanke ich mich für die freundschaftliche und produktive Zusammenarbeit, die Einarbeitung in die QCM-D-Messungen sowie deren anfängliche Durchführung und die Erstellung der Programme zur Abstandsauswertung. Gleichzeitig bin ich ebenfalls für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen dankbar.

C. Goroncy danke ich für die teils amüsante und stets angenehme Atmosphäre im Labor, die aufmunternden und motivierenden Worte, wenn es mal nicht planmäßig lief, sowie die wissenschaftlichen Anregungen. Gleichzeitig bin ich ebenfalls für das FIJI-Macro zur Auswertung der Partikelposition, die Rauheitsbestimmung der Partikel und die dafür notwendigen TEM-Messungen dankbar.

Bei allen weiteren Mitgliedern der AG Graf bedanke ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre.

Meinen Praktikanten, Bacheloranden, Masteranden und Diplomanden A. Mohsen, A. Palasseri, D. Mikolajczak, P. Saloga, T. Stier, C. Schemel, N. Zöphel, C. Kästner und J. Grabowski danke ich für deren Arbeit im Labor. Bei A. Palasseri bedanke ich mich insbesondere für die Darstellung von Polystyrol-Nanopartikeln. N. Zöphel bin ich für die Darstellung glatter Silica-Nanopartikel dankbar. Für Vorstudien zu meinem Unterkapitel 4.4 gilt mein herzlicher Dank J. Grabowski.

A. Schindler danke ich für die Einarbeitung in die Rasterelektronenmikroskopie.

C. Fahrenson von der TU Berlin danke ich für das Besputtern der kolloidalen Kristalle mit Gold.

R. Haag bin ich für die Erlaubnis zur Nutzung der dynamischen und elektrophoretischen Lichtstreuung dankbar.

Beim SFB765 bedanke ich mich für die Finanzierung sowie die interessanten Weiterbildungsangebote. Den Mitarbeiterinnen L. Alnajjar und K. Tebel danke ich für ihr Engagement bei bürokratischen Problemen.

Bei der Frauenbeauftragten bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung meiner Kongressreisen.

Zudem gilt mein großer Dank meiner Familie, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sowie meinen Freunden, welche mir stets zur Seite stehen. Ein ganz besonderes Dankeschön geht an meinen Freund C. H. Ullrich.

Kurzfassung

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und damit einhergehenden vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten sind Nanopartikel in unterschiedlichsten Bereichen der Wissenschaft und Industrie im Fokus. Viele Anwendungen von Nanostrukturen wie beispielsweise als Beschichtungen^[1-3], photonische Kristalle^[4] oder Template^[5-7] setzen dabei eine gleichmäßige sowie strukturierte Anordnung der Kolloide auf Oberflächen voraus. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung des Adsorptionsprozesses und der elektrostatischen Selbstanordnung von Nanopartikeln in nicht dicht gepackten Strukturen auf glatten und strukturierten Oberflächen. Dabei wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen auf festen Substraten entwickelt. Gleichzeitig wurde die Flexibilität dieser Strukturen in Hinblick auf deren Modifikation und Einstellung der interpartikulären Abstände analysiert. Neben Adsorptionsprozessen von Kolloiden auf glatten, wurden ebenfalls solche auf komplementär strukturierten Oberflächen sowie deren gezielte Steuerung untersucht. Als exemplarisches System wurden in dieser Arbeit Silica-Nanopartikel auf Goldoberflächen verwendet. Adsorptionsprozesse wurden mit einer Quarzkristallmikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D) verfolgt und die resultierenden Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) optisch analysiert.

Zunächst wird in dieser Arbeit ein Verfahren für die Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen auf Goldoberflächen mit Hilfe der QCM-D vorgestellt. Dieses beruht auf der interpartikulären, elektrostatischen Abstoßung aminofunktionalisierter, positiv geladener Silica-Nanopartikel in Dispersion mit unterschiedlicher Oberflächenmorphologie. Durch die multivalente Bindung der Silica-Nanopartikel mittels Amino-Liganden an die Goldoberfläche sowie Erhöhung der Reibungskräfte zwischen Kolloiden und Substrat über die Oberflächenrauheit beider Systeme, kann die Bildung von Partikelaggregaten während des Trocknungsprozesses auf der Oberfläche stark limitiert werden. Eine fast vollständige Reduzierung des Aggregatanteils auf unter 1 % wird durch eine stark kovalente Bindung der Silica-Nanopartikel an die zuvor funktionalisierte Goldoberfläche erreicht.

Des Weiteren werden Beispiele für die vielfältigen chemischen sowie physikalischen Modifikationsmöglichkeiten dieser Strukturen und deren Beständigkeit gegenüber diesen

Einflüssen gezeigt. Als Grundlage dienen dabei nicht dicht gepackte Monolagen aus aminofunktionalisierten, positiv geladenen Silica-Nanopartikeln auf glatten Goldoberflächen und Silizium-Wafern. Die Bindung von vielfach größeren, negativ geladenen Polystyrol-Nanopartikeln über elektrostatische Wechselwirkung an die Silica-Nanopartikel führt zu nicht dicht gepackten, gemischten Schichten. Durch die Bindung negativ geladener Silica-Nanopartikel gleicher Größe an die nicht dicht gepackten Silica-Monolagen können Dimere direkt auf der Oberfläche mit hoher Ausbeute erzeugt werden. Die chemische und physikalische Abscheidung von Gold auf den nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen führt zu auf der Oberfläche befindlichen metallodielektrischen Kern-Schale-Partikeln. Nach Entfernen von diesen Partikeln werden Substrate erhalten, welche eine nicht dicht gepackte Lochstruktur aufweisen.

Da für bestimmte Anwendungen eine gezielte Steuerung der interpartikulären Abstände in nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen wichtig ist, wird dieser Punkt mit verschiedenen Methoden untersucht. Ein Ansatz dafür ist die Steuerung der interpartikulären Abstände über die relative Permittivität des Dispersionsmediums. Auf diese Weise wird in verschiedenen Lösungsmitteln mit steigender Permittivität eine tendenzielle Zunahme der Abstände nächster Nachbarn erzielt. Für eine kontinuierliche Einstellung der interpartikulären Abstände über einen weiten Bereich wird die Ionenstärke des Dispersionsmedium durch Verwendung wässriger Natriumchloridlösung variiert. Gleichzeitig wird in diesem Zusammenhang eine alternative Methode zur Darstellung der nicht dicht gepackten Strukturen entwickelt, welche bei gleichbleibender Qualität der kolloidalen Monolagen ohne die Verwendung einer QCM-D auskommt. Dazu wird ein Substrat lediglich in die entsprechende Nanopartikeldispersion gegeben und der Adsorptionsprozess unter Verwendung eines Schütteltisches durchgeführt.

Für die Untersuchung, inwiefern die Adsorption von sich elektrostatisch abstoßenden Kolloiden durch die Verwendung strukturierter Substrate beeinflusst wird, werden Silica-Nanopartikel auf mit konkaven Strukturen geprägten Goldsubstraten adsorbiert. Dafür notwendige, konkav strukturierte QCM-Sensoren werden durch die chemische Bindung einer zuvor auf einem kolloidalen Polystyrol-Kristall abgeschiedenen Goldschicht an die Sensoroberfläche unter Auflösen der Nanopartikel dargestellt. Die Verwendung derartiger Sensoren im QCM-D-Experiment wird in dieser Arbeit etabliert. Eine gezielte Bindung der

Nanopartikel in die Mulden der konkav strukturierten Goldoberfläche wird durch eine definierte Steuerung des Adsorptionsprozesses der Kolloide erzielt. Dabei werden sowohl die interpartikulären Abstände über die Ionenstärke des Dispersionsmediums eingestellt, als auch die Abstände der Goldmulden an die interpartikulären Abstände angepasst. Durch anschließende Behandlung dieser Oberflächen im Ultraschallbad werden außerhalb der Mulden gebundene Kolloide entfernt und auf der Oberfläche befindliche Partikel-in-Schale-Strukturen erhalten.

Abstract

Due to their unique properties and therefore various versatile applications, nanoparticles are in focus in a wide range of fields in science and industry. Many applications of nanostructures like their use as coatings,^[1–3] photonic crystals,^[4] or templates^[5–7] require a well-structured arrangement of the colloids on the surface. This thesis focuses on the investigation of the adsorption process and the electrostatic self-assembly of nanoparticles in non-close-packed arrangements on smooth and structured surfaces. The aim is the development of a simple method for preparing non-close-packed colloidal monolayers on a solid substrate. Moreover, the flexibility of these structures is analyzed regarding the possibility of modifications and adjustment of the interparticular spacing. Besides adsorption processes of colloids on smooth surfaces also those on complementary structured surfaces and their targeted control are analyzed. Therefore, silica nanoparticles on gold surfaces are applied as a model system in this thesis. The adsorption process is observed by using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D), and the resulting surfaces are optically analyzed by scanning electron microscopy (SEM).

At first, a method for the preparation of non-close-packed colloidal monolayers on gold surfaces by using a QCM-D is described. This procedure is based on the interparticular, electrostatic repulsion of amino-functionalized, positively charged silica nanoparticles in dispersion with different surface morphologies. Due to the multivalent binding of the silica nanoparticles *via* the amino ligands to the gold surface as well as an enhancement of the friction forces between colloids and substrate by the surface roughness of both systems the formation of colloidal aggregates on the surface during the drying process can be strongly limited. A nearly complete reduction of the number of aggregates below 1 % is achieved by binding silica nanoparticles covalently to the previously functionalized gold surface.

Furthermore, several examples of versatile chemical as well as physical modifications of these structures and their resistance to such influences are shown. Non-close-packed monolayers of amino-functionalized, positively charged silica nanoparticles on gold surfaces and silicon wafers provide a basis for these studies. Due to electrostatic interactions with silica nanoparticles, binding of almost three times larger, negatively charged polystyrene nanoparticles results in non-close-packed, binary monolayers. By binding negatively charged silica nanoparticles of the same size on the non-close-packed silica

monolayers, dimers can be directly generated on the surface in high yields. The chemical and physical deposition of gold on non-close-packed colloidal monolayers results in metallodielectric core-shell-particles on the surface. After removal of these particles, substrates with non-close-packed nanohole structures are obtained.

Since specific control of the interparticular distances in non-close-packed colloidal monolayers is important for certain applications, this item is investigated by two different approaches. One way is the control of the interparticular spacing by the relative permittivity of the dispersion medium. In this way, in various solvents with increasing permittivity, a tendential increase of the interparticular spacing is achieved. To adjust the interparticular spacing continuously over a wide range the ionic strength of the dispersion medium is varied by using aqueous sodium chloride solution as dispersion medium. In this context, an alternative method for the preparation of non-close-packed colloidal monolayers is developed without using a QCM-D. Therefore, the substrate is placed in the appropriate nanoparticle dispersion, and the adsorption process is implemented by using a shaking table.

To analyze the influence of structured substrates on the adsorption process of electrostatic repulsive colloids, silica nanoparticles are adsorbed on concave structured gold substrates. By sputtering a gold layer on a colloidal polystyrene crystal and chemically binding that layer to a sensor's surface while dissolving the nanoparticles, the required concave structured QCM sensors are prepared. The application of such sensors in a QCM-D experiment is established in this work. A targeted binding of the nanoparticles in the troughs of the concave structured gold surface is achieved by controlling the adsorption process of the colloids. In this process, the interparticular distances are adjusted *via* the ionic strength of the dispersion medium and the distances between the gold half shells are set according to these interparticular distances. By subsequent treatment of the surface in an ultrasonic bath, nanoparticles which are bound outside the half shells are completely removed which resulted in particle-in-cavity structures on the surface.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und methodische Grundlagen	5
2.1	Nanopartikel	5
2.1.1	Silica-Nanopartikel	5
2.1.2	Polystyrol-Nanopartikel	7
2.2	Wechselwirkungen von Nanopartikeln bei Selbstanordnungsprozessen	8
2.2.1	Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln	8
2.2.2	Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Oberflächen	12
2.3	Geordnete Strukturen von Nanopartikeln	14
2.3.1	Dreidimensionale kolloidale Strukturen	14
2.3.2	Zweidimensionale kolloidale Strukturen	16
2.3.3	Nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen	18
2.3.4	Nutzung geordneter Nanopartikelstrukturen als Template	18
2.4	Charakterisierungsmethoden	20
2.4.1	Dynamische Lichtstreuung	20
2.4.2	Elektrophoretische Lichtstreuung	22
2.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	24
2.4.4	Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion	27
3	Experimentalteil	31
3.1	Chemikalien	31
3.2	Charakterisierungsmethoden	32
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	32
3.2.2	Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D)	32
3.2.3	Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung	32

3.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	33
3.4	Darstellung von Nanopartikeln	34
3.4.1	Synthese von Silica-Nanopartikeln mit rauer Oberfläche (rSiNP137) ^[39]	34
3.4.2	Synthese von Silica-Nanopartikeln mit glatter Oberfläche (sSiNP136) entsprechend einer modifizierten Synthese nach Reculosa et al. ^[147]	34
3.4.3	Synthese von Silica-Nanopartikeln mit glatter Oberfläche (sSiNP118, sSiNP162) durch Aufwachsen von Stöber-Schalen auf Kern-Partikel ^[148,149]	35
3.4.4	Synthese von glatten Silica-Nanopartikeln sSiNP237	36
3.4.5	Aminofunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit AHAPS ^[151]	36
3.4.6	Transfer AHAPS-funktionalisierter Silica-Nanopartikel von Ethanol in andere Lösungsmittel	37
3.4.7	Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln	37
3.5	Darstellung von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen	38
3.5.1	Funktionalisierung von QCM-Sensoren mit 11-Mercaptoundecansäure und Aktivierung der Carboxylgruppen ^[152]	38
3.5.2	Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen mittels QCM-D	38
3.5.3	Darstellung gemischter, nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen bestehend aus unterschiedlichen Nanopartikelmaterialien mittels QCM-D	39
3.5.4	Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen mittels Schütteltisch	39
3.5.5	Darstellung von Monolagen aus Nanopartikel-Dimeren	40
3.5.6	Chemische Goldabscheidung auf nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen	40
3.6	Bindung sphärischer Nanopartikel an konkav strukturierte Goldsubstrate	42
3.6.1	Darstellung kolloidaler Polystyrolkristalle	42
3.6.2	Darstellung mit konkav strukturierten Goldsubstraten beschichteter QCM-Sensoren	43
3.6.3	Bindung aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Goldsubstrate	43

4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen	45
4.1.1	Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln mit unterschiedlicher Rauheit auf Goldoberflächen	46
4.1.2	Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln in Wasser auf 11-Mercaptoundecansäure-funktionalisierten Goldoberflächen	55
4.1.3	Zusammenfassende Betrachtung	60
4.2	Modifikationen von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen	62
4.2.1	Monolagen aus unterschiedlichen Nanopartikelsorten	62
4.2.2	Monolagen aus Dimeren von Nanopartikeln	67
4.2.3	Chemische und physikalische Goldabscheidung auf kolloidalen, nicht dicht gepackten Monolagen	73
4.2.4	Zusammenfassende Betrachtung	79
4.3	Steuerung der interpartikulären Abstände bei nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen	81
4.3.1	Steuerung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Permittivität des Lösungsmittels	82
4.3.2	Steuerung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Ionenstärke des Lösungsmittels	95
4.3.3	Zusammenfassende Betrachtung	112
4.4	Bindung sphärischer Nanopartikeln an konkav strukturierte Goldoberflächen	114
4.4.1	Darstellung kolloidaler Kristalle als Template für konkav strukturierte Goldoberflächen	116
4.4.2	Darstellung konkav strukturierter QCM-Sensoren	120
4.4.3	QCM-D-Messungen mit konkav strukturierten Oberflächen	124
4.4.4	Untersuchung der Bindung sphärischer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Oberflächen mittels QCM-D	129
4.4.5	Bindung sphärischer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Oberflächen ohne QCM-D	147

4.4.6	Entfernung von außerhalb der Goldmulden befindlichen Nanopartikeln auf konkav strukturierten Oberflächen mittels Ultraschall	150
4.4.7	Zusammenfassende Betrachtung	154
5	Zusammenfassung und Ausblick	157
6	Literaturverzeichnis	161
	Anhang	177
	Anhang A: Zusätzliche Daten und Abbildungen	177
	Anhang B: Publikationen und Tagungsbeiträge	189
	Anhang C: Lebenslauf	191
	Anhang D: Selbstständigkeitserklärung	192

1 Einleitung

Nanopartikel sind in den letzten Jahren vermehrt in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses gerückt aufgrund der Verwendung dieser Materialien in einer Vielzahl von Alltags- sowie Industrieprodukten.^[8] Darüber hinaus wird häufig vergessen, dass in der Natur unterschiedlichste, nanoskalige Architekturen zu finden sind. Die einzigartigen Farbeffekte von Opalen sind auf die periodische Anordnung von Silica-Nanopartikeln zurückzuführen.^[9] Spezielle Oberflächenbeschaffenheiten wie beispielsweise beim Lotus-Effekt beruhen auf einer Kombination mikro- und nanoskopischer Strukturen, welche zu superhydrophoben und selbstreinigenden Oberflächeneigenschaften führen.^[10] Auf der Flügeloberfläche von Zikaden wurde eine hexagonale, nicht dicht gepackte Anordnung von nanometergroßen Kegeln als Grund für die antireflektierenden, selbstreinigenden und antibakteriellen Eigenschaften ermittelt.^[11] Derartige Charakteristika können insbesondere im medizinischen Bereich bei der Herstellung von Implantaten von großem Vorteil sein.

Nicht dicht gepackte Anordnungen nanoskaliger Materialien in Form von Monolagen auf einem Substrat werden in Hinblick auf vielfältige Anwendungsmöglichkeiten untersucht. Je nach Wahl der Materialien können solche Strukturen im Bereich der Optik als photonische Kristalle,^[4] als Template für die Darstellung weiterer strukturierter Oberflächen^[6,7,12] oder als Beschichtungen zur Erzeugung antireflektierender Eigenschaften^[2,13,14] eingesetzt werden. Die Herausforderung dabei besteht in der großflächigen Darstellung von gleichmäßig strukturierten Oberflächen, auf denen die nanoskaligen Objekte räumlich voneinander getrennt sind. Die bisher am meisten verwendeten Verfahren zur Erzeugung solcher Strukturen beruhen zum einen auf der räumlichen Trennung der Nanopartikel von dicht gepackten Monolagen durch Verkleinerung der Kolloide mittels Ätzen^[15,16] oder Dehnung eines elastischen Substrates.^[17,18] Zum anderen wird die direkte Selbstanordnung von sich elektrostatisch abstoßenden Nanopartikeln an Grenzflächen (flüssig-flüssig, flüssig-Luft)^[19,20] oder die Rotationsbeschichtung^[21] genutzt. Mit den bisherigen Verfahren^[15–22] können nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen zwar erzeugt werden, allerdings sind diese Methoden häufig auf bestimmte Materialien beschränkt und technisch aufwändig oder kostenintensiv, insbesondere, wenn es um die Erzeugung großflächiger Anordnungen geht.

In dieser Arbeit werden als Modellsystem positiv geladene, aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel auf Goldsubstraten verwendet. Neben der Abbildung von Adsorptionsprozessen durch Nutzung einer Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D), werden die strukturellen Anordnungen optisch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert.

Im ersten Unterkapitel 4.1 des Ergebnis- und Diskussionsteils dieser Arbeit wird ein einfaches Verfahren für die großflächige Darstellung von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen durch Selbstanordnung von Nanopartikeln direkt auf dem Substrat präsentiert. Die Bindung der sich im Dispersionsmedium Ethanol elektrostatisch abstoßenden Silica-Kolloide an das Goldsubstrat erfolgt über multivalente Amino-Gold-Bindungen. Zur Vermeidung beim Trocknungsprozess auf der Oberfläche entstehender Partikelaggregate werden Silica-Nanopartikel mit rauer Oberflächenmorphologie genutzt. Eine weitere Reduzierung des Aggregatanteils wird durch Verwendung funktionalisierter Substrate und einer damit einhergehenden kovalenten Bindung der Partikel an diese erzielt. Diese Methode zur Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen ist, im Vergleich zu den bereits vorhandenen, einfach in der Durchführbarkeit und potentiell auf beliebige Materialien übertragbar.

Um das breite Verwendungsspektrum sowie die Stabilität derartiger, aus Silica-Nanopartikeln bestehender Strukturen zu zeigen, werden im Unterkapitel 4.2 Modifikationsmöglichkeiten der nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen durch die weitere Adsorption von Nanopartikeln sowie chemische und physikalische Goldabscheidung vorgestellt. Auf diese Weise werden einfache Darstellungsmethoden für binäre Monolagen, auf Substraten befindliche Dimere und metallodielektrische Kern-Schale-Partikel aufgezeigt. Gleichzeitig wird die Stabilität der dargestellten, nicht dicht gepackten Monolagen in Hinblick auf deren Verwendung als Template untersucht.

Für die Verwendung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen beispielsweise als Template^[15] oder plasmonische Strukturen^[23] ist die definierte Einstellung der interpartikulären Abstände erforderlich. Dementsprechend werden in Unterkapitel 4.3 Faktoren analysiert, welche die zwischen den Kolloiden wirkenden Kräfte beeinflussen. Es werden sowohl der Einfluss von Lösungsmitteln mit verschiedenen Permittivitäten als auch von Dispersionsmedien mit unterschiedlichen Ionenstärken in Hinblick auf eine gezielte

Steuerung der interpartikulären Abstände untersucht. Generell soll der Fokus bei der Methodenentwicklung neben einem einfach durchzuführenden Verfahren vor allem auf der großflächigen Ausdehnung der kolloidalen, nicht dicht gepackten Monolagen unter Vermeidung von Partikelaggregaten liegen. In diesem Unterkapitel wird zusätzlich eine Variante zur Darstellung von qualitativ gleichwertigen, nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen aufgezeigt, welche unter Verwendung eines Schütteltisches durch direktes Zufügen des Substrates in die in einem Zentrifugenröhrchen befindliche Partikeldispersion ohne eine QCM-D auskommt.

Neben der strukturierten Selbstanordnung der Nanopartikel auf glatten Oberflächen wird in dieser Arbeit in Unterkapitel 4.4 der Einfluss eines konkav strukturierten Substrates auf den Adsorptionsprozess geklärt und inwiefern der Adsorptionsprozess gezielt steuerbar ist. Zur Untersuchung dieses Prozesses mittels QCM-D ist zunächst die Darstellung konkav strukturierter QCM-Sensoren notwendig. Da diesbezüglich bereits Vorarbeiten existieren, welche jedoch nicht zu im QCM-D-Experiment verwendbaren Sensoren geführt haben,^[24] ist ein Ziel dieser Arbeit, das Darstellungsverfahren zu optimieren und die Verwendung derartiger Oberflächen im QCM-D-Experiment zu etablieren. Da in der Literatur Partikel-in-Schale-Strukturen insbesondere in Hinblick auf plasmonische Verstärkungseffekte an der Kontaktfläche zwischen Schale und Partikel von großem Interesse sind,^[25] wird in diesem Unterkapitel ein einfaches und großflächig anwendbares Verfahren zur Darstellung derartiger Strukturen entwickelt. Durch eine gezielte Einflussnahme auf den Adsorptionsprozess der Nanopartikel an das konkav geprägte Substrat werden Partikel-in-Schale-Strukturen realisiert. Die Einstellung der interpartikulären Wechselwirkungen erfolgt dabei über die Ionenstärke des Dispersionsmediums, wobei die Schalenabstände der konkav strukturierten Oberfläche an die Abstände nächster Nachbarn der Kolloide angepasst sind.

2 Theoretische und methodische Grundlagen

2.1 Nanopartikel

Der Begriff Nanopartikel ist auf das griechische Wort „nanos“ für „zwerghaft“ zurückzuführen, was bereits impliziert, dass damit sehr kleine Partikel gemeint sind.^[26] Im engeren Sinn werden Materialien als Nanopartikel bezeichnet, welche in mindestens einer Dimension eine Größe von 1-100 nm aufweisen.^[27] Allerdings werden in der Literatur häufig Partikel bis zu einer Größe von 1 μm als Nanopartikel deklariert.^[26,28,29] Von Interesse sind Nanomaterialien vor allem aufgrund ihrer veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften im Vergleich zum äquivalenten makroskopischen Material, welche ein Resultat des erheblich größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen sind.^[30]

Die Darstellungsmethoden von Nanopartikeln werden in zwei Gruppen unterteilt. „Top-down“-Verfahren umfassen physikalische Methoden, welche auf der Zerkleinerung eines makroskopischen Materials beruhen, wie beispielsweise durch Metallverdampfung,^[31] Kugelmahlverfahren^[32] oder elektrolytische Abscheidung.^[33] Auf diese Weise können Nanopartikel in großen Maßstab erhalten werden, allerdings ist eine definierte Größe hierbei schwer zu erzielen. Hingegen werden kolloidchemische, in Lösung durchgeführte Verfahren als „Bottom-up“-Methoden bezeichnet.^[34] Hierbei dient eine molekulare Vorstufe als Edukt für die Nanopartikel, welche durch Mitfällung,^[35] Reduktion,^[36] Sol-Gel-Methoden^[37] oder thermische Zersetzung^[38] erhalten werden können. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikelmaterialien genauer betrachtet.

2.1.1 Silica-Nanopartikel

Eines der am besten charakterisierten anorganischen, kolloidalen Systeme, welches monodispers und in großen Maßstab erhalten werden kann sind Silica-Nanopartikel.^[29] Dies ist unter anderem auf deren einfache Synthese, Monodispersität, deren hohe thermische und mechanische Stabilität, geringe Toxizität sowie die vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten zurückzuführen.^[39,40] Dementsprechend werden Silica-Nanopartikel für den Medikamententransport und als Biosensoren verwendet,^[41] zum Umhüllen von anderen Nanopartikeln,^[42] für Beschichtungen,^[43] aber auch in der Lebensmittelindustrie,^[44] um nur einige Anwendungsbereiche zu nennen.

Die Synthese von Silica-Nanopartikeln wurde 1968 von Stöber et al. etabliert.^[45] Dabei werden die Kolloide in wässriger, ethanolischer Lösung aus Tetraethoxysilan (TEOS) unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator dargestellt. Durch den nukleophilen Angriff eines Hydroxydions am Silizium des Silans findet im ersten Schritt die Hydrolyse statt. Deren Reaktionsrate erhöht sich dementsprechend mit steigender Katalysatorkonzentration. Im zweiten Schritt, der Kondensation, entsteht unter Bildung einer Siloxanbindung Wasser beziehungsweise Ethanol. Der Kondensationsprozess erfolgt schrittweise unter Bildung eines SiO₂-Netzwerkes (Abb. 2.1-1).^[46]

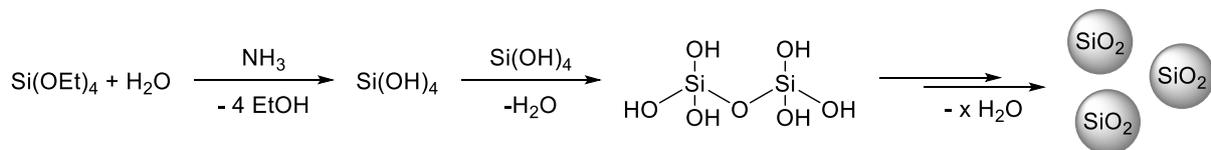


Abb. 2.1-1: Bei der Stöber-Synthese ablaufender Reaktionsprozess.

Um die Monodispersität der Partikel zu erhöhen wurde ein sogenannter *seeded growth* – Prozess entwickelt, bei welchem zuvor dargestellte kleine Partikel unter kontrollierten Bedingungen weitergewachsen werden.^[47] Da mittels des Stöber-Prozesses insbesondere bei Partikelgrößen unter 120 nm nur schwer eine Polydispersität von unter 5 % erzielt werden kann,^[39] wurden Alternativen zur Darstellung von Silica-Nanopartikeln untersucht. Eine Variante ist die Verwendung von Mikroemulsionen. Hierbei werden durch geeignete Tenside in nicht polaren, organischen Lösungsmitteln inverse Mizellen gebildet, in welchen die Partikelbildung stattfindet.^[48] Im Bereich von 30-60 nm können mit dieser Methode monodisperse Kolloide erhalten werden. Durch Verwendung von Lysin oder Arginin als basische Katalysatoren in wässriger Lösung und der Zugabe von TEOS über eine obere organische Phase konnten ebenfalls monodisperse Silica-Nanopartikel im Bereich von 12-24 nm dargestellt werden.^[49] Hartlen et al. zeigten unter Verwendung von Arginin einen *seeded growth* – Prozess für dieses System und die Weiterverwendung der Kernpartikel in einem Stöberwachstumsprozess.^[39]

2.1.2 Polystyrol-Nanopartikel

Im Bereich der organischen Kolloide besitzen Polystyrol-Nanopartikel ein breites Anwendungsspektrum. So werden sie für den Medikamententransport,^[50] die Biodiagnostik,^[51] die Photonik^[52] oder als Template für Lithographietechniken^[5] eingesetzt.

Die Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln kann über Emulsionspolymerisation,^[53] tensidfreie Emulsionspolymerisation^[54] oder nicht wässrige Dispersionspolymerisation^[55] erfolgen. Bei der Dispersionspolymerisation handelt es sich um eine Art Fällungspolymerisation, bei welcher das Monomer in Gegenwart eines zweiten, gelösten Polymers polymerisiert.^[56] In dieser Arbeit wird die Emulsionspolymerisation genutzt. Dabei wird ein Monomer, in diesem Falle Styrol, in einem wässrigen Lösungsmittel mit Hilfe eines Tensids als Emulgator dispergiert. Durch Zersetzung eines meist wasserlöslichen Initiators und der dabei entstehenden primären, freien Radikale wird die Polymerisation des Monomers eingeleitet. Als Resultat entstehen dementsprechend geladene Partikel.^[29] Das Tensid dient der Stabilisierung der Kolloide gegen Aggregation, wobei bei ionischen Tensiden die Oberflächenladungsdichte der Partikel erhöht wird. Ist zu wenig Tensid im Reaktionsgemisch vorhanden, führt dies zu einer Instabilität der Emulsion und zu Koagulation. Ist hingegen zu viel Tensid im Reaktionsgemisch, wird die Bildung sekundärer Partikel begünstigt. Bei Verwendung von Persulfaten als Initiatoren kann das eigentliche Sulfat auch Hydroxylgruppen hydrolysieren, welche wiederum zu Carboxylgruppen oxidieren können.^[57]

In wässriger Lösung können Polystyrol-Partikel bis zu einer Größe von 1 μm erhalten werden. Zhang et al. zeigten, dass auf diese Weise in wässriger, alkoholischer Lösung eine Einstellung der Größe im Bereich von 80 nm bis 1.65 μm gelingt. Hierbei wurde die eingesetzte Menge des Emulgators und des Initiators in Abhängigkeit vom Styrolvolumen nach Gl. 2.1-1 bestimmt. Als Emulgator dienten Natriumlaurylsulfat und als Initiator Kaliumpersulfat. In der Gleichung steht W_0 für die Masse an Kaliumpersulfat ($W_0 = 0.1 \text{ g}$) beziehungsweise Natriumlaurylsulfat ($W_0 = 0.11 \text{ g}$) und V für das verwendete Styrolvolumen. W entspricht demzufolge der zu verwendenden Masse an Kaliumpersulfat beziehungsweise Natriumlaurylsulfat.^[53]

$$W = W_0 \left(\frac{V}{4.5} \right) \quad \text{Gl. 2.1-1}$$

Mit Anstieg des Styrolvolumens konnte ein Anstieg des Partikeldurchmessers beobachtet werden. Auch das verwendete Lösungsmittel hat einen Einfluss auf die Partikelgröße. Der Durchmesser der Kolloide stieg bei Verwendung von Methanol, über Ethanol zu n-Propylalkohol an.^[53]

2.2 Wechselwirkungen von Nanopartikeln bei Selbstanordnungsprozessen

2.2.1 Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln

Die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln werden sowohl durch anziehende als auch abstoßende Kräfte bestimmt. Sowohl zwischen neutralen als auch geladenen Partikeln wirken attraktive Van-der-Waals-Kräfte. Diese entstehen durch elektromagnetische Fluktuationen aufgrund der permanenten Bewegung von Ladungen. Dadurch können sowohl permanente als auch vorübergehende Dipole entstehen, was zu Dipol-Dipol (Keesom)-, Dipol – induzierter Dipol (Debye)- oder induzierter Dipol – induzierter Dipol (London)-Wechselwirkungen führt. Die Wechselwirkungen skalieren hierbei für geringe Abstände zur inversen sechsten Potenz des Abstandes zwischen den Teilchen. Für Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen beträgt die Reichweite der Van-der-Waals-Kräfte weniger als 1 nm. Allerdings umfassen diese bei Kolloiden einen größeren Bereich, da sowohl die Atome eines Partikels untereinander wechselwirken, als auch die Atome unterschiedlicher Partikel. Da in einem Medium befindliche Partikel interpartikuläre Abstände aufweisen, welche größer als 1 nm sind, überwiegen bei Kolloiden die London-Dispersionskräfte gegenüber anderen Van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[58] Die Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln mit Radius a und interpartikulärem Abstand D wird in Gl. 2.2-1 beschrieben. Hierbei ist A_H die Hamaker-Konstante.^[59]

$$V_A(D) = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 + 4aD} + \frac{2a^2}{(D + 2a)^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{(D + 2a)^2} \right) \right] \quad \text{Gl. 2.2-1}$$

Die Hamaker-Konstante ist definiert als $A_H = \pi^2 q^2 \lambda$, wobei q die Anzahl der Atome pro Volumen und λ die London-van-der-Waals-Konstante sind.^[60]

Bei dieser Gleichung wird jedoch der Einfluss benachbarter Atome auf die Wechselwirkung zwischen Atompaaren vernachlässigt und lediglich eine paarweise Additivität der

Wechselwirkungen angenommen.^[59] Durch Betrachtung von großen Körpern als kontinuierliche Domänen und die Beachtung von Mehrkörpereffekten durch die Dielektrizitätskonstante oder den Brechungsindex der interagierenden Materialien und des Mediums kann eine exaktere Näherung der Van-der-Waals-Kräfte mit der Dzyaloshinskii-Lifshitz-Pitaevskii-Theorie erhalten werden.^[61]

Einer Aggregation von Kolloiden in Lösung wirken elektrostatische Abstoßungskräfte entgegen. Eine Ladung der Partikeloberfläche kann zum einen durch Dissoziation oder Ionisation von Oberflächengruppen hervorgerufen werden. Zum anderen kann auch die Adsorption von Ionen aus der Lösung auf die Oberfläche zu einer Ladung führen.^[61] Die elektrostatischen Wechselwirkungen können hierbei durch die Änderung des pH-Wertes, die ionische Stärke und den Elektrolyten eingestellt werden. Als Basis zur Beschreibung des elektrostatischen Potentials dient das Modell der elektrostatischen, diffusen Doppelschicht an der geladenen Partikeloberfläche nach Gouy, Chapman und Stern. Das elektrostatische Potential, welches von der Partikeloberfläche hin zum Elektrolyten fällt, kann durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gl. 2.2-2) beschrieben werden. Ψ steht dabei für das elektrische Potential, n_i^0 für die Teilchendichte der Ionen mit der Valenz z_i , k für die Boltzmann-Konstante, T für die absolute Temperatur, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ die relative Permittivität des Mediums sowie e für die Elementarladung.^[59,61]

$$\nabla^2 \Psi = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2.2-2}$$

Diese Gleichung ist lediglich für Elektrolyte mit Ionenkonzentration unter 1 M gültig und kann für Oberflächenpotentiale mit $\Psi_0 \leq 25$ mV linearisiert werden, wobei die Linearisierung meist noch bis 50-80 mV gültig ist.^[58] Für monovalente Elektrolyten ergibt sich folgende nicht linearisierte Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gl. 2.2-3). Hierbei ist φ das elektrostatische Potential und c_s die Salzkonzentration.^[61]

$$\nabla^2 \varphi = \frac{2ec_s}{\epsilon_0 \epsilon} \sinh\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2.2-3}$$

Hieraus ergibt sich unter Verwendung des dimensionslosen, elektrostatischen Potentials $\Psi = e\varphi/kT$:^[61]

$$\nabla^2\Psi = \kappa^2\sin\Psi \quad \text{Gl. 2.2-4}$$

Hierbei ist κ^{-1} die Debye-Länge, welche das elektrostatische Potential durch einen annähernd exponentiellen Verlauf charakterisiert.^[61]

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2e^2c_s}{\varepsilon_0\varepsilon kT} \right)^{-1/2} \quad \text{Gl. 2.2-5}$$

Generell wird bei der Poisson-Boltzmann-Gleichung der Elektrolyt vereinfachend als ideale Lösung mit einheitlichen dielektrischen Eigenschaften angenommen. Die Ionen sind dabei Punktladungen und Korrelationseffekte zwischen ihnen werden nicht betrachtet.^[59]

Die von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelte und nach ihnen benannte DLVO-Theorie^[62] beschreibt durch Kombination der Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der elektrostatischen Abstoßung die Stabilität einer kolloidalen Dispersion. Die thermische Energie der Kolloide setzt sich dabei additiv aus der elektrostatischen Abstoßung und der Van-der-Waals-Anziehung zusammen. In Abb. 2.2-1 ist die Potentialkurve in Abhängigkeit vom Abstand der Partikel zueinander gezeigt. Hierbei ist ersichtlich, dass zwei Minima und ein Maximum auftreten. Damit eine kolloidal stabile Dispersion vorliegt, muss das Energiemaximum wesentlich größer als die thermische Energie der Partikel sein, welche sich im Bereich von kT befindet. Hierbei sind Energien größer als $25kT$ notwendig, welche durch ein hohes Zeta-Potential mit einem Betrag größer als 40 mV und geringe Elektrolytkonzentrationen erreicht werden können. Durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration sinkt das Energiemaximum. Gelangen die Partikel durch Überwinden einer Energiebarriere in das erste Energieminimum, führt dies zu irreversibler Aggregation. Bei großen Abständen können sich die Teilchen im zweiten Energiemaximum befinden, wodurch Agglomeration auftritt, welche jedoch reversibel ist.^[63]

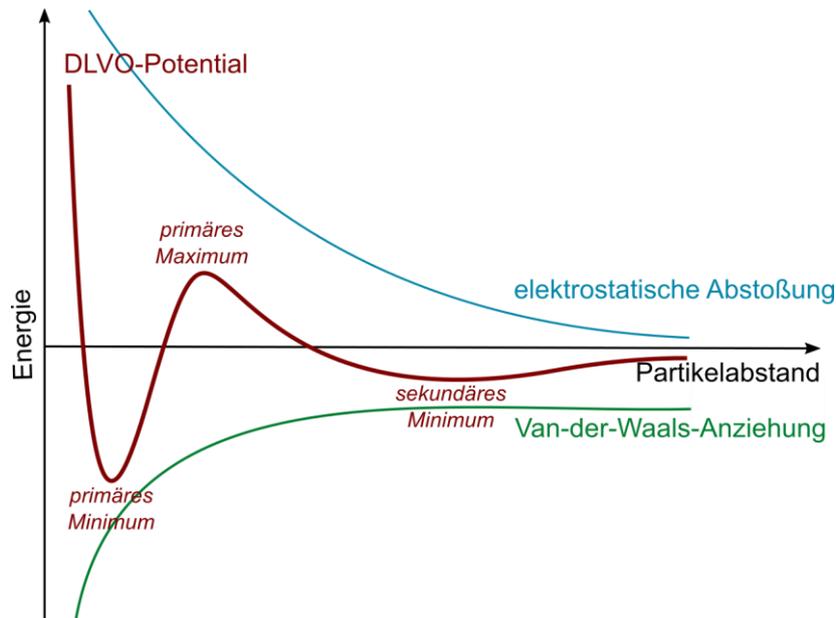


Abb. 2.2-1: Potentialkurve nach der DLVO-Theorie (rot) als Summe der einzelnen Wechselwirkungskräfte zwischen Kolloiden (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[64]).

Mit Hilfe der DLVO-Theorie können keine Wechselwirkungen zwischen Partikeln mit lediglich wenigen Nanometern Abstand beschrieben werden. Diese Kräfte können sowohl repulsiv oder attraktiv als auch oszillierend sein. Hydratationskräfte sind abstoßend und werden durch an die Oberfläche gebundene Wassermoleküle erzeugt und wirken über einen Bereich von 3-5 nm. Hingegen wirken attraktive hydrophobe Kräfte über einen Bereich von 0-10 nm, welcher auch bis zu 100 nm weit ausgedehnt sein kann. Solvatisierungskräfte haben wiederum eine kurze Reichweite und sind oszillierend. Diese treten durch induzierte Ordnung von Lösungsmittelmolekülen zwischen zwei Oberflächen in einem stark begrenzten Raum auf. Bei durch Verdampfung induzierter Selbstanordnung spielen hydrodynamische Kräfte eine entscheidende Rolle. An der Grenzfläche zwischen Partikel, Flüssigkeit und einem dritten Medium wirken weitreichende Kapillarkräfte. Auch sterische Kräfte durch Stabilisierung der Partikel mit Polymeren sind nicht zu vernachlässigen. Diese aufgeführten Kräfte stellen lediglich eine Auswahl dar, welche nicht mittels DLVO-Theorie beschrieben werden können.^[58,65]

2.2.2 Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Oberflächen

Die Adsorption von in Dispersion vorliegenden Nanopartikeln auf Oberflächen, welche reversibel oder irreversibel sein kann, beruht auf fundamentalen Wechselwirkungen wie der Van-der-Waals-Kraft, hydrophoben oder elektrostatischen Kräften. Ein entscheidender Parameter bei Betrachtung der Adhäsion von Partikeln an Oberflächen ist hierbei deren Oberflächenrauheit. Diese beeinflusst sowohl den Kontaktbereich von Partikel und Substrat als auch die Kapillarkräfte.^[66] Schaefer et al. beobachteten in diesem Zusammenhang für raue Oberflächen einen 50fach geringeren Wert für die Adhäsionskraft als theoretisch für glatte Oberflächen.^[67] Die Kapillarkraft sinkt hingegen um zwei Größenordnungen bei einem Anstieg der quadratischen Rauheit (*engl. root-mean-squared roughness, R_q*) von 2.5 nm auf 6 nm.^[68]

Kapillarkräfte zwischen Partikeln oder zwischen einem Partikel und einer Oberfläche werden durch flüssige Grenzflächen vermittelt, wobei zwei Arten unterschieden werden. Als normale Kapillarkräfte (Abb. 2.2-2) werden senkrecht wirkende Kapillarbrücken bezeichnet, wobei der Begriff „normal“ auf die Flächennormale zurückzuführen ist. Je nach Form können diese attraktiv (konkav) oder repulsiv (konvex) sein können. An flüssigen Grenzflächen befindliche Partikel führen zu Deformationen der andernfalls ebenen Grenzfläche. Durch Überlappen der dabei entstehenden Menisken zweier Partikel wirken laterale Kapillarkräfte (Abb. 2.2-2) zwischen diesen, welche ebenfalls attraktiv oder repulsiv sein können und im attraktiven Fall zu zweidimensionalen Aggregaten führen. Wird die Deformation der flüssigen Grenzfläche durch das Partikelgewicht und deren Auftriebskraft hervorgerufen, wirkt die Flotationskraft (Abb. 2.2-2). Ist die Grenzflächendeformation allerdings abhängig von den Benetzungseigenschaften der Oberflächen, wirkt die Immersionskraft (Abb. 2.2-2) zwischen den Partikeln.^[69]

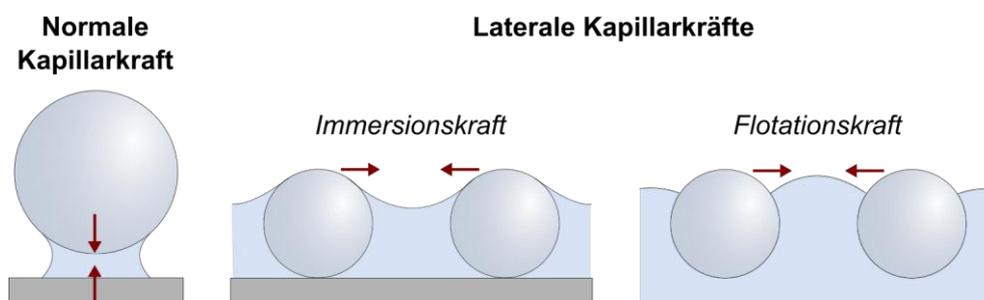


Abb. 2.2-2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kapillarkräfte (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[69]).

Grundsätzlich gilt, dass mit steigender Grenzflächendeformation auch die Kapillarkräfte ansteigen.^[69] Laterale Immersionskräfte führen beim Trocknen von auf Oberflächen befindlichen Partikeln zu zweidimensionalen Anordnungen bei Partikeln, welche wenig an der Oberfläche haften. Sind die Partikel fester an die Oberfläche gebunden, müssen zunächst die Adhäsionskräfte überwunden werden. Die lateralen Kapillarkräfte werden hierbei durch einen geringen Abstand der Partikel zueinander unterstützt. Des Weiteren haben die Benetzbarkeit der Partikel, deren Größe sowie die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsfilms Einfluss auf die Kapillarkräfte.^[70] Mathematisch gilt zwischen der lateralen Kapillarkraft F , dem Partikelradius R und der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsgrenzfläche σ der in Gl. 2.2-6 und Gl. 2.2-7 dargelegte Zusammenhang für die Flotationskraft beziehungsweise die Immersionskraft. Dabei ist K eine Bessel-Funktion erster Ordnung, welche vom Abstand der Partikelmittelpunkte L und der Kapillarlänge q abhängig ist. Die Kapillarlänge q ist wiederum von dem Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen den zwei Medien, der Gravitationsbeschleunigung g und der Grenzflächenspannung σ abhängig (Gl. 2.2-8).^[69]

$$F_{Flotation} \approx (R^6/\sigma)K_1(qL) \quad \text{Gl. 2.2-6}$$

$$F_{Immersion} \approx \sigma R^2 K_1(qL) \quad \text{Gl. 2.2-7}$$

$$q^2 = \Delta\rho g/\sigma \quad \text{Gl. 2.2-8}$$

Generell wird die Mobilität von Partikeln auf Oberflächen durch deren geometrische Form, die Rauheit von Partikeln und Substrat sowie die dazwischen wirkende Adhäsionskraft bestimmt.^[71]

Die Partikeldichte auf dem Substrat ist hingegen von der Oberflächenladung, der Partikelgröße, der Polydispersität, der Ionenstärke und dem pH-Wert der Lösung abhängig.^[72] Bei der Adsorption geladener Partikel auf einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche ist die maximale Oberflächenbelegung von der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln abhängig, welche gegenüber anziehenden interpartikulären Kräften dominiert. Die elektrostatische Wechselwirkung wird neben der Ladung der Partikel an sich durch die Ionenstärke des Dispersionsmediums bestimmt, wobei der maximale Bedeckungsgrad der Oberfläche mit sinkender Ionenstärke abnimmt.

Ebenso beeinflusst eine hohe Polydispersität der Partikel den Adsorptionsprozess stark, da kleinere Partikel in den Lücken zwischen größeren adsorbieren können und damit zu einem Anstieg der Oberflächenbedeckung führen.^[73] Bei interpartikulärer, elektrostatischer Abstoßung adsorbieren die Partikel in Abständen zueinander. Bei höheren Bedeckungen müssen die Partikel andere auf der Oberfläche befindliche Kolloide zur Seite stoßen, um sich Platz zum adsorbieren zu verschaffen. In realen Systemen ist die laterale Mobilität der Partikel allerdings durch chemische und physikalische Wechselwirkungen mit dem Substrat limitiert, wobei die Reibung ein entscheidender Faktor ist. Ist die Reibung zwischen adsorbierten Partikeln und Substrat so stark, dass das Partikel an der Oberfläche haftet, kann sich keine geordnete Partikelstruktur auf dem Substrat ausbilden.^[74]

Für die Modellierung des Adsorptionsprozesses von sphärischen Partikeln auf Oberflächen werden drei Arten von Modellen verwendet. Bei der *Random sequential adsorption* (RSA) werden Kreise (als Modelle für harte Kugeln) nacheinander auf die Oberfläche gegeben, wobei eine Oberflächendiffusion vernachlässigt wird. Für irreversibel angelagerte, harte Kreise wurde ein Limit von 54.7 % Oberflächenbedeckung erzielt, welches aufgrund der nicht möglichen Umstrukturierung der auf der Oberfläche befindlichen Kreise niedriger als bei einer dicht gepackten Anordnung ist.^[75] Variationen des RSA-Modells umfassen elektrostatische Wechselwirkungen^[76] und Effekte der Substratform,^[77] um nur einige Beispiele zu nennen. Bei Dichtefunktionaltheorien^[78] und anderen Integraltheorien liegt der Fokus auf der inhomogenen Flüssigkeitsstruktur. Bei dynamischen Simulationen wird hingegen die Bewegung einer Vielzahl von Partikeln in der Gesamtdispersion und am Substrat betrachtet.^[79]

2.3 Geordnete Strukturen von Nanopartikeln

2.3.1 Dreidimensionale kolloidale Strukturen

Als kolloidale Kristalle werden gleichmäßige, periodische Anordnungen mit Translationsinvarianz bezeichnet, welche aus monodispersen, kolloidalen Partikeln aufgebaut sind.^[9,80] In der Natur können kolloidale Kristalle bei der Kristallisation von Pflanzenviren, wie beispielsweise dem Tabakmosaikvirus beobachtet werden. Die farbigen Eigenschaften von Opalen sind auf die natürliche Ausbildung kolloidaler Kristalle bestehend aus Silica-Partikel zurückzuführen. Kolloidale Kristalle können aus

monodispersen organischen oder anorganischen Partikeln bestehen und werden in eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen klassifiziert,^[9] wobei sich in diesem Abschnitt auf dreidimensionale Anordnungen beschränkt wird. Kolloidale Kristalle finden Anwendung als Masken für kolloidale Lithographie,^[28] chemische Sensoren,^[81] im Bereich der Optik,^[82] aber auch bei der Datenspeicherung.^[83]

Aufgrund des Bedarfs in vielfältigen Anwendungsbereichen, existiert bereits eine Vielzahl an Methoden zur Darstellung dieser Strukturen. Üblicherweise beruhen die Verfahren auf Gravitations- und Kapillarkräften sowie elektrostatischen Kräften, welche zwischen den Partikeln wirken und für eine Selbstanordnung zu kolloidalen Kristallen essentiell sind.^[80] Silica- und Polymer-Partikel sind hierbei die meiststudierten Systeme. Sphärische Kolloide kristallisieren typischerweise in dicht gepackten fcc-Gittern. Bei den Herstellungsmethoden werden Verfahren unterschieden, welche auf der Anordnung von Partikeln an Flüssigkeitsgrenzflächen beruhen (beispielsweise die Langmuir-Blodgett-Technik) oder Methoden, bei welchen die Partikel direkt auf dem Substrat angeordnet werden.^[84] Zu letzteren zählt die konvektive Selbstanordnung von Partikeln, die eine der verbreitetsten und einfachsten Methoden für die Herstellung dreidimensionaler, kolloidaler Kristalle ist.^[84] Ursprünglich wurde diese Methode 1996 von Dimitrov und Nagayama für die Darstellung von dicht gepackten Monolagen genutzt.^[85] Bei der konvektiven Selbstanordnung wird ein Substrat vertikal in die kolloidale Suspension getaucht und das Lösungsmittel langsam verdunstet, wodurch eine Abscheidung der Partikel am Substrat stattfindet (Abb. 2.3-1).^[86]

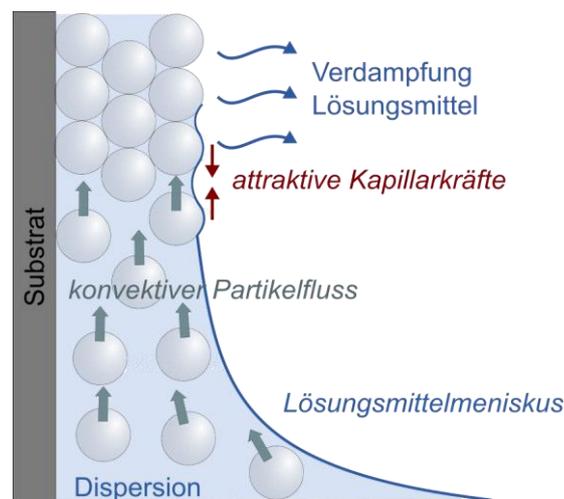


Abb. 2.3-1: Konvektive Selbstanordnung zur Darstellung dreidimensionaler, kolloidaler Kristalle (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[80]).

Hochgeordnete Strukturen werden dabei durch die Verdampfung des Lösungsmittels am Flüssigkeitsmeniskus in Kontakt mit der festen Oberfläche erzielt, da bei diesem Prozess konvektive Zugkräfte mit der elektrostatischen Abstoßung und der kapillaren Anziehung zwischen den Partikeln wirken. Um dies zu erzielen muss das Substrat mit Lösungsmittel benetzt sein, sodass ein geringer Kontaktwinkel am Meniskus erzielt wird. Zwischen Substrat und Partikeln sollte lediglich eine geringe Wechselwirkung bestehen, damit die Kolloide mobil sind und so eine dicht gepackte Anordnung erzeugt werden kann.^[84] Beim Verdampfen des Lösungsmittels ist eine höhere Verdampfungsrate an der Spitze des Meniskus vorhanden als im Rest der Lösung. Dadurch wird in Richtung des Meniskus ein konvektiver Fluss erzeugt, sodass die Menge des verdampfenden Lösungsmittels kompensiert wird. Auf diese Weise werden stets Partikel zum Meniskus transportiert, welche sich aufgrund von zwischen den Partikeln wirkenden lateralen Kapillarkräften dicht gepackt anordnen (Abb. 2.3-1). Beeinflusst wird dieser Prozess durch die Partikelkonzentration, Feuchtigkeit und Temperatur der Umgebung. Diese Methode ist für einen breiten Bereich von Partikelgrößen und Arten anwendbar, solange die Partikel im Lösungsmittel stabil sind. Der Vorteil dieser Technik liegt in der einfachen Durchführbarkeit, Universalität und Kosteneffizienz.^[86]

2.3.2 Zweidimensionale kolloidale Strukturen

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen dreidimensionalen kolloidalen Kristallen, bestehen zweidimensionale kolloidale Strukturen lediglich aus einer geordneten Monolage von Kolloiden.^[9] Es werden sowohl dicht gepackte als auch nicht dicht gepackte Strukturen unterschieden, wobei in diesem Abschnitt lediglich erstere betrachtet werden. Die zweidimensionalen kolloidalen Kristallen finden zum einen Anwendung als Schablonen zur Darstellung von mit Metallen strukturierten Oberflächen, welche wiederum im Bereich der Oberflächenplasmonenresonanz oder als Sensoreinheiten genutzt werden können.^[87] Zum anderen können durch Verwendung von Nanopartikelmonolagen als Oberflächenbeschichtung antireflektierende,^[3] selbst-reinigende^[1] oder wasserabweisende^[88] Eigenschaften erzeugt werden. Zur Darstellung der Strukturen steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung, welche sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Zum einen kann eine direkte Anordnung der Kolloide auf der Oberfläche stattfinden, zum

anderen werden Verfahren genutzt, welche auf einer Anordnung an einer Flüssigkeitsgrenzfläche beruhen.^[89]

Zu den Methoden der direkten Abscheidung der Nanopartikel auf einer Oberfläche zählen verdampfungsinduzierte Verfahren. Diese setzen eine geringe Partikel-Substrat-Wechselwirkung voraus, wobei ebenfalls die Oberflächenenergie und die Benetzungseigenschaften sowohl von Partikeln als auch Substrat die Anordnung beeinflussen.^[89] Denkov et al. beobachteten als erste die Dynamik der Lösungsmittelverdampfung eines Tropfens verdünnter Nanopartikel-Dispersion auf einer glatten Oberfläche, welche in einer zweidimensionalen hexagonalen Anordnung der Partikel resultierte. Als Hauptfaktoren für diesen Selbstanordnungsprozess ermittelten sie hierbei die attraktiv wirkenden Kapillarkräfte sowie den konvektiven Transport der Partikel.^[90] Später entwickelte diese Gruppe einen Tauchbeschichtungsprozess, eine vertikale Abscheidungsmethode, bei welcher durch Herausziehen einer Oberfläche aus einer Dispersion die Partikelabscheidung am Substrat stattfindet.^[85] Kim et al. entwickelten ein horizontales Verfahren, bei welchem sich eine kolloidale Dispersion zwischen zwei Glasplatten befindet. Durch Verschieben des Substrates kann so eine Modifikation des Meniskus hervorgerufen werden.^[91] Eine schnell durchführbare und reproduzierbare Möglichkeit zur Darstellung von zweidimensionalen kolloidalen Kristallen ist die Rotationsbeschichtung, bei welcher eine Dispersion mit hoher Scherrate über das Substrat fließt, wobei die Kolloide dicht gepackt werden.^[92] Bei der elektrophoretischen Deposition wird durch die angelegte Spannung bei einer zwischen zwei Elektroden befindlichen Dispersion eine Bewegung der Partikel zur Elektrode hin induziert.^[93]

Bei den an Flüssigkeitsgrenzflächen durchgeführten Verfahren besteht der Vorteil in dem Transfer der Monolagen auf eine Vielzahl von Substratarten. Dementsprechend können damit auch hydrophobe oder topographisch strukturierte Oberflächen beschichtet werden.^[89] Bei der vielfach angewendeten Langmuir-Blodgett-Technik werden die auf einer Flüssigkeitsoberfläche verteilten Nanopartikel mit Hilfe einer Barriere zu dicht gepackten Monolagen komprimiert und auf einem Substrat abgeschieden.^[94]

Durch die Kontrolle und Modifikation des Selbstanordnungsprozesses können strukturierte kolloidale Kristalle dargestellt werden. Bei Verwendung zweier Sorten von Nanopartikeln können binäre Kristalle erzeugt werden.^[95]

2.3.3 Nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen

Die hohe Attraktivität nicht dicht gepackter Anordnungen liegt in der größeren photonischen Bandlücke im Vergleich zu dicht gepackten Kristallen begründet,^[96] sodass sie im Bereich der Photonik als volloptische Chips,^[4] optische Schalter^[97] und lichtemittierende Dioden^[98] verwendet werden. Die Darstellung von nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen ist noch immer eine Herausforderung, trotz ihres Bedarfs in diversen Anwendungsgebieten. Diese Strukturen werden als Antireflexbeschichtungen,^[13,14] superhydrophobe Oberflächen^[2] oder als Substrate für Wechselwirkungsstudien^[99] verwendet. Gleichzeitig bieten sie auch vielseitige Möglichkeiten als Template zur Synthese mesoskopischer Gold- und Silberringe,^[7] Siliziumringe,^[12] Hybridpartikel,^[100] heterogener Mikroschalen^[101] oder poröser Membranen.^[6]

Die Verfahren, welche zurzeit zur Darstellung von nicht dicht gepackten Monolagen bestehend aus Nanopartikel verwendet werden, gehen zum einen von dicht gepackten Anordnungen aus. Dabei werden die Nanopartikel mittels Plasmaätzen^[15,100] oder reaktivem Iontiefenätzen^[16] in ihrer Größe minimiert. Werden dicht gepackte Strukturen auf Elastomeren erzeugt, kann durch mechanische Dehnung des Substrates eine nicht dicht gepackte Monolage erhalten werden.^[17,18] Zum anderen werden Nanopartikel mit einem Polymer durch Rotationsbeschichtung auf eine Oberfläche gebracht, wobei das Polymer im Anschluss entfernt wird.^[21] Durch die Selbstanordnung von Nanopartikeln an der Flüssigkeit-Luft-^[20] oder Flüssigkeit-Flüssigkeit-Grenzfläche^[19] und anschließendem Transfer auf ein festes Substrat, die Templat-gerichtete Selbstanordnung von Nanopartikeln auf Oberflächen^[102,103] oder die Nutzung optischer Pinzetten^[22,104] werden ebenfalls nicht dicht gepackte Monolagen erhalten.

2.3.4 Nutzung geordneter Nanopartikelstrukturen als Template

Die in den voran gegangenen Abschnitten beschriebenen kolloidalen Strukturen werden häufig als Template verwendet. Gemein ist diesen Modifikationen das Ziel in Hinblick auf deren Nutzung beispielsweise im Bereich der Optik als photonische Strukturen.^[105,106]

Dreidimensionale, kolloidale Kristalle werden zur Darstellung poröser Materialien genutzt. Hierzu werden die zwischen den Nanopartikeln befindlichen Lücken mit einem anderen

Material gefüllt, sodass nach der chemischen oder thermischen Entfernung des Templats ein inverses Replikat entsteht. Aufbau und Form dieser Struktur sind hierbei abhängig von dem kolloidalen Kristall. Als Templat-Partikel dienen meist Silica- oder Polymer-Kolloide, da diese durch Ätzen mit Flusssäure beziehungsweise Auflösen mit einem geeigneten Lösungsmittel gut entfernt werden können.^[107] Die Lücken des kolloidalen Kristalls können mit jeder in einen Feststoff konvertierbaren Flüssigkeit gefüllt werden. Generell gibt es für die Infiltration der Zwischenräume eine Vielzahl von Verfahren,^[108] auf die an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen wird. Eine andere Methode ist die Füllung der Lücken mit kleineren Partikeln, was durch die gleichzeitige Anordnung der kleineren mit den als Templat dienenden größeren Partikeln erfolgen kann.^[109] Des Weiteren können auch direkt Kern-Schale-Partikel als kolloidale Kristalle angeordnet werden, was einen Einfluss auf die Dicke des porösen Materials mit sich bringt.^[110]

Eine enorme Vielfalt an Strukturen auf Oberflächen können unter Verwendung von hexagonal dicht gepackten zweidimensionalen Strukturen erhalten werden, was als kolloidale Lithographie bezeichnet wird.^[111] Auf diese Weise konnten beispielsweise bereits mit Nanodreiecken,^[112,113] Nanoröhren,^[114] Nanoschalen,^[115] Nanoporen^[116] oder Nanospitzen^[117] strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Durch kontrollierte Materialabscheidung oder Ätzverfahren können die nanoskopischen Strukturen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien dargestellt werden. Generell werden je nach Material andere Verfahren für die Abscheidung angewendet. Hierbei wird zwischen Abscheidungen an der Gas-Feststoff-, Flüssigkeits-Feststoff- und an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche unterschieden. Bei ersterem findet die Deposition sowohl auf den Nanopartikeln als auch auf der Oberfläche statt. Durch senkrechte Materialabscheidung können so Metalldreiecke auf dem Substrat erzeugt werden.^[112,113] Bei winkelabhängiger Abscheidung können weitere vielfältig strukturierte Oberflächen produziert werden,^[118] wohingegen durch Wachstumsprozesse Nanoröhren generiert werden können.^[114] Durch vorherige Deformation der Nanopartikelstruktur^[119], anschließende elektrochemische^[120] oder thermische^[121] Behandlung können die Metallstrukturen variiert werden. Die elektrochemische Abscheidung ist ein Prozess an einer Flüssigkeits-Feststoff-Grenzfläche, mit welchem beispielsweise angeordnete Zinkoxid-Nanostäbchen/-drähte dargestellt werden konnten.^[122] Bei der Gas-Flüssigkeits-Grenzflächenabscheidung dienen kolloidale, an der Lösungsmittelgrenzfläche befindliche Monolagen als Schablone für freistehende,

strukturierte Filme.^[123] Die zweidimensionalen, hexagonal dicht gepackten Kristalle dienen ebenfalls häufig in Verbindung mit Ätzverfahren als Schablonen. Durch Ätzen der Freiräume zwischen Partikeln können ebenfalls Nanostrukturen erzeugt werden. Hierbei wird zwischen trockenen, wie dem reaktiven Ionenätzen, und nassen Verfahren durch stark korrosive Ätzmittel unterschieden.^[106,124]

Neben den zweidimensionalen dicht gepackten Kolloidstrukturen werden ebenfalls nicht dicht gepackte Monolagen als Template verwendet. Ähnlich wie die dicht gepackten Kristalle dienen sie als Schablonen für Metallabscheidungen auf Oberflächen oder Ätzverfahren, wodurch nicht dicht gepackte Lochstrukturen entstehen.^[125,126] Gleichzeitig werden die nicht dicht gepackten Monolagen auch als Template für die direkte Selbstanordnung von Partikeln genutzt.^[125] Mit den nicht dicht gepackten Anordnungen können außerdem Metallringe^[7] oder scheibenförmige Strukturen^[127] erzeugt werden, welche sich in definierten Abständen zueinander befinden.

2.4 Charakterisierungsmethoden

Die Eigenschaften von Nanopartikeln, wie beispielsweise deren Größe, Form, Oberflächenmorphologie sowie -chemie oder das Ausmaß von Agglomeration sind in Hinblick auf deren Verwendung bedeutsam. Aufgrund von technologischen Entwicklungen können diese Charakteristika heutzutage mit einer Bandbreite an Methoden analysiert werden.

2.4.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine einfache und gebräuchliche Methode zur Charakterisierung von kolloidalen Dispersionen. Über einen Größenbereich von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern können mit diesem Verfahren Partikelgrößen nicht-destruktiv bestimmt werden.^[128] Die DLS basiert auf dem Tyndall-Effekt und der brownischen Bewegung von Kolloiden in Lösung. Im experimentellen Aufbau durchstrahlt ein monochromatischer Laser eine Partikeldispersion. Über einen Photonendetektor wird die Streuintensität der Partikel erfasst.^[129] Die Intensität des gestreuten Lichts ist hierbei zeitabhängig, da die Partikel nicht stationär in der Dispersion vorliegen, sondern sich ihre Position aufgrund der brownischen Bewegung zufällig im Raum

verändert. Dementsprechend besteht eine zeitliche Abhängigkeit des gestreuten Lichts, sodass eine Intensitätsfluktuation über die Zeit gemessen werden kann, welche vom Diffusionskoeffizienten der Partikel abhängig ist.^[128] Mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 2.4-1) kann der Diffusionskoeffizient sphärischer Partikel beschrieben werden. Der Diffusionskoeffizient D steht in Abhängigkeit von der Boltzmannkonstante k_B , der absoluten Temperatur T , der Viskosität η_0 und dem hydrodynamischen Durchmesser d .^[130]

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi\eta_0 d} \quad \text{Gl. 2.4-1}$$

Diese Gleichung ist lediglich für nicht wechselwirkende, kugelförmige Partikel gültig, wird jedoch trotz dessen auch allgemein angewandt.^[130] Da kleine Partikel schneller durch das Medium diffundieren als große und somit relativ einen größeren Diffusionskoeffizienten aufweisen, wird auch eine schneller fluktuierende Signalintensität erzeugt.^[128] Aus dem Diffusionskoeffizienten kann somit die Geschwindigkeit und damit auch die Größe der Partikel im flüssigen Medium bestimmt werden.^[130] Quantitative Aussagen werden durch eine Signalprozessierung mit Hilfe von Autokorrelationsfunktionen erhalten (Gl. 2.4-2). Die gestreute Intensität I zur Zeit t wird in mehreren Zeitintervallen $t + \tau$ analysiert, wobei τ die Verzögerungszeit darstellt.^[128]

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Gl. 2.4-2}$$

Wird dieser Prozess über einen bestimmten Zeitraum wiederholt, kann ein Korrellogramm generiert werden. Der Diffusionskoeffizient D (Gl. 2.4-3) wird dabei aus dem Abfall der Korrelationsfunktion berechnet. Hierbei ist Γ die Abklingkonstante und q die Größe des Streuvektors.^[129] Der Streuvektor (Gl. 2.4-4) ist vom Brechungsindex n des Mediums, der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts und dem Streuwinkel θ abhängig.^[131]

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad \text{Gl. 2.4-3}$$

$$q = 4\pi n \sin \frac{\theta}{2} / \lambda \quad \text{Gl. 2.4-4}$$

Eine Autokorrelationsfunktion in Form einer schnell fallenden Exponentialfunktion mit großer Abklingkonstante wird für kleine Partikel erhalten. Eine Zunahme des Streuwinkels führt zu einem Sinken der Abklingkonstante. Ist die Partikeldispersion polydispers wird

eine Autokorrelationsfunktion (Gl. 2.4-5) erhalten, die aus einer Summe von Exponentialfunktionen besteht, welche unterschiedliche Abklingkonstanten aufweisen. A_i ist hierbei die relative Intensität des gestreuten Lichts eines Partikels.^[132]

$$g^1(\tau) = B \cdot \sum_i (A_i \cdot \exp(-\Gamma\tau)) \quad \text{Gl. 2.4-5}$$

Um die Partikelgröße anhand der dynamischen Lichtstreuung zu bestimmen, kann die Kumulantenmethode verwendet werden. Die Autokorrelationsfunktion des gestreuten Lichts $g^{(1)}(\tau)$ wird logarithmiert und zur Bestimmung des Koeffizienten K_m an ein Polynom in τ angepasst (Gl. 2.4-6).^[131]

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = \sum K_m (-\tau)^m / m! \quad \text{Gl. 2.4-6}$$

Die mittlere Abklingkonstante $\langle \Gamma \rangle$ entspricht dem Koeffizienten erster Ordnung bzw. der Steigung von $\lg(g^{(1)}(\tau))$. Unter Verwendung von Gl. 2.4-1 und Gl. 2.4-3 kann daraus der durchschnittliche Diffusionskoeffizient sowie der Partikeldurchmesser bestimmt werden.^[131]

Einen Überblick über die Größenverteilung der Nanopartikel in einer Dispersion kann über den Polydispersitätsindex erhalten werden. Dieser entspricht dem Koeffizienten zweiter Ordnung dividiert durch das Quadrat der mittleren Abklingkonstante.^[132]

2.4.2 Elektrophoretische Lichtstreuung

Die Stabilität vieler Partikel in Flüssigkeiten wird durch eine positive oder negative Oberflächenladung beeinflusst.^[131] Hierbei wird der elektrische Zustand der geladenen Oberfläche über die räumliche Verteilung der Ionen um das Partikel herum definiert. Physikalisch gesehen ergibt sich zur Beschreibung der Ladungsverteilung um das Partikel herum modellhaft eine elektrochemische Doppelschicht (Abb. 2.4-1), welche aus Stern-Schicht und diffuser Schicht besteht.^[133] Um die elektrische Neutralität in Flüssigkeit zu erhalten befinden sich Ionen mit entgegengesetzter Ladung nahe an der Partikeloberfläche. Diese stark an die Oberfläche gebundenen Ionen definieren die Stern-Schicht. Mit zunehmenden Abstand zur Oberfläche hin sinkt die Konzentration der Gegenionen, da

diese sich durch thermische Diffusion in der Flüssigkeit bewegen. Somit wird die auf die Stern-Schicht folgende Schicht als diffuse Schicht bezeichnet. Durch die brownische Bewegung der Partikel in Flüssigkeit bewegen sich nicht allein die Ionen der Stern-Schicht mit dem Partikel mit, sondern es wird angenommen, dass auch ein Teil der diffusen Schicht sich mit den Partikeln bewegt. Als Scherebene wird der Bereich zwischen Ionen der diffusen Schicht, welche sich mit dem Partikel bewegen (ortsgebundene Ionen) und jenen, welche sich nicht mit diesem mitbewegen (bewegliche Ionen) bezeichnet. Das Potential an dieser Ebene wird als Zeta-Potential definiert und ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel und damit der Dispersionsstabilität (Abb. 2.4-1).^[131] Das Zeta-Potential wird durch die Beschaffenheit der Oberfläche der Partikel, deren Ladung, welche oftmals durch den pH-Wert bestimmt wird, die Elektrolytkonzentration und deren Art, sowie das Lösungsmittel beeinflusst.^[133] Ein betragsmäßig hohes Zeta-Potential weisen aufgrund der hohen elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln stabile Dispersionen auf, wohingegen bei einem geringen Zeta-Potential die Wahrscheinlichkeit für Partikelkollisionen und damit Aggregatbildung steigt.^[131]

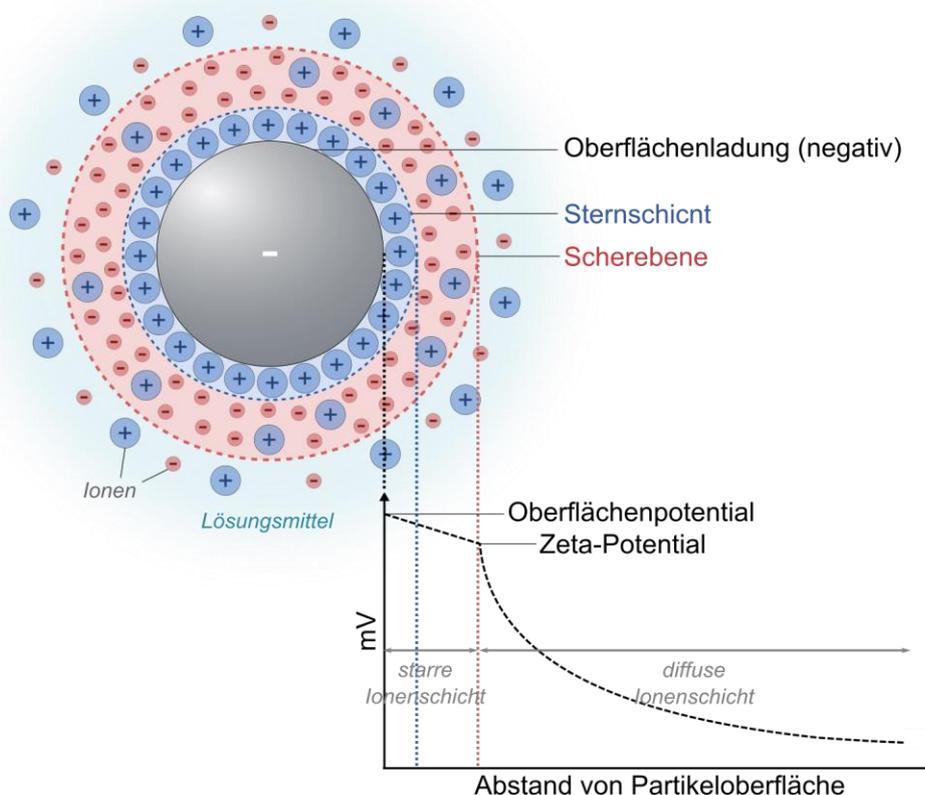


Abb. 2.4-1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht und des Zeta-Potentials (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[134]).

Wird ein elektrisches Feld an eine Dispersion geladener Partikel angelegt, so bewegen sich die Partikel zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Dabei ist die Geschwindigkeit proportional zur Ladung der Partikel. Über die Messung der Geschwindigkeit der Partikel kann bei diesem Vorgang deren Zeta-Potential bestimmt werden. Als Messmethode wird dafür üblicherweise die elektrophoretische Lichtstreuung genutzt.^[131] Als Elektrophorese wird die Verschiebung in Flüssigkeit befindlicher kolloidaler Partikel oder gelöster Moleküle unter Anlegen eines elektrischen Feldes bezeichnet. Dabei bewegen sich lediglich die Partikel und die Flüssigkeit befindet sich in Ruhe.^[133] Bei der elektrophoretischen Lichtstreuung wird die Partikelgeschwindigkeit durch Bestrahlen der Partikeldispersion mit Laserlicht und der Detektion des gestreuten Lichts gemessen. Die Frequenz des gestreuten Lichts ist in Bezug zum einfallenden Licht verschoben und proportional zur Geschwindigkeit der Partikelbewegung, was auf dem Dopplereffekt beruht. Die Frequenzverschiebung ν_D des gestreuten Licht steht im Zusammenhang mit der Mobilität U der Partikel und ist abhängig von deren Streuvektor q , der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, dem Brechungsindex n des Mediums und dem Streuwinkel θ (Gl. 2.4-7).^[131]

$$\nu_D = \frac{U \cdot q}{2\pi} \cos \frac{\theta}{2} = \frac{U \cdot n}{\lambda} \sin \theta \quad \text{Gl. 2.4-7}$$

mit $q = \frac{4\pi n \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$

In wässrigen, elektrolythaltigen Lösungen wird das Zeta-Potential ζ über die Smoluchowski-Gleichung (Gl. 2.4-8) bestimmt. Hierbei sind ε_0 und ε_r die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und des Lösungsmittels und η die dynamische Viskosität.^[131]

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} U \quad \text{Gl. 2.4-8}$$

2.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Aufgrund ihrer wesentlich höheren Auflösung gegenüber der Lichtmikroskopie ist die Elektronenmikroskopie in vielen Bereichen heutzutage unerlässlich. Neben dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden heutzutage vermehrt Rasterelektronenmikroskope (REM) in unterschiedlichsten Bereichen wie der medizinischen Forschung, der Materialforschung, in der Halbleiterindustrie oder auch der Forensik eingesetzt.^[135]

Vom Aufbau her (Abb. 2.4-2) besteht ein REM aus einem elektronenoptischem System, einem Probenhalter, verschiedenen Detektoren, einer Bildabbildungseinheit und dem operativen System. Ebenso wie der Raum um die Probe herum wird auch das elektronenoptische System unter Hochvakuum gehalten. Dieses besteht aus einer Elektronenkanone (Abb. 2.4-2, blau), Kondensorenlinse (Abb. 2.4-2, rot) und einer Objektivlinse (Abb. 2.4-2, lila) zur Erzeugung und Fokussierung des Elektronenstrahls. Durch Ablenkspulen (Abb. 2.4-2, grün) wird der Elektronenstrahl über die Probenoberfläche geführt.^[136,137] Als Elektronenkanonen werden unter anderem zwei Sorten von Feldemissionsquellen genutzt. Diese sind zum einen die thermische Feldemission und zum anderen, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten REM, die Kaltfeldemission. Bei letzterer werden Elektronen durch ein hohes elektrisches Feld zum Tunneln durch eine Potentialbarriere gebracht, wobei die Kathode auf Raumtemperatur bleibt.^[138]

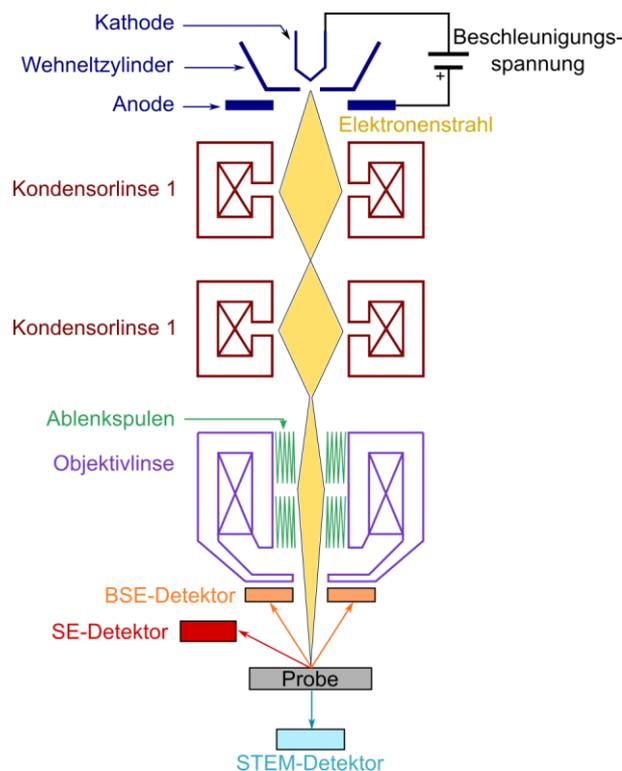


Abb. 2.4-2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[137]).

Das REM wird hauptsächlich zur Abbildung von Probenoberflächen genutzt. Hierbei wird die Probe mittels eines Elektronenstrahls zweidimensional abgerastert. Dabei werden Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE) und Röntgenstrahlung von der

Oberfläche emittiert aus welchen schließlich mittels unterschiedlicher Detektoren (Abb. 2.4-3) ein Bild erzeugt wird.^[136,138,139]

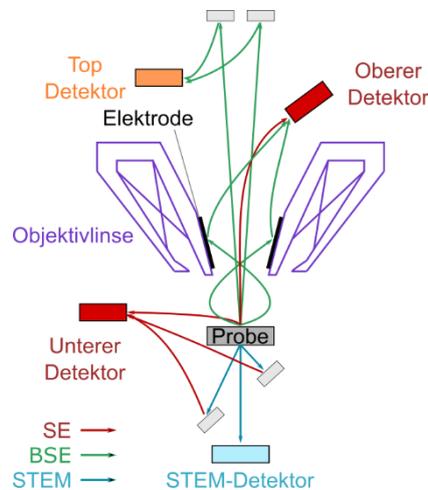


Abb. 2.4-3: Anordnung der Detektoren des in dieser Arbeit verwendeten REM (erstellt in Anlehnung an die Literatur^[140])

Beim Eindringen des auf die Probe treffenden Elektronenstrahls werden durch die Emission der Valenzelektronen der Atome Sekundärelektronen erzeugt, welche eine geringe Energie von unter 50 eV besitzen.^[136,139] Werden diese auf der Probenoberfläche erzeugt, werden sie emittiert und können mit einem Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor) detektiert werden. Sekundärelektronen, welche in tieferen Regionen der Probe erzeugt werden, werden durch Wechselwirkungen mit weiteren Atomen dieser Probe absorbiert. Generell entstehen verschiedene Helligkeiten im Bild durch die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen und durch unterschiedliche Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Probe. Elektronen, welche rückgestreut werden oder aus der Probe emittiert werden, wenn der einfallende Elektronenstrahl an der Probe gestreut wird, werden als Rückstreuungselektronen bezeichnet.^[136] Diese besitzen im Vergleich zu den Sekundärelektronen eine höhere Energie mit über 50 eV und liefern damit auch Informationen über tiefere Regionen der Probe und deren Zusammensetzung.^[136,139] Mit steigender Atomnummer steigt auch die Ausbeute an Rückstreuungselektronen, was dazu führt, dass schwere Atome im Bild heller abgebildet werden als leichte. Generell führt eine Änderung der Beschleunigungsspannung zu einer höheren Eindringtiefe des Elektronenstrahls, wodurch die Informationsdichte aus dem Probeninneren steigt und der Kontrast der Probenoberfläche herabgesetzt wird.^[136] Neben der Beschleunigungsspannung der Elektronen, welche beim REM üblicherweise bei maximal 30 kV liegt, kann

durch den Benutzer unter anderem noch der Arbeitsabstand, das heißt der Abstand von Probe zu Objektivlinse oder der Blendendurchmesser der Objektivlinse zur Kontrolle der sphärischen Abweichung eingestellt werden.^[135] Analog zum TEM kann am REM die Probe auch im Rastertransmissionselektronenmikroskop-Modus (STEM) mit geeigneten Detektoren analysiert werden. Wie beim TEM werden dabei die die Probe durchdringenden Elektronen detektiert, welche beim Abrastern der Probe entstehen.^[138] Das in dieser Arbeit verwendete REM weist bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand von 4 mm eine Auflösung von 1 nm auf.

2.4.4 Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion

Zur Untersuchung von Prozessen an Grenzflächen wie molekularen Erkennungsreaktionen an funktionalisierten Oberflächen, Grenzflächeneigenschaften wie Viskoelastizität, Rauheit, Hydrophathie, Ladungszustand oder Wassergehalt von Proteinen oder Polymeren hat sich die Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsaufzeichnung (QCM-D) etabliert.^[141] Die QCM basiert auf dem piezoelektrischen Effekt eines Quarz-Einkristalls. Die Piezoelektrizität, welche die Erzeugung elektrischer Ladung an der Oberfläche eines Festkörpers durch Zug, Druck oder Torsion darstellt, wurde erstmals 1880 von den Gebrüdern Curie beschrieben. Wird hingegen durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes eine mechanische Deformation erzeugt, wie es der Fall bei der QCM ist, wird dies als reziproker piezoelektrischer Effekt bezeichnet.^[141] Durch die dabei auftretende Oszillation des Quarzes werden akustische Wellen erzeugt, welche zur Messung der adsorbierten Masse genutzt werden.^[142] 1959 ebnete Sauerbrey den Weg für diese analytische Methode, indem er einen linearen Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung Δf eines Schwingquarzes und der Massenbelegung φ formulierte. Die sogenannte Sauerbrey-Gleichung ist in Gl. 2.4-9 dargestellt, wobei die Massenbelegung φ von der Masse der Fremdschicht Δm sowie der Fläche des Quarzkristalls F abhängig ist. Die Schichtwägemempfindlichkeit C umfasst mit d die Dicke des Quarzkristalls, ρ die Dichte des Quarzes und f_0 die Grundfrequenz.^[143]

$$\Delta f = -\varphi \cdot C \quad \text{Gl. 2.4-9}$$

$$\text{mit } \varphi = \frac{\Delta m}{F} \quad \text{Gl. 2.4-10}$$

$$\text{und } C = \frac{f_0}{\rho \cdot d} \quad \text{Gl. 2.4-11}$$

Um die Sauerbrey-Gleichung zu verwenden, muss die Masse des adsorbierten Materials klein sein im Vergleich zum Quarzkristall, die Masse muss starr und gleichmäßig über den aktiven Bereich des Kristalls verteilt sein.^[142] Dementsprechend kann die abgeschiedene Masse im weitesten Sinne gewogen werden, was zur Namensgebung dieser Methode geführt hat. Im Vergleich zur Feinwaage ist die QCM mit einer Nachweisgrenze von wenigen Nanogramm etwa um einen Faktor 100 empfindlicher.^[141]

In der QCM werden AT-cut-Quarze verwendet, welche aus einem stabförmigen Quarzkristall in einem Winkel von 35.25° zur kristallografischen z-Achse herausgeschnitten werden. Diese sind aufgrund ihrer hohen Frequenzstabilität und eines Temperaturkoeffizienten von annähernd null im Bereich von $0-50^\circ\text{C}$ weit verbreitet. Mit der Dicke des Quarzkristalles sinkt die Resonanzfrequenz des Kristalls. Üblich sind AT-cut-Quarze mit Grundresonanzfrequenzen im Bereich von 5-30 MHz, wobei 5 MHz-Kristalle eine Dicke von 0.33 mm aufweisen und 30 MHz-Kristalle lediglich $55\ \mu\text{m}$ dick sind. Die Schichtwägemempfindlichkeit ist in der Mitte des Quarzes am größten und sinkt zu den Elektrodenrändern hin auf null ab.^[141]

Seit 1980 wird die QCM im Gegensatz zu ihrer ursprünglichen Nutzung im Vakuum bzw. in der Gasphase auch in flüssiger Umgebung genutzt. Dabei werden jedoch die Bedingungen von Sauerbrey verletzt, da die flüssige Phase viskose und elastische Eigenschaften aufweist, welche die Frequenzänderung beeinflussen. Dementsprechend wird im flüssigen Medium zusätzlich die Dissipation betrachtet. Die Dissipation entspricht dem Verhältnis aus der während eines Oszillationszyklus verlorenen Energie $E_{\text{dissipiert}}$ und der im Oszillationssystem gespeicherten Energie $E_{\text{gespeichert}}$. Dieser Zusammenhang ist in Gl. 2.4-12 aufgeführt.^[142]

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_{\text{dissipiert}}}{2\pi E_{\text{gespeichert}}} \quad \text{Gl. 2.4-12}$$

Mit einer QCM-D können dementsprechend neben der Änderung der Resonanzfrequenz Δf und damit der auf der Sensoroberfläche angelagerten Masse auch die viskoelastischen Eigenschaften der Schicht bestimmt werden.^[142] Bei heterogenen Schichten wird neben den

auf der Sensoroberfläche adsorbierten Molekülen oder Partikeln das umgebene Lösungsmittel ebenfalls als Masse registriert und beeinflusst sowohl Δf als auch ΔD .^[144] Um den Einfluss des Lösungsmittels und damit einhergehende hydrodynamische Effekte in derartigen, komplexen Systemen zu veranschaulichen, erwiesen sich beispielsweise Ansätze als hilfreich, bei welchen das Lösungsmittel in Form eines Kegelstumpfes betrachtet wurde.^[144,145]

3 Experimentalteil

3.1 Chemikalien

Chemikalie	CAS- Nummer	Hersteller	Reinheit
wässrige Ammoniaklösung	7664-41-7	Carl Roth	25-27 %
<i>L</i> -Arginin	74-79-3	Fluka	99.5 %
Cyclohexan	110-82-7	Carl Roth	99.5 %
Ethanol	64-17-5	Berkel AHK	100 %
Hydroxylaminhydrochlorid	5470-11-1	Aldrich	99.999 %
Isopropanol	67-63-0	Aldrich	≥ 99.5 %
Kaliumcarbonat	584-08-7	Riel de Haen	
Kaliumpersulfat	7727-21-1	Aldrich	99 %
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS)	4420-74-0	Aldrich	95 %
11-Mercaptoundecansäure (MUA)	71310-21-9	Aldrich	95 %
Methanol	67-56-1	Aldrich	99.8 %
<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N</i> '-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDC)	25952-53-8	Fluka	98 %
<i>N</i> -(6-Aminohexyl)-aminopropyltrimethoxysilan (AHAPS)	51895-58-0	ABCR	92 %
Natriumchlorid	7647-14-5	Carl Roth	≥ 99.5 %
Natriumdodecylsulfat (SDS)	151-21-3	Merk	85 %
Natriumdodecylsulfat (SDS)	151-21-3	Fisher Scientific	Elektrophoretische Klasse
Natriumhydroxid	1310-73-2	Carl Roth	≥ 99 %
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid (NHS)	6066-82-6	Aldrich	98 %
Styrol (Stabilisator: 4-Tertbutylcatechol)	100-42-5	Aldrich	99 %
Tetrachlorgold(III)-säure Trihydrat	16961-25-4	Acros Organics	mind. 49.0 %
Tetraethylorthosilicat (TEOS)	78-10-4	Fluka	99 %
Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid	124-64-1	Aldrich	80 % in Wasser
Toluol	108-88-3	VWR Chemicals	99 %
Wasserstoffperoxid	5470-11-1	Carl Roth	30 %

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bilder im Sekundärelektronen (REM)- bzw. im Transmissionselektronen (STEM)-Modus wurden an einem Hitachi SU8030 EM aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 3 kV bzw. 30 kV im REM- bzw. im STEM-Modus. Aufnahmen im STEM-Modus wurden für die Größenbestimmung der Partikel genutzt. Zur Charakterisierung von Partikeln im STEM- oder REM-Modus wurden kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze (Carbon Support Films (9 nm), 400 mesh Cu, Quantifoil Micro Tools GmbH) in die kolloidale Dispersion getaucht und getrocknet. Partikelanordnungen auf Substraten wurden ohne vorheriges Besputtern im REM-Modus vermessen. Dazu wurde das Substrat mit einem Kohlenstoffklebeband auf dem Probenhalter befestigt und mit Kupferklebeband gegebenenfalls (bei kolloidalen Kristallen und konkav strukturierten Goldsubstraten) kontaktiert. Anhand von REM-Aufnahmen konnten die Partikelpositionen und damit die Abstände nächster Nachbarn bestimmt werden. Alle Auswertungen der Bilder erfolgten mit Hilfe des Programms FIJI.^[146]

3.2.2 Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D)

QCM-D-Messungen wurden in einer Standard-Flusszelle mit dem Gerät Q-Sense E1 (Biolin Scientific) durchgeführt. Es wurden gold- oder siliziumdioxidbeschichtete QCM-Sensoren verwendet ($\nu_{\text{res}} = 4.95 \pm 0.02$ MHz, Q-Sense, Västra Frölunda, Schweden), welche vor Verwendung stets gereinigt wurden (vgl. Unterkapitel 3.3). Die exakte Durchführung der QCM-D-Messungen ist in Unterkapitel 0 und 3.6 beschrieben.

3.2.3 Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung

Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel und deren Zeta-Potential wurde mit einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments Ltd. bestimmt. Der hydrodynamische Durchmesser wurde über eine Kumulantenanpassung der Lichtstreudaten der Partikel ermittelt. Die Messungen wurden in mehrfach verwendbaren Polycarbonat-Küvetten (DTS1070, Malvern Instruments GmbH) oder Rotilabo®-Einmalküvetten (Carl Roth GmbH + Co. KG, Polystyrol, 1.6 mL) ohne vorheriges Filtrieren der Dispersionen (Konzentration ca. 0.1 g/L) durchgeführt.

3.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, in Standardglasapparaturen durchgeführt. In Experimenten, welche Tetrachlorogoldsäure als Edukt enthalten, wurden zuvor mit Königswasser gereinigte Geräte eingesetzt. Bei Vorhandensein von Silanen als Edukte wurden stets mit 8%iger Flusssäure gereinigte Gefäße verwendet. Es wurde ausschließlich ultrareines Wasser ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) im Verlauf der Experimente benutzt, welches im Folgenden lediglich als „Wasser“ deklariert wird.

Als Substrate werden neben QCM-Sensoren goldbeschichtete Glasplättchen (1 cm^2 , 200 nm Golddicke, sSens bv, Niederlande) und eigenhändig zugeschnittene Silizium-Wafer (Siltronic AG, poliert, Dicke: $675 \pm 20 \mu\text{m}$, Orientierung: 100) genutzt.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Ultraschallbad ist ein Bandelin Sonorex RK512H (215 W, 35 kHz). Mit diesem wurden sowohl Nanopartikel dispergiert als auch Oberflächen gereinigt.

Die Reinigung der Substratoberflächen vor Verwendung im Experiment erfolgte durch 10 min Behandlung in einem UV/Ozon-Reiniger (Bioforce, Ames, IA), anschließende Reinigung für 30 min in 2%iger, wässriger Natriumlaurylsulfat (SDS)-Lösung im Ultraschallbad und weitere 10 min im UV/Ozon-Reiniger. Bei Wiederverwendung von bereits gebrauchten Oberflächen, wurden diese vor dem beschriebenen Reinigungsprozess zusätzlich 15 min in Ethanol und danach 15 min in 2%iger, wässriger SDS-Lösung im Ultraschallbad behandelt.

Das Besputtern von Oberflächen mit Gold wurde an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Berlin mit einem Sputtergerät SCD 030 von Balzers durchgeführt (Vakuum: 0.1 mbar), wobei die Schichtdicke mittels einer Quarzkristallwaage MTN 10 von Cressington bestimmt wurde.

3.4 Darstellung von Nanopartikeln

3.4.1 Synthese von Silica-Nanopartikeln mit rauer Oberfläche (rSiNP137)^[39]

Es wurde *L*-Arginin (0.05 mmol) in einem 25 mL Einhalskolben in Wasser (6.9 mL) gelöst und Cyclohexan (0.55 mL) hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 60 °C erhitzt, woraufhin TEOS (3 mmol) vorsichtig in die Cyclohexanphase gegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei 60 °C und 300 U/min gerührt, wobei Silica-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20 ± 2 nm gebildet wurden. Diese Silica-Kerne wurden ohne weitere Aufreinigung in fünf weiteren Schritten umgesetzt und bis zu einer Größe von 137 ± 4 nm mit Silica-Schalen versehen. Bei jedem Wachstumsschritt wurde die Dispersion der Silica-Kerne mit Wasser auf eine Konzentration von 5 g/L verdünnt. Es wurde stets eine *L*-Arginin-Konzentration von 2 mM eingestellt. Die in den einzelnen Schritten genutzten Volumina an TEOS und Cyclohexan sind in Tabelle 3.4-1 angegeben. Die Aufreinigung der Partikel erfolgte nach dem letzten Wachstumsschritt mittels Zentrifugation bei 240 g und Redispersieren in Ethanol im Ultraschallbad in drei Durchgängen. Die Partikel wurden für weitere Anwendungen in Ethanol bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 3.4-1: Verwendete Chemikalien für die einzelnen Wachstumsschritte der rauen Silica-Nanopartikel

Wachstums-schritt	$d_{\text{Kernpartikel}}$ [nm]	Dispersionsvolumen aus dem vorangegangenen Schritt [mL]	TEOS [mmol]	Cyclohexan [mL]
1	20 ± 2	7	20.3	5.0
2	34 ± 2	30	67.7	17.0
3	45 ± 2	80 ^a	56.9	5.0
4	67 ± 3	67 ^b	44.2	5.0
5	88 ± 4	193 ^c	37.5	5.0

^a Volumen enthält 54.1 mmol nicht reagiertes TEOS und 17 mL Cyclohexan

^b Volumen enthält 74.9 mmol nicht reagiertes TEOS und 22 mL Cyclohexan

^c Volumen enthält 96.5 mmol nicht reagiertes TEOS und 27 mL Cyclohexan

3.4.2 Synthese von Silica-Nanopartikeln mit glatter Oberfläche (sSiNP136)

entsprechend einer modifizierten Synthese nach Reculosa et al.^[147]

Entsprechend der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Synthese wurden Silica-Kerne nach Hartlen et al.^[39] dargestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurden 1 mL Kernpartikeldispersion mit 10 mL Ethanol und 2.2 mL Ammoniak-Lösung gemischt. Mittels einer peristaltischen Pumpe (REGLO Digital ISM 832 von ISMATEC®, Cole-Parmer GmbH) wurde bei einer Geschwindigkeit von 1.8 mL/h ein Gemisch aus TEOS

(4.5 mmol) und Ethanol (4 mL) zur Dispersion gegeben. Die Partikel wurden durch Zentrifugieren bei 240 g und Redispergieren in Ethanol im Ultraschallbad in drei Durchgängen gereinigt und in Ethanol bis zur weiteren Verwendung bei Raumtemperatur gelagert.

3.4.3 Synthese von Silica-Nanopartikeln mit glatter Oberfläche (sSiNP118, sSiNP162) durch Aufwachsen von Stöber-Schalen auf Kern-Partikel^[148,149]

Im ersten Schalenwachstumsschritt wurden mittels Hartlen-Synthese^[39] dargestellte Silica-Kerne ohne Aufreinigung verwendet (vgl. Abschnitt 3.4.1). Diese Dispersion wurde mit Ethanol auf 0.2 g/L verdünnt. Unter Rühren bei 300 U/min wurde Ammoniak hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 2 mM erreicht wurde. In 0.5 mL-Schritten wurde alle 10 min ein Gemisch (1:4) aus TEOS und Ethanol hinzugefügt. Für weitere Wachstumsschritte von Silica-Schalen wurden die erhaltenen Dispersionen ebenfalls ohne Aufreinigung verwendet. Die Konzentration an Nanopartikeln in der Dispersion wurde dabei stets unterhalb von 0.5 g/L gehalten und die Ammoniakkonzentration wurde auf 2 mM eingestellt. Die hinzugefügte Menge an TEOS wurde für jeden Schritt so berechnet, dass maximal eine Volumenverdopplung der Silica-Nanopartikel stattfand. Die entsprechend eingesetzten Edukte sind in Tabelle 3.4-2 und Tabelle 3.4-3 aufgeführt. Die Reinigung der Silica-Nanopartikel erfolgte durch dreimaliges Zentrifugieren bei 240 g und Redispergieren in Ethanol im Ultraschallbad. Für die weitere Verwendung wurden die Partikel in Ethanol bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 3.4-2: Verwendete Chemikalien für die einzelnen Wachstumsschritte der glatten Silica-Nanopartikel sSiNP118 mit $d = 118 \pm 3$ nm

Wachstums-schritt	$d_{\text{Kernpartikel}}$ [nm]	$V_{\text{Kerndispersion}}$ [mL]	$c_{\text{Kerndispersion}}$ [g/L]	Ethanol [mL]	Ammoniak [mL]	TEOS ^a [mmol]
1	53 ± 3	10.0	9.52	466.0	22.4	1.5
2	61 ± 3	500	0.39	-	0.1	3.0
3	94 ± 3	240	0.77	250	11.75	3.0

^a Volumen an TEOS wurde 1:4 mit Ethanol verdünnt

Tabelle 3.4-3: Verwendete Chemikalien für die einzelnen Wachstumsschritte der glatten Silica-Nanopartikel sSiNP162 mit $d = 162 \pm 4$ nm

Wachstums-schritt	$d_{\text{Kernpartikel}}^a$ [nm]	$V_{\text{Kerndispersion}}$ [mL]	$c_{\text{Kerndispersion}}$ [g/L]	Ethanol [mL]	Ammoniak [mL]	TEOS ^b [mmol]
1	94 ± 3^a	200	0.77	570	27	2.5
2	105 ± 3	799	0.46	-	1.5	5.3

^a Verwendung gleicher Partikel wie beim dritten Wachstumsschritt in Tabelle 3.4-2

^b Volumen an TEOS wurde 1:4 mit Ethanol verdünnt

3.4.4 Synthese von glatten Silica-Nanopartikeln sSiNP237

Die Synthese der glatten Silica-Nanopartikel sSiNP237 wurde von Goroncy^[150] mittels Pumpensynthese nach Reculosa et al.^[147] durchgeführt.

3.4.5 Aminofunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit AHAPS^[151]

Die Aminofunktionalisierung der Silica-Nanopartikel wurde unter Argonatmosphäre mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen bis 1.2 g/L in Ethanol durchgeführt. Nach Hinzufügen von Ammoniak und AHAPS (Tabelle 3.4-4) wurde das Reaktionsgemisch für 9 h bei 500 U/min gerührt. Im Anschluss wurde die Dispersion für 2 h bei 80 °C unter Argon refluxiert. Die Aufreinigung der Partikel durch drei Zentrifugations- (960 g) und Redispersionschritte in Ethanol im Ultraschallbad fand ebenfalls unter Argon statt. Die Partikel wurden zur weiteren Verwendung bei 8 °C unter Argon in Ethanol gelagert.

Tabelle 3.4-4: Verwendete Chemikalien für die Aminofunktionalisierung der Silica-Nanopartikel

	Dispersionsvolumen in EtOH [mL]	Konzentration der Nanopartikel [mg/mL]	Ammoniak [mL]	AHAPS [mmol]
rSiNP137	208	0.99	9.1	0.13
sSiNP136	240	0.27	10.5	0.08
sSiNP118	173	1.00	7.5	0.12
sSiNP162	240	0.31	10.5	0.08
sSiNP237	240	1.19	10.5	0.11

3.4.6 Transfer AHAPS-funktionalisierter Silica-Nanopartikel von Ethanol in andere Lösungsmittel

Für verschiedene in dieser Arbeit durchgeführte Versuche ist der Transfer der in Ethanol vorliegenden, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in Wasser, wässrige Natriumchloridlösung ($c = 0.05 \text{ mM}$ bis 1 mM), Methanol oder Isopropanol notwendig. Dafür wurde die ethanolische Partikeldispersion mit dem entsprechenden Lösungsmittel auf 0.1 g/L verdünnt. Dementsprechend war stets ein geringer Ethanolanteil zwischen 0.6% und 2.1% in den Dispersionen enthalten. Die Partikeldispersionen wurden im Anschluss stets für mindestens 5 min im Ultraschallbad behandelt und direkt weiterverwendet.

3.4.7 Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln

Die Darstellung der Polystyrol-Nanopartikel erfolgte mittels Emulsionspolymerisation entsprechend der Methode von Zhang et al.^[53] Es wurden Kaliumpersulfat und Natriumlaurylsulfat in Ethanol bzw. Methanol (50 mL) und Wasser (20 mL) gelöst (Tabelle 3.4-5) und bei 900 U/min gerührt. Die verwendeten Mengen wurden in Abhängigkeit vom eingesetzten Volumen des Styrols berechnet. Nachdem das Reaktionsgemisch unter Argon gesetzt wurde, wurde Styrol hinzugegeben und die Reaktion auf 70 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch für 15 h bei 900 U/min gerührt. Die Nanopartikel wurden mittels Zentrifugation (941 g) und Redispersion in Wasser in drei Durchgängen gereinigt. Bis zur weiteren Verwendung wurden die Nanopartikel in Wasser gelagert.

Tabelle 3.4-5: Verwendete Chemikalien für die Darstellung der Polystyrol-Nanopartikel unterschiedlicher Größen

	Styrol		Kaliumpersulfat		SDS		Lösungsmittel	d_{PS}
	[mL]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]		[nm]
PS249	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Ethanol	249 ± 7
PS279	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Ethanol	279 ± 9
PS221	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Methanol	221 ± 13
PS320	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Ethanol	320 ± 10
PS365	0.5	4.35	11.1	0.041	12.2	0.042	Ethanol	365 ± 9
PS200	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Methanol	200 ± 7
PS316	0.5	4.35	11.1	0.041	12.2	0.042	Ethanol	316 ± 10
PS368	1	8.7	22.2	0.082	24.4	0.085	Ethanol	368 ± 14

3.5 Darstellung von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen

3.5.1 Funktionalisierung von QCM-Sensoren mit 11-Mercaptoundecansäure und Aktivierung der Carboxylgruppen^[152]

Um die Goldoberfläche von QCM-Sensoren zu funktionalisieren, wurden diese in eine 80%ige ethanolische Lösung mit 11-Mercaptoundecansäure (MUA, 4.7 mM) für 15 h gelegt. Der Sensor wurde mit Wasser gespült. Nachdem die Oberfläche in der Flusszelle der QCM-D nochmals mit Wasser gespült wurde, wurde ein wässriges Reaktionsgemisch aus NHS (0.05 M) und EDC (0.20 M) für 7 min mit einer Flussrate von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ über die Oberfläche geleitet. Danach wurde der Sensor mit ultrareinem Wasser bei gleicher Flussrate gespült und für die im folgenden Abschnitt beschriebene Anordnung von Silica-Nanopartikeln verwendet.

3.5.2 Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen mittels QCM-D

Die Darstellung von nicht dicht gepackten Nanopartikel-Monolagen erfolgte auf goldbeschichteten QCM-Sensoren. Während des gesamten Experiments wurde stets sowohl die Frequenzänderung Δf als auch die Dissipationsänderung ΔD der Obertöne eins bis dreizehn aufgezeichnet. Die Sensoren wurden nach Einlegen in die Flusszelle der QCM-D zunächst bei 25 °C mit Ethanol für etwa 20 min mit 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ gespült um eine stabile Basislinie zu erhalten. Die mit einer Konzentration von 0.1 g/L in Ethanol dispergierten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel wurden mit gleicher Flussrate über den Sensorchip geleitet, bis Δf einen konstanten Wert erreichte. Die Sensoren wurden anschließend mit Ethanol für weitere 10 min gespült um nicht irreversibel gebundene Partikel von der Oberfläche zu entfernen. Der QCM-Sensor wurde zum Trocknen in der Flusszelle belassen und Luft mit einer Flussrate von 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ über die Oberfläche geleitet bis diese trocken war, was anhand der Änderung von Δf und ΔD verfolgt werden konnte.

QCM-D-Experimente zur Darstellung nicht dicht gepackter Monolagen von Nanopartikeln in Methanol, Isopropanol oder wässriger Natriumchloridlösung ($c = 0.05 \text{ mM}$ bis 1 mM) wurden analog durchgeführt, wobei Ethanol in allen beschriebenen Schritten durch das entsprechende Lösungsmittel ersetzt wurde. Bei Verwendung der wässrigen Natriumchloridlösungen wurde die Sensoroberfläche vor und

nach dem Spülen mit dieser Lösung mit Wasser gespült. Änderungen wurden bei allen Messungen in von Ethanol verschiedenen Lösungsmitteln lediglich in Hinblick auf den Trocknungsprozess vorgenommen. Die Sensoroberfläche wurde abschließend mit Ethanol für 5 min gespült und der noch feuchte QCM-Sensor aus der Flusszelle entnommen. Nach Spülen mit Ethanol per Hand wurde die Oberfläche langsam in einem geschlossenen Zentrifugenröhrchen trocknen gelassen.

Für die Anordnung der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf MUA-funktionalisierten Oberflächen wurde in allen Schritten bei analoger Vorgehensweise Wasser und ein mit MUA-funktionalisierter sowie aktivierter QCM-Sensor (Abschnitt 3.5.1) verwendet. Nach Bindung der Partikel und Spülen mit Wasser wurde der Sensor aus der Flusszelle entnommen, per Hand mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

3.5.3 Darstellung gemischter, nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen

bestehend aus unterschiedlichen Nanopartikelmaterialien mittels QCM-D

Zunächst wurden mit rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln (rSiNP137) nicht dicht gepackte Monolagen auf MUA-funktionalisierter Oberfläche wie im vorangegangenen Abschnitten beschrieben erzeugt, jedoch nicht getrocknet. Nachdem die Oberfläche in der Flusszelle für 10 min mit Wasser gespült wurde, wurden in Wasser dispergierte Polystyrol-Nanopartikel (PS368) mit einer Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ über die Oberfläche geleitet, wobei weiterhin Δf und ΔD aufgezeichnet wurden. Nachdem Δf einen Gleichgewichtswert erreicht hatte, wurde für 10 min mit Wasser gespült. Der feuchte Chip wurde der Flusszelle entnommen, per Hand mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

3.5.4 Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen mittels Schütteltisch

Für die Selbstanordnung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln mittels Schütteltisch wurden sowohl goldbeschichtete Glassubstrate als auch mit MPTMS funktionalisierte und unfunktionalisierte Siliziumwafer (1 cm mal 1 cm) verwendet. Für die Funktionalisierung wurden Siliziumwafer in einer 5 mM MPTMS-Lösung in Toluol für

15 h stehen gelassen. Vor der Weiterverwendung wurden die Oberflächen mit Toluol sowie Wasser gespült und getrocknet.

Es wurden zunächst in einem 50 ml Zentrifugenröhrchen Dispersionen von Silica-Nanopartikeln mit einer Konzentration von 0.1 g/L in Wasser, Ethanol, Methanol, Isopropanol oder wässriger Natriumchloridlösung ($c = 0.05$ mM bis 1 mM) hergestellt und im Ultraschallbad für etwa 5 min dispergiert. Der Wafer oder das goldbeschichtete Glasplättchen wurde in die Nanopartikeldispersion gegeben und das Zentrifugenröhrchen für 1 h auf einem Schütteltisch (VXR Vibrax von IKA®) bei 600 U/min geschüttelt. Die Partikeldispersion wurde entfernt und die Oberfläche im Zentrifugenröhrchen mit dem entsprechenden Lösungsmittel zweimal gespült. Als letztes wurde mit Ethanol gespült sowie dieses entfernt und das Substrat im Zentrifugenröhrchen bei halbgeöffneten Deckel langsam trocknen gelassen.

3.5.5 Darstellung von Monolagen aus Nanopartikel-Dimeren

Zunächst wurde eine Monolage aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) mittels Schütteltisch auf einer Goldoberfläche wie bereits beschrieben hergestellt. Zu dieser Oberfläche wurde nach dem Spülen eine Dispersion unfunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) hinzugegeben und 1 h auf dem Schütteltisch (VXR Vibrax von IKA®) bei 600 U/min geschüttelt. Nach dem Spülen der Oberfläche, wobei wieder Ethanol als letztes Lösungsmittel verwendet wurde, wurde das Substrat im Zentrifugenröhrchen bei halbgeöffneten Deckel langsam trocknen gelassen.

Als Lösungsmittel wurden bei diesen Versuchen sowohl Ethanol als auch Wasser verwendet, wobei stets der gesamte Prozess in nur einem Lösungsmittel durchgeführt wurde.

3.5.6 Chemische Goldabscheidung auf nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen

Für die chemische Goldabscheidung wurden nicht dicht gepackte Monolagen aminofunktionalisierter Nanopartikel mit einem Durchmesser von 137 ± 4 nm und 237 ± 9 nm verwendet, welche auf mit MPTMS funktionalisierten oder

unfunktionalisierten Silizium-Wafern mittels Schütteltisch wie zuvor beschrieben adsorbiert waren.

Auf die Oberfläche der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel wurden zunächst Goldcluster mit einem Durchmesser von unter 5 nm gebunden. Die Darstellung der Goldcluster erfolgte folgendermaßen:^[153,154] Zu 5 mL Wasser wurden 164.8 mL einer 0.2 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung und 110 μ L einer wässrigen Tetrakis-(hydroxymethyl)phosphoniumchloride (THPC)-Lösung, bestehend aus 36 μ L THPC in 2.946 mL Wasser, gegeben und 2 min gerührt. Es wurden 220 μ L einer 24.9 mM wässrigen Tetrachlorogoldsäure-Lösung hinzugeben, was in einer Braunfärbung der Lösung resultierte. Nach 5 min Rühren konnte die Goldcluster-Dispersion weiterverwendet werden. 1 mL der Goldcluster-Dispersion wurde mit 1 mL Ethanol sowie 3 mL Wasser zu einem in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen befindlichen Siliziumsubstrat gegeben, auf welchem wie zuvor beschrieben eine kolloidale, nicht dicht gepackte Silica-Monolage adsorbiert worden war. Dies wurde per Hand geschüttelt und für 15 h stehengelassen. Die Goldcluster-Dispersion wurde entfernt und die Oberfläche mehrmals mit Wasser gespült, ohne zwischendurch zu trocknen.

Für die folgenden Goldschalenwachstumsschritte (Unterabschnitt 3.5.6.1 bis 3.5.6.3) werden in Wasser befindliche Siliziumsubstrate verwendet, welche wie beschrieben mit einer nicht dicht gepackten kolloidalen Silica-Monolage versehen sind, auf welcher Goldcluster adsorbiert wurden.

3.5.6.1 Chemische Goldabscheidung nach Graf et al.^[153]

Im Voraus wurde eine Goldschalenwachstumslösung hergestellt. Zu 2 L Wasser wurden unter Argon 30.45 mL einer 24.9 mM wässrigen Tetrachlorogoldsäure-Lösung gegeben und 1 min gerührt. Es wurden 3.66 mmol Kaliumcarbonat zugefügt und 5 min gerührt. Der Rührkern wurde entfernt und die Lösung mindestens drei Tage abgedunkelt stehengelassen, bevor sie verwendet wurde.

Zu einem Siliziumsubstrat, auf welchem als nicht dicht gepackte Monolagen mit Goldclustern versehene Silica-Nanopartikeln mit $d = 237 \pm 9$ nm ($d = 137 \pm 4$ nm) adsorbiert sind, wurde nach Entfernen des Wassers 5 mL (10 mL) der Goldschalenwachstumslösung sowie tropfenweise 1.5 mL (3 mL) 1.87 mM wässrige Hydroxylamin-

hydrochlorid-Lösung gegeben und nach Schütteln per Hand 15 h abgedunkelt stehengelassen. Die rötliche Dispersion wurde entfernt und die Oberfläche mit Wasser gespült und langsam im Zentrifugenröhrchen bei halbgeöffneten Deckel trocknen gelassen.

3.5.6.2 Chemische Goldabscheidung nach Hu et al.^[155]

Nach Entfernen des Wassers der mit kolloidalen Monolagen versehenen Silizium-Wafer wurden 4.95 mL Wasser, 51 μ L einer 24.9 mM wässrigen Tetrachlorogoldsäure-Lösung und 250 μ L 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h unbewegt und abgedunkelt gelagert und die rötliche Lösung im Anschluss entfernt. Die Oberfläche wurde mit Wasser mehrmals gespült und langsam im Zentrifugenröhrchen bei halbgeöffneten Deckel trocknen gelassen.

3.5.6.3 Chemische Goldabscheidung nach Hrapovic et al.^[156]

Zu den auf Silizium-Wafern befindlichen kolloidalen Monolagen wurden nach Entfernen des Wassers 4.95 mL Wasser, 51 μ L 24.9 mM wässrige Tetrachlorogoldsäure-Lösung und 0.14 mmol Hydroxylaminhydrochlorid gegeben. Dies wurde 15 h abgedunkelt stehen gelassen, wobei die violett-dunkelblaue Lösung sich während dieses Zeitraumes rötlich färbte. Das Reaktionsgemisch wurde entfernt und die Oberfläche mit Wasser mehrmals gespült und trocknen gelassen. Für weitere Schalenwachstumsschritte wurde dieser Vorgang wiederholt.

3.6 Bindung sphärischer Nanopartikel an konkav strukturierte Goldsubstrate

3.6.1 Darstellung kolloidaler Polystyrolkristalle

Zur Darstellung kolloidaler Polystyrolkristalle wurden wässrige Polystyrol-Nanopartikeldispersionen im Konzentrationsbereich von 1 g/L bis 1.8 g/L in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:4) verwendet (Tabelle 3.6-1). Ein Silizium-Wafer (1 cm mal 2 cm) wurde senkrecht in ein 5 mL Gläschen gestellt und 4 mL der Nanopartikeldispersion hinzugegeben. Die Dispersion wurde im Trockenschrank (Memmert, Modell 500) bei 60 C eingetrocknet. Bei Verwendung eines Trockenschanks mit forcierter Umluft (Venti-Line VL 53 von VWR) wurde lediglich Wasser als Dispersionsmedium verwendet.

Tabelle 3.6-1: Konzentration der zur Darstellung kolloidaler Polystyrolkristalle verwendeten Nanopartikeldispersionen

	Konzentration [g/L]
PS221	1.8
PS249	1.5
PS279	1
PS320	1
PS365	1
PS200	1
PS316	1.3
PS368	1.4

3.6.2 Darstellung mit konkav strukturierten Goldsubstraten beschichteter QCM-Sensoren

Die kolloidalen Polystyrolkristalle wurden mit einer Goldschicht besputtert, deren Dicke im Bereich von 50 nm bis 500 nm variiert wurde. Zur Übertragung der Goldsubstrate wurden mit Siliziumdioxid beschichtete QCM-Sensoren oder Silizium-Wafer verwendet, welche zuvor für 15 h in einer 5 mM 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan-Lösung in Toluol funktionalisiert wurden. Nach dem Spülen dieser Oberflächen mit Toluol wurde der mit Gold besputterte kolloidale Kristall auf die noch leicht feuchte Oberfläche gelegt und trocknen gelassen. Nach mehrmaligem befeuchten mit Toluol wurden die Oberflächen unter Verwendung geringer Lösungsmittelmengen voneinander getrennt. Die nun auf der Sensoroberfläche befindliche Goldschicht wurde trocknen gelassen und im Anschluss mit Toluol gespült, um Polystyrol-Rückstände zu entfernen.

3.6.3 Bindung aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Goldsubstrate

Die Bindung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf konkav strukturierte Oberflächen im QCM-D-Experiment oder Schütteltischversuch wurde analog zu den glatten Goldoberflächen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.5.2 und 3.5.4). Die mit konkav strukturierten Goldsubstraten versehenen QCM-Sensoren oder Silizium-Wafer wurden ohne weiter Reinigung direkt für die Versuche verwendet. Es wurden stets Partikeldispersionen mit einer Konzentration von 0.1 g/L verwendet. Als Dispersionsmedien wurden sowohl Ethanol als auch wässrige Natriumchloridlösung ($c = 0.05$ mM bis 1 mM)

verwendet. Der Trocknungsprozess fand unabhängig vom für die Partikeladsorption verwendeten Lösungsmittel aus Ethanol heraus in einem Zentrifugenröhrchen mit halbgeöffneten Deckel statt.

QCM-Sensoren mit konkav strukturierter Goldoberfläche, welche zunächst nicht im QCM-D-Experiment in Schwingung versetzt werden konnten, wurden für 10 min in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und konnten im Anschluss verwendet werden. Bei den QCM-D-Versuchen wurde zunächst bei Schwingung des Sensors an Luft und dann beim Auftreffen des Lösungsmittels die Ansteuerungsamplitude der einzelnen Obertöne individuell angepasst, um ein möglichst geringes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Dazu wurde die Auflösung der einzelnen Obertöne zunächst betrachtet und bei Auftreten eines verrauschten Kurvenverlaufs die Ansteuerungsamplitude schrittweise bis auf maximal 18.0 erhöht, bis das Signal-Rausch-Verhältnis möglichst gering war. Bevor die Partikeldispersion über die Oberfläche geleitet wurde, wurde so lange mit Lösungsmittel gespült bis eine stabile Grundlinie bei den einzelnen Obertönen erhalten wurde.

Nach der Partikeladsorption und dem Trocknen der Oberflächen wurden außerhalb von Mulden befindliche Partikel auf dem konkav strukturierten Goldsubstrat durch 5 min Behandlung in Ethanol im 50 mL Zentrifugenröhrchen im Ultraschallbad entfernt. Die Substrate wurden nach Entfernen des Ethanols und nochmaligem Spülen mit dem gleichen Lösungsmittel im Zentrifugenröhrchen trocknen gelassen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen

In vielfältigen Anwendungsbereichen werden geordnete aber nicht dicht gepackte, zweidimensionale Nanopartikelstrukturen benötigt, für deren Darstellung bereits eine Vielzahl an Methoden bekannt ist (vgl. Abschnitt 2.3.3). Diese Verfahren beruhen jedoch vorwiegend auf mehrstufigen Prozessen, die meist nach der Selbstanordnung der Nanopartikel noch Modifikationen benötigen.^[15–22,100,103,104,157] Der Einsatz von komplexen Werkzeugen wie optischen Pinzetten führt dazu, dass die Verfahren nicht nur arbeitsintensiv, sondern zum Teil auch kostenintensiv sind.^[103,104] Methoden, welche mit einer Veränderung der Partikelgröße durch Ätzen arbeiten, sind nicht auf Kolloide anwendbar, welche definierte Charakteristika wie Magnetismus, optische Eigenschaften oder eine bestimmte Oberflächenchemie aufweisen sollen und sind meist auf Materialien wie beispielsweise Polystyrol beschränkt.^[15,100] Problematisch ist ebenfalls die Anwendbarkeit der Methoden auf nur kleine Flächen.^[22,104]

Im Vergleich zu diesen komplexen Herangehensweisen ist die Selbstanordnung von Nanopartikeln direkt auf dem Substrat, wie dies auch bei der Darstellung dicht gepackter, kolloidaler Monolagen erfolgt, die einfachere Möglichkeit. Für eine nicht dicht gepackte Anordnung müssen sich die Kolloide untereinander abstoßen, was durch eine geladene Partikeloberfläche erfolgen kann. Die Ausbildung geordneter, nicht dicht gepackter Strukturen an Flüssig-Luft- oder Flüssig-Flüssig-Grenzflächen ist bei entsprechend großer Coulomb-Abstoßung unproblematisch, wie einige Methoden zeigen.^[19,20] Außerhalb der Lösung besteht die Herausforderung in der Fixierung der Anordnung, was durch entsprechend große Wechselwirkung der Kolloide mit der Oberfläche und durch die Überwindung der Kapillarkräfte, welche während des Trocknens zwischen den Partikeln wirken,^[158] erfolgen muss. Morisada et al. haben die Wirkung der Kapillarkräfte beim konvektiven Selbstanordnungsprozess von Silica-Nanopartikeln durch die Beschichtung der Partikel mit kationischen Polyelektrolyten eingeschränkt. Hierbei konnten jedoch lediglich Strukturen über einen Bereich von einigen Mikrometern erhalten werden.^[159] Bei Degand et al. wurden kleine Silica-Nanopartikel oder Makromoleküle zwischen den selbstangeordneten, um ein Vielfaches größeren Silica-Nanopartikeln abgeschieden, um die Partikelposition beim Trocknen nach der Selbstanordnung zu fixieren.^[72]

In diesem Unterkapitel wird ein neuer Ansatz für die Darstellung nicht dicht gepackter Monolagen vorgestellt. Hierzu werden aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel mittels einer Quarz-Kristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D) auf funktionalisierten und unfunktionalisierten Goldoberflächen angeordnet und deren Struktur nach dem Trocknen mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Die Verwendung der QCM-D ermöglicht die Verfolgung des Adsorptionsprozesses. Die Herausforderung sind die während des Trocknungsprozesses zu Aggregaten führenden lateralen Kapillarkräfte, welche durch Erhöhung der Wechselwirkung der Kolloide mit dem Substrat umgangen werden können. In diesem Zusammenhang wird zum einen der Einfluss der Oberflächenrauheit der Partikel und zum anderen eine Variation der Bindungsstärke an die Substratoberfläche untersucht.

4.1.1 Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln mit unterschiedlicher Rauheit auf Goldoberflächen

4.1.1.1 *Darstellung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel mit glatter und rauer Oberfläche*

Für die Selbstanordnungsexperimente wurden Silica-Nanopartikel mit rauer und glatter Oberfläche im gleichen Größenbereich synthetisiert. Eine raue Partikeloberfläche wird mit der Darstellungsmethode nach Hartlen et al. [39] erhalten. Bei dieser Methode werden Silica-Nanopartikel in wässriger Lösung unter Verwendung von *L*-Arginin als Katalysator bei 60 °C synthetisiert, wobei Tetraethylorthosilicat (TEOS) über eine organische Cyclohexanphase gleichmäßig in die wässrige Phase freigesetzt wird. Auf diese Weise können monodisperse Silica-Nanopartikel erhalten werden, welche sowohl mit dem gleichen Verfahren als auch mit Stöber-Methoden weitergewachsen werden können. Dementsprechend werden zunächst Silica-Kerne mit einem Durchmesser von 20 ± 2 nm dargestellt. Durch schrittweises Schalenwachstum werden unter diesen Bedingungen raue Silica-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 137 ± 4 nm erhalten (Abb. 4.1-1 A). Für die Darstellung der glatten Silica-Nanopartikel werden ebenfalls nach der Hartlen-Methode dargestellte Silica-Kerne mit einem Durchmesser von 20 ± 2 nm verwendet, welche in einem modifizierten Stöberprozess^[147] in Ethanol unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator in einem Schritt auf eine Größe von 136 ± 4 nm gewachsen werden (Abb.

4.1-1 B). Die unterschiedliche Oberflächenmorphologie der Silica-Nanopartikel wird in dieser Arbeit bereits anhand des Namens kenntlich gemacht. Mit sSiNPX werden hierbei glatte Silica-Nanopartikel bezeichnet, wohingegen raue die Bezeichnung rSiNPX tragen. Das X wird dabei durch den Partikeldurchmesser ersetzt, sodass bereits anhand des Namens neben der Oberflächenmorphologie die Partikelgröße deutlich wird. Demensprechend handelt es sich bei den beschriebenen Partikeln um rSiNP137 und sSiNP136.

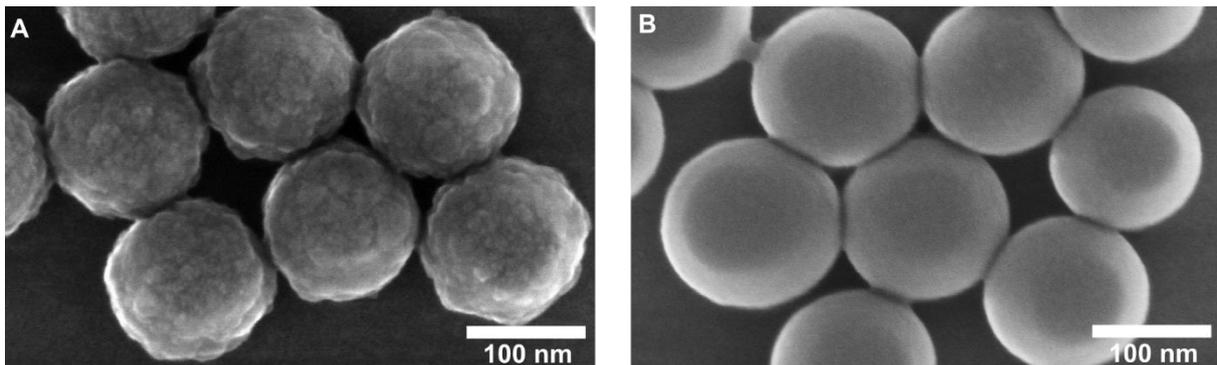


Abb. 4.1-1: REM-Aufnahmen von Silica-Nanopartikeln unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit durch (A) Darstellung nach der Hartlen-Methode^[39] und (B) Schalenwachstum in einem Stöber-ähnlichen Prozess.^[147]

In Abb. 4.1-1 ist deutlich der Unterschied in der Rauheit der Oberflächen der beiden Partikelsorten erkennbar. Für die nach der Hartlen-Methode dargestellten und als rau bezeichneten Partikel wurde eine quadratische Rauheit (*engl. root-mean-squared roughness, R_q*) von etwa 2 nm ermittelt, wohingegen die nach dem Stöber-ähnlichen Wachstumsprozess synthetisierten Partikel eine R_q von etwa 1 nm aufweisen (Tabelle 4.1-1). Die Rauheit der Partikel wurde anhand von TEM-Aufnahmen mit Hilfe des Programmes Fiji^[146] ermittelt.^[150] Die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit kann durch verschiedene Wachstumsprozesse der Partikel in den verschiedenen Lösungsmitteln erklärt werden. Carcouët et al. untersuchten mittels Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie die Bildung monodisperser Silica-Nanopartikel in einem modifizierten Hartlen-Prozess, bei welchem Lysin anstelle von Arginin als Katalysator genutzt wurde. Demnach werden dabei Silica-Nanopartikel durch einen Assoziierungsprozess kleiner Kern-Partikel gebildet.^[160] Hingegen wird beim Stöber-ähnlichen Wachstumsprozess ein molekularer Mechanismus für die Bildung der Silica-Schale angenommen.^[148,149,161] Gleichzeitig wird auch davon ausgegangen, dass in Wasser und Ethanol unterschiedliche Kondensationsreaktionen des

TEOS stattfinden. So wird in Wasser eine irreversible Si-O-Si-Bindung ausgebildet, was in einer relativ rauen Partikeloberfläche resultiert. Hingegen können in alkoholischer Lösung die Alkoholat (SiOR)- und Hydroxyl (SiOH)- Gruppen austauschen, was aufgrund eines Relaxationsmechanismus zu einer glatten Partikeloberfläche führt.^[160]

Für die Bindung der Silica-Nanopartikel an die Goldoberfläche wurde die Partikeloberfläche mit *N*-(6-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan (AHAPS) funktionalisiert. Die erfolgreiche Funktionalisierung konnte durch die Änderung des ursprünglich negativen Zeta-Potentials (Hydroxylgruppen) zu positiv (Aminogruppen) nachgewiesen werden (Tabelle 4.1-1). Die Zeta-Potentiale der beiden Partikelsorten sind mit 59 ± 5 mV für die rauen und 52 ± 6 mV für die glatten Silica-Nanopartikel in einem ähnlichen Bereich, ebenso wie die hydrodynamischen Durchmesser, die sich bei 140-150 nm befinden.

Tabelle 4.1-1: Übersicht der Analysedaten von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit rauer und glatter Oberflächenmorphologie in Ethanol

	d_{REM} [nm]	d_{DLS} [nm]	Zeta-Potential [mV]	R_q^* [nm]
rSiNP137	137 ± 4	140 ± 3	59 ± 5	2.0 ± 0.5
sSiNP136	136 ± 4	147 ± 5	52 ± 6	0.9 ± 0.3

*quadratische Rauheit

4.1.1.2 Anordnungsexperimente von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in Ethanol auf unfunktionalisierten Goldoberflächen mittels QCM-D

Für die Selbstanordnungsexperimente der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel wurden kommerzielle, mit Gold beschichtete QCM-Sensoren ($d = 14$ mm) verwendet, deren R_q mittels Rastertunnelmikroskopie auf 0.7 ± 0.2 nm bestimmt wurde.^[162] Während der QCM-D-Versuche wurde der Adsorptionsprozess der Silica-Nanopartikel auf der Goldoberfläche durch Aufnahme der Frequenzänderung Δf und der Dissipationsänderung ΔD als Funktion der Zeit bei verschiedenen Obertönen verfolgt. Zur Diskussion wird in dieser Arbeit jedoch lediglich der dritte Oberton betrachtet. Die höheren Obertöne zeigen qualitativ stets das gleiche Verhalten, allerdings sinkt mit steigendem Oberton die vom Schermodus erfasste aktive Fläche. Dies ist auf die laterale, gaußförmige Amplitudenverteilung zurückzuführen, welche aufgrund effizienteren *Energy trappings* zwischen den

Elektroden mit steigenden Obertönen schmaler wird.^[163,164] Die QCM-D-Experimente wurden mit in Ethanol dispergierten Partikeln bei einer Konzentration von 1 g/L und einer Fließgeschwindigkeit von 0.1 mL/min durchgeführt. Bevor die Partikeldispersion über die Sensoroberfläche geleitet wurde, wurde diese zunächst mit Ethanol gespült, bis eine stabile Basislinie erhalten wurde. Die Nanopartikeldispersion wurde im Anschluss bis zum Einstellen eines Gleichgewichtswertes für Δf durch die Flusszelle geleitet, was einer Sättigungsbedeckung mit Partikeln entspricht.^[165] Um nicht gebundene Partikel aus der Flusszelle und von der Oberfläche zu entfernen, wurde anschließend mit Ethanol gespült und der Sensor in der Flusszelle getrocknet, wobei Luft mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.2 mL/min durchgeleitet wurde.

Beim Spülen der Sensoroberfläche mit Ethanol im Anschluss an den Adsorptionsprozess konnte keine Änderung von Δf oder ΔD verzeichnet werden, was auf einen irreversiblen Bindungsprozess der Silica-Nanopartikel an die Goldoberfläche hinweist. Die irreversible Bindung der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel ist aufgrund der lediglich schwachen Amino-Gold-Bindung in wässriger Lösung mit Bindungsenergien von 14.2-38.5 kJ/mol erstaunlich.^[166] Allerdings ist an dieser Stelle zu beachten, dass zwischen Nanopartikeln und Goldoberfläche stets vielfache und dementsprechend multivalente Amino-Gold-Bindungen ausgebildet werden, wodurch die Gesamtbindungsstärke pro Partikel steigt. Auf diese Weise wird eine starke Partikelbindung erzeugt, welche während des Spülprozesses der Flusszelle unverändert bleibt. Anhand dieser Beobachtung wird auch ersichtlich, dass ein möglicher Desorptionsprozess der Partikel von der Oberfläche langsam sein müsste, was das Auftreten eines Gleichgewichts von Partikeladsorption und -desorption bei Sättigungsbedeckung ausschließt.

In Abb. 4.1-2 sind Δf und ΔD einer typischen QCM-D-Messung für raue (durchgezogene Linie) und glatte (gestrichelte Linie), aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel gezeigt. Bei rSiNP137 stellte sich nach etwa 30 min ein konstanter Wert für Δf bei -330 ± 5 Hz ein. Für sSiNP136 wurde nach etwa der gleichen Zeit ein signifikant niedrigerer Wert mit $\Delta f = -409 \pm 5$ Hz erreicht. Die beiden Partikelsorten zeigen ebenfalls große Unterschiede in der Dissipation. Der für die Dissipationsänderung erzielte Gleichgewichtswert ist mit $\Delta D = 28 \pm 1$ ppm für rSiNP137 wesentlich geringer als für sSiNP136 ($\Delta D = 36 \pm 1$ ppm).

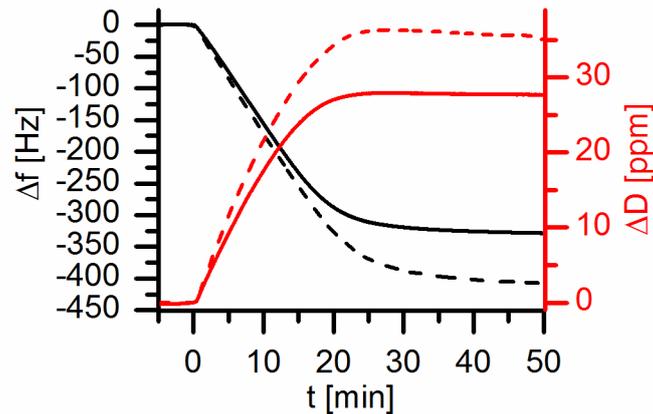


Abb. 4.1-2: QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel mit rauer (durchgezogene Linien, $d = 137 \pm 4$ nm) und glatter (gestrichelte Linie, $d = 136 \pm 4$ nm) Oberflächenmorphologie auf einer Goldoberfläche.

Um die aufgezeigten Unterschiede zu erklären, werden nun REM-Bilder der beiden Versuche analysiert. In Abb. 4.1-3 sind REM-Aufnahmen der getrockneten QCM-Sensoren gezeigt. Hierbei ist ersichtlich, dass die Partikel, sowohl raue als auch glatte, eine nicht dicht gepackte Anordnung zueinander einnehmen. Die Ausbildung solcher Strukturen ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Die Partikel stoßen sich in der Dispersion elektrostatisch voneinander ab, was eine Folge ihres hohen positiven Zeta-Potentials ist (Tabelle 4.1-1). Diese interpartikuläre Abstoßung führt zu einer nicht dicht gepackten Bindung der Nanopartikel an die Goldoberfläche. Aufgrund der multivalenten Bindung der auf der Partikeloberfläche befindlichen Aminogruppen an die Goldoberfläche, werden die interpartikulären Abstände auch während des Trocknens erhalten. Bereits in anderen Arbeiten wurde der Prozess des Trocknens der Oberfläche als entscheidender Faktor bei der Darstellung von nicht dicht gepackten Anordnungen von Kolloiden aus Dispersion beschrieben.^[72,167] Um beim Trocknen der Oberfläche die Bildung von Partikelaggregaten durch laterale Kapillarkräfte weitestgehend zu vermeiden, wurde ein langsamer Trocknungsprozess gewählt. Da die Flusszelle der QCM bereits zur Darstellung der Partikelanordnungen genutzt wurde, wurde diese ebenfalls für den Trocknungsprozess eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass der QCM-Sensor nicht aus der Flusszelle entnommen werden muss, was einen gleichmäßigen Trocknungsprozess stören könnte. Unter diesen Bedingungen wurde die Trocknungszeit von etwa 1 min bei Entnahme des Sensors auf mehrere Stunden in der Flusszelle ausgedehnt. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass, wie

Vergleichsmessungen zeigten, die Oszillation des QCM-Sensors während der Messung keinen Einfluss auf die Partikelanordnung hat.

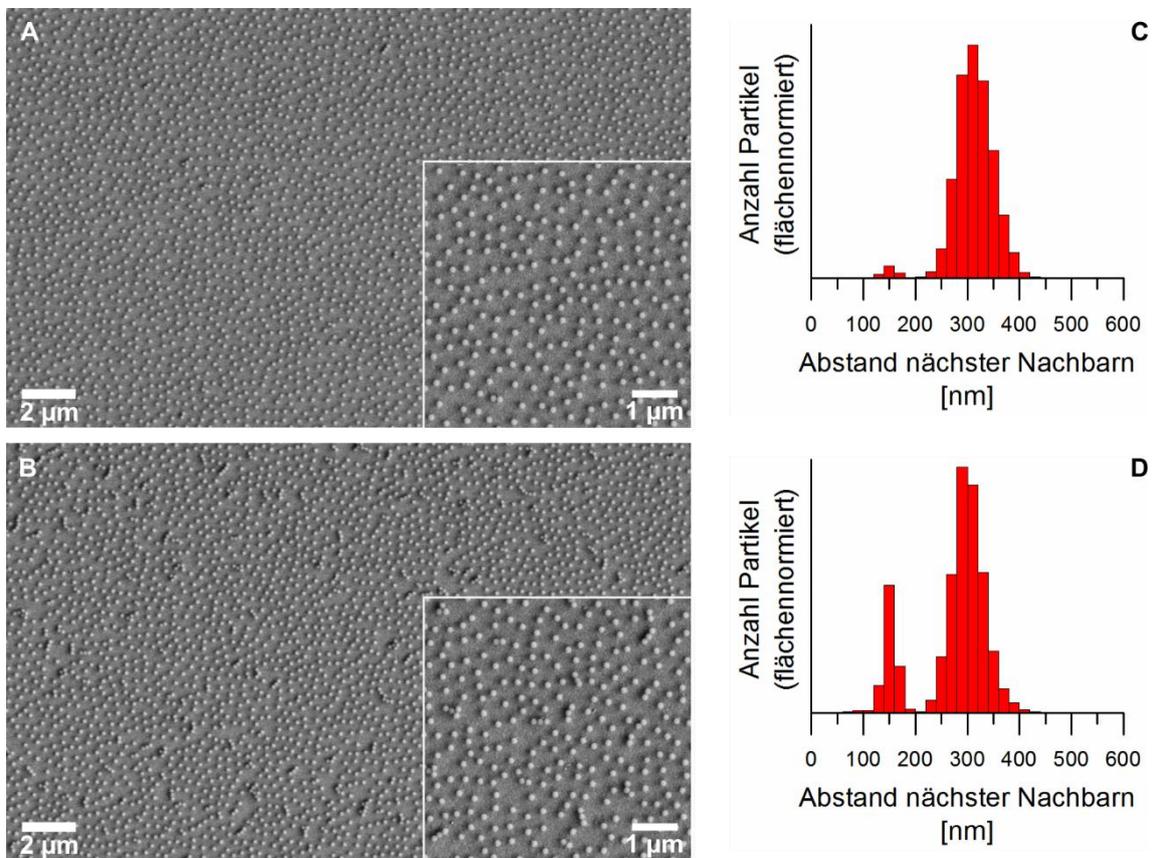


Abb. 4.1-3: REM-Aufnahmen der zweidimensionalen Anordnung von (A) rauen ($d = 137 \pm 4$ nm) und (B) glatten ($d = 136 \pm 4$ nm) aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf einer Goldoberfläche sowie dazugehörige Histogramme der Abstandsverteilung nächster Nachbarn (C, D). Diese Anordnungen sind für 90 % (A, C) beziehungsweise 50 % (B, D) der Gesamtoberfläche typisch (siehe Text).

Beim Vergleich der Anordnung der rauen und glatten Silica-Nanopartikel hinsichtlich der Partikelanordnung im REM wird deutlich, dass ein wesentlicher Unterschied hierbei auftritt. Bei den rSiNP137 kann auf etwa 90 % der Oberfläche, was 0.7 cm^2 entspricht, eine gleichmäßige, nicht dicht gepackte Anordnung wie in Abb. 4.1-3 gezeigt beobachtet werden. In diesem Bereich liegen lediglich 2 % der Partikel in Form zweidimensionaler Aggregate bestehend aus zwei bis vier Partikeln vor. Die Kolloide weisen Abstände nächster Nachbarn von 310 ± 30 nm auf (Tabelle 4.1-2), wobei diese Angabe sich stets auf die Abstände der Mittelpunkte zweier Partikel zueinander bezieht. Die Abstände nächster Nachbarn wurden anhand von etwa 6700 Partikeln auf 26 unterschiedlichen REM-Aufnahmen mit Hilfe des Programms Fiji^[146] bestimmt, um einen regional unabhängigen Durchschnittswert zu erhalten. Die Verteilung der Abstände nächster Nachbarn ist in Abb.

4.1-3 in Form eines Histogramms gezeigt. Das lokale Maximum bei etwa 150 nm entspricht hierbei in etwa dem Partikeldurchmesser und steht somit für die auf der Oberfläche befindlichen Aggregate. Bei den glatten Partikeln sind hingegen lediglich 50 % der Oberfläche und damit 0.4 cm^2 mit Partikelanordnungen wie in Abb. 4.1-3 gezeigt versehen. Die Abstände nächster Nachbarn betragen $300 \pm 29 \text{ nm}$ (Tabelle 4.1-2), wobei 17 REM-Aufnahmen mit etwa 5100 Partikeln ausgewertet wurden. Die Abstände nächster Nachbarn werden ebenfalls in Form eines Histogramms in Abb. 4.1-3 gezeigt. Im Vergleich zu den rauen Partikeln wird hier der wesentlich höhere Anteil an Aggregaten von 18 % sichtbar. Die interpartikulären Abstände der beiden Partikelsorten liegen etwa im gleichen Bereich. Die Partikeldichte der sSiNP136 mit $8.2 \pm 0.3 \text{ Partikeln}/\mu\text{m}^2$ ist ein Partikel pro μm^2 höher als bei den rauen Silica-Nanopartikeln (Tabelle 4.1-2).

Tabelle 4.1-2: Übersicht der Daten der QCM-D-Messungen von amino-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit glatter und rauer Oberflächenmorphologie auf einer Goldoberfläche.

	Δf [Hz]	ΔD [ppm]	NN-Abstand* [nm]	ρ_A [Partikel/ μm^2]
rSiNP137	-330 ± 5	28 ± 1	313 ± 34	7.2 ± 0.2
sSiNP136	-409 ± 5	36 ± 1	300 ± 29	8.2 ± 0.3

*Abstände nächster Nachbarn zwischen den Partikeln

Dennoch kann anhand dessen allein nicht die größere Frequenzänderung bei den QCM-Messungen der glatten Partikel begründet werden. Vielmehr spielen an dieser Stelle neben der Masse der Partikel noch Lösungsmittelleffekte eine Rolle, welche für dieses System bereits ausführlich in der Literatur untersucht wurden. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass die Partikel umgebenes Lösungsmittel ebenfalls Δf beeinflusst. Dieses kann modellmäßig als ein das Partikel umgebender Lösungsmittelkegelstumpf betrachtet werden, welcher zusätzlich zur Partikelmasse zu einer weiteren Verminderung von Δf führt und bei unterschiedlichen Partikelsorten einen anderen Einfluss ausüben kann.^[168] Zusätzlich wurden Anordnungsexperimente mit größeren ($162 \pm 4 \text{ nm}$) beziehungsweise kleineren ($118 \pm 3 \text{ nm}$) aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit glatter Oberfläche durchgeführt (Anhang 6A.1, Abb. A-1, Abb. A-2). Bezüglich des Aggregatanteils zeigten diese Partikel ein ähnliches Verhalten wie sSiNP136. Im Vergleich dieser drei Partikelgrößen konnte eine Zunahme der Abstände nächster Nachbarn auf der Goldoberfläche mit steigender Partikelgröße beobachtet werden (Anhang 6A.1, Tabelle A-

1), wobei die Abstände mit dem Radius r der Kolloide mit $(4.4 \pm 0.2)r$ skalieren. Ein Sinken der interpartikulären Wechselwirkungsenergie mit abnehmendem Radius konnte sowohl bereits experimentell^[169] als auch in Simulationen^[170] gezeigt werden.

Bisher wurden lediglich die wohlgeordneten Bereiche der Oberflächen gezeigt und beschrieben. Wie jedoch bereits erwähnt, weichen 10 % der mit rSiNP137 und 50 % der mit sSiNP136 belegten Oberfläche davon ab. In Abb. 4.1-4 werden beispielhafte REM-Aufnahmen dieser Areale gezeigt. Dabei wird deutlich, dass dort eine höhere Anzahl an Aggregaten auftritt. Bei genauer Betrachtung der Bilder ist ersichtlich, dass sich um die Aggregate herum stets freie Stellen befinden. Gleichzeitig ist die Partikeldichte dort identisch mit der in den wohlgeordneten Bereichen.

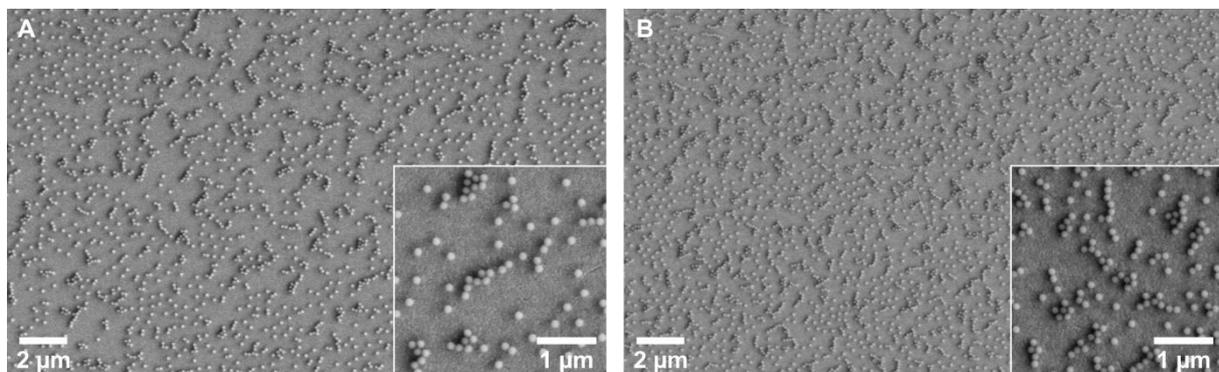


Abb. 4.1-4: REM-Aufnahmen der Aggregate von (A) rauen ($d = 137 \pm 4$ nm) und (B) glatten ($d = 136 \pm 4$ nm) aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf einer Goldoberfläche. Diese Bereiche sind in der Mitte der QCM-Sensoren zu finden und repräsentativ für (A) 10 % bzw. (B) 50 % der Gesamtoberfläche des QCM-Sensors (siehe Text).

Diese Strukturen wurden vorwiegend in der Mitte der Sensoroberflächen beobachtet, was dem dünnsten Bereich innerhalb der Flusszelle der QCM entspricht. Dementsprechend scheint das Ethanol vom Rand der Oberfläche zur Mitte hin zu trocknen, wo die zwischen den Partikeln wirkenden Kapillarkräfte am höchsten sind. Anhand der REM-Aufnahmen sind partikelfreie Bereiche um die Aggregate erkennbar, was auf einen Zusammenschluss von geordneten Partikeln zu Oligomeren hindeutet. Da die Partikeldichte pro Fläche dieser Strukturen keine Veränderung gegenüber den geordneten Bereichen zeigt, kann ein makroskopischer Massetransfer auf der Oberfläche ausgeschlossen werden. Wird die Dicke des die Partikel umgebenden Flüssigkeitsfilms gesenkt, wirken anziehende, laterale Kapillarkräfte zwischen den Partikeln. Liegen die Partikel nah genug beieinander, sodass der Flüssigkeitsfilm zwischen den Partikeln bestehen bleibt, sind die Kräfte kurz vor dem

Trocknen maximal, was zu einer Aggregation der Partikel führt. Die Kapillarkräfte werden durch die interpartikulären Abstände sowie die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und fester Oberfläche bestimmt. Die Kapillarkräfte sind für geringere interpartikuläre Abstände stärker als für größere.^[171] Die Bedeutung der Oberflächenspannung beim Trocknungsprozess wird im Vergleich von Wasser und Ethanol deutlich. Bei analog zu den in Ethanol durchgeführten Experimenten konnte bei Verwendung von Wasser lediglich ein wesentlich größerer Anteil der Oberfläche mit Partikelaggregaten belegt vorgefunden werden als bei Ethanol. Die Oberflächenspannung des Lösungsmittels ist proportional zur Größe der Kapillarkräfte. Somit können die Kapillarkräfte beim Wechsel von Wasser zu Ethanol um einen Faktor drei gemindert werden.^[172]

Für die glatten Silica-Nanopartikel ist die Aggregation während des Trocknungsprozesses wesentlich ausgeprägter als für die Kolloide mit rauer Oberfläche. Da die Nanopartikel sowohl die gleiche Größe als auch eine ähnliche Oberflächenladung haben, wie sich anhand des Zeta-Potentials zeigt (Tabelle 4.1-1), besteht deren einziger Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit. Ein Effekt von auf der Partikeloberfläche befindlichem Arginin bei rSiNP137 bedingt durch den Herstellungsprozess kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Nach der Synthese der Silica-Nanopartikel und vor der Aminofunktionalisierung wurden diese mehrmals gründlich mittels Zentrifugation und Redispersion in Ethanol gereinigt, sodass ein für unfunktionalisierte Silica-Nanopartikel typisches, negatives Zeta-Potential von -40 ± 3 mV gemessen wurde. Daraus ergibt sich, dass der an dieser Stelle entscheidende Faktor lediglich die Rauheit der Kolloidoberfläche ist, welche Einfluss auf das Aggregationsverhalten nimmt. Dementsprechend scheinen die rauen Partikel durch zusätzliche Reibungskräfte stärker an die Oberfläche gebunden zu sein, welche eine laterale Mobilität weitestgehend unterbinden (Abb. 4.1-5). Mittels Simulation von bei Druckexperimenten auftretenden Kräften konnten Korayem et al. zeigen, dass glatte Partikel mit einem Durchmesser unter 500 nm auf einer glatten Oberfläche gleiten und nicht rollen.^[173] Für 10 μm große Borosilikat-Kugeln konnten Fuchs et al. durch Verwendung eines Nanoindenter-Aufbaus demonstrieren, dass mit steigender Oberflächenrauheit (R_q zwischen 0.3 nm und 2.7 nm) der Gleitreibungskoeffizient zu- und der Rollreibungskoeffizient abnimmt.^[174] Anhand dieser Ergebnisse kann für das in diesem Unterabschnitt beschriebene System von einer lateralen Bewegung der Partikel mittels Gleiten während des Trocknungsprozesses ausgegangen werden.

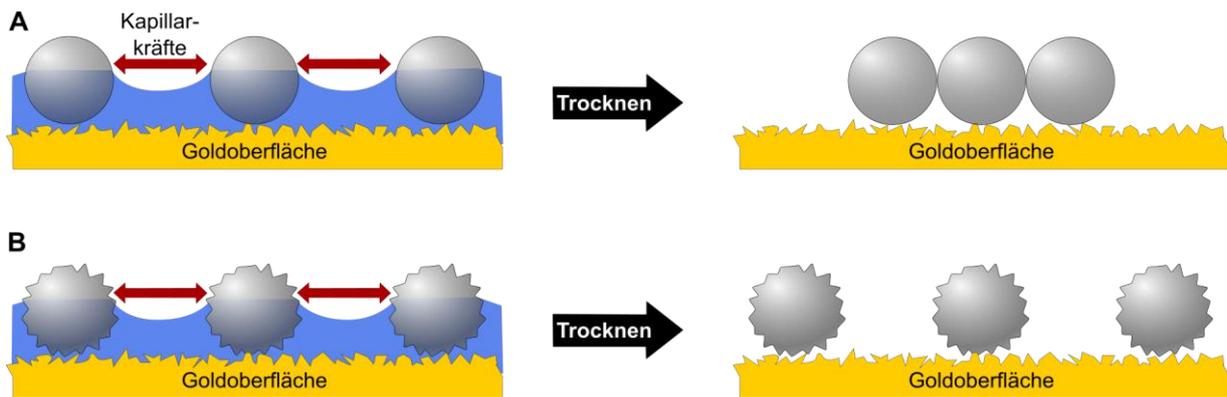


Abb. 4.1-5: Schematische Darstellung des (A) Trocknungsprozesses von Kolloiden mit glatter Oberfläche und einhergehender teilweiser Aggregation und des (B) kontrollierten Trocknungsprozesses rauher Partikel, wobei Aggregation durch zusätzliche Reibungskräfte mit der Oberfläche vermieden wird.

Insgesamt zeigt dieser Vergleich zwischen den beiden Partikelsorten, dass die Widerstandsfähigkeit des Systems gegenüber lateralen Kapillarkräften in gewissen Maße über die Rauheit der Nanopartikeloberfläche eingestellt werden kann. Allerdings ist an dieser Stelle zu beachten, dass auch bei Verwendung rauher Partikel und eines langsamen Trocknungsprozesses die starken, in der Mitte der Oberfläche wirkenden Kapillarkräfte bei einem Trocknungsprozess in der Flusszelle der QCM dennoch zu einer Aggregation der Partikel führen. Dies zeigt an dieser Stelle die Limitierung dieser Optimierung.

4.1.2 Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln in Wasser auf

11-Mercaptoundecansäure-funktionalisierten Goldoberflächen

Da wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben eine verstärkte Wechselwirkung der Kolloide durch eine höhere Rauheit der Oberfläche nicht allein genügt, um Aggregatbildung während des Trocknungsprozesses vollständig zu vermeiden, wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Bindungsstärke zwischen Partikeln und Oberfläche untersucht. Im Gegensatz zur Bindung der Nanopartikel über schwache Amino-Gold-Wechselwirkungen an die Oberfläche, sollen die Kolloide in diesem Abschnitt über stark kovalente Amidbindungen fixiert werden. Diese weisen beispielsweise für N-Methylacetamide eine Bindungsenergie von 397.5 kJ/mol auf.^[175] Um dies zu realisieren, wird die Goldoberfläche der QCM-Sensoren mit 11-Mercaptoundecansäure (MUA) funktionalisiert, welches in Form einer selbstangeordneten Monolage (SAM) mit einer Bindungsenergie von 167 kJ/mol bis 209 kJ/mol^[176] stark an diese bindet. Somit wird eine

etwa eine Größenordnung stärkere Bindung als die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Amino-Gold-Bindung verwendet.

Zur Funktionalisierung wurden die QCM-Sensoren für 12 h in eine Lösung aus 11-Mercaptoudecansäure in 80%igem Ethanol gelegt und vor Verwendung im QCM-D-Experiment mit Wasser gespült. Die Durchführung der QCM-D-Versuche erfolgte wie bereits für Ethanol beschrieben, lediglich mit Wasser als Lösungsmittel. Die Überführung der in Ethanol vorliegenden, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in Wasser erfolgte lediglich durch Verdünnung der konzentrierten ethanolischen Partikeldispersion. Auf diese Weise enthalten die wässrigen Dispersionen stets einen Anteil von 0.6 % Ethanol. Bevor die wässrige Partikeldispersion ($c = 0.1 \text{ g/L}$) allerdings über die funktionalisierte Oberfläche geleitet wurde, wurde diese mit einer wässrigen Lösung aus *N*-Hydroxysuccinimide (NHS) und *N*-(3-(dimethylamino)propyl)-*N'*-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDC) gespült, um die Carboxylgruppen zu aktivieren. Nach dem Spülen mit Wasser wurde die Partikeldispersion über die Oberfläche geleitet und die Frequenz- sowie Dissipationsänderung bei verschiedenen Obertönen aufgezeichnet, wobei zu Auswertungszwecken lediglich der dritte Oberton betrachtet wird. Im Gegensatz zu den Versuchen in Ethanol wurde der Sensor nach Sättigung mit Partikeln und Spülen mit Wasser aus der Flusszelle entnommen. Die Oberfläche wurde nochmals per Hand vorsichtig mit Wasser gespült und innerhalb 1 min im Stickstoffstrom getrocknet.

In Abb. 4.1-6 ist eine typische QCM-D-Messung abgebildet. Wie bereits bei den Messungen in Ethanol beobachtet, zeigt sich auch hier ein steiler, nahezu linearer Abfall von Δf direkt nach Zugabe der Partikeldispersion, welcher nach 15-20 min abschwächt. Anstatt jedoch wie bei Ethanol einen zeitlich konstanten Wert für Δf zu erreichen, ist hier immer noch ein Abfall, jedoch wesentlich geringerer als zuvor zu registrieren. Im Vergleich zu Ethanol findet mit $\Delta f = -268 \pm 5 \text{ Hz}$ eine geringere Frequenzänderung als in Ethanol ($\Delta f = -330 \pm 5 \text{ Hz}$) statt. Für die Dissipationsänderung kann nach Zugabe der Partikeldispersion zunächst ein nahezu linearer Anstieg beobachtet werden, welcher äquivalent zur Frequenzänderung nach 15-20 min abschwächt und mit geringerem Anstieg weiter zunimmt, sodass kein konstantes ΔD erreicht wird. Die Dissipation steigt dabei von $29 \pm 1 \text{ ppm}$ auf $32 \pm 1 \text{ ppm}$ leicht an über einen Zeitraum von 30 min.

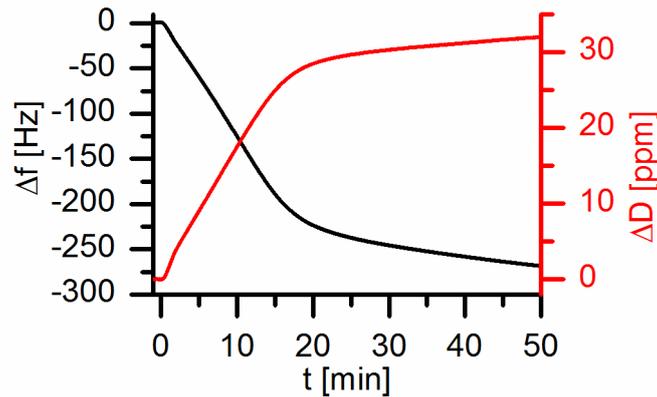


Abb. 4.1-6: QCM-D-Messung des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf eine MUA-funktionalisierte Goldoberfläche.

Um diese Beobachtungen zu erklären, werden zunächst die REM-Aufnahmen der getrockneten Oberflächen betrachtet. Bei Auswertung der REM-Aufnahmen der rauen Silica-Nanopartikel auf der funktionalisierten Goldoberfläche (Abb. 4.1-7) wird wie auch in Ethanol eine nicht dicht gepackte, strukturierte Anordnung der Partikel sichtbar. Der Anteil der auf der Oberfläche befindlichen Aggregate konnte im Vergleich zu Ethanol (2 %) auf 0,7 % gesenkt werden, wobei etwa 7300 Partikel auf unterschiedlichen REM-Bildern analysiert wurden. Bemerkenswert ist an dieser Stelle, dass sich auf der funktionalisierten Oberfläche keine Bereiche mit Anhäufungen von Aggregaten finden. Dementsprechend scheint die kovalente Bindung der Partikel einer Aggregatbildung entgegenzuwirken. In diesem Zusammenhang ist der hier durchgeführte Trocknungsprozess von Bedeutung. Im Gegensatz zu den Versuchen in Ethanol wurde die Oberfläche nicht langsam in der Flusszelle trocknen gelassen, sondern außerhalb dieser ein schneller Trocknungsprozess durchgeführt. Anhand der REM-Aufnahmen wurden die Abstände nächster Nachbarn der Kolloide auf 370 ± 40 nm bestimmt, wobei im Histogramm der geringe Aggregatanteil durch ein verschwindend geringes, lokales Maximum bei 150 nm sichtbar wird (Abb. 4.1-7). Der Abstand nächster Nachbarn unterscheidet sich zu den Versuchen auf unfunctionalisierter Oberfläche in Ethanol um etwa 60 nm und damit fast ein Fünftel. Im Einklang mit dieser Beobachtung wird auf der funktionalisierten Goldoberfläche mit Wasser als Dispersionsmedium für die aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel mit $5,4 \pm 0,1$ Partikel/ μm^2 eine etwa 2 Partikel/ μm^2 geringere Partikeldichte auf der Oberfläche verzeichnet, was einer 25%igen Verminderung der Sättigungsbedeckung im Vergleich zu Ethanol entspricht.

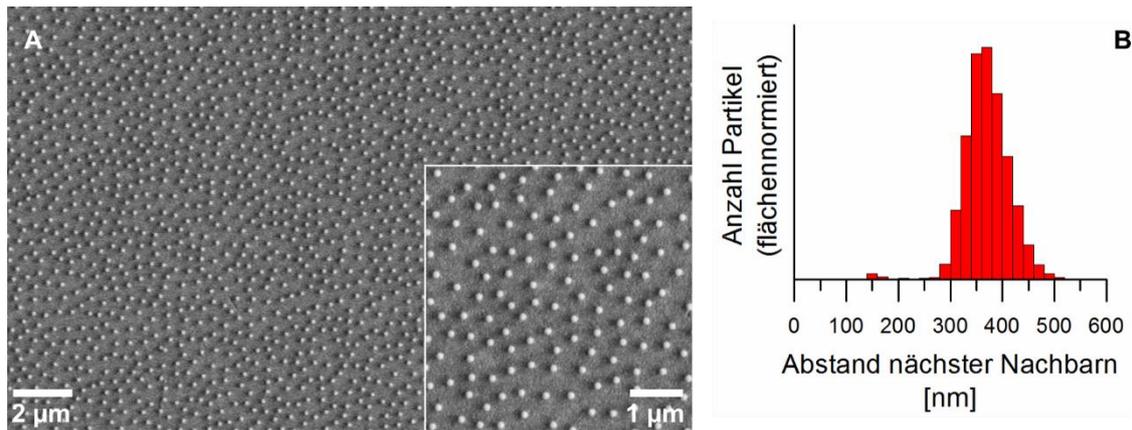


Abb. 4.1-7: (A) REM-Aufnahme der zweidimensionalen Anordnung rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf einer MUA-funktionalisierten Goldoberfläche mit (B) dem dazugehörigen Histogramm der Abstandsverteilung nächster Nachbarn.

Um die Unterschiede im Verlauf von Δf und ΔD in Wasser und Ethanol und damit auf funktionalisierter und unfunktionalisierter Goldoberfläche zu erklären, werden diese nochmals genauer betrachtet. Zunächst ist der zeitliche Verlauf von Δf und ΔD bei beiden Versuchen identisch, was auf einen ähnlichen Adsorptionsprozess auf der Oberfläche hinweist. Das Substrat bietet in dem Stadium des Prozesses noch genügend unbelegte Fläche, sodass die Kolloide ohne Einschränkung durch bereits auf der Oberfläche befindliche Partikel binden können, was in einem konstanten Abfall von Δf resultiert. Ab einem bestimmten Punkt ist der freie Platz auf der Oberfläche allerdings durch die bereits gebundenen Kolloide limitiert, wodurch die Adsorptionsrate kontinuierlich sinkt. Im Gegensatz zur unfunktionalisierten Oberfläche, bei welcher Δf in einem konstanten Wert ausläuft, wird bei den QCM-D-Messungen auf funktionalisierter Goldoberfläche, wie bereits beschrieben, lediglich ein im Vergleich zu vorher geringerer Abfall erreicht, welcher über einen Zeitraum von 30 min kontinuierlich weiterläuft. Wird die Oberfläche mit Wasser gespült, wird der Adsorptionsprozess der Nanopartikel beendet und ein konstanter Wert für ΔD erzielt. Diese Beobachtungen weisen auf einen langsamen, aber konstanten Adsorptionsprozess der Nanopartikel hin, was im Widerspruch zu dem Modell einer lateral starren, auf der Goldoberfläche befindlichen Partikelschicht steht.

Für den Adsorptionsprozess von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf unfunktionalisierter Goldoberfläche haben Grunewald et al. bereits zwei zeitlich gesehen unterschiedliche Bereiche ausgemacht.^[168] In der ersten Phase adsorbieren die Partikel wie bereits beschrieben an freie Flächen auf dem Substrat, während im zweiten Abschnitt, bei welchem der Freiraum in Abhängigkeit von der Coulomb-Abstoßung fast vollständig

eingeschränkt ist, die Schicht komprimiert wird, sodass der Abstand nächster Nachbarn sinkt und eine lateral geordnete Struktur erzielt wird. Der zweite Bereich setzt somit eine laterale Beweglichkeit der Partikel auf der Oberfläche voraus, was auf der unfunktionalisierten Goldoberfläche aufgrund der schwachen, multivalenten Wechselwirkungen der aminofunktionalisierten Nanopartikel mit der Goldoberfläche möglich ist. Auf der funktionalisierten Goldoberfläche deutet der lineare Abfall nach etwa 20 min ebenfalls auf eine laterale Beweglichkeit der Silica-Nanopartikel hin. Dies würde die Bindung von mehr Partikeln zulassen, als dies nach einem einfachen Modell, bei welchem die Partikel bei Auftreffen auf der Oberfläche sofort irreversibel binden, möglich wäre. An dieser Stelle ist zu beachten, dass die aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf der funktionalisierten Goldoberfläche über Amidbindungen gebunden sind. Dementsprechend würde eine Bewegung der Partikel auf der Oberfläche eine laterale Diffusion der Partikel mitsamt der gebundenen Moleküle der SAM bedeuten. Die laterale Diffusion der in einer SAM befindlichen Moleküle ist gut vorstellbar, da SAMs dynamische Einheiten sind, welche beispielsweise auch mit einer Lösung Moleküle austauschen.^[177] Allerdings scheint die Dynamik eines solchen Prozesses wesentlich langsamer als die laterale Diffusion von lediglich schwach gebundenen Partikeln auf einer unfunktionalisierten Oberfläche zu sein. Dies wird dementsprechend in der weiteren langsamen Abnahme der Frequenzänderung wiedergespiegelt.

Wie die Frequenzänderung verhält sich auch die Dissipationsänderung bei der Adsorption der Silica-Nanopartikel auf der funktionalisierten Oberfläche anders als auf der unfunktionalisierten. Bei ersterer wird nach einem annähernd linearen Anstieg von ΔD nicht wie auf der unfunktionalisierten Oberfläche ein konstanter Wert erreicht, sondern ein weiterer schwächerer Anstieg der Dissipation verzeichnet. Auf der funktionalisierten Oberfläche ändert sich für Δf und ΔD die Steigung der Kurven zur gleichen Zeit, was auf das Eintreten des zweiten Abschnittes des Adsorptionsprozesses hindeutet. Im Vergleich zur unfunktionalisierten Oberfläche wird für ΔD auf der funktionalisierten Goldoberfläche ein 14 % höherer Wert erhalten. Der Anstieg von ΔD weist auf eine zusätzliche Flexibilität der Partikelschicht auf der Oberfläche hin, welche durch die Flexibilität der Alkylketten von MUA hervorgerufen wird. Dies steht im Einklang mit der Literatur, wobei Silizium-Nanokristalle funktionalisiert mit organischen Säuren unterschiedlich langer Alkylketten

auf einer Silica-Oberfläche gebunden wurden. Mit steigender Länge der Alkylkette konnte eine höhere Flexibilität der Bindung an die Oberfläche beobachtet werden.^[178]

Die Bindung von glatten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln an eine MUA-funktionalisierte Oberfläche wurde ebenfalls analog zu den rauen Partikeln durchgeführt (Anhang 6A.2). Auch bei diesen Versuchen wurden keine Häufungen von Partikelaggregaten auf der Oberfläche beobachtet, was die erfolgreiche kovalente Bindung der Partikel belegt. Allerdings waren über die gesamte Oberfläche verteilt ein hoher Anteil an Aggregaten sichtbar, welche dementsprechend bereits in Lösung vorgelegen haben müssen. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel bei diesen Versuchen scheint dementsprechend zu instabilen Partikeldispersionen geführt zu haben, was auch anhand der Zeta-Potentiale sichtbar wurde. Hierbei ist zu beachten, dass ein Transfer der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in Wasser empfindlich gegenüber Änderungen der Umgebungsbedingungen, wie beispielsweise der Funktionalisierungsrate, ist und gleichzeitig auch zeitabhängig ist.^[151]

Durch die stark kovalente Bindung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln an eine mit MUA-funktionalisierte Goldoberfläche konnte in diesem Abschnitt die lokale Bildung von beim Trocknen der Oberfläche entstehenden Aggregaten vermieden werden. Gleichzeitig konnte durch die Durchführung des Trockenprozesses außerhalb der Flusszelle der QCM der gesamte Prozess zur Darstellung von nicht dicht gepackten Nanopartikel-Monolagen auf Oberflächen enorm beschleunigt werden.

4.1.3 Zusammenfassende Betrachtung

In diesem Unterkapitel wurde die Darstellung gleichmäßig strukturierter, nicht dicht gepackter Monolagen aus aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf einer Goldoberfläche durch die interpartikuläre, elektrostatische Abstoßung beschrieben. Die Kolloide wurden dabei unter Verwendung einer QCM-D auf die Oberfläche gebracht, was die Beobachtung und Auswertung des Adsorptionsprozesses ermöglicht. Gleichzeitig wurden die erhaltenen Strukturen mittels REM optisch untersucht. Die Bildung von Partikelaggregaten auf der Oberfläche während des Trocknungsprozesses, was bisher den limitierenden Faktor für ähnliche Vorgehensweisen darstellte, konnte zum einen durch einen langsamen Trocknungsprozess limitiert werden. Zum anderen erwies sich die

Kombination aus multivalenten Amino-Gold-Wechselwirkungen und zusätzlichen Reibungskräften durch die Verwendung von Silica-Nanopartikeln mit einer ähnlich rauen Oberfläche wie die des Goldes als effektiv zur Vermeidung der Aggregatbildung. Im Vergleich mit äquivalenten, glatten Silica-Nanopartikeln zeigte sich, dass durch die zusätzlichen Reibungskräfte zwischen rauem Partikel und Oberfläche die während des Trocknungsprozesses auftretenden Kapillarkräfte überwunden werden können, sodass die gleichmäßig geordnete, nicht dicht gepackte Kolloidanordnung erhalten bleibt.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Verstärkung der Bindung der Partikel an die Oberfläche durch kovalente Amidbindungen die Aggregatbildung noch weiter minimiert und gleichzeitig eine Beschleunigung des Darstellungsprozesses dieser Oberflächen ermöglicht, da ein schneller Trocknungsprozess durchgeführt werden kann. Insgesamt wurden somit in den zwei Abschnitten dieses Unterkapitels einfache Ansätze zur Darstellung von regelmäßig strukturierten, nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen vorgestellt, welche ebenfalls das Potential für die Nutzung anderer Partikelsorten und Substratmaterialien als die hier verwendeten aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel und Goldoberflächen bieten.

4.2 Modifikationen von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen

Nachdem im vorangegangenen Unterkapitel mit der Selbstanordnung von sich elektrostatisch abstoßenden Silica-Nanopartikeln auf Oberflächen eine einfache Methode zur Darstellung von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen beschrieben wurde, werden nun folgend Beispiele für Modifikationen dieser Oberflächen gezeigt. Diese sollen auf der einen Seite die große Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten dieser Strukturen veranschaulichen, welche durch gezielte Veränderungen von deren Eigenschaften variiert werden können. Auf der anderen Seite soll auf diese Weise ebenfalls die Stabilität der Monolagen gegenüber Modifikation gezeigt werden, was deren Verwendung in den verschiedensten Gebieten erst ermöglicht. Bisher werden derartige Monolagen bereits als Template eingesetzt, wobei durch unterschiedliche Kombinationen aus Materialabscheidung, Ätzverfahren oder Partikelentfernung verschiedenste Strukturen auf Oberflächen erhalten werden können, deren Einsatzgebiete vielfältig sind.^[7,179,180]

Die hier gezeigten Verfahren werden ausgehend von nicht dicht gepackten Strukturen aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel durchgeführt, wobei die optische Untersuchung der Oberflächen stets mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt wird. Zwei Veränderungen beruhen auf der Bindung weiterer Nanopartikel an die strukturierten Monolagen. Zum einen werden Polystyrol-Nanopartikel an die nicht dicht gepackten Strukturen gebunden, wodurch aus zwei Kolloidmaterialien bestehende Monolagen erzeugt werden können. Durch Bindung identischer, jedoch gegensätzlich geladener Nanopartikel an die Silica-Strukturen wird zum anderen eine Methode zur Darstellung von auf Oberflächen befindlichen Dimeren gezeigt. Da eine Modifikation der kolloidalen Monolagen nicht ausschließlich mit Nanopartikeln stattfinden muss, wird des Weiteren die chemische und physikalische Abscheidung von Gold auf den kolloidalen Monolagen gezeigt.

4.2.1 Monolagen aus unterschiedlichen Nanopartikelsorten

Basierend auf der elektrostatischen Anziehung zwischen unterschiedlich geladenen Partikeln wird in diesem Abschnitt die erste Modifikationsvariante vorgestellt, welche in binären, nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen resultiert. Für die Darstellung dicht gepackter, binärer, kolloidaler Kristalle und Monolagen wurden bereits

Darstellungsmethoden etabliert,^[181] da diese Oberflächen insbesondere im biologischen Bereich als Substrate für Zellkulturen^[182] und in der Optik als retroreflektierende Oberflächen^[183] oder photonische Kristalle^[184] Anwendung finden.

Als Grundlage für die Darstellung binärer Oberflächen dienen nicht dicht gepackte Monolagen rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm, rSiNP137), welche kovalent an eine MUA-funktionalisierte Goldoberfläche gebunden sind (vgl. Abschnitt 4.1.2). Im Anschluss an die Bindung der Silica-Nanopartikel an die Oberfläche bis zur Sättigung wurde eine wässrige Dispersion negativ geladener Polystyrol-Nanopartikel (Zeta-Potential: -21 ± 1 mV) mit einem Durchmesser von 368 ± 14 nm über die Oberfläche geleitet. Sowohl der Bindungsprozess der Silica-Nanopartikel an die Oberfläche, als auch die Bindung der Polystyrol-Nanopartikel wurden mittels QCM-D-Messung verfolgt (Abb. 4.2-1).

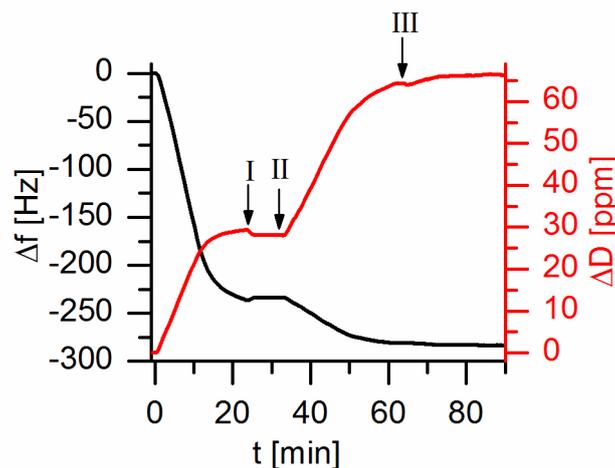


Abb. 4.2-1: QCM-D-Messung des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf eine MUA-funktionalisierte Goldoberfläche und anschließende Adsorption von negativ geladenen Polystyrol-Nanopartikeln ($d = 368 \pm 14$ nm). Durch die Pfeile wird (I) das Ende der Bindung der Silica-Nanopartikel und das Spülen mit Wasser, (II) die Adsorption der Polystyrol-Nanopartikel und (III) das Spülen mit Wasser angezeigt.

Bei Abscheidung der Silica-Nanopartikel auf der Oberfläche wurde eine Frequenzänderung $\Delta f = -237 \pm 5$ Hz ermittelt. Zur Entfernung der nicht an die Goldoberfläche gebundenen Silica-Nanopartikel aus der Flusszelle, wurde diese mit Wasser gespült (Abb. 4.2-1, Pfeil I). Im Anschluss wurde die wässrige Polystyrol-Nanopartikel-Dispersion über den QCM-Sensor geleitet (Abb. 4.2-1, Pfeil II). Die Bindung der Polystyrol-Nanopartikel an die Oberfläche resultierte in einem weiteren Abfall der Frequenzänderung auf $\Delta f = -283 \pm 5$ Hz und ging mit einem Anstieg der Dissipationsänderung auf

$\Delta D = 66 \pm 2$ ppm einher. Spülen mit Wasser (Abb. 4.2-1, Pfeil III) führte nicht zu einer Desorption der Partikel, welche durch einen Anstieg von Δf sichtbar werden würde. Auffällig ist bei diesem System bei der Bindung der Polystyrol-Nanopartikel der große Anstieg der Dissipation von 29 ± 1 ppm nach Bindung der Silica-Nanopartikel auf einen Endwert von 66 ± 2 ppm bei vergleichsweise geringer Frequenzänderung. Verdeutlicht wird der Unterschied der Dissipationsänderung relativ zur Frequenzänderung zwischen den Silica-Nanopartikeln und den Polystyrol-Nanopartikeln durch das Verhältnis von $\Delta D/\Delta f$, welches bei den Polystyrol-Nanopartikeln um einen Faktor sieben größer ist.

Um diesen Fakt zu erklären ist die Analyse von REM-Aufnahmen der getrockneten Oberfläche notwendig. Hierbei ist zunächst zu beachten, dass keine Bindung der Polystyrol-Nanopartikel auf eine MUA-funktionalisierte Oberfläche ohne positiv geladene Silica-Nanopartikel, weder reversibel noch irreversibel, stattfindet. Dies kann durch die negative Ladung der Oberfläche erklärt werden, wodurch die ebenfalls negativ geladenen Polystyrol-Nanopartikel abgestoßen werden, da mit EDC/NHS eine vollständige Aktivierung der Carboxylgruppen nicht stattfindet.^[185] Dementsprechend binden die Polystyrol-Nanopartikel lediglich aufgrund der positiv geladenen Silica-Nanopartikel an die Oberfläche. In Abb. 4.2-2 ist beispielhaft eine REM-Aufnahme der erzielten Oberflächen gezeigt. Dabei wird ersichtlich, dass die Polystyrol-Nanopartikel ebenfalls eine nicht dicht gepackte Monolage auf der Oberfläche aufgrund interpartikulärer elektrostatischer Abstoßung bilden. Die Verteilung der Abstände nächster Nachbarn ist in Abb. 4.2-2 gezeigt. Das Maximum beträgt 1030 ± 180 nm, wobei ein geringer Anteil an Partikelaggregaten auf der Oberfläche zu finden ist, was sich im Histogramm bei Abständen kleiner als 600 nm zeigt. Die Standardabweichung der Abstandsverteilung ist mit 17 % für die Polystyrol-Nanopartikel signifikant größer als die für die ebenfalls auf der Oberfläche befindlichen Silica-Nanopartikel von 10 %.

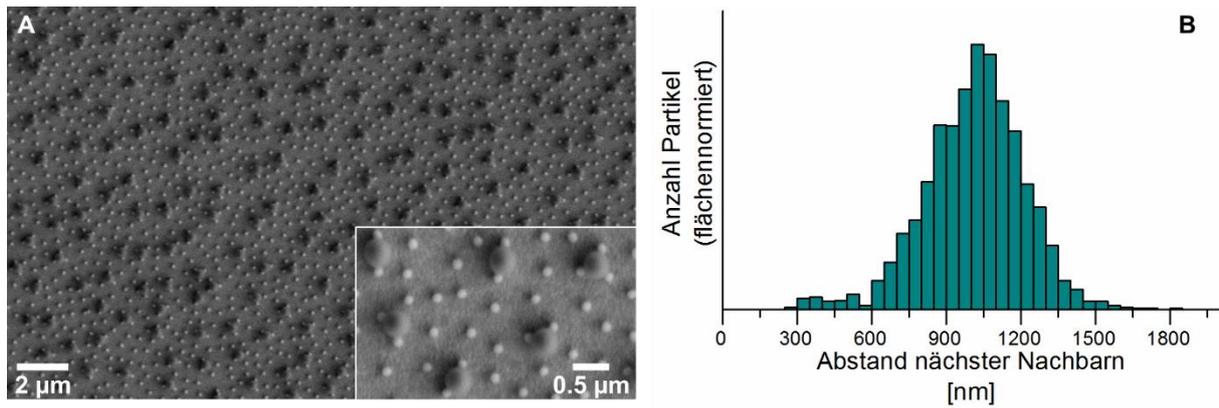


Abb. 4.2-2: (A) REM-Aufnahme von an nicht dicht gepackten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) gebundenen Polystyrol-Nanopartikeln ($d = 368 \pm 14$ nm) auf einer MUA-funktionalisierten Goldoberfläche. (B) Histogramm der Abstandsverteilung nächster Nachbarn der Polystyrol-Nanopartikel.

Bei genauer Betrachtung der REM-Aufnahmen werden zwei idealisierte Positionen deutlich, in welchen die Polystyrol-Nanopartikel in Bezug auf die auf der Oberfläche befindlichen Silica-Nanopartikel binden (Abb. 4.2-3). Zum einen befinden sich Polystyrol-Nanopartikel in einer die Partikelmittelpunkte verbindenden Linie zwischen zwei Silica-Nanopartikeln (Abb. 4.2-3 A und B). Zum anderen sind Polystyrol-Nanopartikel in der Mitte eines von drei Silica-Nanopartikeln gebildeten gleichseitigen Dreiecks gebunden (Abb. 4.2-3 C). In beiden Fällen ist nun die Frage, ob die Silica-Nanopartikel in diesen Positionen mit der Goldoberfläche in Kontakt stehen, oder oberhalb selbiger lediglich durch die Silica-Nanopartikel gehalten werden.

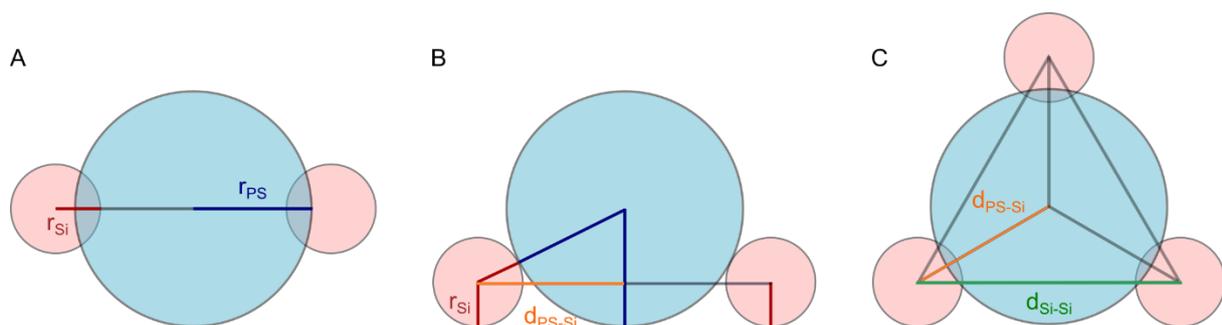


Abb. 4.2-3: Geometrische Betrachtungen zur Anordnung der Polystyrol-Nanopartikel (blaue Kugeln) auf geordneten, nicht dicht gepackten Silica-Nanopartikel-Monolagen (rote Kugeln). (A) Draufsicht auf ein in der Mitte zweier Silica-Nanopartikel befindliches Polystyrol-Partikel, (B) Seitenansicht der gleichen Anordnung und (C) Draufsicht auf ein Polystyrol-Nanopartikel in der Mitte eines durch Silica-Nanopartikel gebildeten gleichseitigen Dreiecks.

Durch geometrische Betrachtungen kann diese Fragestellung beantwortet werden. Zunächst wird der in Abb. 4.2-3 A und B gezeigte Fall betrachtet. Hierbei ist d_{PS-Si} (Abb. 4.2-3 B) die Hälfte des minimalen Abstandes zwischen zwei Silica-Nanopartikeln, bei welchem das Polystyrol-Partikel die Oberfläche berühren würde. Dieser Abstand kann entsprechend Gl. 4.2-1 berechnet werden, wobei r_{Si} der Radius der Silica-Nanopartikel und r_{PS} der Radius der Polystyrol-Nanopartikel ist.

$$d_{PS-Si} = \sqrt{(r_{Si} + r_{PS})^2 - (r_{PS} - r_{Si})^2} \quad \text{Gl. 4.2-1}$$

Hierbei ergibt sich ein minimaler Abstand der Silica-Nanopartikel von 450 nm. Anhand der REM-Aufnahmen wurde für diesen Fall ein Abstand von 480 ± 40 nm zwischen den Silica-Nanopartikeln ermittelt. Dementsprechend befinden sich die Polystyrol-Nanopartikel in diesem Fall in Kontakt mit der Goldoberfläche. Wie in der Vergrößerung in Abb. 4.2-2 A sichtbar ist, stehen ebenfalls Polystyrol-Partikel in Kontakt mit der Goldoberfläche, wenn die Silica-Nanopartikel näher zusammenliegen. Dementsprechend liegt der Polystyrol-Nanopartikel in diesem Fall nicht in der Mitte zwischen den Silica-Kolloiden, sondern verschoben zu diesen. Dies weist darauf hin, dass der Kontakt mit der Goldoberfläche energetisch bevorzugt wird. Beim zweiten Fall, der Positionierung eines Polystyrol-Nanopartikels in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks aus Silica-Nanopartikeln (Abb. 4.2-3 C) wird der Abstand d_{PS-Si} über die Höhe in einem gleichseitigen Dreieck berechnet (Gl. 4.2-2 und Gl. 4.2-3).

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{3} d_{Si-Si} \quad \text{Gl. 4.2-2}$$

$$h = \frac{3}{2} d_{PS-Si} \quad \text{Gl. 4.2-3}$$

Durch Umformen von Gl. 4.2-2 nach d_{Si-Si} und Einsetzen von Gl. 4.2-3 wird Gl. 4.2-4 erhalten.

$$d_{Si-Si} = \frac{3}{\sqrt{3}} d_{PS-Si} \quad \text{Gl. 4.2-4}$$

Entsprechend dieser Rechnungen ergibt sich, dass der Abstand zwischen den Silica-Nanopartikeln in diesem Fall mindestens 390 nm betragen muss, damit das Polystyrol-Partikel die Oberfläche berührt. Anhand der REM-Aufnahmen wurde für diesen Fall ein Abstand von 400 ± 32 nm ermittelt. Dementsprechend befinden sich bei dieser

Anordnung die Polystyrol-Nanopartikel ebenfalls in Kontakt mit der Oberfläche. Dies steht im Widerspruch zu der anfangs beschriebenen Abstoßung zwischen Oberfläche und Partikel aufgrund gleicher Ladung. Allerdings ist zu beachten, dass sich im System stets Gegenionen befinden, welche die Coulomb-Abstoßung abschirmen. Gleichzeitig wirken auch attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen den Polystyrol-Nanopartikeln und der Oberflächenfunktionalisierung der Goldschicht, was ebenfalls zu einer Stabilisierung der in Kontakt mit der Oberfläche befindlichen Partikel führt. Jedoch sind diese Kräfte zu gering um die Partikel bei Abwesenheit der Silica-Nanopartikel auf der Oberfläche zu halten. Insgesamt sind die Polystyrol-Nanopartikel auf dem Substrat wesentlich weniger stark fixiert als die Silica-Nanopartikel, was den großen Anstieg in der Dissipation aufgrund der höheren Flexibilität der Partikelschicht auf der Oberfläche erklärt (Abb. 4.2-1).

4.2.2 Monolagen aus Dimeren von Nanopartikeln

Basierend auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen unterschiedlich geladenen Nanopartikeln, wird in diesem Abschnitt eine weitere Modifikationsmöglichkeit der nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen vorgestellt. Durch Adsorption negativ geladener Silica-Nanopartikel an nicht dicht gepackt angeordnete, positiv geladene Silica-Nanopartikeln gleicher Größe soll die Darstellung von Dimeren auf der Oberfläche untersucht werden. Insbesondere in Zusammenhang mit Metall-Nanopartikeln ist die Erzeugung von definierten Dimeren aufgrund des Auftretens einer besonders hohen, elektromagnetischen Feldverstärkung in der Lücke zwischen den einzelnen Nanopartikeln von großem Interesse. Dimere bestehend aus Gold-Nanopartikeln konnten bereits mit 85%iger Ausbeute durch elektrostatische Selbstanordnung auf Oberflächen erzeugt werden.^[186] Andere Verfahren nutzten beispielsweise strukturierte Oberflächen, auf denen unter Ausnutzung der Kapillarkräfte Gold-Nanopartikel in Form von Dimeren mit 59%iger Ausbeute erzielt wurden.^[187] Neben Dimeren aus Metallpartikeln sind auch jene aus Materialien mit hohem Brechungsindex wie Silizium von Interesse, da diese zum einen geringe Materialkosten aufweisen und zum anderen neben elektrischen auch magnetische Resonanzen mit wenig Energieverlust im sichtbaren und nahem Infrarotbereich angeregt werden können. Da die magnetischen Resonanzen mit den elektrischen interferieren können, kann so deren Streuverhältnis und Richtung beeinflusst werden. Gleichzeitig

können durch die Kopplung der magnetischen und elektrischen Dipole Fano-Resonanzen erzeugt werden.^[188] Durch diese speziellen Eigenschaften bieten derartige Strukturen potentielle Anwendungsmöglichkeiten als gerichtete Nanoantennen oder optische Schalter.^[189] Silizium-Dimere auf Oberflächen können durch technisch aufwändige Verfahren wie beispielsweise durch Laserdruck dargestellt werden.^[190] Dimere bestehend aus Silica-Nanopartikeln wurden bereits in Dispersion von Ibisate et al. mit Ausbeuten von 50 % erzeugt, wobei durch Zugabe von TEOS zwei in Kontakt befindliche Nanopartikel durch Schalenwachstum fixiert wurden.^[191] Die hier beschriebene Variante der Dimerbildung durch elektrostatische Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln auf Oberflächen ist sowohl für ausgedehnte Bereiche geeignet als auch einfach in der Durchführbarkeit und bietet somit das Potential zur Anwendung für weitere Materialien.

Als Grundlage dienen in diesem Abschnitt nicht dicht gepackte Monolagen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4 \text{ nm}$, rSiNP137 (vgl. Unterabschnitt 4.1.1.1)) auf Goldoberflächen. Da die die Monolage bildenden Nanopartikel aufgrund ihrer Aminofunktionalisierung positiv geladen sind, werden wie im vorangegangenen Abschnitt negativ geladene Partikel im zweiten Bindungsschritt eingesetzt. Als zweite Partikelsorte werden zu den zuvor gebundenen Partikeln identische, jedoch unfunktionalisierte Silica-Nanopartikel verwendet, welche aufgrund der auf der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen eine negative Ladung mit einem Zeta-Potential von $-40 \pm 3 \text{ mV}$ aufweisen. Eine Bindung dieser Silica-Nanopartikel an eine nicht weiter funktionalisierte Goldoberfläche wurde zum Vergleich getestet und ist nicht möglich. Dementsprechend erfolgt eine Bindung dieser Silica-Nanopartikel lediglich an die bereits auf der Goldoberfläche befindlichen, positiv geladenen Kolloide.

Die Darstellung der Monolagen erfolgte zunächst mittels einer in Unterabschnitt 4.3.1.2 genauer beschriebenen Schütteltischmethode, bei welcher das Substrat in ein mit Partikeldispersion befülltes Zentrifugenröhrchen gegeben und auf einem Schütteltisch geschüttelt wird. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Bindung von Partikeln an Oberflächen ohne die Verwendung einer Flusszelle bei gleichbleibender, strukturierter Anordnung. Es wurde zunächst mittels Schütteltisch eine Monolage aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel auf die Goldoberfläche aus Ethanol gebunden (vgl. Unterabschnitt 4.3.1.2). Nach einer Stunde Schütteln wurde die Dispersion entfernt, mit Ethanol gespült und in Ethanol

dispergierte, unfunktionalisierte Silica-Nanopartikel zur Goldoberfläche gegeben. Dies wurde eine weitere Stunde geschüttelt und nach Entfernen der Dispersion sowie Spülen mit Ethanol langsam getrocknet. Eine beispielhafte REM-Aufnahme der getrockneten Oberfläche ist in Abb. 4.2-4 gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass die Silica-Nanopartikel auf der Goldoberfläche in Form von Oligomeren vorliegen.

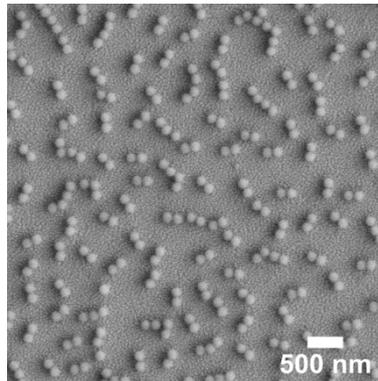


Abb. 4.2-4: REM-Aufnahme der an eine nicht dicht gepackte Monolage aus aminofunktionalisierten, positiv geladenen Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) gebundenen, unfunktionalisierten, negativ geladenen Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf einer Goldoberfläche. Für den Bindungsprozess wurde Ethanol als Dispersionsmedium verwendet.

Die im Folgenden diskutierten Daten sind aus mehreren Versuchen gemittelt. Um einen möglichst hohen Anteil an Dimeren auf der Oberfläche zu erzielen, müsste im Idealfall an jedes positiv geladene Nanopartikel ein negativ geladenes binden, was im Vergleich zum Adsorptionsprozess von lediglich aminofunktionalisierten Nanopartikeln (vgl. Unterabschnitt 4.1.1.2: 7.2 ± 0.2 Partikeln pro μm^2) zu einer doppelt so hohen Partikeldichte auf der Oberfläche führen würde. Hierbei ist vorausgesetzt, dass ein empfindliches Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden interpartikulären Kräften vorliegt, sodass an ein positiv geladenes Partikel auf der Oberfläche lediglich ein negativ geladenes bindet. Eine Analyse der Partikeldichte auf der Oberfläche ergibt, dass lediglich etwa 78 % der erwarteten Belegungsichte von 14.4 Partikeln pro μm^2 erzielt werden. Somit ist davon auszugehen, dass nicht an jedes aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel auch ein unfunktionalisiertes Partikel gebunden hat. Allerdings ist an dieser Stelle zu beachten, dass die exakte Partikeldichte vor dem zweiten Bindungsschritt für die einzelnen Proben zwischendurch nicht bestimmt werden konnte, weil es für die REM-Messungen notwendig ist, die Nanopartikelanordnung zwischen dem ersten und dem zweiten Adsorptionsprozess zu trocknen. Dementsprechend wurden an dieser Stelle für den ersten Adsorptionsschritt

lediglich die Daten aus Unterabschnitt 4.1.1.2 herangezogen. Auf diese Weise sollte sowohl eine Aggregatbildung der Kolloide während des Trocknungsprozesses als auch ein Einfluss der Trocknung auf die Aminofunktionalisierung der Nanopartikel vermieden werden, was den zweiten Bindungsschritt beeinflussen könnte. Auffällig ist bei Betrachtung der REM-Aufnahmen der hohe Anteil an Dimeren von Silica-Nanopartikeln auf der Goldoberfläche. Eine Quantifizierung der in Form von einzelnen Partikeln, Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Oligomeren mit fünf und mehr Partikeln vorliegenden Kolloide ist in Abb. 4.2-5 veranschaulicht. Der Anteil der Dimere beträgt zwei Drittel. Mit etwa 16 % sind Trimere als zweithäufigstes auf der Oberfläche zu finden. Mit weniger als 10 % sind alle anderen Formen vertreten, wobei den geringsten Teil individuell vorliegende Kolloide mit 4 % ausmachen. Das Auftreten von einzeln vorliegenden Nanopartikeln kann durch die Nähe zu negativ geladenen Partikeln erklärt werden, die bereits an andere positiv geladene Partikel gebunden sind. Über elektrostatische Abstoßung wird so eine Bindung an das einzeln vorliegende Partikel verhindert. Je dichter die Partikel auf der Oberfläche zusammenliegen, desto eher wird eine Bildung von Oligomerformen mit mehr als zwei Partikeln begünstigt. Liegen zwei positiv geladene Partikel relativ dicht beieinander und bindet zwischen ihnen ein negativ geladenes Partikel wird bereits ein Trimer erzeugt. Liegen mehrere positiv geladenen Partikel enger beieinander, können somit durch Bindung negativ geladener Partikel einfacher höhere Oligomere entstehen. Bei der elektrostatischen Bindung von Gold-Nanopartikeln an entgegengesetzt geladene, auf einer Oberfläche befindliche Partikel konnten Zheng et al. mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigen, dass die Dimere in Lösung eine senkrechte Ausrichtung zur Oberfläche haben, welche während des Trocknungsprozesses in eine laterale übergeht.^[186] Eine vorerst senkrechte Bindung der Silica-Dimere in Lösung wäre ebenfalls eine Erklärung für das Auftreten von höheren Oligomeren, welche demnach erst während des Trocknungsprozesses bei der lateralen Ausrichtung nahe beieinanderliegender Dimere entstehen würden.

Um eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit Kolloiden im ersten Schritt zu erzielen und auf diese Weise höhere Oligomere zu vermeiden, wurde zunächst Wasser als Dispersionsmedium in beiden Teilschritten gewählt, da dies zu höheren interpartikulären Abständen zwischen den Kolloiden führt als es bei der Verwendung von Ethanol der Fall ist (vgl. Abschnitt 4.3.1). Der Anteil an Dimeren und höheren Oligomeren befindet sich jedoch dabei im gleichen Bereich wie in Ethanol. Lediglich der Anteil der individuell

vorliegenden Partikel ist um ein Vierfaches höher (Anhang 6A.3). Dies könnte auf eine gesunkene mittlere Oberflächenladung der aminofunktionalisierten Partikel in Wasser zurückzuführen sein, weshalb eine Bindung der negativ geladenen Partikel zum Teil eingeschränkt wird. Ein Absinken der positiven Ladung von dispergierten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln in Wasser im Vergleich zu Ethanol wurde in Abschnitt 4.1.2 bereits beschrieben und steht im Einklang mit der Literatur.^[151] Somit konnte auf diese Weise keine verbesserte Dimerbildung erzielt werden.

Eine weitere Möglichkeit, um geringe Belegungsdichten zu erhalten, ist der Abbruch der Partikeladsorption vor Ende der Oberflächensättigung. Da dieser Vorgang kontrolliert lediglich mit Hilfe der QCM stattfinden kann, weil nur dabei im Gegensatz zum Schütteltischversuch eine Verfolgung des Adsorptionsprozesses *in situ* möglich ist (vgl. Unterabschnitt 4.3.1.2), wurden QCM-D-Experimente zur Dimerbildung durchgeführt. Dafür wurden die in Ethanol dispergierten, positiv geladenen Silica-Nanopartikel, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 beschrieben, über die Goldoberfläche eines QCM-Sensors geleitet. Dieser Vorgang wurde nach 10 min abgebrochen, was entsprechend der Frequenzänderung in etwa einer 50%igen Beladung der Goldoberfläche mit den aminofunktionalisierten Kolloiden entspricht. Die Oberfläche wurde mit Ethanol gespült um in der Flusszelle befindliche, nicht gebundene Partikel zu entfernen. Im Anschluss wurden die ebenfalls in Ethanol dispergierten, aber unfunktionalisierten und damit negativ geladenen Kolloide über die Oberfläche bis zur Sättigung geleitet (Anhang 6A.3). Anhand der nach dem Trocknen der Oberflächen aufgenommenen REM-Bilder wurde eine um etwa die Hälfte geringere Partikeldichte auf der Oberfläche im Vergleich zu den bis zur Sättigung in Ethanol durchgeführten Schütteltischversuchen ermittelt. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen. In Abb. 4.2-5 ist eine Übersicht der einzelnen Oligomeranteile von den Schütteltischversuchen und von den im ersten Adsorptionsschritt bei 50%iger Belegung abgebrochenen QCM-D-Versuchen dargestellt, wobei über mehrere äquivalent durchgeführte Versuche gemittelte Werte dargestellt sind. Der Anteil an Dimeren befindet sich mit 70 % auf der Oberfläche im gleichen Bereich wie bei den zuvor diskutierten Schütteltischversuchen in Ethanol. Der Anteil der Oligomere aus mehr als zwei Partikeln liegt im Bereich von 8-9 %, wobei sich der Anteil der Trimere im Vergleich zu den Schütteltischversuchen annähernd halbiert hat. Im Gegensatz dazu hat sich der Anteil einzeln vorliegender Partikel im QCM-D-Experiment auf 8 % verdoppelt.

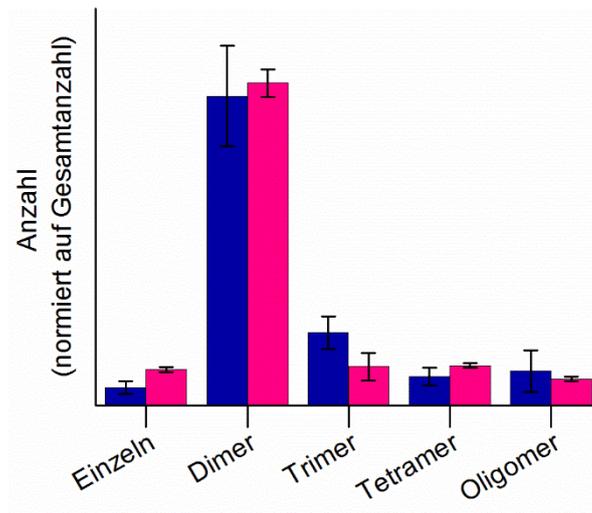


Abb. 4.2-5: Anteil der Oligomere bei Bindung unfunktionalisierter, negativ geladener Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) an eine nicht dicht gepackte Monolage aminofunktionalisierter, positiv geladener Silica-Nanopartikel (137 ± 4 nm) mittels Schütteltisch (blau) und im QCM-D-Experiment (pinkfarben, Abbruch des ersten Adsorptionsschrittes bei 50%iger Beladung). Als Dispersionsmedium wurde Ethanol verwendet.

Die ähnlichen Ergebnisse bei 50 und 100%iger Bedeckung im ersten Adsorptionsschritt der QCM-D- und Schütteltischversuche lassen sich durch die ungleichmäßige Belegung der Oberfläche mit Partikeln bei der geringeren Bedeckungsdichte erklären. Da durch den Abbruch des Adsorptionsprozesses im ersten Schritt zwar eine geringere Bedeckung mit Nanopartikeln, aber keine gleichmäßige Erhöhung der Abstände nächster Nachbarn erzielt wird, liegen ähnliche Ausgangsbedingungen für den Adsorptionsprozess der negativ geladenen Partikel vor, was die zuvor genannten Vermutungen bezüglich des Adsorptionsprozesses im zweiten Schritt unterstützt. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass trotz des im Gegensatz zum Schütteltischversuch gerichteten Flusses der Dispersion in der Flusszelle der QCM, dieselbe, ungerichtete Anordnung der Dimere im REM sichtbar wurde (Abb. 4.2-6). Dementsprechend scheint die Flussrichtung der Dispersion keinen Einfluss auf die Adsorption der Partikel zu haben. Wird allerdings davon ausgegangen, dass sich in Lösung zunächst senkrechte Dimere befinden, hat der Dispersionsfluss keinen Einfluss auf die Ausrichtung der Dimere, da die laterale Anordnung erst während des Trocknens stattfindet. Ein Hinweis auf eine senkrechte Ausrichtung der Dimere in Dispersion ist der Anstieg des Verhältnisses $\Delta D/\Delta f$ nach Adsorption der negativ geladenen Nanopartikel um das 4.5-fache im Vergleich zum ersten Adsorptionsschritt, was auf eine erhöhte Flexibilität der adsorbierten Schicht auf der Oberfläche hindeutet.

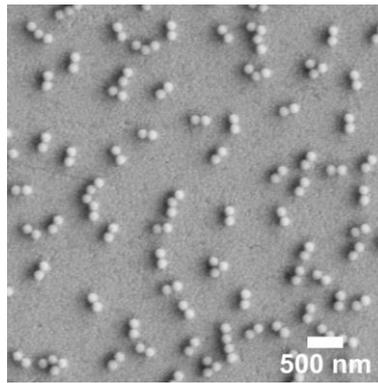


Abb. 4.2-6: REM-Aufnahme der an eine nicht dicht gepackte Monolage aus amino-funktionalisierten, positiv geladenen Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) gebundenen, unfunktionalisierten, negativ geladenen Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf einer Goldoberfläche. Der Adsorptionsprozess wurde mit einer QCM-D durchgeführt und für die positiv geladenen Nanopartikeln nach 50 % Beladung abgebrochen. Es wurde Ethanol als Dispersionsmedium verwendet.

Trotz der Tatsache, dass der Anteil der Dimere mit dieser Methode nicht auf mehr als 70 % erhöht werden konnte, stellt diese Vorgehensweise eine einfache Alternative zu anderen Verfahren der Dimerdarstellung von Silica-Nanopartikeln dar. Soweit bekannt, sind keine Verfahren zur direkten Darstellung von Silica-Dimeren auf Oberflächen publiziert. Im Vergleich zu einem ähnlichen, ebenfalls auf elektrostatischer Selbstanordnung beruhendem Verfahren zur Darstellung von Gold-Dimeren, liegt der hier erzielte Dimeranteil 15 % niedriger.^[186] Die geringere Ausbeute an Dimeren ist hierbei auf die geringen Abstände zwischen den Partikeln auf der Oberfläche zurückzuführen. Generell wird bei der hier vorgestellten Methode jedoch auf aufwändige Funktionalisierungen sowohl von Partikeln als auch von der Oberfläche verzichtet, was die Einfachheit dieser Methode für die Darstellung von Silica-Dimere unterstreicht sowie deren Anwendungspotential auf andere Nanopartikel-Materialien.

4.2.3 Chemische und physikalische Goldabscheidung auf kolloidalen, nicht dicht gepackten Monolagen

Für eine Modifikation der nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen kommt nicht nur die Verwendung von Nanopartikeln in Frage. Eine Methode ist hierbei auch die physikalische Gasphasenabscheidung von Gold, bei welcher nach Ablösen der Nanopartikel von der Oberfläche und Auflösen der Partikel Goldhalbschalen in Dispersion erhalten werden können.^[192] Gleichzeitig kann dieser Prozess bei dicht gepackten und nicht

dicht gepackten kolloidalen Kristallen auch dazu dienen, um nach dem Ablösen der Partikel Metallstrukturen auf der Oberfläche zu erhalten.^[193] Neben der physikalischen Gasphasenabscheidung können Metalle auch chemisch auf Nanopartikeln adsorbiert werden, wodurch mit Metallschalen umhüllte Nanopartikel erzeugt werden können.^[153] Dieser Prozess wird üblicherweise in Dispersion durchgeführt. Unter Verwendung von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen würde dies zu nicht dicht gepackten Kern-Schale-Strukturen führen, welche mittels physikalischer Gasphasenabscheidung aufgrund der Abscheidung des Materials neben den Partikeln nicht dargestellt werden können.

Die Darstellung der nicht dicht gepackten Nanopartikel-Monolagen erfolgt hierbei auf Silizium-Wafern und nicht auf Goldsubstraten wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten. Andernfalls würde eine Reduktion des für das Schalenwachstum verwendeten Goldkomplexes nicht allein auf der Kolloidoberfläche stattfinden, sondern ebenfalls auf der Goldoberfläche. Das Wachstum der Goldschale um die Silica-Nanopartikel erfolgt analog der Vorgehensweise bei in Dispersion vorliegender Partikel nach Graf et al.^[153] Zunächst werden aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel auf unfunktionalisierten oder mit Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS)-funktionalisierten Siliziumwafern gebunden. Es wurden hierbei zwei Sorten von Silica-Nanopartikeln verwendet. Zum einen wurden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 237 ± 9 nm und einer glatten Oberfläche verwendet (sSiNP237), da diese Partikelcharge bereits für Goldschalenwachstum in Dispersion erfolgreich genutzt wurde. Zum anderen wurden die rauen Silica-Nanopartikel rSiNP137 mit $d = 137 \pm 4$ nm für die Darstellung der nicht dicht gepackten Monolagen genutzt. Anschließend wurden direkt vor Verwendung dargestellte Goldcluster ($d = 2-3$ nm) an die aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel gebunden. Nach einigen Tagen des Reifens der Goldpartikel wurde das Schalenwachstum durchgeführt. Dieser Schritt wurde mit einer aus Tetrachlorogoldsäure und Kaliumcarbonat bestehenden und damit Gold(III)hydroxid-Komplexe enthaltenden Wachstumslösung durchgeführt. Für die Reduktion wurde eine wässrige Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung verwendet (Tabelle 4.2-1). Nachdem die Oberfläche für 15 h in der Reaktionslösung ruhen gelassen wurde, wurde diese mit Wasser und Ethanol gespült und langsam trocknen gelassen. Die REM-Aufnahmen der getrockneten Oberflächen sind in Abb. 4.2-7 gezeigt.

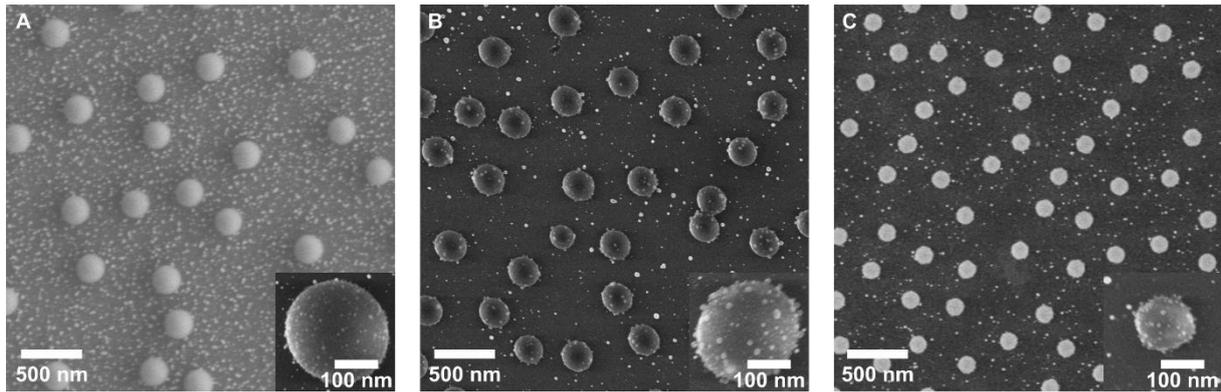


Abb. 4.2-7: Goldschalenwachstum an einer nicht dicht gepackten Monolage aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel. (A) sSiNP237 auf unfunktionalisiertem Siliziumwafer, (B) sSiNP237 auf MPTMS-funktionalisiertem Siliziumwafer, (C) rSiNP137 auf MPTMS-funktionalisiertem Siliziumwafer.

Anhand der REM-Aufnahmen ist sichtbar, dass die Silica-Nanopartikel keine geschlossene Goldschale, sondern lediglich einzelne Goldpartikel aufweisen. Hierbei ist bezüglich der Goldabscheidung kein Unterschied zwischen den beiden Größen an Silica-Partikeln erkennbar. Die Goldpartikel sind nicht ausschließlich auf den Silica-Nanopartikeln, sondern ebenfalls auf der Siliziumoberfläche adsorbiert. Im direkten Vergleich der beiden Siliziumoberflächen ist auffällig, dass sich auf der unfunktionalisierten Siliziumoberfläche wesentlich mehr Goldpartikel befinden, als auf der mit MPTMS funktionalisierten. Dieser Punkt erscheint ungewöhnlich, da bei der MPTMS-Funktionalisierung Thiolgruppen für die Bindung des Goldes zur Verfügung stehen, welche eine stark kovalente Bindung ausbilden sollten. Andererseits wurde in der Literatur ebenfalls eine kovalente Si-Au-Bindung beschrieben, was die Bindung von Goldpartikeln an die Siliziumoberfläche erklärt.^[194] Weshalb auf der unfunktionalisierten Siliziumoberfläche mehr Goldpartikel gebunden sind als auf der funktionalisierten, kann an dieser Stelle lediglich durch einen möglicherweise größeren Anteil an in der Lösung befindlichen Goldpartikeln erklärt werden. Da mit dieser Methode keine geschlossenen Goldschalen auf den Nanopartikeln erzielt werden konnten, wurden andere Verfahren getestet, welche bereits zur chemischen Goldabscheidung auf Oberflächen genutzt werden.

An dieser Stelle ist es nicht eindeutig, ob das limitierte Wachstum einer Goldschale auf der Partikeloberfläche auf den Adsorptionsprozess der Goldcluster oder auf den Schalenwachstumsschritt zurückzuführen ist. Die vor dem Schalenwachstumsschritt auf der Partikeloberfläche adsorbierten Goldcluster können nicht im REM abgebildet werden. Aus diesem Grund wird lediglich der Schalenwachstumsschritt variiert und der erste Schritt des

Prozesses, die Bindung von Goldclustern an die aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel, beibehalten.

Für die chemische Abscheidung von Goldfilmen auf Glasoberflächen wurde von Hu et al.^[155] eine Methode entwickelt, bei welcher die Oberfläche zunächst mit Aminopropyltrimethoxysilan funktionalisiert und mit 10 nm großen Gold-Nanopartikeln versehen wird. Im Anschluss wird ein Goldfilm durch Reduktion wässriger Tetrachlorogoldsäure-Lösung mit Wasserstoffperoxid auf der Oberfläche abgeschieden. Im Vergleich zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise nach Graf et al.^[153] handelt es sich bei dem Goldkomplex um Tetrachloraurat(III), dessen Konzentration bezogen auf das Gold im Komplex lediglich zwei Drittel beträgt (Tabelle 4.2-1). Tetrachloraurat(III) sollte im Vergleich zu der bei Graf et al. verwendeten Gold(III)hydroxid-Komplex-Lösung schneller reduziert werden können.^[153,195] Ähnlich wie Hydroxylamin sollte auch die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel bei diesem Prozess zu einer spezifischen Reduktion des Goldkomplexes vorwiegend an bereits vorhandenen Goldpartikeln führen.^[196] Die Variante von Hu et al. wurde mit auf einer unfunktionalisierten Siliziumoberfläche befindlichen, mit Goldclustern versehenen Silica-Nanopartikeln der Charge sSiNP237 getestet. Anhand von REM-Aufnahmen (Abb. 4.2-8) ist jedoch ersichtlich, dass sich ebenfalls Goldpartikel auf den Silica-Kolloiden und der Siliziumoberfläche befinden. Gleichzeitig wird auch deutlich, dass die Silica-Nanopartikel von ihrer ursprünglichen Position wegbewegt worden sind, da Bereiche ohne Goldpartikel in der Nähe sichtbar sind. Dies erklärt die beobachteten Partikelaggregate auf der Oberfläche. Die Veränderung der Partikelposition kann sowohl beim Spülen der Oberfläche als auch beim Trocknen aufgetreten sein. Da die Goldpartikel auf der Oberfläche der Silica-Nanopartikel ungleichmäßig groß und verteilt erscheinen, wird diese Methode als Option für eine geschlossene Goldschale nicht weiterverfolgt.

Eine weitere Variante zur Darstellung von Goldfilmen auf mit Gold-Nanopartikeln ($d = 5 - 20$ nm) versehenen Glasoberflächen wurde von Hrapovi et al.^[156] veröffentlicht. Dabei werden wässrige Tetrachlorogoldsäure-Lösung und als Reduktionsmittel Hydroxylaminhydrochlorid verwendet (Tabelle 4.2-1). Die Konzentration an Goldkomplex in der Schalenwachstumslösung ist hierbei identisch zu der bei Hu et al. und beträgt etwa zwei Drittel der bei Graf et al. verwendeten. Wie bei Graf et al. wird auch bei dieser

Methode wässrige Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung verwendet, welche jedoch 80 % geringer konzentriert ist.

Tabelle 4.2-1: Übersicht der zum Goldschalenwachstum auf nicht dicht gepackten Monolagen mit Goldclustern versehener Silica-Nanopartikel verwendeten Edukte bei verschiedenen Methoden

	Wachstumslösung	c_{Au} in Wachstumslösung [mM]	Reduktionsmittel	Konzentration Reduktionsmittel
Graf et al.	$[\text{AuCl}_4]_{\text{aq}}^-/\text{K}_2\text{CO}_3$	0.37	Hydroxylaminhydrochlorid	1.87 mM
Hu et al.	$[\text{AuCl}_4]_{\text{aq}}^-$	0.25	Wasserstoffperoxid	30 %
Hrapovi et al.	$[\text{AuCl}_4]_{\text{aq}}^-$	0.25	Hydroxylaminhydrochlorid	0.40 mM

Diese Methode wurde an mit Goldclustern versehenen und auf einer unfunktionalisierten Siliziumoberfläche befindlichen Silica-Nanopartikeln sSiNP237 durchgeführt. Anhand der REM-Aufnahme in Abb. 4.2-8 B ist erkennbar, dass die Partikeloberfläche sowie die Siliziumoberfläche gleichmäßig mit kleinen Gold-Nanopartikeln versehen ist. Neben kleinen befinden sich allerdings auch große Gold-Nanopartikel auf der Oberfläche. Trotz dieser größeren Partikel wurde der Schalenwachstumsvorgang mit dieser Oberfläche mit gleichen Reaktanden nochmals wiederholt, um eine geschlossene Goldschale auf den Silica-Nanopartikeln zu erhalten. Das Ergebnis ist in Abb. 4.2-8 C gezeigt. Die Gold-Partikel auf der Silica-Oberfläche haben sich stark vergrößert und bilden nun eine annähernd geschlossene Schale. In gleichem Maße sind jedoch auch die Gold-Partikel auf der Siliziumoberfläche gewachsen. Aufgrund dieses vielversprechenden Ergebnisses, wurde der ganze Vorgang nochmals wiederholt, um einen endgültigen Schalenschluss zu erzielen. Allerdings wurde nach diesem Vorgang im REM keine Veränderung zum vorangegangenen Schritt beobachtet, weshalb davon keine Abbildung in der Arbeit aufgeführt ist. Die weitere Zugabe von Schalenwachstumslösung scheint dementsprechend nicht zu einem besseren Wachstum zu führen.

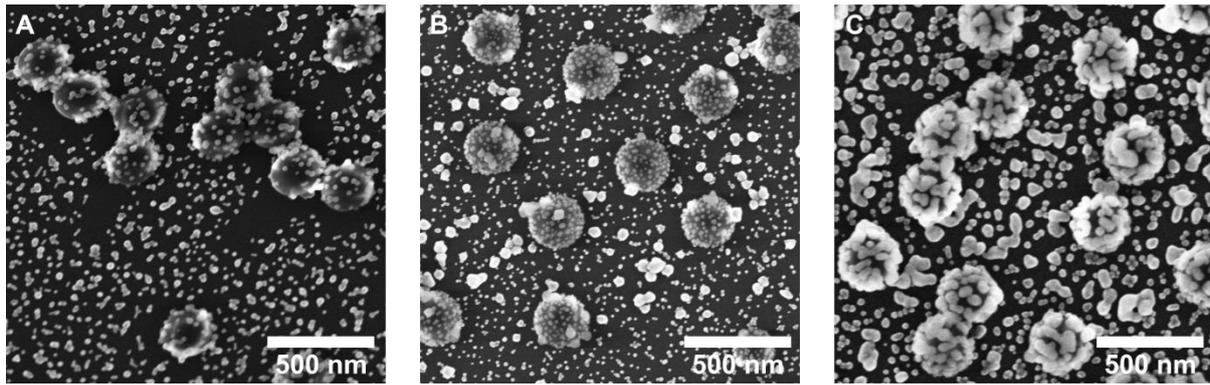


Abb. 4.2-8: Goldschalenwachstum auf nicht dicht gepackten Monolagen aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 237 \pm 9$ nm) mit (A) Wasserstoffperoxid und (B, C) Hydroxylaminhydrochlorid als Reduktionsmittel. (C) ist ein weiterer Schalenwachstumsschritt auf (B) unter gleichen Bedingungen.

Das Goldschalenwachstum auf Silica-Nanopartikeln mit dieser Vorgehensweise erscheint vielversprechend. Aus diesem Grund wurde versucht die Adsorption von Goldpartikeln auf der Siliziumoberfläche zu vermeiden. An dieser Stelle konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Goldabscheidung auf bereits zuvor auf der Siliziumoberfläche adsorbierte Goldcluster zurückzuführen ist oder Gold erst während des Schalenwachstums auf dem Wafer gebunden wird. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits beschrieben, wurde auf MPTMS-funktionalisierten Siliziumoberflächen eine tendenziell geringere Gold-Adsorption beobachtet. Dementsprechend wurden die Versuche nochmals auf funktionalisierten Siliziumoberflächen durchgeführt. Allerdings führte diese Vorgehensweise nicht zu einer vollständigen Vermeidung von Gold-Kolloiden auf dem Siliziumwafer. Gleichzeitig wurde ebenfalls getestet, inwiefern eine kürzere Reaktionszeit der mit Partikeln versehenen Oberfläche in der wässrigen Tetrachlorogoldsäure-Lösung einen Einfluss auf diesen zu vermeidenden Effekt hat. Hintergrund hierfür ist die einige Zeit nach Zugabe des Hydroxylaminhydrochlorids auftretende Rotfärbung der Lösung, welche auf freie Goldpartikel schließen lässt, die nach einiger Zeit gebildet werden. Jedoch führte auch diese Vorgehensweise nicht zum gewünschten Erfolg. Dementsprechend ist dieses Verfahren insgesamt vielversprechend zur Darstellung von geschlossenen Goldschalen bei auf Oberflächen befindlichen Silica-Nanopartikeln, allerdings muss noch eine Variante gefunden werden, wodurch die Goldabscheidung auf der Siliziumoberfläche vermieden werden kann. Dies kann durch Verwenden von anderen Oberflächenmaterialien oder Beschichtungen beispielsweise mit Polymeren geschehen, wodurch Gold nicht an diese gebunden wird.

Zur Ergänzung dieses Abschnittes wurden mit nicht dicht gepackten Monolagen aus Silica-Nanopartikel versehene Goldoberflächen mit Gold besputtert. Einen ähnlichen Prozess zur Darstellung von metallischen Lochstrukturen haben bereits Denis et al. publiziert.^[180] Hier wurden die kolloidalen Monolagen bestehend aus rSiNP137 mit 60 nm Gold besputtert, wodurch die Partikel sowie das Substrat eine geschlossene Goldoberfläche erhielten (Abb. 4.2-9 A). Im Anschluss wurden die Nanopartikel mittels Ultraschall von der Oberfläche gelöst, um nicht dicht gepackte Lochstrukturen zu erhalten (Abb. 4.2-9 B). Der Durchmesser der Mulden beträgt 140 ± 19 nm, wobei zu beachten ist, dass aufgrund der unklaren Abgrenzung der Mulden in den REM-Aufnahmen die Messung an sich bereits fehlerbehaftet ist. Der Muldendurchmesser steht dennoch wie erwartet im Einklang mit dem Partikeldurchmesser. Dieses Beispiel veranschaulicht zum einen den Unterschied zur chemischen Goldabscheidung auf den Nanopartikeln und zum anderen die Verwendbarkeit der nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen als Template.

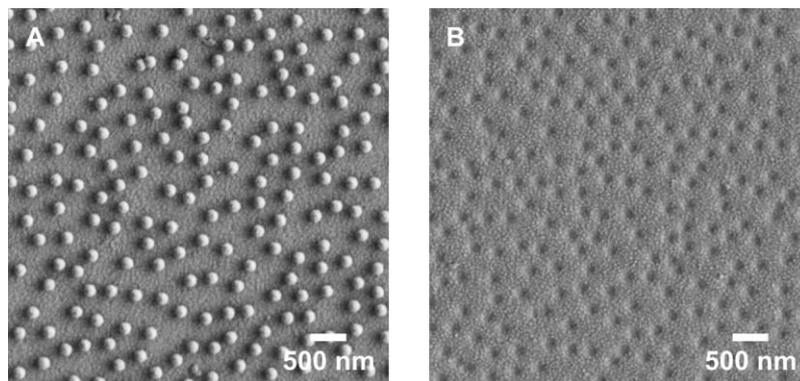


Abb. 4.2-9: REM-Aufnahmen von mit Gold besputterten, nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen (A) vor und (B) nach dem Herauslösen der Nanopartikel.

4.2.4 Zusammenfassende Betrachtung

In diesem Unterkapitel wurden drei Varianten zur Modifikation von nicht dicht gepackten, Monolagen bestehend aus Silica-Nanopartikeln beschrieben. Diese Veränderungen der kolloidalen Strukturen können ebenso für andere Nanopartikelmaterialien verwendet werden und wurden hier lediglich exemplarisch am System der Silica-Nanopartikel gezeigt.

Zwei Modifikationsvarianten beruhen auf der elektrostatischen Bindung weiterer Nanopartikel an die nicht dicht gepackte, kolloidale Anordnung. Im ersten Abschnitt wurde

durch Bindung von Polystyrol-Nanopartikeln mit fast dreimal größerem Durchmesser als der der Silica-Nanopartikel die Darstellung von gemischten, nicht dicht gepackten Strukturen gezeigt. Im zweiten Abschnitt wurde beschrieben, wie auf der Oberfläche Silica-Dimere mit hoher Ausbeute erzielt werden können, indem zu den aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln identische, jedoch entgegengesetzt geladene Nanopartikel gebunden wurden. Um exemplarisch eine Variante vorzustellen, welche nicht auf einem weiteren Bindungsschritt von Nanopartikeln beruht, wurde die chemische und im Vergleich dazu die physikalische Abscheidung von Gold gezeigt. Ziel der chemischen Goldabscheidung war hierbei die gezielte Darstellung von auf der Oberfläche befindlichen, nicht dicht gepackten Strukturen bestehend aus Kern-Schale-Partikeln. Aufgrund der Abscheidung des Goldes auf dem Substrat konnte dies jedoch nicht erzielt werden. Mittels physikalischer Goldbeschichtung konnte die Darstellung von nicht dicht angeordneten Goldmulden gezeigt werden, wobei die nicht dicht gepackte, kolloidale Silica-Monolage lediglich als Templat diente.

Insgesamt wurde in diesem Unterkapitel eine Bandbreite an Modifikationen vorgestellt, welche Varianten zur Änderung der Eigenschaften von kolloidalen, nicht dicht gepackten Monolagen aufzeigen sowie die Verwendung derartiger, strukturierter Anordnungen als Template. Gleichzeitig konnte durch die beschriebenen Versuche auch die Stabilität der Strukturen bei Weiterverwendung gezeigt werden, was die Voraussetzung für deren Nutzung in verschiedensten Anwendungsgebieten ist.

4.3 Steuerung der interpartikulären Abstände bei nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen

Im ersten Unterkapitel wurde die Darstellung geordneter, nicht dicht gepackter Monolagen von Nanopartikeln gezeigt. Insbesondere in Hinblick auf Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise die Erhebung kinetischer Daten bei Partikeladsorptionen^[197], die Nutzung als Template^[15] oder das Erreichen optimaler Plasmonenresonanzen,^[23] ist dabei eine definierte Einstellung der interpartikulären Abstände von Vorteil. Bei Verwendung von Elastomeren als Substrat für zweidimensional angeordnete Partikel kann durch mechanisches Dehnen oder Schwellen des Substrates mit Lösungsmittel Einfluss auf die Partikelabstände ausgeübt werden.^[17,18] Mittels Anordnung von Partikeln an Lösungsmittelgrenzflächen können im Langmuir-Blodgett-Verfahren durch Verringern der Oberfläche unterschiedliche interpartikuläre Abstände erzielt werden.^[20] Bei Erzeugung von nicht dicht gepackten Strukturen durch Entfernung von Kolloidmaterial mittels Ätzen ist durch die Dauer des Ätzprozesses eine Einstellung unterschiedlicher Abstände zwischen den Partikeln durch deren Größenabnahme möglich.^[15,16,100] Die genannten Techniken führen zu nicht dicht gepackten kolloidalen Anordnungen mit einstellbaren interpartikulären Abständen, jedoch sind dies nicht triviale, mehrstufige Verfahren. Grundlage dafür ist häufig eine Veränderung der Partikel oder des Substrates im Anschluss an den Adsorptionsprozess, sodass diese Methoden oftmals lediglich für bestimmte Materialien nutzbar sind. Aus diesem Grund besteht der Bedarf an simpleren, direkteren Methoden, welche zu definierten interpartikulären Abstände zwischen Nanopartikeln auf Oberflächen führen.

Beruhend auf der zuvor beschriebenen Selbstanordnung der Kolloide auf Substraten, soll in diesem Unterkapitel der Einfluss von Faktoren, welche die interpartikulären Kräfte und damit auch den Abstand nächster Nachbarn zwischen Nanopartikeln beeinflussen, untersucht werden. Ausgehend von der DLVO-Theorie wird neben der Ionenstärke auch ein Einfluss der Permittivität des Lösungsmittels auf die Wechselwirkungskräfte zwischen Kolloiden erwartet (vgl. Abschnitt 2.2.1). Da bezüglich des Zusammenhangs zwischen interpartikulärem Abstand der Nanopartikel und der Permittivität des Dispersionsmediums jedoch, soweit bekannt, praktische Studien nicht vorhanden sind, wird dieser Punkt im ersten Abschnitt des Unterkapitels behandelt. Ein Einfluss der Ionenstärke des

Lösungsmittels auf die Abstände nächster Nachbarn wurde bereits für einige Partikelarten in der Literatur gezeigt.^[23,197–199] Allerdings wurden diese Analysen häufig für vergleichsweise kleine Kolloide ($d \leq 15$ nm) durchgeführt und die makroskopische Ausdehnung der Strukturen, insbesondere in Hinblick auf den Anteil aggregierter Partikel unerwähnt gelassen.^[23,197,198]

Generell steht bei den in diesem Unterkapitel diskutierten Einflüssen deren Auswirkung auf die interpartikulären Abstände und damit einhergehend auf die Bildung von Partikelaggregaten auf der Oberfläche im Vordergrund. Dementsprechend werden in diesem Unterkapitel sowohl theoretische Betrachtungen aus der Literatur mit experimentellen Daten verglichen als auch unterschiedliche Verfahren für die Einstellung interpartikulärer Abstände gezeigt, welche für unterschiedliche praktische Anwendungen wichtig sein können.

Für die Studien werden aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikel auf Goldoberflächen angeordnet. Deren Adsorptionsprozess erfolgt in einer QCM-D und wird mit Hilfe dieser Methode verfolgt. Die optische Analyse der entstandenen Strukturen wird mittels REM durchgeführt. Gleichzeitig wird zusätzlich ein einfaches Verfahren beschrieben, welches ohne die Verwendung einer QCM-D auskommt und ebenfalls für die Darstellung geordneter, nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen geeignet ist.

4.3.1 Steuerung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Permittivität des Lösungsmittels

Beim Transfer von Nanopartikeln von einem Dispersionsmedium in ein anderes werden häufig Änderungen des hydrodynamischen Durchmessers oder Zeta-Potentials registriert.^[151] Anhand der DLVO-Theorie wird der Einfluss eines Lösungsmittels auf die interpartikulären Wechselwirkungen über dessen relative Permittivität deutlich (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die relative Permittivität geht sowohl durch den Hamaker-Koeffizienten bei der van-der-Waals-Anziehung ein, als auch über die Debye-Länge bei der elektrostatischen Abstoßung. Dementsprechend wird in diesem Abschnitt zunächst die Einstellung der interpartikulären Abstände durch die Permittivität des Lösungsmittels untersucht. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der interpartikulären

Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln vom Lösungsmittel erwähnt.^[84] Dennoch wurde, soweit bekannt, keine Studie in Bezug auf die Abstände nächster Nachbarn zwischen auf festen Oberflächen selbst angeordneten Partikeln in Abhängigkeit der Permittivität des Dispersionsmediums durchgeführt. Ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption von Nanopartikeln auf Oberflächen wurde hingegen bereits beschrieben, wobei jedoch der Fokus nicht, wie in dieser Arbeit, auf strukturierten, nicht dicht gepackten Anordnungen lag, sondern lediglich auf der erzielten Oberflächenbedeckung.^[200]

4.3.1.1 QCM-D-Versuche zur Steuerung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Permittivität des Lösungsmittels

Für die Untersuchung der Selbstanordnung von Nanopartikeln in unterschiedlichen Dispersionsmedien auf Goldoberflächen werden aminofunktionalisierte, raue Silica-Nanopartikel ($R_q = 2.0 \pm 0.5$ nm) mit einem Durchmesser von 137 ± 4 nm (rSiNP137, vgl. Unterabschnitt 4.1.1.1) verwendet. Von entscheidender Bedeutung hierbei ist die Stabilität der Kolloide in den verschiedenen Lösungsmitteln. Dispersionen gelten generell als stabil, wenn sie Zeta-Potentiale mit einem Betrag > 30 mV aufweisen.^[201] Der hydrodynamische Durchmesser ist im Allgemeinen größer als der anhand elektronenmikroskopischer Methoden bestimmte Partikeldurchmesser, selbst wenn keine Aggregate vorliegen, da hierbei zusätzlich die die Partikel umgebende Hydrathülle erfasst wird. Diese ist sowohl von der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel als auch von dem Lösungsmittel selbst abhängig.^[202] Anhand der Selbstanordnungsexperimente in Abschnitt 4.1.2 wurde bereits deutlich, dass der Aggregatanteil von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln in Wasser auch bei einer Abweichung des hydrodynamischen Durchmessers um ca. 26 nm vom anhand von STEM-Aufnahmen ermittelten Partikeldurchmesser verschwindend gering ist. Dementsprechend werden für dieses Partikelsystem Dispersionen als stabil bezeichnet, welche ein Zeta-Potential von über 30 mV aufweisen und deren hydrodynamischer Durchmesser nicht mehr als 30 nm vom STEM-Durchmesser abweicht.

Anhand der Messung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel und deren Zeta-Potentials wurden neben Ethanol und Wasser auch Methanol sowie Isopropanol als geeignete Dispersionsmedien für die Selbstanordnungsexperimente bestimmt. Diese Lösungsmittel weisen unterschiedliche relative Permittivitäten im Bereich von 80 bis 20

auf, was in Hinblick auf die Analyse dieses Faktors auf die interpartikulären Abstände essenziell ist. Die Permittivitäten der Lösungsmittel sind neben den hydrodynamischen Durchmessern und den Zeta-Potentialen in Tabelle 4.3-1 aufgeführt. Die hydrodynamischen Durchmesser weichen um 3-26 nm vom anhand von STEM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser der Partikel ab, wobei die geringste Abweichung in Ethanol erhalten wurde und die höchste in Wasser. In Kombination mit dem ermittelten Zeta-Potential, das in Wasser über 40 mV und in den anderen Lösungsmitteln über 50 mV liegt, lassen diese Daten auf stabile Dispersionen in allen vier Lösungsmitteln schließen. Trotz der unterschiedlichen Permittivitäten und Viskositäten, welche das Zeta-Potential beeinflussen, liegen die Werte im ähnlichen Bereich. Lediglich das Zeta-Potential für Wasser ist etwas niedriger. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass gleiche Zeta-Potentiale in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Eigenschaften durch Überlagerung der verschiedenen Einflüsse auf das Zeta-Potential erhalten werden können, was eine Korrelation zwischen Zeta-Potential und Lösungsmittel schwierig macht. Sowohl die Position der Scherebene in unterschiedlichen Lösungsmitteln als auch deren durch Permittivität und Viskosität bestimmte Eigenschaften beeinflussen das Zeta-Potential.^[203]

Tabelle 4.3-1: Daten der dynamischen und elektrophoretischen Lichtstreuung von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) in unterschiedlichen Lösungsmitteln

	ϵ (293.2 K) ^[204]	Diffusionskoeffizient [m ² /s]	d_{DLS} [nm]	Zeta-Potential [mV]
Isopropanol	20.2	$(1.38 \pm 0.01) \cdot 10^{-12}$	155 ± 1	53 ± 2
Ethanol	25.3	$(2.62 \pm 0.06) \cdot 10^{-12}$	140 ± 3	59 ± 5
Methanol	33.0	$(4.92 \pm 0.06) \cdot 10^{-12}$	162 ± 2	54 ± 1
Wasser	80.1	$(3.02 \pm 0.13) \cdot 10^{-12}$	163 ± 7	41 ± 2

Um den Einfluss der Permittivität des Lösungsmittels auf die interpartikulären Abstände zu untersuchen wurden mit rSiNP137 QCM-D-Messungen auf Goldoberflächen in den vier Lösungsmitteln durchgeführt. Hierbei werden die Ergebnisse der bereits in Unterabschnitt 4.1.1.2 diskutierten QCM-D-Messung in Ethanol auch in diesem Abschnitt herangezogen. Ebenso wird die in Abschnitt 4.1.2 erörterte QCM-D-Messung von in Wasser dispergierten, rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf MUA-funktionalisierter Goldoberfläche hier im Zusammenhang der Einstellung der interpartikulären Abstände über das Lösungsmittel diskutiert. Die QCM-D-Messungen in Methanol und Isopropanol wurden wie im Unterabschnitt 4.1.1.2 für Ethanol beschrieben

durchgeführt. Jedoch wurde bei allen Schritten Ethanol durch das entsprechende Lösungsmittel ersetzt. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Partikel aus konzentrierter Dispersion in Ethanol mit dem entsprechenden Lösungsmittel auf eine Konzentration von 0.1 g/L verdünnt wurden, so dass stets ein Anteil von 0.6 % Ethanol in der Dispersion vorlag. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um mögliche Partikelaggregation während eines Zentrifugations- und Redispersionsprozesses zum Transfer in ein anderes Lösungsmittel zu vermeiden. Die Goldoberflächen wurden vor und nach dem Durchleiten der 0.1 g/L Partikeldispersion mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespült. Zuletzt wurde Ethanol über die Oberfläche geleitet, da die Oberflächen aus diesem heraus getrocknet wurden. Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen, wurden die Sensoren nicht in der Flusszelle über Nacht getrocknet. Stattdessen wurden die noch feuchten Oberflächen dem Gerät entnommen, mit Ethanol gespült und mit nur einem leichten Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche in einem geschlossenen Zentrifugenröhrchen getrocknet. Diese Vorgehensweise dauerte lediglich 15 min, sodass damit eine wesentlich effizientere Trocknungsmethode entwickelt werden konnte, die auch für zukünftige Anwendungen eingesetzt werden kann. Da die Partikel dem Lösungsmittelwechsel zu Ethanol in der Flusszelle lediglich 5 min ausgesetzt waren und sich dabei ein ähnlicher Verlauf von Δf und ΔD im Vergleich zu analogen Lösungsmittelwechseln auf Oberflächen ohne Nanopartikel zeigte, ist eine veränderte Kolloidposition auf der Oberfläche durch diesen Prozess unwahrscheinlich. Die Gleichgewichtswerte für Δf für Methanol und Wasser sowie für Isopropanol und Ethanol liegen jeweils im gleichen Bereich (Tabelle 4.3-2).

Tabelle 4.3-2: Übersicht der QCM-D-Daten des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) an Goldoberflächen in verschiedenen Lösungsmitteln

	Δf [Hz]	ΔD [ppm]
Isopropanol	-313 ± 5	25 ± 1
Ethanol	-330 ± 5	28 ± 1
Methanol	-250 ± 5	25 ± 1
Wasser	-268 ± 5	30 ± 1

In Abb. 4.3-1 sind sowohl die Frequenzänderung Δf als auch die Dissipationsänderung ΔD des dritten Obertons der QCM-D-Messungen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln gezeigt.

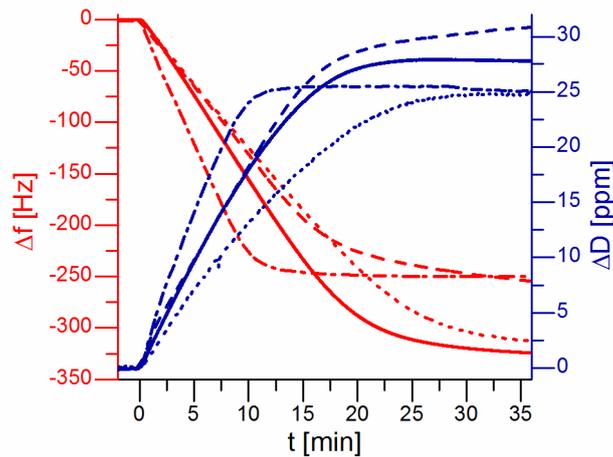


Abb. 4.3-1: QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, amino-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) dispergiert in Isopropanol (gepunktet), Ethanol (durchgezogen), Methanol (gepunktet gestrichelt) und Wasser (gestrichelt) an Goldsubstrate.

Neben dem Einfluss des Dispersionsmediums auf die Anordnung der Kolloide beeinflusst das Lösungsmittel direkt die Frequenz- und Dissipationsänderung.^[144,168,205] Zum einen kann das Lösungsmittel in Form einer Hülle an die Oberfläche der Kolloide gebunden sein, zum anderen kann es in Partikelhohlräumen oder zwischen Oberfläche und Partikel eingeschlossen sein. Auf diese Weise wird es bei Oszillation der Oberfläche während der QCM-D-Messung als gekoppelte Masse mitgeführt.^[144] Aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten und Dichten der Lösungsmittel sind somit nicht zwangsläufig gleiche Partikeldichten pro Fläche und damit gleiche interpartikuläre Abstände bei gleichem Δf zu erwarten.

Bevor dieser Aspekt jedoch anhand von REM-Aufnahmen diskutiert wird, ist zunächst noch die Steigung der Frequenzänderung zu erörtern, welche Aussagen über den Adsorptionsprozess der Partikel zulässt. Die Steigung liegt bei den QCM-D-Messungen in Wasser, Isopropanol und Ethanol im gleichen Bereich. Abweichend hierbei ist jedoch die Messung in Methanol, bei welcher eine stärkere Steigung erkennbar ist und dementsprechend schneller Masse auf der Oberfläche adsorbiert wird als bei den anderen Versuchen. Im Vergleich zur Messung in Wasser, bei welcher ein ähnlicher Gleichgewichtswert für Δf erhalten wurde, wird eine Sättigung der Oberfläche mit Partikel in Methanol bereits nach der Hälfte der Zeit erreicht. Es wurden mehrere Messungen in Methanol durchgeführt, welche alle einen ähnlich starken Abfall von Δf zeigten. Die Diffusionskoeffizienten der Partikel befinden sich in den unterschiedlichen Dispersionsmedien alle

im gleichen Bereich, weshalb auch dies nicht der entscheidende Faktor an dieser Stelle zu sein scheint. Ein Einfluss der Oberfläche des QCM-Sensors wird ausgeschlossen, da für die Messungen verschiedene Sensoren verwendet wurden. Auch eine nicht richtig kalibrierte Pumpe kann ausgeschlossen werden, was eine schnellere Partikelbindung auf der Oberfläche zur Folge haben könnte.^[24] Zu einer schnelleren Beladung der Oberfläche würde auch eine höhere Partikelkonzentration führen,^[24] allerdings kann durch die Wiederholung der Experimente auch ein Fehler an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verwendung von Methanol eine schnellere Beladung des Substrates mit Partikeln im Vergleich zu den anderen Dispersionsmedien erzielt werden kann, auch wenn der Grund dafür an dieser Stelle nicht ermittelt werden konnte.

Mit Erreichen eines konstanten Wertes für Δf wird bei allen Messungen ebenfalls für ΔD ein Gleichgewichtswert erreicht. Die Dissipationen der Messungen in Methanol und Isopropanol sind mit $\Delta D = 25 \pm 5$ ppm identisch und damit 10 % bis 20 % niedriger als in Ethanol oder Wasser (Tabelle 4.3-2). Im Gegensatz zu der Messung auf MUA-funktionalisierter Oberfläche in Wasser wird auf den unfunktionalisierten Oberflächen in unterschiedlichen Lösungsmitteln stets nach Abschluss des Bindungsprozesses ein konstanter Wert für Δf und ΔD erhalten und kein weiterer schwacher Abfall (Δf) beziehungsweise Anstieg (ΔD) beobachtet. Dies untermauert die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Annahme der lateralen Mobilität der Nanopartikel auf den MUA-funktionalisierten Oberflächen.

Da im Vordergrund dieses Unterkapitels die Einstellung der interpartikulären Abstände steht, werden nun die nach dem Trocknen der Oberflächen erhaltenen REM-Aufnahmen diskutiert. Repräsentative Aufnahmen der Gesamtoberfläche sind in Abb. 4.3-2 mit den dazugehörigen Histogrammen der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn, welche stets anhand mehrerer REM-Bilder erstellt wurden, gezeigt. Die Versuche in den unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden stets reproduziert, wobei hier die Daten jeweils einer typischen Messung aufgeführt sind.

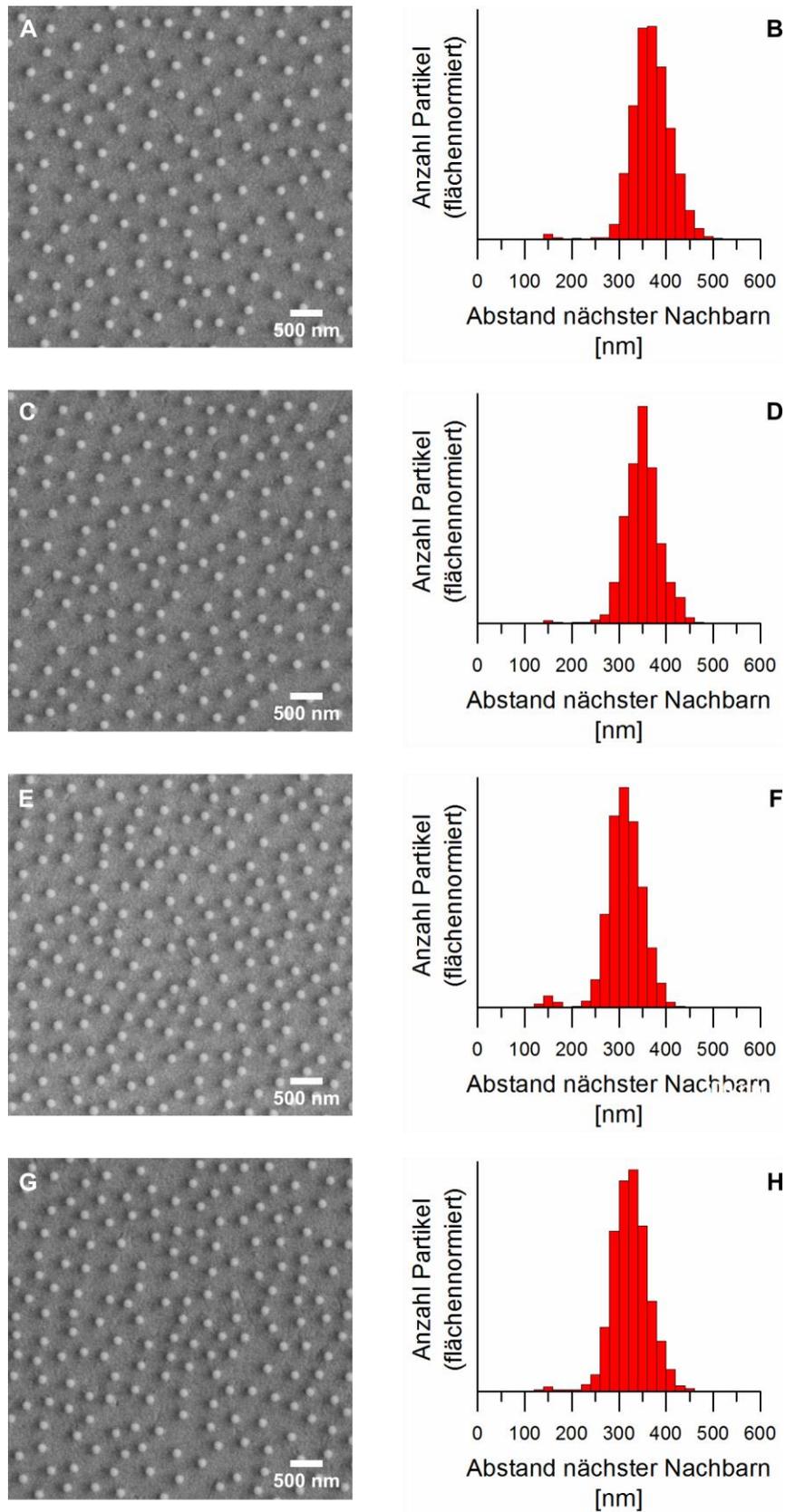


Abb. 4.3-2: REM-Aufnahmen und dazugehörige Histogramme der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde in Wasser (A, B), Methanol (C, D), Ethanol (E, F) und Isopropanol (G, H) mittels QCM-D durchgeführt.

Die Histogramme verdeutlichen den geringen Anteil an Aggregaten in Isopropanol und Methanol, der im Bereich von 1 % liegt (Tabelle 4.3-3). Auf den Oberflächen sind keine lokal akkumulierten Häufungen von Aggregaten sichtbar, wie sie während des kontrollierten Trocknungsprozesses in der Flusszelle aufgetreten sind (vgl. Abschnitt 4.1.1). Dies unterstreicht die erfolgreiche Durchführung des hier verwendeten Trocknungsprozesses aus Ethanol im Zentrifugenröhrchen.

Tabelle 4.3-3: Anhand von REM-Aufnahmen ermittelte Daten von nicht dicht gepackten Monolagen rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt

	ϵ (293.2 K) ^[204]	NN-Abstand [nm]	q_A [Partikel/ μm^2]	Anteil Aggregate [%]
Isopropanol	20.2	321 \pm 39	6.5 \pm 0.1	0.7 \pm 0.9
Ethanol	25.3	313 \pm 34	7.2 \pm 0.2	2.1 \pm 2.1
Methanol	33.0	348 \pm 33	5.9 \pm 0.2	0.4 \pm 0.7
Wasser	80.1	370 \pm 40	5.4 \pm 0.1	0.7 \pm 0.6

Die Abstände nächster Nachbarn liegen im Bereich von 310 nm bis 370 nm (Tabelle 4.3-3) und sind in Abhängigkeit der relativen Permittivität in Abb. 4.3-3 gezeigt. Trotz der sich überschneidenden Fehlerbereiche der interpartikulären Abstände, wird ein Anstieg mit steigender Permittivität des Lösungsmittels deutlich. Hierbei ist zu beachten, dass die abgebildeten Fehlerbalken lediglich den Abweichungen der Maxima der Abstände nächster Nachbarn innerhalb einer Messung entsprechen. In Abb. 4.3-5 ist hingegen durch Fehlerbalken die Varianz zwischen unterschiedlichen Messungen gezeigt, was die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln unterstreicht. In Ethanol werden die geringsten Partikelabstände im Bereich von 310 nm erhalten, wohingegen diese in Wasser bei 370 nm liegen, was einem Unterschied von fast 20 % entspricht. Allerdings wird in der Abb. 4.3-3 auch deutlich, dass die Werte nicht stetig mit der Permittivität steigen.

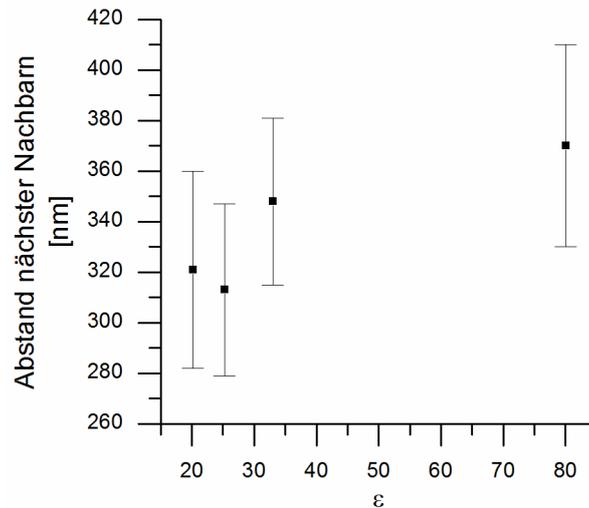


Abb. 4.3-3: Zusammenhang zwischen den Abständen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen und der relativen Permittivität des beim Adsorptionsprozess verwendeten Lösungsmittels.

In Einklang mit der Zunahme der interpartikulären Abstände von Ethanol zu Wasser, sinkt die Partikeldichte pro Fläche von etwa 7 auf 5 Partikel/ μm^2 (Tabelle 4.3-3). So ist mit steigender Partikeldichte auf der Oberfläche erwartungsgemäß eine Abnahme der Abstände nächster Nachbarn zu verzeichnen.

An dieser Stelle ist eine genauere Betrachtung des Einflusses der Permittivität auf die interpartikulären Wechselwirkungen notwendig. Entsprechend der DLVO-Theorie setzt sich die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei gleichen Oberflächen aus den anziehenden Van-der-Waals-Kräften und den abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen zusammen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Da die Abstände zwischen zwei auf der Oberfläche befindlichen Partikeln über 100 nm betragen, werden lediglich die elektrostatischen Abstoßungskräfte betrachtet, da die Van-der-Waals-Kräfte nur einige Nanometer weit reichen und deren Einfluss damit vernachlässigbar ist.^[61,206] Die Abstände zwischen den Oberflächen zweier Kugeln liegen hierbei je nach Dispersionsmedium im Bereich von 176-233 nm. Die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung zwischen Kolloiden wird dabei durch die Debye-Länge κ^{-1} bestimmt (Gl. 2.2-4). Anhand dieser Gleichung ist erkennbar, dass mit steigender relativer Permittivität des Lösungsmittels auch die Debye-Länge zunimmt, was zu größeren interpartikulären Abständen führen sollte. Generell ist die DLVO-Theorie an dieser Stelle ein vereinfachtes Modell, bei welchem Einflüsse auf die elektrostatischen Wechselwirkungen durch die unterschiedliche, relative Permittivität von Partikel und Medium nicht berücksichtigt werden.^[207] Diese Faktoren können jedoch

ebenfalls die interpartikulären Abstände auf Oberflächen beeinflussen und insbesondere bei ähnlichen Permittivitäten wie bei Ethanol und Isopropanol eine Rolle spielen. Insgesamt wird jedoch deutlich, dass sich durch die Wahl entsprechender Lösungsmittel die interpartikulären Abstände über einen begrenzten Bereich einstellen lassen, ohne dass dafür nachträgliche Veränderungen der Partikel oder des Substrates vorgenommen werden müssen.

4.3.1.2 Schütteltischversuche zur Darstellung von kolloidalen Monolagen als Alternative zu QCM-D-Versuchen – Ein Vergleich in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Um die Beschichtung von Oberflächen mit nicht dicht gepackten Nanopartikel-Monolagen gerätetechnisch zu vereinfachen, wird im Folgenden eine weitere Variante zur Abscheidung der Partikel auf Oberflächen beschrieben. Diese Methode ist eine Alternative zu den vorangegangenen QCM-D-Experimenten, unter der Voraussetzung, dass die Verfolgung der Partikeladsorption auf der Oberfläche und daraus resultierende Daten nicht notwendig sind. Diese Technik ermöglicht zusätzlich die Verwendung unterschiedlich großer oder unterschiedlich geformter Oberflächen und ist nicht auf kostenintensive QCM-Sensoren oder spezielle technische Geräte angewiesen. Bei den im weiteren Verlauf der Arbeit lediglich als Schütteltischversuche deklarierten Experimenten wird die Oberfläche, auf welcher die Bindung der Nanopartikel stattfinden soll, lediglich in die in einem Zentrifugenröhrchen befindliche Partikeldispersion gegeben und auf einem Schütteltisch geschüttelt. Im Anschluss wird die Partikeldispersion entfernt und die Oberfläche mit dem Dispersionsmedium gespült. Auch bei diesen Versuchen wurde zum Abschluss stets mit Ethanol gespült und die Oberfläche langsam trocknen gelassen.

Diese Versuchsdurchführung wurde für die Bindung von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auf eine Goldoberfläche verwendet. Als Substrate dienten hierbei kommerzielle, mit einer 200 nm dicken Goldschicht besputterte Glasplättchen mit einer Größe von 1 cm² und einer Rauheit von etwa 1 nm.^[208] Der Schüttelvorgang wurde für etwa eine Stunde durchgeführt, da anderenfalls noch von Nanopartikeln wenig bedeckte Bereiche auf der Oberfläche zu finden waren. Dementsprechend wird für den Bindungsvorgang der Partikel im Schütteltischexperiment bei gleicher Anfangskonzentration der Partikel eine längere Zeit beansprucht als im QCM-

D-Experiment. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass im Zentrifugenröhrchen mehr Bewegungsfreiraum für die Partikel im Gegensatz zur Flusszelle der QCM vorhanden ist, wo ein konstanter Dispersionsstrom in einem begrenzten Raum die Partikel über die Oberfläche führt. Auf diese Weise ist in der Flusszelle stets eine konstante Partikelkonzentration vorhanden, da die Dispersion permanent nachgeführt wird. Die Abnahme der Partikelkonzentration im Schütteltischversuch ist im Vergleich zur Anfangskonzentration sehr gering, sodass dies vernachlässigt werden kann. Beispielhafte REM-Aufnahmen der Schütteltischversuche in Ethanol und Wasser sind in Abb. 4.3-4 gezeigt. Anhand derer wird die analog zum QCM-D-Experiment strukturierte, nicht dicht gepackte Anordnung der Nanopartikel deutlich.

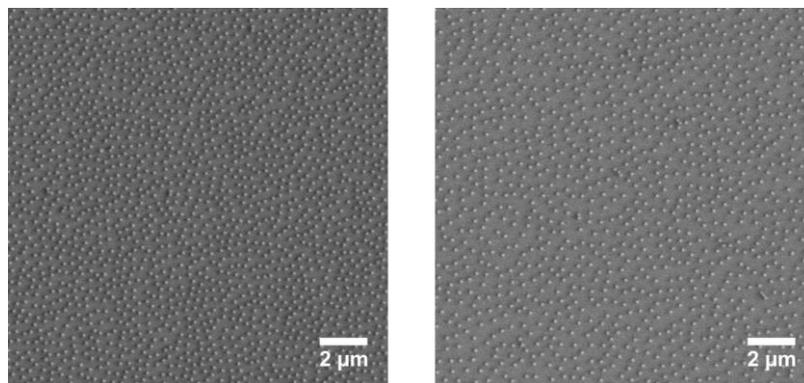


Abb. 4.3-4: REM-Aufnahmen nicht dicht gepackter Monolagen aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) bei Durchführung des Adsorptionsprozesses in Ethanol (links) und Wasser (rechts) mit Schütteltischversuchen.

Die anhand von REM-Aufnahmen mehrerer Schütteltischversuche ermittelten interpartikulären Abstände der Kolloide in den vier unterschiedlichen Dispersionsmedien sind in Abb. 4.3-5 im Vergleich zu den ebenfalls aus verschiedenen QCM-D-Messungen gemittelten Daten gezeigt. Dies veranschaulicht die Reproduzierbarkeit der Abstände nächster Nachbarn der QCM-D-Experimente in den unterschiedlichen Lösungsmitteln mithilfe der Schütteltischversuche. Weitere REM-Aufnahmen und entsprechenden Histogramme von letzteren sind aufgrund der hohen Ähnlichkeit zu den QCM-D-Versuchen für beispielhafte Messungen im Anhang 6A.4 zu finden.

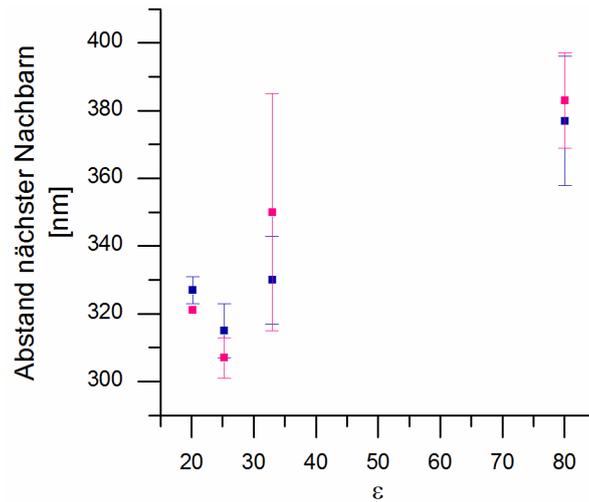


Abb. 4.3-5: Zusammenhang zwischen den Abständen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen und der Permittivität des für den Adsorptionsprozess genutzten Dispersionsmediums. Pinkfarben sind die von mehreren QCM-D-Experimenten und blau die aus verschiedenen Schütteltischversuchen gemittelten Daten dargestellt.

Die Versuche in Isopropanol, Ethanol und Methanol wurden sowohl im Schütteltischversuch als auch im QCM-D-Experiment auf unfunktionalisierten Goldoberflächen durchgeführt. Hingegen wurden für die QCM-D-Versuche in Wasser MUA-funktionalisierte Goldoberflächen verwendet und die Schütteltischversuche mit unfunktionalisierten Goldoberflächen durchgeführt. Dies ist auf experimentelle Probleme beim QCM-D-Experiment in Wasser zurückzuführen, welche auch durch mehrmalige Wiederholung und Änderung der Bedingungen nicht beseitigt werden konnten. Die ähnlichen interpartikulären Abstände in Wasser auf den zwei unterschiedlichen Oberflächen lassen auf einen vernachlässigbaren Einfluss der MUA-Funktionalisierung der Goldoberfläche auf die interpartikulären Abstände schließen. Somit scheint an dieser Stelle lediglich die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung zu sein.

In Abb. 4.3-5 ist die große Varianz der in Methanol und damit bei einer relativen Permittivität von 33 durchgeführten QCM-D-Messungen auffällig, was auf eine hohe Schwankung der Abstände nächster Nachbarn zurückzuführen ist. Diese große Schwankung zeigte sich bei den in Methanol durchgeführten Schütteltischversuchen nicht. Die Abweichung der interpartikulären Abstände der QCM-D-Experimente von den in den Schütteltischversuchen bestimmten Werten ist mit 6 % in Methanol mehr als doppelt so hoch wie in den anderen Dispersionsmedien, was wahrscheinlich ein Resultat der großen Schwankungsbreite bei den QCM-D-Experimenten ist. Wodurch dies zustande gekommen

ist kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, da die Durchführung stets analog mit gleichen Dispersionsmedium und gleichen Partikeln auf verschiedenen, gereinigten Sensoroberflächen stattfand.

Der Anteil der Aggregate auf den Oberflächen der Schütteltischversuche ist mit unter 3 % im gleichen Bereich wie bei den QCM-D-Versuchen (Anhang 6A.4). Dementsprechend ist auch bei diesen Oberflächen der entscheidende Trocknungsprozess geglückt. Generell wird durch die zwei beschriebenen Durchführungsarten gezeigt, dass die interpartikulären Abstände nicht von der Wahl der Methode abhängig sind, mit welcher die Nanopartikel auf die Goldoberfläche gebunden werden. Durch die Wahl des Lösungsmittels können die interpartikulären Abstände in Abhängigkeit von der Permittivität somit über einen gewissen Bereich eingestellt werden. Die ähnlichen Werte für die interpartikulären Abstände in den verschiedenen Dispersionsmedien lassen auf einen ähnlichen Adsorptionsprozess der Kolloide auf die Goldoberflächen bei den beiden Durchführungsarten schließen. Für den Adsorptionsprozess ist eine Bindung der Partikel bei Auftreffen auf der Oberfläche unter Berücksichtigung der interpartikulären Abstoßung wahrscheinlich, da dies mit entsprechenden RSA-Simulationen in Einklang steht.^[209] Da lediglich die Durchführungsarten variieren, die verwendeten Materialien jedoch gleich geblieben sind, besteht ein Unterschied lediglich in der Art der Strömung der Dispersion. Diese ist bei den QCM-D-Versuchen in der Flusszelle weitestgehend gerichtet, im Gegensatz zum Schütteltischexperiment, wo diese eher turbulent sind. Aufgrund der ähnlichen interpartikulären Abstände scheint die Flussrichtung der Dispersion jedoch keinen Einfluss auf den Adsorptionsprozess zu haben.

Durch die Schütteltischversuche konnte gezeigt werden, dass der interpartikuläre Abstand von auf Oberflächen adsorbierten Nanopartikeln abhängig vom Lösungsmittel ist. Gleichzeitig wurde die hohe Reproduzierbarkeit der Abstände nächster Nachbarn unterschiedlicher, unter gleichen Bedingungen durchgeführter Versuche bei Verwendung zwei verschiedener Methoden deutlich, was wiederum die Abhängigkeit der interpartikulären Abstände vom Lösungsmittel unterstreicht. Durch Variation der relativen Permittivität beispielsweise durch Lösungsmittelgemische ist an dieser Stelle auch eine weitere, kleinschrittigere Einstellung der interpartikulären Abstände vorstellbar. Gleichzeitig bietet diese Methode gegenüber bereits bekannten Verfahren zur Einstellung

der Abstände zwischen auf Oberflächen befindlichen Kolloiden den Vorteil der einfachen Durchführbarkeit, wobei keine Veränderung der Partikel oder des Substrates nach dem Adsorptionsprozess notwendig ist. Aus diesem Grund ist es ebenfalls denkbar diese Methode auch auf andere Systeme zu übertragen.

4.3.2 Steuerung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Ionenstärke des Lösungsmittels

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Steuerung der interpartikulären Abstände über die relative Permittivität des Lösungsmittels gezeigt. Dies ist bei Verwendung reiner Lösungsmittel allerdings lediglich über einen begrenzten Bereich möglich. Zum einen ist die Anzahl der in Frage kommenden Dispersionsmedien aufgrund der notwendigen Kompatibilität mit den Nanopartikeln limitiert, was die verfügbaren und gut zu handhabbaren Lösungsmittel mit entsprechend abgestuften relativen Permittivitäten stark einschränkt. Somit wird in diesem Abschnitt eine weitere Methode zur Einstellung der Abstände nächster Nachbarn bei kolloidalen Monolagen diskutiert. Ein bei Selbstanordnungsprozessen gebräuchlicher Weg zur Steuerung der interpartikulären Abstände von Nanopartikeln führt über die Einstellung der Ionenstärke des Lösungsmittels, in welchem die Kolloide dispergiert sind. Dies ist aufgrund der Abhängigkeit der Coulomb-Abstoßung zwischen den Partikeln von der Debye-Länge, welche wiederum von der Ionenstärke abhängt, möglich (Gl. 2.2-5). Mit steigender Ionenstärke sinkt die Debye-Länge, was in einer Abnahme der interpartikulären Abstände resultiert. Dieser Effekt wurde bereits für Polystyrol-,^[199,210–212] Gold-,^[197,213,214] und Silber-Nanopartikel^[23] in unterschiedlichen Größen gezeigt. Hierbei wurde zur Analyse der Strukturen neben dem REM vorwiegend die Rasterkraftmikroskopie (AFM) genutzt, da diese Methode auch Untersuchungen *in situ* erlaubt und damit kinetische Rückschlüsse zulässt.^[210,212,213] Der Fokus der meisten dieser Studien liegt zum einen auf der kinetischen Untersuchung des Adsorptionsprozesses und zum anderen auf der experimentellen Verifizierung theoretischer Simulationen und Berechnungen. In diesem Abschnitt liegt das Augenmerk hingegen auf der Darstellung großflächiger, nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen mit definierter Einstellung der interpartikulären Abstände insbesondere in Hinblick auf die Vermeidung von Aggregation. Diese Aspekte, die Ausdehnung der Strukturen und der

Anteil von Partikelaggregaten, wurden in der Literatur weitestgehend unbeachtet gelassen, was sicherlich der Ausbildung von Partikelaggregaten beim Trocknungsprozess insbesondere größerer Kolloide ($d > 100$ nm) geschuldet ist.^[72,167,199] Im Folgenden wird die Steuerung der interpartikulären Abstände mit Hilfe von QCM-D und REM anhand von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln dispergiert in wässriger Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentrationen untersucht.

4.3.2.1 QCM-D-Versuche zur Einstellung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Ionenstärke des Lösungsmittels

Für die in diesem Unterabschnitt durchgeführten Untersuchungen wurden die in Unterabschnitt 4.1.1.1 beschriebenen rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel rSiNP137 ($R_q = 2.0 \pm 0.5$ nm, $d = 137 \pm 4$ nm) verwendet. Die Stabilität der Partikel in wässriger Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentration wurde zunächst mittels Zeta-Potential-Messungen und Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers überprüft (Tabelle 4.3-4).

Tabelle 4.3-4: Übersicht der DLS- und Zeta-Potential-Messungen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) in wässriger Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentrationen

c_{NaCl} [mM]	d_{DLS} [nm]	Zeta-Potential [mV]
0.05	153 ± 1	40.9 ± 1.0
0.10	165 ± 3	41.5 ± 1.9
0.25	154 ± 1	46.7 ± 1.6
0.50	151 ± 1	44.6 ± 1.6
1.00	150 ± 1	41.4 ± 3.2
10.00	180 ± 4	43.7 ± 1.6
50.00	437 ± 110	26.9 ± 1.2

Hierbei ist ersichtlich, dass sowohl der hydrodynamische Durchmesser mit etwa 150 nm als auch das Zeta-Potential mit über 40 mV bei Natriumchloridkonzentrationen von 0.05 mM bis 1 mM annähernd gleich sind. Diese Werte befinden sich im gleichen Bereich wie in rein wässriger Lösung (41 ± 2 mV, vgl. Abschnitt 4.1.2). Für unfunktionalisierte und dementsprechend negativ geladene Silica-Nanopartikel in wässriger Lösung wurde von Joshi et al. nach Zugabe von Natriumchlorid im Bereich von 1 mM bis 0.0001 mM, wie auch hier beobachtet, keine Änderung des Zeta-Potentials der Partikel festgestellt.^[215] Der

höhere hydrodynamische Durchmesser in einer 0.1 mM Natriumchloridlösung weicht mit 165 nm von den anderen Werten ab. Da jedoch sowohl bei niedrigerer als auch bei höherer Natriumchloridkonzentration Werte im Bereich von 150 nm gemessen werden, wird dieser Abweichung keine weitere Bedeutung zugeschrieben. Hierbei ist zu bemerken, dass der hydrodynamische Durchmesser in reinem Wasser ebenfalls bereits bei 163 ± 7 nm lag (vgl. Abschnitt 4.1.2). Bei einer Konzentration an Natriumchlorid von 10 mM ist ein Zeta-Potential von ca. 44 mV zu verzeichnen, allerdings ist der ermittelte hydrodynamische Durchmesser mit 180 ± 4 nm bereits angestiegen im Vergleich zu den niedrigeren Ionenstärken. Dies lässt auf eine beginnende Aggregation der Partikel bei dieser Konzentration schließen. Deutlich sichtbar wird eine Partikelaggregation bei der fünffachen Natriumchloridkonzentration. In diesem Bereich weisen sowohl der hydrodynamische Durchmesser mit 437 ± 110 nm als auch das signifikant unter 30 mV gesunkene Zeta-Potential auf deutliche Partikelaggregation hin. Bian et al. konnten für Zinkoxid-Nanopartikel eine Abnahme des Zeta-Potentials mit steigender Ionenstärke zeigen. Deren Konzentration an Natriumchlorid in der Lösung erstreckte sich über einen Bereich von 0 mM bis 80 mM. Dabei ist bereits bei 10 mM NaCl eine signifikante Abnahme des Zeta-Potentials im Vergleich zur rein wässrigen Dispersion zu verzeichnen. Bei 40 mM NaCl ist im Fall der Zinkoxid-Nanopartikel das Zeta-Potential im Vergleich zu Messungen in Wasser bereits um mehr als die Hälfte gesunken.^[216] Diese Tendenz der starken Abnahme des Zeta-Potentials von Partikeln bei vergleichsweise hoher Ionenstärke steht im Einklang mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelarten und damit auch Oberflächenbeschaffenheiten können hier allerdings lediglich Tendenzen verglichen werden.

Anhand der DLS- und Zeta-Potential-Daten ist ersichtlich, dass eine Durchführung der gewünschten Experimente lediglich mit Natriumchloridkonzentrationen von 0.05 mM bis 1 mM sinnvoll ist, da die Partikel in diesem Bereich stabil, das heißt ohne messbare Aggregate, vorliegen. Die QCM-D-Experimente wurden entsprechend Unterabschnitt 4.1.1.2 in analoger Vorgehensweise durchgeführt. Vor Beginn der jeweiligen Versuche wurden die in Ethanol vorliegenden, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel mit wässriger Natriumchloridlösung auf eine Konzentration von 0.05 mM, 0.1 mM, 0.25 mM, 0.5 mM sowie 1 mM Natriumchlorid verdünnt, sodass die Partikelkonzentration 0.1 g/L betrug. Aufgrund dieser Vorgehensweise liegt in den Dispersionen stets ein Ethanolanteil

von 0.6 % vor. Die Dispersionen wurden nach der Überführung in die wässrige Natriumchloridlösung und zehnmütiger Behandlung im Ultraschallbad direkt für die Experimente verwendet. Die QCM-Sensoren wurden nach entsprechender Reinigung zunächst mit Wasser und dann mit Natriumchloridlösung der entsprechenden Konzentration in der Flusszelle der QCM gespült. Hierbei war bei der Umstellung von Wasser auf die wässrige Salzlösung keine Änderung von Δf oder ΔD zu beobachten. Nach Zugabe der Partikeldispersion konnte bei allen Ionenstärken eine Anlagerung der Partikel beobachtet werden. Die Partikel wurden über den QCM-Sensor bis zur Sättigung der Oberfläche geleitet, was in einem konstanten Wert für Δf und ΔD sichtbar wurde (Abb. 4.3-6). Nach erfolgter Partikelanlagerung wurde der Sensor mit der entsprechend konzentrierten Salzlösung und mit Wasser gespült, wobei keine Desorption der Partikel von der Oberfläche beobachtet werden konnte.

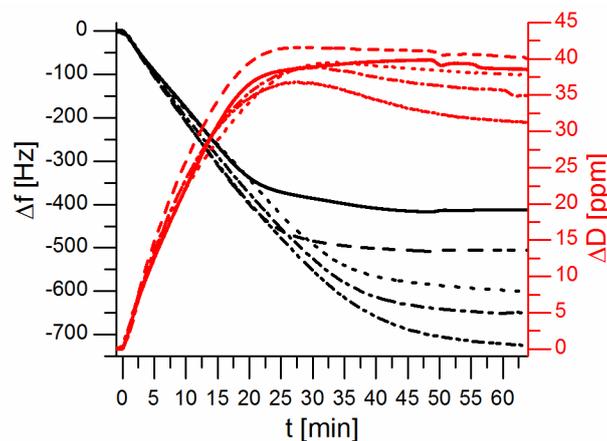


Abb. 4.3-6: QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) in wässriger Natriumchloridlösung mit 0.05 mM NaCl (durchgezogen), 0.10 mM NaCl (gestrichelt), 0.25 mM NaCl (gepunktet), 0.50 mM NaCl (gestrichelt gepunktet) und 1.00 mM NaCl (gestrichelt gepunktet) an Goldsubstrate.

Um den Sensorchip möglichst ohne Trocknungseffekte zu trocknen (vgl. Abschnitt 4.3.1) wurde zusätzlich noch für ca. 5 min mit Ethanol gespült. Aufgrund der geringen Dauer dieses Prozesses und dem äquivalenten Verlauf von Δf und ΔD im Vergleich zu analogen Lösungsmittelwechseln auf Oberflächen ohne Nanopartikel, ist eine Veränderung der Nanopartikelposition auf der Oberfläche durch den Lösungsmittelwechsel unwahrscheinlich. Da beim langsamen Trocknen des Sensors in der Flusszelle (vgl. Unterabschnitt 4.1.1.1), insbesondere bei hoher Partikelkonzentration auf der Oberfläche ein Großteil der Partikel aggregierte, wurde der Sensor nach dem Spülen mit Ethanol noch

feucht der Flusszelle entnommen. Der QCM-Chip wurde per Hand nochmals mit Ethanol gespült und mit nur einem dünnen Ethanolfilm auf der Oberfläche in einem Zentrifugenröhrchen trocknen gelassen (vgl. Abschnitt 4.3.1). Diese Vorgehensweise führt zum einen zur Vermeidung von Aggregatbildung durch den Trocknungsprozess und beschleunigt zum anderen die Herstellung der nicht dicht gepackten Monolagen beträchtlich.

Der Kurvenverlauf der QCM-D-Messungen der Adsorptionsprozesse bei unterschiedlichen Ionenstärken ist in Abb. 4.3-6 gezeigt. Wie erwartet, nimmt Δf mit steigender Natriumchloridkonzentration ab, was auf eine vermehrte Masseanlagerung auf der Sensoroberfläche hindeutet. Hierbei ist die Steigung der Kurven der Messungen annähernd gleich, was auf einen identischen Anlagerungsprozess der Partikel auf der Goldoberfläche sowohl in mechanistischer Hinsicht als auch bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten schließen lässt. Mittels optischer Reflektometrie wurde in der Literatur ebenfalls gezeigt, dass der Mechanismus des Adsorptionsprozesses von Partikeln unabhängig von der Ionenstärke der Dispersion ist.^[217] Die Gleichgewichtswerte für Δf und ΔD sind für eine bessere Übersicht in Abb. 4.3-7 in Bezug auf die entsprechende Natriumchloridkonzentration dargestellt.

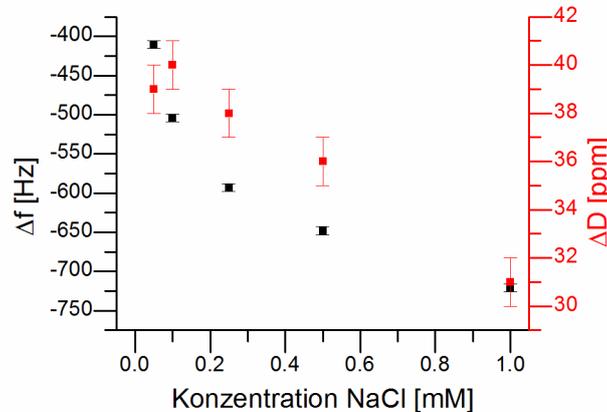


Abb. 4.3-7: Gleichgewichtswerte der Frequenz- und Dissipationsänderung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) in wässriger Natriumchloridlösung an Goldsubstrate.

Hierbei wird deutlich, dass die Frequenzänderung mit steigender Ionenstärke sinkt und die Dissipationsänderung abnimmt. Die Abnahme der Dissipationsänderung mit steigender Belegungsichte impliziert eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften. Bei genauerer Betrachtung des Verlaufs von ΔD wird deutlich, dass bei den höchsten Natriumchloridkonzentrationen von 0.5 mM und 1 mM im Gegensatz zu den anderen nach Erreichen eines Maximums ein leichter Dissipationsabfall auftritt. Mittels der Finite-

Elemente-Methode konnten Johannsmann et al. zeigen, dass ein Sinken der Dissipation bei weiterer Masseanlagerung nach Erreichen eines Maximums auf hydrodynamische Wechselwirkungen der auf der Sensoroberfläche befindlichen Objekte in Kombination mit einer weichen Kontaktzone selbiger zur Oberfläche zurückzuführen ist. Dadurch sind ein Gleiten und eine Rotation der Objekte auf der Oberfläche möglich, was Auswirkungen auf die Dissipation hat.^[218] Durch die Bindung der harten Silica-Nanopartikel über einen Liganden an die Goldoberfläche wird auch bei dem betrachteten System eine weiche Kontaktzone erzeugt. Bei höherer Belegungsdichte mit Partikeln senken hydrodynamische Wechselwirkungen benachbarter Kolloide die Bewegung auf der Oberfläche, was zu einer gesenkten Dissipation führt und demnach in dem beobachteten Maximum resultiert.^[218] Dies bietet auch die Erklärung für das Sinken der Dissipation mit steigender Ionenstärke, welche mit einem Anstieg in der Partikeldichte auf der Oberfläche einhergeht.

Um die genannten Effekte bei der Dissipation zu erklären wird häufig ein Modell verwendet, bei welchem das die Kolloide umgebende Lösungsmittel in Form eines Kegelstumpfes veranschaulicht wird.^[145] Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieser Kegelstumpf der Einfachheit halber lediglich als Kegel bezeichnet. Der Lösungsmittelkegel wird durch die Differenz der Sauerbrey-Masse und der tatsächlich adsorbierten Masse berechnet. Dabei wird die Sauerbrey-Masse aus Δf und die tatsächlich adsorbierte Masse anhand der REM-Aufnahmen bestimmt. Für 0.05 mM Natriumchloridlösung ergeben sich Kegel mit einem Radius von 216 nm, welche zu etwa 8 % überlappen. Für die höchste Natriumchloridkonzentration von 1 mM wurden aufgrund des nahezu gleichen Lösungsmittels wie bei der geringsten Ionenstärke gleiche Kegelausdehnungen erwartet, welche lediglich zu einem größeren Anteil überlappen. Allerdings ergaben sich für die berechnete Masse an Lösungsmittel Kegel mit einem Radius von 247 nm und einem Überlapp von 90 %.^[219] Der hohe Überlappungsbereich bestätigt die These der hydrodynamischen Wechselwirkungen, welche die sinkende Dissipation bei einem Anstieg der Ionenstärke und damit Partikeldichte auf der Oberfläche erklären. Die höhere Kegelgröße bei höherer Partikeldichte und gleichem Lösungsmittel deutet darauf hin, dass das Kegelmodell bei diesen Belegungsdichten lediglich hinlänglich für dieses System anwendbar ist. In der Literatur wurde dieses Modell für Kegelradien angewendet, welche um einen Faktor 10 kleiner sind.^[144,205] Dieser Größenunterschied kann der entscheidende Faktor sein, weshalb

dieses Modell trotz der hier erzielten geringeren Belegungsdichten lediglich als Anhaltspunkt genutzt werden kann.

Beispielhafte REM-Bilder der getrockneten Oberflächen sowie anhand mehrerer Bilder einer Probe ermittelte Abstandsverteilungen nächster Nachbarn sind in Abb. 4.3-8 gezeigt. Bereits optisch ist anhand der REM-Aufnahmen eine Zunahme der Partikeldichte auf der Goldoberfläche sichtbar. In den Histogrammen der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn ist diese Tendenz anhand kleiner werdender interpartikulärer Abstände erkennbar. Der Abstand nächster Nachbarn sinkt von 295 ± 26 nm in 0.05 mM Natriumchloridlösung auf 203 ± 24 nm in 1 mM Natriumchloridlösung (Tabelle 4.3-5). Gleichzeitig ist im Einklang damit ein Anstieg der Anzahl der Partikel pro μm^2 von 8.4 ± 0.4 auf 19.3 ± 0.5 zu verzeichnen (Tabelle 4.3-5). Mit der Abnahme der interpartikulären Abstände wird deutlich eine Erhöhung der Aggregate sichtbar, was sich sowohl in den REM-Bildern als auch in den dazugehörigen Histogrammen der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn zeigt. Aufgrund der vorliegenden DLS- und Zeta-Potential-Daten (Tabelle 4.3-4) kann eine mit der Ionenstärke zunehmende Aggregatbildung der Partikel in der Dispersion ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich ist an dieser Stelle das Ausbilden der Partikelaggregate während des Trocknungsprozesses. Dabei wird eine Aggregatbildung bei einer Abnahme der interpartikulären Abstände begünstigt.^[72] Der prozentuale Anteil der Aggregate reicht von der höchsten Ionenstärke bis zur niedrigsten von 69 % bis 1 % und nimmt mit steigender Natriumchloridkonzentration zu (Tabelle 4.3-5).

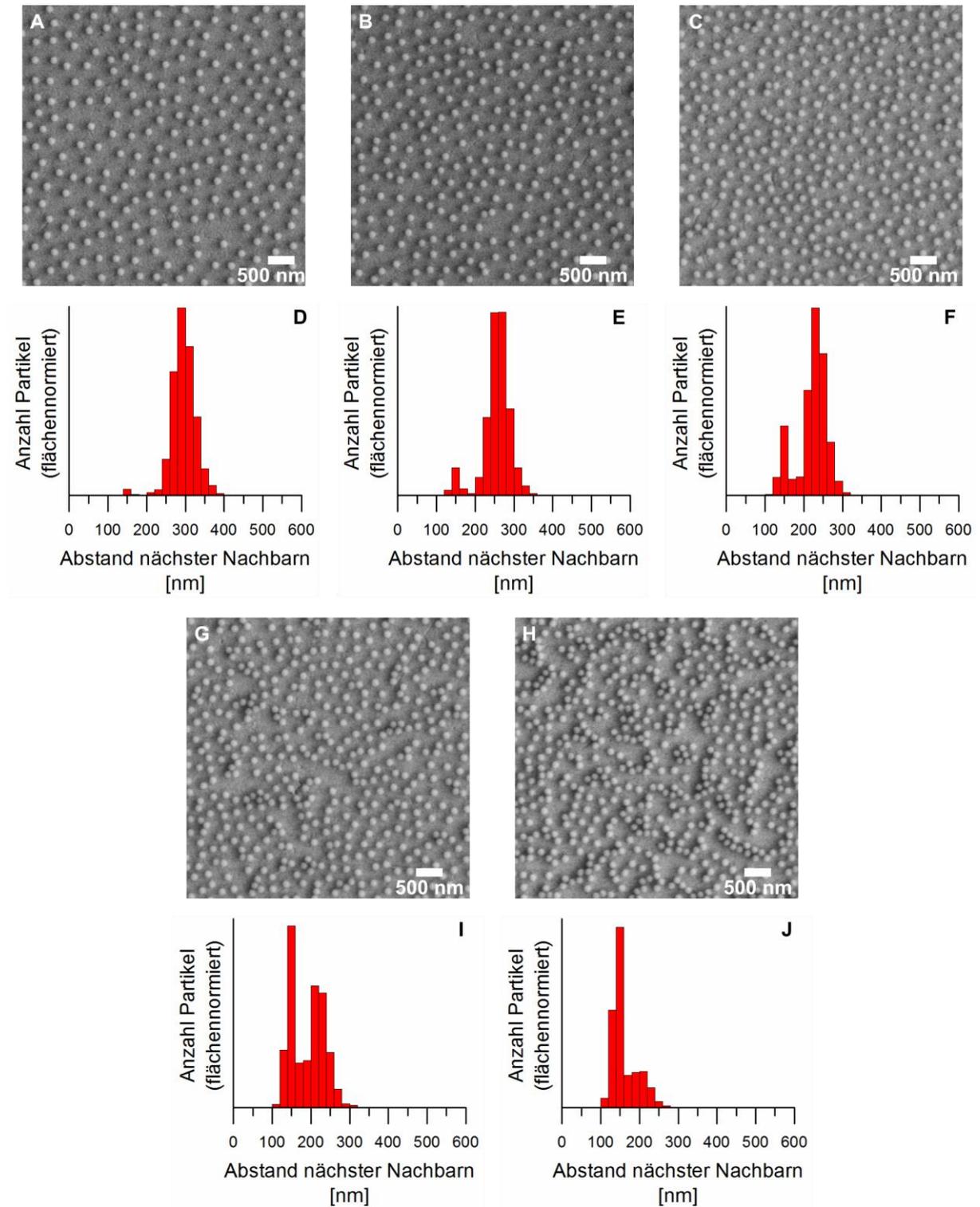


Abb. 4.3-8: REM-Aufnahmen und dazugehörige Histogramme der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in wässriger Natriumchloridlösung mit 0.05 mM NaCl (A, D), 0.1 mM NaCl (B, E), 0.25 mM NaCl (C, F), 0.5 mM NaCl (G, I) und 1 mM NaCl (H, J) durchgeführt.

Tabelle 4.3-5: Übersicht der QCM-D-Daten und anhand von REM-Aufnahmen ermittelten Werte von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4 \text{ nm}$) auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde in wässriger Natriumchloridlösung durchgeführt

c_{NaCl} [mM]	Δf [Hz]	ΔD [Hz]	NN- Abstand [nm]	Q_A [Partikel/ μm^2]	Anteil Aggregate [%]
0.05	-410 ± 5	39 ± 1	295 ± 26	8.4 ± 0.4	1.1 ± 1.1
0.10	-504 ± 5	40 ± 1	261 ± 23	10.8 ± 0.2	6.3 ± 1.6
0.25	-593 ± 5	38 ± 1	234 ± 23	13.4 ± 0.4	16.7 ± 7.3
0.50	-648 ± 5	36 ± 1	221 ± 23	15.4 ± 0.7	44.2 ± 3.6
1.00	-721 ± 5	31 ± 1	203 ± 24	19.3 ± 0.5	68.6 ± 5.4

Für dieses Partikelsystem wurde bereits in Ethanol die Abhängigkeit der Frequenzänderung bei verschiedenen Obertönen von der Massendichte der Partikel auf der Oberfläche nachgewiesen. Die Massendichte der Partikel wurde hierbei mit Hilfe der anhand von REM-Aufnahmen bestimmten Anzahl an Nanopartikeln pro Fläche bestimmt, wobei die Masse eines Nanopartikels über dessen Volumen und die Dichte von 1.93 g/cm^3 berechnet wurde.^[168] Aufgrund der Verwendung von Ethanol konnten dabei jedoch lediglich Massendichten von 0 ng/mm^2 bis 25 ng/mm^2 betrachtet werden, wobei sich in diesem Bereich ein linearer Zusammenhang ergab. Dies steht im Gegensatz zu anderen Literaturdaten, welche bei zunehmender Beladungsdichte eine Abweichung vom linearen Verhalten aufwiesen. Da durch die hier gezeigte Einstellung der interpartikulären Abstände über die Ionenstärke des Lösungsmittels für die gleichen Partikel auch höhere Beladungsdichten erzielt werden können, wird nun der Zusammenhang zwischen der Frequenz- sowie Dissipationsänderung von der Massenbeladung der Oberfläche betrachtet (Abb. 4.3-9). Der gezeigte Bereich erstreckt sich von 20 ng/mm^2 bis 50 ng/mm^2 und deckt somit den an vorangegangene und von uns bereits veröffentlichte Studien mit dem gleichen System^[168] anschließenden Bereich ab. Allerdings ist an dieser Stelle die Verwendung von wässriger Natriumchloridlösung im Gegensatz zu Ethanol zu beachten, was andere hydrodynamische Effekte mit sich bringt. Da die Lösungsmittelkegel für Ethanol mit 222 nm und einem Überlapp von 6% im gleichen Bereich wie die für 0.05 mM Natriumchloridlösung berechneten liegen, können beide Systeme aufgrund identischer Partikel durchaus verglichen werden (Anhang 6A.5).

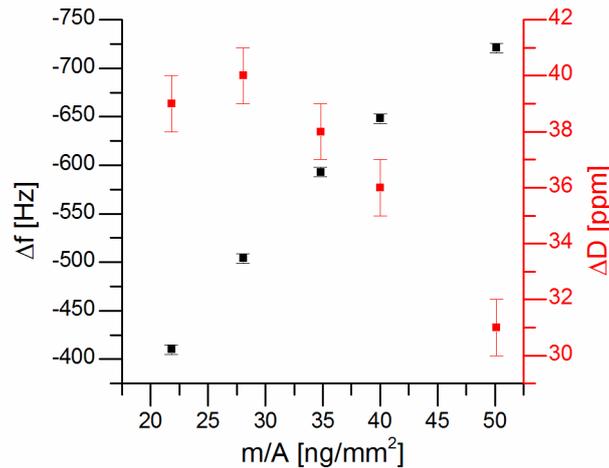


Abb. 4.3-9: Darstellung der Gleichgewichtswerte der Frequenzänderung (schwarz) und der Dissipationsänderung (rot) des Adsorptionsprozesses von rauen, amino-funktionalisierten Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) an Goldoberflächen als Funktion der Massendichte der pro Fläche. Als Dispersionsmedien wurden unterschiedlich konzentrierte, wässrige Natriumchloridlösungen verwendet.

Prozentual wird in dieser Arbeit ein Bereich mit Bedeckungsdichten zwischen 12 % und 30 % bezogen auf eine hexagonal dichteste Anordnung betrachtet. Für die Frequenzänderung zeigt sich zunächst ein linearer Verlauf der einzelnen Punkte (Abb. 4.3-9), welcher die Daten von Grunewald et al. ergänzt (Anhang 6A.5). Bei den beiden höchsten Bedeckungen ist bereits eine Abweichung vom linearen Verlauf zu verzeichnen, was im Einklang mit den Beobachtungen der Literatur^[145] steht. Diese Autoren registrierten mit zunehmender Bedeckungsdichte bereits bei Bedeckungen von unter 30 % eine Abweichung vom linearen Verlauf, was auf einen sinkenden Einfluss der mit den Partikeln erfassten Flüssigkeit zurückgeführt wird.^[145,218,220] Für die Dissipation beobachteten Grunewald et al. für Bedeckungen im Bereich von 0 ng/mm² bis 25 ng/mm² einen Anstieg mit zunehmender Partikeldichte auf der Oberfläche.^[168] Im Bereich von 20 ng/mm² bis 50 ng/mm² wird in Abb. 4.3-9 eine Abnahme der Dissipation mit steigender Belegungsdichte deutlich. Diese Daten sind ebenfalls mit denen von Grunewald et al. im Anhang 6A.5 zusammen dargestellt. Auch dieser Aspekt wurde bereits in der Literatur beobachtet und mit hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln erklärt, welche die Bewegung der Partikel auf der Oberfläche einschränken.^[218]

4.3.2.2 Schütteltischversuche zur Einstellung der interpartikulären Abstände bei kolloidalen Monolagen über die Ionenstärke des Lösungsmittels als Vergleichssystem zu den QCM-D-Messungen

Da bei der Partikelanordnung im QCM-D-Experiment eine Vielzahl an Faktoren, insbesondere der Trocknungsprozess, die Qualität der Monolagen beeinflussen, wurden Versuche der Partikelanlagerung auf Goldoberflächen bei gleicher Natriumchloridkonzentration mittels Schütteltisch durchgeführt (vgl. Unterabschnitt 4.3.1.2). Die Goldoberflächen wurden dabei in analog zu den in den QCM-D-Experimenten hergestellten Partikeldispersionen in ein Zentrifugenröhrchen gegeben und für eine Stunde auf einem Schütteltisch geschüttelt. Die Substrate wurden danach ohne zwischenzeitlich zu trocknen mit Wasser sowie Ethanol gespült und langsam im Zentrifugenröhrchen trocknen gelassen. Der entscheidende Vorteil der Schütteltischversuche gegenüber den QCM-D-Experimenten ergibt sich hierbei beim Trocknungsprozess, da die Goldoberfläche nicht transferiert werden muss, sondern stets im Zentrifugenröhrchen bleibt und damit eine zu schnelle Trocknung mit einhergehender Aggregatbildung vermieden werden kann.

REM-Aufnahmen der Oberflächen sowie die entsprechenden, mittels mehrerer REM-Bilder ermittelten Abstandsverteilungen nächster Nachbarn sind in Abb. 4.3-10 gezeigt. Wie bei den QCM-D-Versuchen ist auch hier eine zunehmende Partikeldichte mit steigender Ionenstärke in den REM-Bildern erkennbar. Dies spiegelt sich ebenfalls in einer Abnahme der interpartikulären Abstände mit steigender Natriumchloridkonzentration wieder.

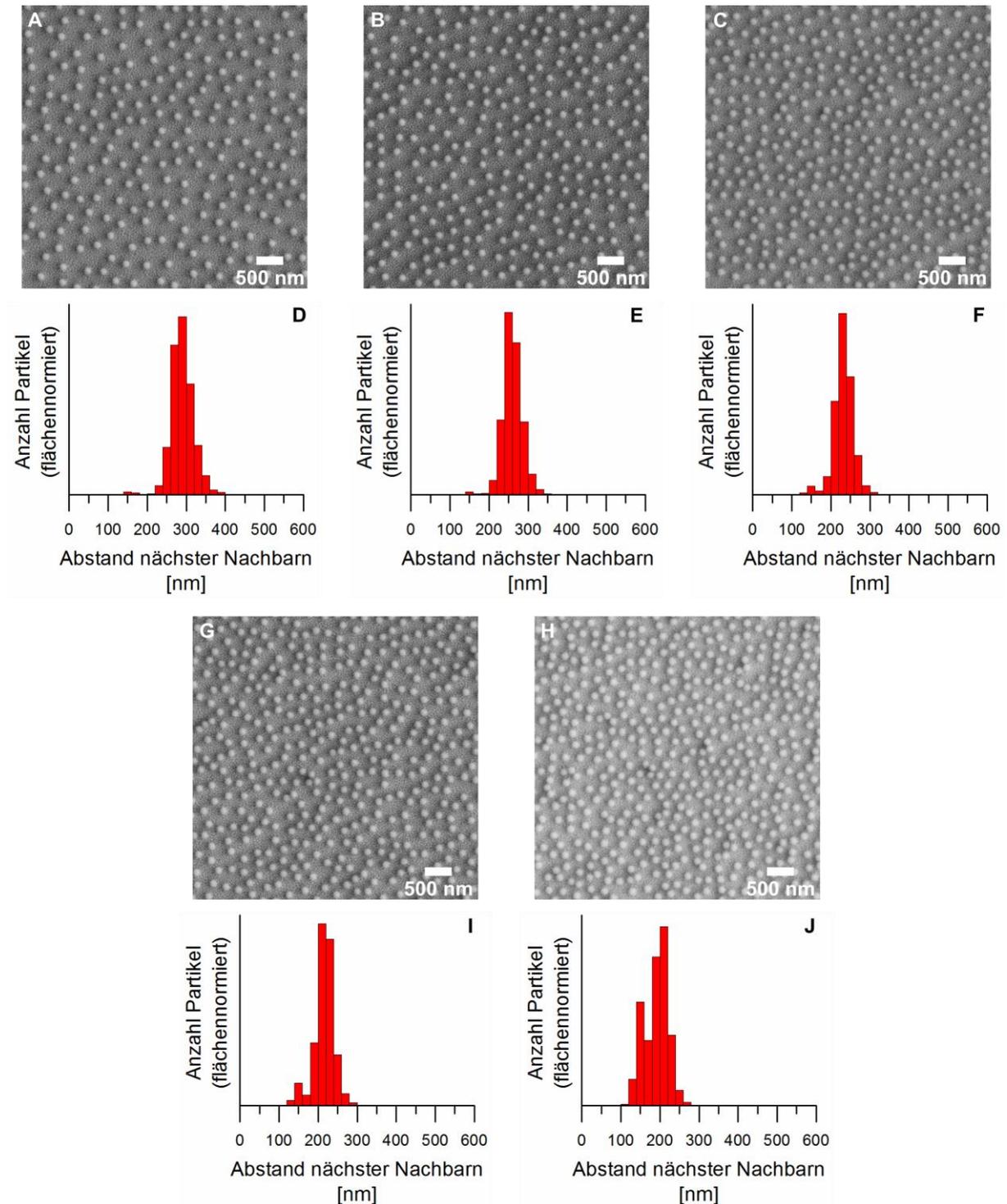


Abb. 4.3-10: REM-Aufnahmen und dazugehörige Histogramme der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels Schütteltischversuchen in wässriger Natriumchloridlösung mit 0.05 mM NaCl (A, D), 0.1 mM NaCl (B, E), 0.25 mM NaCl (C, F), 0.5 mM NaCl (G, I) und 1 mM NaCl (H, J) als Dispersionsmedium durchgeführt.

Bezüglich der auftretenden Aggregate wird hier eine deutliche Verminderung gegenüber den QCM-D-Versuchen sichtbar (Abb. 4.3-11). Der höchste Anteil an Aggregaten mit 32 % wurde bei den Schütteltischversuchen ebenfalls bei der höchsten Ionenstärke

beobachtet. Im Vergleich zu den QCM-D-Experimenten ist dies jedoch weniger als die Hälfte des dabei ermittelten prozentualen Anteils. Erst bei der niedrigsten Salzkonzentration befindet sich der Anteil der Aggregate beider Durchführungsarten im gleichen Bereich von etwa 1 %. Dies lässt darauf schließen, dass erst ab interpartikulären Abständen von 290 nm die lateralen Kräfte zwischen den Partikeln beim Trocknen schwach genug sind, sodass auch bei suboptimalen Trocknungsbedingungen wie bei den QCM-D-Versuchen nur wenig Aggregation auf der Oberfläche stattfindet. Aufgrund der bereits stark gestiegenen Aggregatzahl in 1 mM Natriumchloridlösung im Schütteltischversuch wurde diese Konzentration als höchste Ionenstärke gewählt.

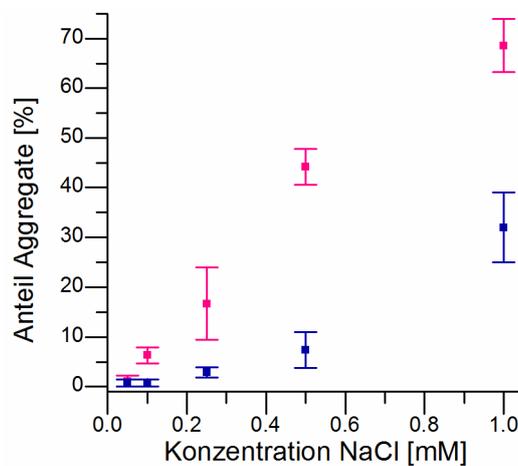


Abb. 4.3-11: Vergleich der Anteile an Partikelaggregaten zwischen mittels QCM-D-Experimenten (pinkfarben) und Schütteltischversuchen (blau) dargestellten, nicht dicht gepackten Nanopartikelmonolagen. Der Adsorptionsprozess wurde bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen durchgeführt.

Generell ist, wie bereits bei den QCM-D-Experimenten beobachtet, bei den Schütteltischversuchen eine Abnahme der Abstände nächster Nachbarn von 290 ± 25 nm bei 0.05 mM Natriumchlorid auf 203 ± 19 nm bei 1 mM Natriumchlorid zu verzeichnen. Dies zeigt sich auch in einem analogen Anstieg der Partikel pro μm^2 von 8.4 ± 0.2 auf 18.1 ± 0.3 (Tabelle 4.3-6).

Tabelle 4.3-6: Übersicht der Anhand von REM-Aufnahmen ermittelten Daten von nicht dicht gepackten Monolagen rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4 \text{ nm}$) auf Goldoberflächen. Die Adsorptionsprozesse wurden mittels Schütteltischversuchen in wässriger Natriumchloridlösung durchgeführt

c_{NaCl} [mM]	NN- Abstand [nm]	q_A [Partikel/ μm^2]	Anteil Aggregate [%]
0.05	290 ± 25	8.4 ± 0.2	0.8 ± 0.7
0.10	259 ± 22	10.7 ± 0.2	0.8 ± 0.7
0.25	233 ± 20	13.3 ± 0.2	2.9 ± 1.0
0.50	218 ± 19	15.1 ± 0.2	7.4 ± 3.6
1.00	203 ± 19	18.1 ± 0.3	32.0 ± 7.0

Sowohl die ermittelten Werte für die interpartikulären Abstände als auch die der Partikeldichte pro Fläche stehen in Einklang mit den mittels QCM-D-Versuchen ermittelten Daten. Die interpartikulären Abstände aus verschiedenen Schütteltischversuchen sind in Abhängigkeit von der Natriumchloridkonzentration vergleichsweise mit über mehrere QCM-D-Experimente gemittelten Daten in Abb. 4.3-12 graphisch dargestellt. Diese Grafik verdeutlicht, wie eng die interpartikulären Abstände beider Experimentierreihen beieinanderliegen, und veranschaulicht auf diese Weise sowohl die hohe Reproduzierbarkeit dieser Versuche als auch die Äquivalenz der Ergebnisse trotz unterschiedlicher Durchführungsmethoden. Dies unterstreicht die im vorangegangenen Unterabschnitt 4.3.1.2 beschriebene Alternative der Durchführung von Schütteltischversuchen anstelle der QCM-D-Experimente zur Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen, wenn lediglich eine strukturierte Anordnung von Nanopartikeln auf Oberflächen notwendig ist.

Die Abstände nächster Nachbarn sind, wie bei anderen Autoren ebenfalls beobachtet,^[221] wesentlich größer als die doppelte Debye-Länge. Die Debye-Länge variiert hierbei im Bereich von 43.0 nm für 0.05 mM und 9.6 nm für 1 mM Natriumchloridlösungen. In Abb. 4.3-12 kann der Verlauf der Datenpunkte über den Bereich von 0.05 mM bis 1 mM durch eine reziproke Wurzelfunktion beschrieben werden, welche in der Grafik ebenfalls eingezeichnet ist. Die Angabe der Parameter der Anpassungsfunktion ist in Anhang 6A.6 zu finden. Die Anpassung der Daten mit dieser Funktion ist durch die Abhängigkeit der Debye-Länge von der reziproken Wurzel der Ionenstärke (Gl. 4.3-2) zu begründen. Allerdings wird bei einer Extrapolation dieser Anpassungsfunktion deutlich, dass sich die Kolloide auch bei hohen Ionenstärken nie berühren, sondern stets auf Distanz zueinander

bleiben würden. Dies würde im Widerspruch zu einer Aggregation der Partikel bei hohen Ionenstärken stehen, welche bei DLS-Messungen jedoch deutlich sichtbar wurde (Tabelle 4.3-4).

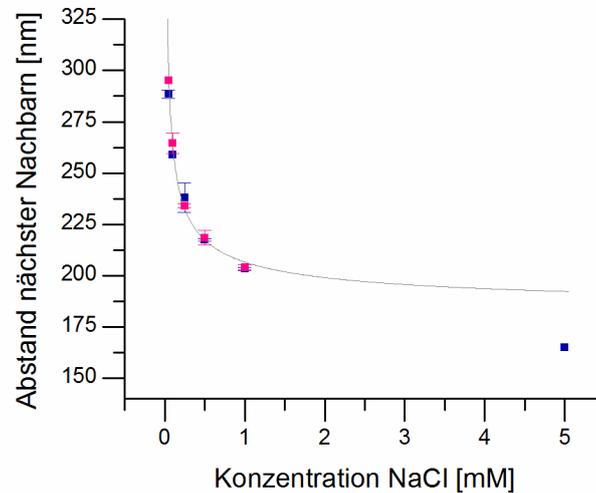


Abb. 4.3-12: Abstände nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen bei Verwendung von wässriger Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentrationen als Dispersionsmedien. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D (pink) und Schütteltisch (blau) durchgeführt.

Versuche bei Ionenstärken höher als 1 mM NaCl wurden bei den vorangegangenen Diskussionen aufgrund des vorliegenden hohen Anteils an Partikelaggregaten nicht betrachtet. Bezüglich der Analyse des Kurvenverlaufs in Abb. 4.3-12 ist dies jedoch zumindest in Hinblick auf eine Tendenz notwendig, weshalb in die Abbildung ein Datenpunkt eines Schütteltischversuches in 5 mM Natriumchloridlösung eingefügt worden ist. Eine beispielhafte REM-Aufnahme und das entsprechende Histogramm der Messung in 5 mM Natriumchloridlösung sind in Abb. 4.3-13 aufgeführt. Anhand des Histogramms wird deutlich, dass die Abstände nächster Nachbarn mit dem Aggregatanteil der Partikel auf der Oberfläche verschimmen. Daher wurde eine schmalere Balkendicke im Histogramm als bei anderen Versuchen gewählt, wobei neben dem Aggregatmaximum ein zweites Maximum deutlich wird. Es wurde ein interpartikulärer Abstand von 165 ± 30 nm bestimmt. Dies veranschaulicht, wie ebenfalls in Abb. 4.3-12 deutlich wird, dass sich die Partikel auf der Oberfläche bei hohen Ionenstärken stärker nähern können, als dies der Verlauf der reziproken Wurzelfunktion impliziert.

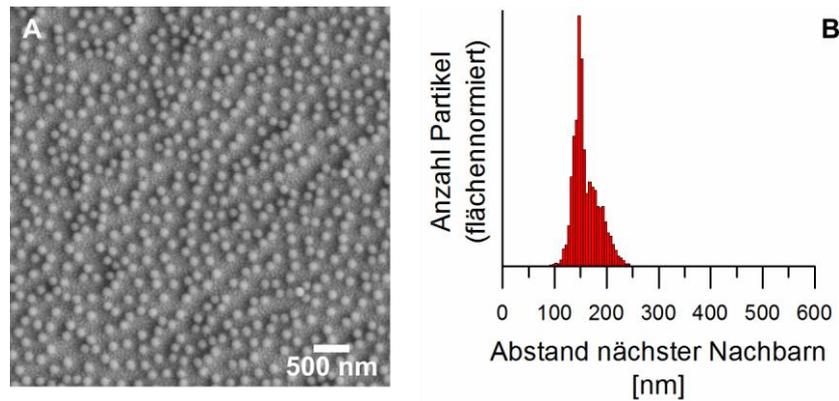


Abb. 4.3-13: REM-Aufnahme (A) und dazugehöriges Histogramm der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn (B) von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf einer Goldoberfläche. Der Adsorptionsprozess wurde mittels Schütteltisch in wässriger Natriumchloridlösung (0.05 mM NaCl) als Dispersionsmedium durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit die Daten zu analysieren, ist die Darstellung der Oberflächenbedeckung des Substrates mit Partikeln in Abhängigkeit von der Ionenstärke des Lösungsmittels. Zur Darstellung dieses Zusammenhangs kann als Grundlage das *random sequential adsorption* (RSA)-Modell genutzt werden. Hierbei wird die Bedeckungsdichte θ gegen den dimensionslosen Parameter κa aufgetragen. Nach dem RSA-Modell besteht ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenbedeckung θ und dem sogenannten effektiven Kugelradius der Partikel a_{eff} . Entsprechend der DLVO-Theorie ergibt sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen geladenen Partikeln ein effektiver Partikelradius, welcher im Fall monodisperser Partikel dem interpartikulären Abstand dividiert durch zwei entspricht und damit für die maximale Oberflächenbedeckung Gl. 4.3-1 gilt. Die Variable a entspricht dem Radius der Partikel, in diesem Fall $a = 68.5 \pm 2$ nm. Das Bedeckungslimit für harte, nicht wechselwirkende Kreise wurde mittels Computersimulationen als $\theta_{jam} = 0.547$ bestimmt.^[75,222]

$$\theta_{eff} = \theta_{jam} \left(\frac{a}{a_{eff}} \right)^2 \quad \text{Gl. 4.3-1}$$

Für den dimensionslosen Parameter κa wird die Debye-Länge κ^{-1} entsprechend Gl. 2.2-4 berechnet, wobei sich Gl. 4.3-2 durch Einsetzen der entsprechenden Parameter ergibt und so die quadratische Abhängigkeit von der Ionenstärke zeigt. Diese Gleichung ist für 1:1-Elektrolyte wie Natriumchlorid bei 25 °C gültig. Die Konzentration der Natriumchloridlösung wird in mol pro Liter eingesetzt.^[210,223]

$$\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{[NaCl]}} \text{ nm} \quad \text{Gl. 4.3-2}$$

Die entsprechende Auftragung für die sowohl im QCM-D-Experiment als auch im Schütteltischversuch ermittelten Daten von der Bedeckungsdichte gegen κa ist in Abb. 4.3-14 dargestellt.

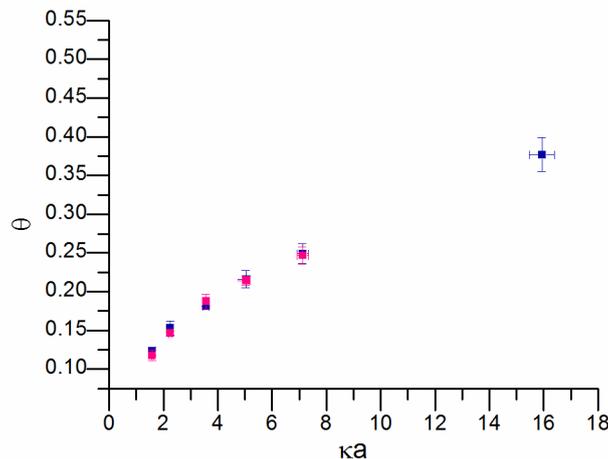


Abb. 4.3-14: Auftragung der Bedeckungsdichte von Goldsubstraten mit rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln gegen den dimensionslosen Parameter κa . Der Adsorptionsprozess der Partikel wurde in wässrigen Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentrationen mittels Schütteltisch (blau) und QCM-D (pinkfarben) durchgeführt.

Die Bedeckung der Oberfläche variiert dabei im Bereich von 0.1 für die niedrigste Ionenstärke und 0.25 für eine Ionenstärke von 1 mM Natriumchlorid. Für die Adsorption von Polystyrol-Nanopartikeln auf Oberflächen in Natriumchloridlösungen mit Konzentrationen von 0.003 mM bis 20 mM beobachteten Johnson et al. einen asymptotischen Kurvenverlauf bis zum Bedeckungslimit $\theta_{jam.}$ ^[210] Ähnliche Ergebnisse erzielten Oberholzer et al. bei RSA-Simulationen mit geladenen Partikeln.^[76] Bei Annahme eines ähnlichen asymptotischen Verlaufs der Datenpunkte von 0.05 mM bis 1 mM Natriumchlorid wird bei den hier aufgeführten Versuchen jedoch deutlich, dass das Bedeckungslimit nicht erreicht werden könnte. Dies steht in Einklang mit den in Abb. 4.3-12 gezeigten Daten, bei welchen die Partikel auf Distanz zueinander bleiben. An dieser Stelle wird dementsprechend wieder der Datenpunkt eines Schütteltischversuches in wässriger Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von 5 mM eingefügt. Hierbei ist sichtbar, dass dieser wieder vom Verlauf der anderen Punkte abweicht und sich stärker dem Bedeckungslimit nähert. Wodurch dieser Effekt zustande kommt, kann an dieser Stelle nicht eindeutig erklärt werden.

4.3.3 Zusammenfassende Betrachtung

In diesem Unterkapitel wurde die Steuerung der interpartikulären Abstände von Nanopartikeln auf Oberflächen durch Variation des Lösungsmittels in Hinblick auf dessen Permittivität und Ionenstärke untersucht. Für die Experimente wurden raue, aminofunktionalisierte Silica-Nanopartikeln auf Goldoberflächen angeordnet. Die Selbstanordnung der Kolloide wurde mit einer QCM-D durchgeführt, was die Verfolgung des Adsorptionsprozesses ermöglicht. Die anschließende optische Untersuchung der Oberflächen fand mittels REM statt.

Die Vielfalt in der Literatur erwähnte, jedoch nicht experimentell beschriebene Abhängigkeit der interpartikulären Partikelabstände von der Permittivität des Lösungsmittels konnte in diesem Unterkapitel gezeigt werden. Da für diese Untersuchungen stabile Dispersionen der verwendeten aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in den unterschiedlichen Medien Voraussetzung sind, wurden Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol als geeignete Lösungsmittel gewählt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Permittivität des Dispersionsmediums der Abstand nächster Nachbarn zwischen den Kolloiden ebenfalls tendenziell abnimmt. Die interpartikulären Abstände bewegen sich über einen Bereich von 385 nm in Wasser mit der höchsten relativen Permittivität bis zu 310 nm in Ethanol mit der zweitniedrigsten relativen Permittivität. Im Gegensatz zum ersten Unterkapitel des Diskussionskapitels dieser Arbeit wurde hier ein modifizierter Trocknungsprozess außerhalb der Flusszelle der QCM gewählt, wobei die Oberflächen zuvor, unabhängig vom während des Adsorptionsprozesses verwendeten Lösungsmittel, mit Ethanol gespült wurden. Dies ermöglichte die Darstellung gleichmäßig strukturierter, über die gesamte Oberfläche ausgedehnter, nicht dicht gepackter Monolagen mit geringem Aggregatanteil ($\leq 2\%$).

Der Einfluss der Ionenstärke auf die interpartikulären Abstände zwischen Kolloiden wurde in der Literatur für unterschiedliche Partikelsysteme bereits beschrieben. In diesen Studien lag der Fokus jedoch nicht auf der großemäßigen Ausdehnung nicht dicht gepackter Strukturen oder dem Anteil von auf der Oberfläche befindlichen Partikelaggregaten. Diese entscheidenden Faktoren wurden im zweiten Teil dieses Unterkapitels genauer betrachtet. Als Dispersionsmedien wurden wässrige Natriumchloridlösungen mit Konzentrationen von 0.05 mM bis 1 mM verwendet. Gemäß den Erwartungen, dass der interpartikuläre

Abstand mit steigender Ionenstärke sinkt, wurde anhand der REM-Aufnahmen eine Zunahme der Partikeldichte auf der Substratoberfläche registriert. Durch die Änderung der Ionenstärke konnten die interpartikulären Abstände zwischen den Kolloiden über einen Bereich von 295 nm bis 203 nm eingestellt werden. Mit abnehmenden Abstand nächster Nachbarn wurde ein deutlicher Anstieg des Anteils von Aggregaten auf der Oberfläche von 1 % auf 69 % beobachtet. Durch die QCM-D-Messungen bei verschiedenen Ionenstärken und damit steigenden Belegungsdichten mit Kolloiden auf der Oberfläche konnten Literaturdaten für dieses System ergänzt werden.

In diesem Unterkapitel wurde eine weitere Methode zur Darstellung nicht dicht gepackter kolloidaler Monolagen auf Oberflächen etabliert, welche ohne eine QCM auskommt. Dafür werden Substrate in die entsprechende Partikeldispersion gegeben, mit Hilfe eines Schütteltisches geschüttelt und unabhängig vom Dispersionsmedium nach Spülen mit Ethanol trocknen gelassen. Die auf diese Weise selbstangeordneten Kolloide weisen identische interpartikuläre Abstände und ebenso großflächig geordnete Strukturen auf, wie die mittels QCM-D dargestellten Oberflächen. In Hinblick auf den Anteil an Partikelaggregaten konnte bei Versuchen in wässriger Natriumchloridlösung eine signifikante Reduktion um mehr als die Hälfte bei einer Konzentration von 1 mM erzielt werden. Diese Methode bietet bei Experimenten, in denen lediglich eine Oberflächenbeschichtung mit nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen gewünscht ist, den Vorteil ohne kostenintensives Material auszukommen. Gleichzeitig bietet sie das Potential eine Vielzahl unterschiedlicher, auch nicht planarer oder strukturierter Oberflächen zu verwenden.

Insgesamt wurde in diesem Unterkapitel mit zwei unterschiedlichen Methoden die Darstellung von großflächigen, nicht dicht gepackten kolloidalen Monolagen mit steuerbaren interpartikulären Abständen gezeigt. Diese Abstände konnten sowohl durch die Wahl des Lösungsmittels als auch über die Variation der Ionenstärke des Lösungsmittels über einen Bereich von 385 nm bis 200 nm definiert eingestellt werden. Durch diese einfache Möglichkeit bietet sich das Potential, kolloidale, nicht dicht gepackte Monolagen in einem noch breiteren Anwendungsbereich einzusetzen.

4.4 Bindung sphärischer Nanopartikeln an konkav strukturierte Goldoberflächen

In diesem Unterkapitel wird der Adsorptionsprozess von Nanopartikeln an konkav geprägte und damit komplementär strukturierte Substrate sowie dessen Steuerungsmöglichkeit analysiert. Dieser Prozess wird insbesondere in Hinblick auf eine gezielte Adsorption der Kolloide in die Mulden der konkav geprägten Struktur untersucht. Eine definierte Bindung von Kolloiden in Mulden ist insbesondere in Anbetracht von Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) von Interesse, da für diese Strukturen eine starke Nahfeld-Verstärkung an der Kontaktfläche von Partikel und Schale beobachtet wurde.^[25] Eine Änderung des Kolloidmaterials und der Geometrie von Nanopartikeln sowie Mulden bieten dabei das Potential unterschiedliche Plasmon-Plasmon- oder Magneto-Plasmon-Kopplungseffekte zu erzeugen.^[224,225] Allerdings ist die Darstellung von definiert in Metallschalen befindlichen Nanopartikeln eine Herausforderung. Derartige Strukturen wurden bisher beispielsweise mittels einer Kombination aus Ionendünnung und Flusssäure-Ätzen dargestellt, wobei Kern-Schale-Nanopartikel auf Oberflächen adsorbiert wurden und durch die genannten Verfahren eine schichtweise Entfernung einzelner Materialien erreicht wurde.^[224,225] Durch Darstellung von konkav strukturierten Silberstrukturen als Partikelsubstrat und anschließender, unterschiedlicher Funktionalisierung der Mulden und Kanten wurde eine spezifische Bindung von Nanopartikeln erzielt.^[226] Mittels theoretische Simulationen konnte eine Feldverstärkung von Partikeln in Mulden gefunden werden,^[25] wobei durch verschiedene Positionen von Kohlenstoff-Nanopartikel in Goldmulden eine räumliche Abhängigkeit der SERS ermittelt werden konnte.^[227] Eine Verstärkung von Upconversion-Lumineszenz wurde durch Aufbringen von Upconversion-Nanopartikeln auf Goldschalen beobachtet.^[228] Auch wenn dabei keine definierte Bindung der Kolloide in die Schalen erzielt wurde, stellt dies einen weiteren möglichen Einsatzbereich von Partikel-in-Schale-Strukturen dar.

In Hinblick auf die Darstellung komplexer Nanopartikelanordnungen werden neben glatten Oberflächen mit definierten Strukturen versehene Substrate für die Organisation von Partikeln verwendet.^[229,230] Für die Adsorption der Partikel auf diesen Oberflächen werden Verfahren wie die Rotationsbeschichtung^[230] oder die räumlich eingegrenzte

Anordnung^[231,232] genutzt. Generell ist die Herausforderung hierbei, ein Haften der Partikel außerhalb der Senken zu vermeiden, sodass als Substrat keine Materialien verwendet werden dürfen, an welche die Partikel stark binden. Somit muss bei diesen Verfahren eine sensible Abstimmung der Materialien und Einstellung der Partikelkonzentration vorgenommen werden, da sich andernfalls zu wenig Partikel in den Senken oder zu viele außerhalb dieser befinden. Für die definierte Einlagerung der Partikel in auf der Oberfläche befindliche Mulden wird eine Funktionalisierung des Substrates verwendet, wobei die gewünschten Adsorptionspositionen anders als die restliche Oberfläche beschichtet sind, was einen aufwändigen Prozess darstellt.^[226,233] Eine weitere Variante ist die mechanische Entfernung von außerhalb von Senken befindlichen Kolloiden, wie dies für Phospholipid-Vesikel auf einem mit Mikrovertiefungen versehenen Substrat gezeigt wurde, was wiederum nur für bestimmte Materialien geeignet ist.^[234]

Da in den vorangegangenen Unterkapiteln bereits ausführlich die Selbstanordnung von Nanopartikeln auf glatten Oberflächen untersucht wurde, ist es nun Ziel dieses Unterkapitels den Anordnungsprozess von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf konkav strukturierten Goldoberflächen vergleichend zu untersuchen. Besonderes Augenmerk wird an dieser Stelle auf den Einfluss der konkav strukturierten Oberfläche auf die durch elektrostatische Abstoßungskräfte bestimmte, interpartikuläre Anordnung gelegt. Als Modellsystem werden mit aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln und Goldoberflächen die gleichen Materialien wie in den vorangegangenen Unterkapiteln verwendet, wobei die Untersuchung des Adsorptionsprozesses ebenfalls mittels QCM-D stattfindet.

Dementsprechend müssen für die Bindungsexperimente konkav strukturierte QCM-Sensoren dargestellt werden. Die Darstellung dieser Oberflächen erfolgt entsprechend dem in Abb. 4.4-1 gezeigten Schema nach einer Methode, welche von Stein entwickelt wurde.^[24,235] Zunächst wird auf einem Substrat ein kolloidaler Polystyrol-Kristall abgeschieden, welcher mit Gold besputtert wird. Um ein Haften des Goldes an dem Substrat zu vermeiden, sollte der Polystyrol-Kristall aus mehreren Partikellagen bestehen. Andernfalls würde der Übertragungsprozess der Goldschicht behindert werden. Hierfür wird an die Goldschicht ein mit Thiolen funktionalisierter QCM-Sensor chemisch gebunden. Durch Auflösen der Polystyrol-Nanopartikel mit Lösungsmittel wird nun ein

Sensor mit konkav strukturiertem Goldsubstrat erhalten, an welchem Bindungs- experimente durchgeführt werden können. In der Arbeit von Stein^[24,235] konnten mit den strukturierten QCM-Sensoren keine erfolgreichen QCM-D-Messungen durchgeführt werden. Daher liegt der Fokus in diesem Unterkapitel vor allem auf diesem Aspekt.

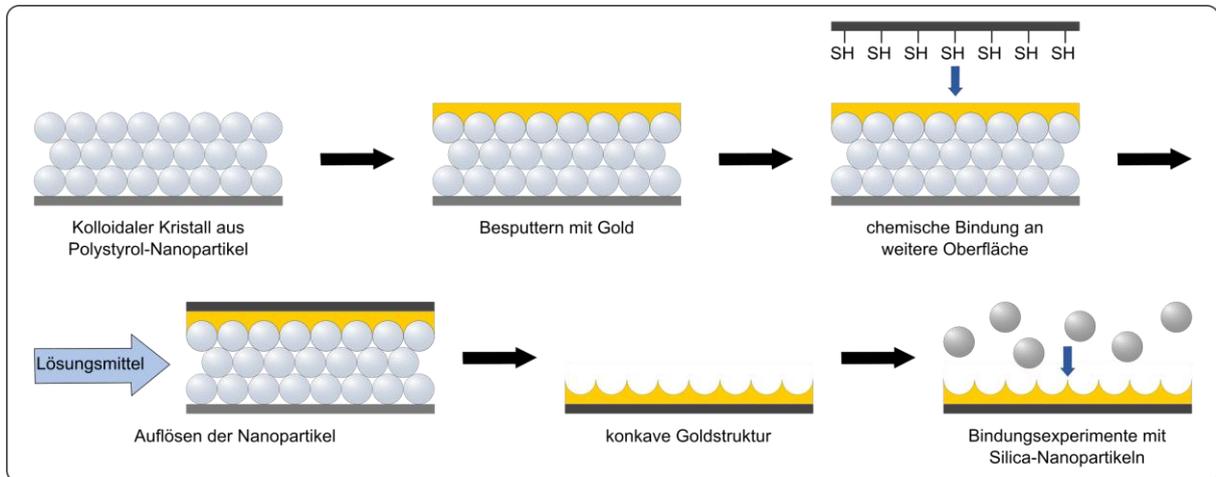


Abb. 4.4-1: Schema der Darstellung konkav strukturierter Goldsubstrate.

4.4.1 Darstellung kolloidaler Kristalle als Template für konkav strukturierte Goldoberflächen

Für die Darstellung von dreidimensionalen, kolloidalen Kristallen werden in der Literatur eine Vielzahl von Verfahren beschrieben (vgl. Abschnitt 2.3.1). Eine der einfachsten Methoden, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die vertikale Abscheidung eines kolloidalen Kristalls auf einer Oberfläche.^[84] Aufgrund der Nutzung des kolloidalen Kristalls als Template, ist an dieser Stelle die gute Löslichkeit des Materials von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund wurden Polystyrol-Nanopartikel verwendet, da diese eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen.^[236]

4.4.1.1 Darstellung von Polystyrol-Nanopartikeln

Die Partikelgröße der Polystyrol-Nanopartikel wurde entsprechend dem Partikel- durchmesser der im weiteren Verlauf für die Bindungsexperimente verwendeten rauhen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel rSiNP137 ($d = 137 \pm 4$ nm) und deren interpartikulärer, elektrostatischer Abstoßung in einem Bereich von 220 nm bis 365 nm gewählt. Die genauen Faktoren, welche die Verwendung der entsprechenden Größen der

Polystyrol-Nanopartikel bestimmen, sind in Abschnitt 4.4.4 genauer erläutert. Zur Darstellung der Polystyrol-Nanopartikel wurde die Vorgehensweise nach Zhang et al. gewählt, da diese Gruppe die Synthese monodisperser Kolloide mit definierter Größeneinstellung im Bereich von 80 nm bis 1650 nm beschreibt.^[53] Die Polystyrol-Nanopartikel wurden mittels Emulsionspolymerisation aus Styrol unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator und Natriumlaurylsulfat als Emulgator in einem Ethanol-beziehungsweise Methanol-Wasser-Gemisch bei 70 °C dargestellt. Zhang et al. konnten in Abhängigkeit des verwendeten Styrolvolumens einen annähernd linearen Zusammenhang mit dem Durchmesser der Polystyrol-Nanopartikel beobachten. Allgemein würde unter Voraussetzung eines reinen Seeded-Growth-Prozesses eine Proportionalität des Partikelvolumens zum Styrolvolumen erwartet werden,^[161] was in Widerspruch zu den Beobachtungen von Zhang et al. steht. Allerdings wird mit dem Styrolvolumen auch die eingesetzte Menge an Initiator variiert, was aufgrund dabei auftretender unterschiedlicher Nukleationsraten zu den geschilderten Beobachtungen führen kann. Des Weiteren konnten Zhang et al. auch bei Verwendung verschiedener Alkohole im Lösungsmittelgemisch einen Einfluss auf die Größe der Polystyrol-Nanopartikel nachweisen. Bei Darstellung der Partikel in einem Methanol-Wasser-Gemisch im Vergleich zu einem Ethanol-Wasser-Gemisch konnten kleinere Partikel bei gleichem Styrolvolumen erzielt werden.^[53] Generell wurde bei analoger Durchführung der Synthese die in der Literatur gezeigte, strikte Abhängigkeit der Partikeldurchmesser vom eingesetzten Styrolvolumen nicht beobachtet. Auch die Reproduktion gleicher Partikelgrößen unter Verwendung identischer Parameter erwies sich als schwierig, da die Größenvarianz stets 10 % bis 20 % betrug. Die Abhängigkeit der Partikelgröße vom als Lösungsmittel eingesetzten Alkohol konnte dagegen wie in der Literatur beschrieben beobachtet werden. So wurden unter Verwendung von Methanol an Stelle von Ethanol geringere Partikelgrößen erzielt. Da für die Verwendung der Polystyrol-Nanopartikel in dieser Arbeit lediglich deren Größe und Polydispersität von entscheidender Bedeutung sind, wird auf eine weitere Diskussion der Reaktionsparameter an dieser Stelle verzichtet. Die verwendeten Polystyrol-Nanopartikel sind in Tabelle 4.4-1 aufgeführt und deren STEM-Aufnahmen im Anhang 6A.7 gezeigt. Die Polydispersität der Kolloide ist mit 2.5 % bis 6 % relativ gering, was Voraussetzung für die Verwendung der Partikel zur Darstellung kolloidaler Kristalle ist. Bei höheren

Polydispersitäten ist eine ideale hexagonale Anordnung beim Anordnungsprozess der Nanopartikel nicht mehr gegeben.^[237]

Tabelle 4.4-1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Polystyrol-Nanopartikel

	d_{REM} [nm]	Polydispersität [%]
PS200	200 ± 7	3.5
PS221	221 ± 13	5.9
PS249	249 ± 7	2.8
PS279	279 ± 9	3.2
PS316	316 ± 10	3.2
PS320	320 ± 10	3.1
PS365	365 ± 9	2.5

4.4.1.2 Darstellung kolloidaler Polystyrol-Kristalle

Für die Darstellung der kolloidalen Kristalle aus den Polystyrol-Nanopartikeln wurde aufgrund der unkomplizierten Durchführbarkeit die vertikale Abscheidung verwendet.^[86,89,238] Als Oberfläche, auf der die Abscheidung des Kristalls stattfindet, wurden Siliziumwafer einer Größe von etwa 2 cm mal 1 cm gewählt. Diese wurden vertikal in ein Glas mit der entsprechenden Nanopartikeldispersion gehängt und bis zum vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels in diesem hängen gelassen.

Für den vertikalen Abscheidungsprozess wurde in der Literatur unter anderem der Einfluss der Temperatur auf die Qualität der kolloidalen Kristalle untersucht.^[239,240] Da auf diese Weise mit Wasser als Lösungsmittel höher geordnete Strukturen erhalten werden konnten, wurde die Darstellung der Kristalle im Trockenschrank bei 50 °C bis 60 °C getestet. Als großer Vorteil erwies sich bei diesem Verfahren die geringe Dauer der Evaporation von ein bis vier Tagen je nach verwendetem Lösungsmittelgemisch im Vergleich zur Durchführung bei Raumtemperatur. Des Weiteren konnten damit geordnete kolloidale Kristalle unter Verwendung von Partikeldispersionen mit einer Polydispersität > 3 % erzielt werden, was bei Raumtemperatur nicht möglich war. Dies könnte ein Effekt des schnelleren Trocknungsprozesses sein, wodurch stärkere interpartikuläre Kräfte auch bei höheren Polydispersitäten noch zu geordneten Strukturen führen. Als Dispersionsmedium stellte sich ein Ethanol-Wasser-Gemisch (1:4) und eine Partikelkonzentration im Bereich von 1 g/L bis 1.5 g/L als optimal heraus. Je nach verwendeten Nanopartikeln erwiesen sich unterschiedliche Konzentrationen in diesem Bereich als vorteilhaft, wobei dies anhand der

Qualität der kolloidalen Kristalle, das heißt, sowohl Schichtdicke als auch Partikelanordnung beurteilt wurde. Ein Zusammenhang mit der Größe der Nanopartikel oder deren Polydispersität konnte hierbei nicht festgestellt werden.

Unter den gegebenen Umständen wird von den Polystyrol-Nanopartikeln eine hexagonale Anordnung eingenommen. Allerdings treten trotz sensibler Einstellung aller Parameter bei der Darstellung der kolloidalen Kristalle stets Defekte im Kristall auf. Am prägnantesten sind hierbei Spalten im Kristall (Abb. 4.4-2), welche von durch Kapillarkräfte verursachte Spannungen beim Verdampfen des Lösungsmittels aus den Lücken zwischen den Partikeln verursacht werden.^[241]

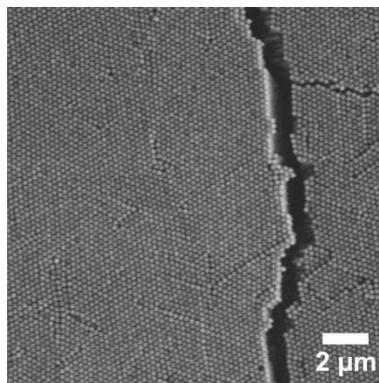


Abb. 4.4-2: Kolloidaler Kristall aus Polystyrol-Nanopartikeln ($d = 221 \pm 13$ nm).

In der Literatur wird eine Vielzahl an Prozessen beschrieben, die zu einer Verminderung dieser Spalten oder gar zu einem Verschwinden führen sollen. Cai et al. konnten kolloidale Kristalle ohne Spalten durch Zugabe von TEOS erzielen, da auf diese Weise sowohl die Verdampfungsrate des Lösungsmittels vermindert als auch dessen Viskosität erhöht wird.^[241] Eine Reduzierung der Geschwindigkeit des Trocknungsprozesses und eine damit einhergehende Vermeidung von Spalten im kolloidalen Kristall konnte durch Zugabe von Glycerol beziehungsweise Dipropylenglycoldimethylether erreicht werden.^[239] Durch Zugabe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann eine Brückenbildung des Polymers zwischen den Partikeln erzeugt werden, welche diese nach dem Trocknungsprozess zusammenhält.^[242] Bei Verwendung von Natriumlaurylsulfat sollen die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln während des Trocknungsprozesses gesenkt werden, was ebenfalls in einer Vermeidung von Defekten im Kristall resultiert.^[243] Eine Reihe dieser Methoden wie die Verwendung von PVP oder Glycerol wurde im Rahmen dieser Arbeit getestet

Allerdings konnte bei keinem dieser Vorgänge eine erhöhte Kristallqualität durch Verminderung der Anzahl und Ausprägung der Spalten beobachtet werden.

Makroskopisch sind nach dem Abscheidungsprozess horizontale Streifen auf dem Wafer erkennbar, welche im vertikalen Verlauf mit einer Zunahme der Schichtenanzahl der Partikel korrelieren. Dieser Effekt tritt aufgrund der diskontinuierlichen Geschwindigkeit der Absenkung des Meniskus während des Evaporationsvorganges auf.^[244] Mit Zunahme des evaporierten Lösungsmittelvolumens nimmt die Partikelkonzentration innerhalb der Dispersion zu, was in einer steigenden Schichtdicke im vertikalen Verlauf resultiert. Aus diesem Grund ist diesbezüglich die Wahl der entsprechenden Partikelkonzentration individuell für jede Partikeldispersion von entscheidender Bedeutung. Trotz dieses Punktes und der Unvermeidbarkeit von Defekten innerhalb der kolloidalen Kristallstruktur können die erhaltenen Strukturen als Template verwendet werden, da für deren Zweck in dieser Arbeit vor allem eine weitgehend hexagonale Struktur sowie eine Schichtdicke größer als eine Monolage benötigt werden. Vor allem die verhältnismäßig kurze Dauer des Prozesses und die einfache Durchführbarkeit sind in diesem Zusammenhang ausschlaggebend.

4.4.2 Darstellung konkav strukturierter QCM-Sensoren

Für die Darstellung konkav strukturierter Oberflächen werden in der Literatur für unterschiedliche Materialien mehrere Verfahren verwendet. Als Templat dient dabei zumeist eine Monolage aus Nanopartikeln, häufig Polystyrol-Nanopartikel. An diesen wird das gewünschte Material durch elektrochemische Abscheidung,^[231,245] Niedrigtemperatur-Atomlagenabscheidung,^[246] Kalzinierung,^[247] Bindung aus einer Reaktionslösung heraus an einer Grenzfläche^[248] oder polymerinduzierte Beschichtung^[249] abgeschieden. Vielfach wird zur Darstellung von Metallhalbschalen auch die physikalische Gasphasenabscheidung des Materials an auf einer Oberfläche befindlichen Nanopartikeln genutzt, wobei die Halbschalenstruktur nach Transfer auf eine andere Oberfläche und Herauslösen der Partikel erhalten wird. Als Substrat wird dabei häufig Polydimethylsiloxan gewählt, da die Metallfilme an diesem Material haften bleiben.^[250]

Soweit bekannt ist die Darstellung von QCM-Sensoren mit definierten, konkav geprägten Metallstrukturen auf der Oberfläche lediglich in Vorarbeiten von Stein gezeigt

worden,^[24,235] wobei jedoch keine QCM-D-Messungen mit diesen durchgeführt werden konnten. Generell finden mit metallorganischen Gerüsten oder anderen Metallstrukturen versehene QCM-Sensoren zur Detektion von organischen Verbindungen oder Gasen Anwendung.^[251] Mit halbschaligen Polymermaterial beschichtete QCM-Sensoren für Proteinbindungsexperimente wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben. Aufgrund der elektrophoretischen Abscheidung des Polymers an auf einer Goldoberfläche angeordneten Polymerpartikeln, wurden nach Herauslösen dieser Kolloide jedoch Schalenstrukturen erhalten, welche am Boden aus Gold bestehen.^[252] Aufgrund der weiteren Nutzung der QCM-Chips im QCM-D-Experiment ist es notwendig, dass sich die konkav geprägte Struktur lediglich auf der Vorderseite des Sensors befindet, damit bei der mit Elektroden versehenen Rückseite keine Beeinträchtigungen während der Messung auftreten. Dementsprechend wurde ein Transferprozess gewählt, bei welchem der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene kolloidale Kristall zunächst mit einer Goldschicht besputtert und im Anschluss durch chemische Bindung auf die Sensoroberfläche übertragen wird.

Die Übertragung des konkav strukturierten Goldsubstrats mittels chemischer Bindung ist praktikabler als die Nutzung eines Zweikomponenten-Epoxyharzklebstoffes.^[24,235] Als QCM-Sensoren wurden an dieser Stelle solche mit einer Siliziumdioxid-Oberfläche verwendet, sodass (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPTMS) zur Funktionalisierung des Sensors in Benzol oder Toluol genutzt werden konnte (Abb. 4.4-3). Über die vorhandene Silangruppe kann das Molekül durch Bildung von Si-O-Si-Bindungen an die Siliziumdioxid-Oberfläche binden. Vorteilhaft bei diesem Molekül ist, bedingt durch die relativ kurze Alkankette, die Ausbildung von sogenannten selbstgeordneten Monolagen, welche meist dicht gepackt sind. Am anderen Ende des Moleküls befindet sich eine Thiofunktion, welche dann während des Transferprozesses an die Goldoberfläche binden soll (Abb. 4.4-3).^[253] Zwischen Thiolen und Gold können starke, kovalente Wechselwirkungen ausgebildet werden, da Thiole eine hohe Affinität zu Gold besitzen.^[176,254]

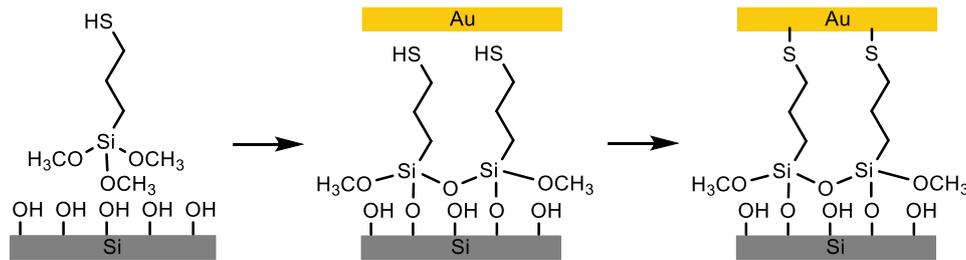


Abb. 4.4-3: Chemische Bindung einer Goldoberfläche an eine MPTMS-funktionalisierte Siliziumoberfläche.

Nach der Funktionalisierung des Sensors in Benzol oder Toluol wurde dieser mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespült. Beide Lösungsmittel erwiesen sich dabei als gleichwertig, sodass im weiteren Verlauf lediglich Toluol aufgrund der geringeren Toxizität verwendet wurde. Auf die noch mit einem leichten Lösungsmittelfilm versehene Sensoroberfläche wurde der mit Gold besputterte Polystyrolkristall gelegt und etwa 60 min bei mehrmaligem Befeuchten mit Toluol ruhen gelassen. Im Anschluss wurden Sensor und Siliziumoberfläche unter Verwendung geringer Lösungsmittelmengen vorsichtig voneinander getrennt. Nach kurzem Trocknen des mit der Goldschicht versehenen Sensors wurde dieser gründlich mit Toluol gespült, um Polystyrolreste aus den Goldhalbschalen zu entfernen. In Abb. 4.4-4 ist eine übertragene, konkav strukturierte Goldoberfläche zur Veranschaulichung abgebildet.

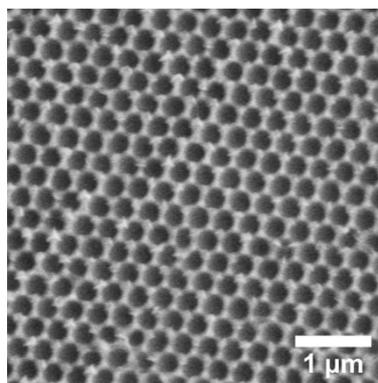


Abb. 4.4-4: REM-Aufnahme einer konkav strukturierten Goldoberfläche, die durch Verwendung von Polystyrol-Nanopartikeln ($d = 316 \pm 10$ nm) als Templat dargestellt wurde.

Einen entscheidenden Einfluss auf den Erfolg des Übertragungsprozesses hat die Dicke der Goldschicht, welche auf den kolloidalen Kristall gesputtert wird. Diesbezüglich wurden im Übertragungsprozess Goldstärken von 50 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm sowie 500 nm getestet. Hierbei ergab sich, dass sich dickere Goldschichten besser übertragen

ließen als dünnere. Die lediglich 50 nm dicke Goldschicht ließ sich aufgrund der Brüchigkeit der Schicht nur schlecht übertragen. Die letztendlich übertragene konkav strukturierte Struktur war aufgrund von Brüchen zwischen den einzelnen Schalen nicht wohldefiniert. Brauchbare Übertragungen konnten mit Schichten durchgeführt werden, die mindestens 200 nm dick sind.

Generell scheint der Übertragungsprozess von einer Vielzahl von Faktoren abhängig zu sein. So erwies sich die Verwendung einer zu großen Menge an Lösungsmittel während des Übertragungsprozesses als unvorteilhaft, da dadurch der Polystyrolkristall zu schnell gelöst und die Goldschicht, noch bevor sie an die funktionalisierte Oberfläche des Sensors binden kann, weggeschwemmt wird. Weiterhin ist die Übertragung von auf ungleichmäßig dicken Kristallen befindlichen Goldschichten schwierig, da hierbei kein kontinuierlicher Kontakt zwischen der Goldoberfläche und der funktionalisierten Sensoroberfläche besteht, und somit ein Teil des Goldes nicht an die Sensoroberfläche gebunden wird. Dementsprechend ist die vorherige Auswahl des kolloidalen Kristalls vor dem Besputtern mit Gold von entscheidender Bedeutung für diesen Schritt. In Abb. 4.4-5 sind beispielhaft drei QCM-Sensoren mit konkav strukturierten Goldsubstraten einer Dicke von 300 nm gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass unterschiedliche Bedeckungsgrade mit Gold erhalten wurden. Generell reicht das Spektrum der Bedeckungen mit Goldsubstraten von geschätzten 10 % bis zu 95 %. Um möglichst hohe Bedeckungsgrade zu erzielen, sind zwei Faktoren entscheidend: Zum einen muss der kolloidale Kristall möglichst gleichmäßig dick gewachsen sein, was über dessen Darstellungsprozess steuerbar ist. Zum anderen sollte für die letztendliche Verwendung eine Goldschicht mit der maximal möglichen Dicke auf den Kristall gesputtert werden, mindestens jedoch 200 nm.

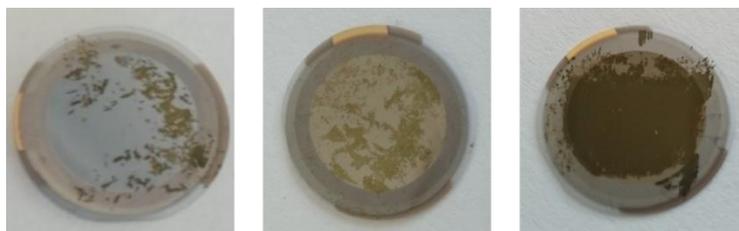


Abb. 4.4-5: QCM-Sensoren ($d = 14$ mm) mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden mit konkav strukturierten Goldsubstraten mit einer Dicke von 300 nm.

Auffällig ist bei genauerer Betrachtung der konkav strukturierten Oberflächen im REM, dass der Durchmesser der Öffnung der entstandenen Goldhalbschalen, welcher im weiteren Verlauf lediglich als Durchmesser deklariert wird, nicht mit dem Durchmesser der Polystyrol-Nanopartikel im Einklang steht, sondern stets 9 – 15 % kleiner ist. Bei der Darstellung einzelner Goldschalen mittels Besputtern wurden in der Literatur ebenfalls im Durchmesser kleinere Goldschalen als aus den Templatpartikeln resultieren sollten beobachtet. Dies wurde durch ein Schrumpfen aufgrund von Spannungen im Gold sowie dem Abbrechen der zum Rand hin sehr dünnen Goldschicht erklärt.^[255] Diese Erklärung könnte auch für die hexagonale Struktur zutreffen. Eine weitere Möglichkeit wäre jedoch auch, dass das Gold beim Besputtern nicht bis zur Kontaktfläche zwischen zwei Nanopartikeln eingedrungen ist, sondern sich oberhalb anlagerte (Abb. 4.4-6, Fall I). Des Weiteren ist es möglich, dass das Gold während des Sputterns die Kontaktfläche zwischen benachbarten Partikeln passiert, sodass Schalen entstehen, welche zu mehr als 50 % geschlossen sind (Abb. 4.4-6, Fall II). Beide Fälle würden den geringeren Muldendurchmesser des konkav strukturierten Goldsubstrats erklären. Die Abstände zwischen zwei benachbarten Goldschalen entsprechen dem Durchmesser der als Templat eingesetzten Polystyrol-Nanopartikel, da benachbarte Mulden durch einen Goldsteg voneinander getrennt sind.

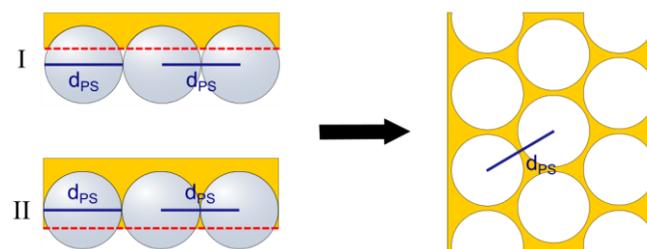


Abb. 4.4-6: Durch Besputtern entstehende, konkav strukturierte Goldsubstrate mit geringererem Durchmesser der Mulden im Vergleich zu den als Templat genutzten Partikeln. Variante I: das Gold dringt nicht komplett in den Zwischenraum zweier Partikel ein, Variante II: das Gold passiert die Kontaktfläche zweier Partikel.

4.4.3 QCM-D-Messungen mit konkav strukturierten Oberflächen

Neben der großflächigen Übertragung der konkav strukturierten Goldschicht ist für die weiteren Versuche in dieser Arbeit deren Verhalten im QCM-D-Experiment ausschlaggebend. Die maximale Beladung des QCM-Sensors wird durch einen

Empfindlichkeitsverlust oder die komplette Dämpfung der Schwingungen limitiert. Die Dicke der Schicht kann bis zu einige Mikrometer betragen, wobei diese hauptsächlich durch die viskoelastischen Eigenschaften der Schicht bestimmt wird. Insbesondere bei starren Materialien wird ab einer bestimmten Dicke, welche normalerweise bei einigen Mikrometern liegt, die Dämpfung zu stark, sodass der Sensor nicht mehr in Schwingung versetzt werden kann und damit keine Messungen mehr möglich sind.^[256] Richter et al. zeigten, dass mit QCM-Sensoren, welche mit einer 3 μm dicken Glimmerschicht versehen waren, noch Messungen bei mindestens zwei Obertönen durchgeführt werden konnten.^[257] Unter der Annahme ähnlicher, viskoelastischer Eigenschaften der Glimmerschicht und der in dieser Arbeit verwendeten Goldschicht sowie Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten, sollten QCM-D-Messungen mit Goldschichtdicken von etwa 440 nm möglich sein.

In der Dissertation von Stein wurde bereits die erfolgreiche Übertragung konkav strukturierter 300 nm dicker Goldschichten auf QCM-Sensoren gezeigt, allerdings konnten keine erfolgreichen QCM-D-Experimente mit diesen Sensoren durchgeführt werden, da während der Messung lediglich ein starkes Rauschen gemessen wurde.^[24,235] Aus diesem Grund wurde zunächst die optimale Golddicke, bei welcher noch QCM-D-Messungen durchführbar sind ermittelt. Die mit 200 nm bis 500 nm dicken Goldsubstraten versehenen Sensoren wurden im QCM-D-Experiment sowohl im trockenen Zustand als auch während des Durchleitens von Ethanol getestet. Hierbei zeigte sich, dass erfolgreiche QCM-D-Messungen sowohl an Luft als auch in Ethanol für Goldschichtdicken von 200 nm bis 400 nm auf den QCM-Sensoren durchgeführt werden konnten. Sensoren, die mit konkav strukturierten Goldsubstraten mit einer Dicke von 500 nm beschichtet waren, konnten hingegen nicht in Schwingung versetzt werden. Der mit einer 200 nm dicken Schicht versehene Sensor konnte sowohl an Luft als auch in Ethanol bis zum 11. Oberton angeregt werden. Die mit Goldschichtdicken von 300 nm und 400 nm beschichteten Sensoren konnten lediglich bis zum 5. Oberton angeregt werden, allerdings wurden Schwingungen ohne übermäßiges Rauschen erhalten. Beispielhafte QCM-D-Messungen sind im Anhang 6A.8 dieser Arbeit zu finden. Die ermittelten Daten stehen somit im Einklang mit den vorangegangenen theoretischen Überlegungen bezüglich einer für die Durchführung der QCM-D-Experimente maximalen Golddicke von etwa 440 nm.

Um die Qualität der Schwingungen nach Bedarf bei bestimmten Obertönen zu erhöhen, kann am Gerät individuell die Ansteuerungsamplitude des Sensors erhöht werden. Durch die Veränderung der Ansteuerungsamplitude wird indirekt die Spannung bestimmt, welche für die Anregung des Sensors zur Oszillation notwendig ist. Sensoren, bei welchen die Schwingungen nicht mindestens bis zum fünften Oberton angeregt werden konnten, wurden nicht für die Nanopartikel-Adsorption im QCM-D-Experiment genutzt. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass bei Sensoren, welche mindestens bis zum 5. Oberton schwingen, der 3. Oberton, welcher in dieser Arbeit zur Diskussion verwendet wird, vergleichsweise rauscharm ist, was andernfalls nicht der Fall ist. Zum anderen ist es stets sinnvoll, neben dem 3. Oberton noch mindestens einen weiteren für Auswertungszwecke zur Verfügung zu haben, da der 1. Oberton aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber experimentellen Schwankungen wie Luftblasen nicht zur Auswertung genutzt wird. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden lediglich Golddecken von 300 nm verwendet, da mit diesen eine Übertragung auf die Sensoroberflächen praktikabel ist und QCM-D-Experimente durchgeführt werden können, ohne die Obergrenze für die Golddicke auszureizen. Bei der Durchführung von QCM-D-Messungen mit konkav strukturierten Goldoberflächen wurden die Messungen analog zu denen auf glatten Goldoberflächen durchgeführt (vgl. Unterkapitel 4.1 und Unterkapitel 4.3). Um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis während der Messung zu erhalten, wurde die Ansteuerungsamplitude beim Wechsel von Luft zu Flüssigkeit angepasst.

Für eine erfolgreiche Durchführung der QCM-D-Messungen, das heißt für Messungen, bei denen der Sensor in Flüssigkeit mindestens bis zum fünften Oberton angeregt werden kann, ist die feste Bindung der Goldschicht an die Sensoroberfläche essentiell. Es wird vermutet, dass ein ungenügend fest an die Sensoroberfläche gebundenes Goldsubstrat eine erfolgreiche QCM-D-Messung verhindert. Im Anschluss an eine etwa zehnmündige Behandlung der Oberflächen im Ultraschall mit Ethanol, konnten zuvor als nicht verwendbar eingestufte Sensoren erfolgreich im QCM-D-Experiment eingesetzt werden. Nach der Ultraschallbehandlung wurde vereinzelt ein etwa 80%iger Verlust des Goldsubstrats von der Sensoroberfläche beobachtet, bei der Mehrzahl der Sensoren war jedoch kein makroskopischer Verlust feststellbar. Dementsprechend scheinen bereits kleine, unzureichend gebundene Goldstücke zu genügen, um eine Anregung der

Schwingung zu unterbinden. In Abb. 4.4-7 sind beispielhaft Δf und ΔD von zwei QCM-D-Messungen im Vergleich mit einer Messung auf glatter Oberfläche gezeigt.

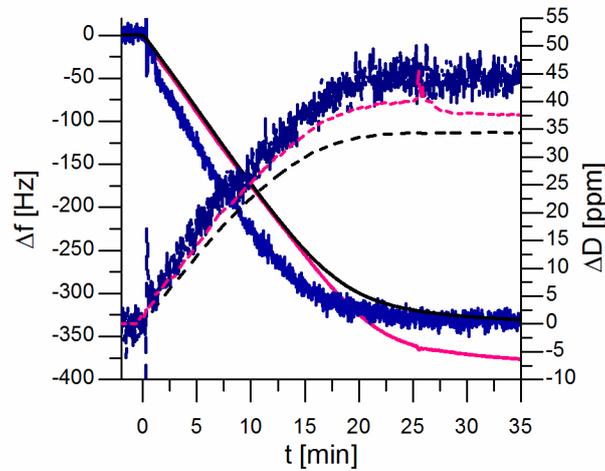


Abb. 4.4-7: Beispielhafte QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) an konkav strukturierte Goldsubstrate mit einer Dicker von 300 nm (pinkfarben: $d_{\text{Schalen}} = 194 \pm 16$ nm, 90%ige Bedeckung des QCM-Sensors; blau: $d_{\text{Schalen}} = 273 \pm 17$ nm, 70%ige Bedeckung des QCM-Sensors) im Vergleich zur Messung auf glatter Goldoberfläche (schwarz). Die Kurven der Dissipationsänderung sind gestrichelt dargestellt. Der Sprung in der Dissipation der pinkfarbenen Kurve ist auf Luftblasen zurückzuführen. Der Adsorptionsprozess wurde in Ethanol durchgeführt.

Hierbei sind deutlich die Unterschiede im Rauschen der Kurven ersichtlich. Die Bedeckung des Sensors mit dem Goldsubstrat beträgt bei der pinkfarbenen Kurve 90 % und bei der blauen, verrauschten Kurve 70 %. Daran wird deutlich, dass die Stärke des während der QCM-D-Messung auftretenden Rauschens nicht mit einem Anstieg der Bedeckung des QCM-Sensors mit dem konkav strukturierten Goldsubstrat einhergeht. Dies unterstreicht die wie vorangegangen beschriebene Annahme, dass lediglich die Stärke der Bindung der Goldschicht an die Sensoroberfläche das Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt. Die auf der Oberfläche adsorbierte Masse setzt sich aus Kolloiden sowie umgebenen Lösungsmittel zusammen, welche sich auf dem Goldsubstrat und daneben, auf der Siliziumoberfläche, befinden. Aufgrund der Funktionalisierung der Sensoroberfläche vor der Goldübertragung mit MP-TMS können die positiv geladenen Silica-Nanopartikel dort elektrostatisch gebunden werden.

Generell ist zu beachten, dass beim dritten Oberton der Schwingung lediglich ein geringer Teil des Sensors erfasst wird, welcher ausgehend von der Sensormitte etwa 3 mm im Radius beträgt.^[164] Dieser Bereich ist beim Sensor der pinkfarbenen Kurve annähernd vollständig bedeckt und beim Sensor der blauen Kurve lediglich geringfügig. Die pinkfarbene Kurve

zeigt im Vergleich zur Messung auf glatten Oberflächen eine ähnliche Steigung sowohl bei der Frequenz- als auch bei der Dissipationsänderung, was auf einen ähnlichen Adsorptionsprozess der Partikel auf glatten und auf strukturierten Goldoberflächen hindeutet. Hingegen ist die Steigung von Δf bei der blauen Kurve davon abweichend, was auf einen veränderten Adsorptionsprozess der Partikel hinweist.

Im Anhang 6A.8 dieser Arbeit sind weitere QCM-D-Messungen gezeigt, welche in verschiedenen Lösungsmitteln und auf unterschiedlichen, konkav strukturierten Goldoberflächen durchgeführt wurden. Generell kann der Anstieg von Δf nicht mit der Adsorptionsposition der Partikel auf der konkav strukturierten Goldoberfläche oder der Bedeckung des Sensors mit selbiger korreliert werden. Ein entscheidender Faktor kann an dieser Stelle ein Einfluss des konkav strukturierten Goldsubstrats auf die Strömung der Partikeldispersion über den QCM-Sensor in der Flusszelle sein, was an dieser Stelle jedoch nicht näher quantifiziert werden kann. Eine veränderte Strömung der Dispersion, würde jedoch eine Erklärungsmöglichkeit für die unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten der Partikel auf der konkav strukturierten Goldsuboberfläche bieten, da unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche auf glatten Goldoberflächen stets in der gleichen Steigung von Δf und ΔD resultieren (vgl. Anhang 6A.8, Abb. A-14). Bei Analyse der Gleichgewichtswerte von ΔD auf den konkav strukturierten Oberflächen kann ebenfalls kein Zusammenhang zwischen der Adsorptionsposition der Nanopartikel auf dem strukturierten Substrat, der Belegungsdichte mit Partikeln oder der Bedeckung der Sensoroberfläche mit dem Goldsubstrat und ΔD hergestellt werden. Generell liegen die Gleichgewichtswerte von ΔD meistens höher als bei analogen Versuchen auf glatten Goldoberflächen. Hierbei ist zu beachten, dass im Vergleich zu glatten Oberflächen aufgrund der Strukturierung veränderte hydrodynamische Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den Partikeln vorliegen, was zu den erhöhten ΔD -Werten führen könnte. Aufgrund der genannten Faktoren wird im weiteren Verlauf der Diskussion auf einen Vergleich zwischen Partikeldichten und Δf sowie ΔD auf glatten und strukturierten Oberflächen verzichtet.

4.4.4 Untersuchung der Bindung sphärischer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Oberflächen mittels QCM-D

An den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen QCM-Sensoren mit konkav strukturiertem Goldsubstrat wird im Folgenden die Bindung von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln untersucht. Für die gezielte Einlagerung von Nanopartikeln in ähnliche Strukturen sind in der Literatur einige Beispiele zu finden, welche bereits in der Einleitung dieses Unterkapitels aufgeführt wurden. Da die in diesem Abschnitt gezeigte Methode lediglich auf der Selbstanordnung und Bindung der Kolloide auf dem konkav strukturierten Goldsubstrat beruht, bietet sich gegenüber den bereits bekannten Methoden das Potential der Anwendung für weitere Materialien. Zusätzlich kann durch Verwendung der konkav strukturierten Sensoren im QCM-D-Experiment der Adsorptionsprozess der Nanopartikel verfolgt werden.

4.4.4.1 Bindung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in Ethanol an konkav strukturierte Goldoberflächen mittels QCM-D

Zur Untersuchung der Bindung der rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel rSiNP137 (vgl. Unterabschnitt 4.1.1.1) mit einem Durchmesser von 137 ± 4 nm in Ethanol an konkav strukturierte Goldoberflächen, wurden zunächst drei unterschiedliche Schalengrößen gewählt. An dieser Stelle ist zu beachten, dass der Durchmesser der Schalen wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben stets lediglich etwa 80 % bis 90 % des Durchmessers der als Templat eingesetzten Polystyrol-Nanopartikel beträgt. Der letztendlich erhaltene reale Goldschalendurchmesser ist in Tabelle 4.4-2 aufgeführt. In den Abbildungen und Tabellen ist für den Schalendurchmesser stets der Durchmesser der Goldschalen angegeben. Die auf konkav strukturierten Goldsubstraten durchgeführten Versuche werden als GSX bezeichnet, wobei X durch den Durchmesser der Goldschalen ersetzt wird.

Tabelle 4.4-2: Durchmesser der für die konkav strukturierten Goldsubstrate als Templat verwendeten Polystyrol-Nanopartikel und Durchmesser der Goldmulden

	d_{PS} [nm]	$d_{Schalen}$ [nm]	Abweichung $d_{Schalen}$ von d_{PS} [%]
GS194	221 ± 13	194 ± 16	88 ± 2
GS273	316 ± 10	273 ± 17	86 ± 3
GS310	365 ± 9	310 ± 23	85 ± 4

Um eine Bindung der Partikel rSiNP137 in die Goldhalbschalen zu erzielen, wurden die Schalengrößen anhand der Abstände der Kolloide bei der Anordnung bis zur Sättigung auf glatten Goldoberflächen (Unterabschnitt 4.1.1.2) gewählt. Es wurde unter anderem das Goldsubstrat GS194 verwendet, da dessen Schalendurchmesser nahe am Durchmesser von rSiNP137 liegt, sodass ein Missverhältnis zwischen Schalen- und Partikelgröße vermieden wird (Abb. 4.4-8). Auf der glatten Goldoberfläche nehmen die Partikel rSiNP137 interpartikuläre Abstände (NN-Abstände) von 313 ± 34 nm ein. Um dementsprechend die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln bei der Anordnung zu beachten, wurden die Goldsubstraten GS273 und GS310 gewählt. Bei GS273 entspricht der Durchmesser der als Templat verwendeten Polystyrol-Nanopartikel von 316 ± 10 nm den interpartikulären Abständen von rSiNP137 auf glatten Goldoberflächen (Abb. 4.4-8). Dementsprechend befinden sich die Goldschalen in einem Abstand von 316 ± 10 nm zueinander. Bei GS310 weisen die Goldmulden mit 365 ± 9 nm einen größeren Abstand zueinander auf, allerdings ist deren Durchmesser mit dem interpartikulären Abstand auf der glatten Oberfläche identisch (Abb. 4.4-8). Mit diesen drei beschriebenen Systemen wird die Bindungseffizienz von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln innerhalb der Goldmulden im Vergleich zu außerhalb auf der konkav strukturierten Goldoberfläche durch Analyse der Oberflächen mittels REM betrachtet.

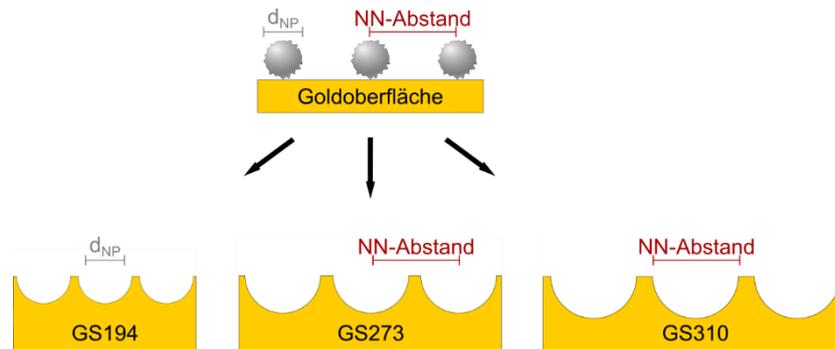


Abb. 4.4-8: Wahl der Größe der Mulden des konkav strukturierten Goldsubstrats anhand der interpartikulären Abstände der Silica-Nanopartikel auf glatten Goldoberflächen.

Die Adsorption der aminofunktionalisierten rSiNP137 an das konkav strukturierte Goldsubstrat im QCM-D-Experiment erfolgt wie bereits im vorangegangenen Unterkapitel 4.1 für glatte Goldoberflächen beschrieben in Ethanol. Je nach Sensorchip variierte die Anzahl der Obertöne, deren Signale noch aufgelöst werden konnten. Die Oberflächen wurden außerhalb der Flusszelle im Zentrifugenröhrchen aus Ethanol heraus langsam getrocknet, um Partikelaggregate durch Trocknungseffekte zu vermeiden (vgl. Unterkapitel 4.3). An dieser Stelle ist die prozentuale Belegung der Sensorchips mit dem konkav strukturierten Goldsubstrat erwähnenswert. Der Chip mit GS194 weist eine Bedeckung mit Gold von geschätzt 90 % der Sensoroberfläche auf. Bei den beiden anderen Sensoren mit GS273 und GS310 werden etwa 70 % und 10 % der Oberfläche mit konkav strukturierten Goldschalen bedeckt. Dementsprechend werden im QCM-D-Experiment neben Nanopartikeln, welche auf das konkav strukturierte Goldsubstrat binden auch jene erfasst, die auf der thiofunktionalisierten und damit negativ geladenen Siliziumoberfläche des QCM-Sensors binden. Die QCM-D-Daten sind neben weiteren Daten zur Übersicht in Tabelle 4.4-3 aufgeführt.

Tabelle 4.4-3: Übersicht der Daten von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen im Vergleich mit einer analogen Messung auf glatter Goldoberfläche. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in Ethanol durchgeführt

	Δf [Hz]	ΔD [ppm]	NN- Abstand [nm]	Partikeldichte [Partikel/ μm^2]	Partikel innerhalb der Schalen [%]
glatte Goldoberfläche	-330 ± 5	34 ± 1	313 ± 34	7.2 ± 0.2	-
GS194	-377 ± 5	38 ± 1	266 ± 47	8.5 ± 0.2	36 ± 5
GS273	-334 ± 15	45 ± 5	277 ± 60	7.5 ± 0.7	37 ± 7
GS310	-293 ± 5	32 ± 1	277 ± 54	8.1 ± 0.6	17 ± 2

Für die Analyse der Position, an welcher die rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf die konkav strukturierte Goldoberfläche gebunden haben, wurden REM-Aufnahmen (Abb. 4.4-9) von den im Anschluss an die QCM-D-Experimente getrockneten Sensoren aufgenommen. Bei allen konkav strukturierten Oberflächen ist ersichtlich, dass die Silica-Nanopartikel sowohl in die Goldschalen binden, als auch zum großen Teil außerhalb der Goldschalen Partikel gebunden sind. Für die drei Oberflächen wurde auf der konkav strukturierten Goldoberfläche sowohl die Partikeldichte, das heißt die Anzahl der Partikel pro Fläche, als auch der Abstand nächster Nachbarn und der prozentuale Anteil der Partikel innerhalb der Schalen bestimmt. Diese Daten sind in Tabelle 4.4-3 zusammengefasst.

Die Partikeldichte auf den konkav strukturierten Goldsubstraten schwankt sowohl im Vergleich der strukturierten Sensoren untereinander, um bis zu einem Partikel/ μm^2 , als auch im Vergleich zur glatten Goldoberfläche. Anhand von Partikelkoordinaten, welche wie auf den glatten Oberflächen mit Hilfe des Programms FIJI^[146] ermittelt wurden, wurde neben der Partikeldichte auch der Abstand nächster Nachbarn zwischen den Partikeln aus verschiedenen REM-Aufnahmen bestimmt, welcher, wie in den vorangegangenen Abschnitten, stets den Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Partikel darstellt. Die Abstände nächster Nachbarn sind in Abb. 4.4-9 in Form von Histogrammen veranschaulicht. Im Vergleich zu der Verteilung der Abstände nächster Nachbarn auf glatten Oberflächen (Abb. 4.4-9 B) ist die wesentlich breitere Verteilung auffällig. Die Abstände nächster Nachbarn der Silica-Nanopartikel auf allen konkav strukturierten Goldsubstraten sind 10 - 15 % geringer als auf der glatten Goldoberfläche.

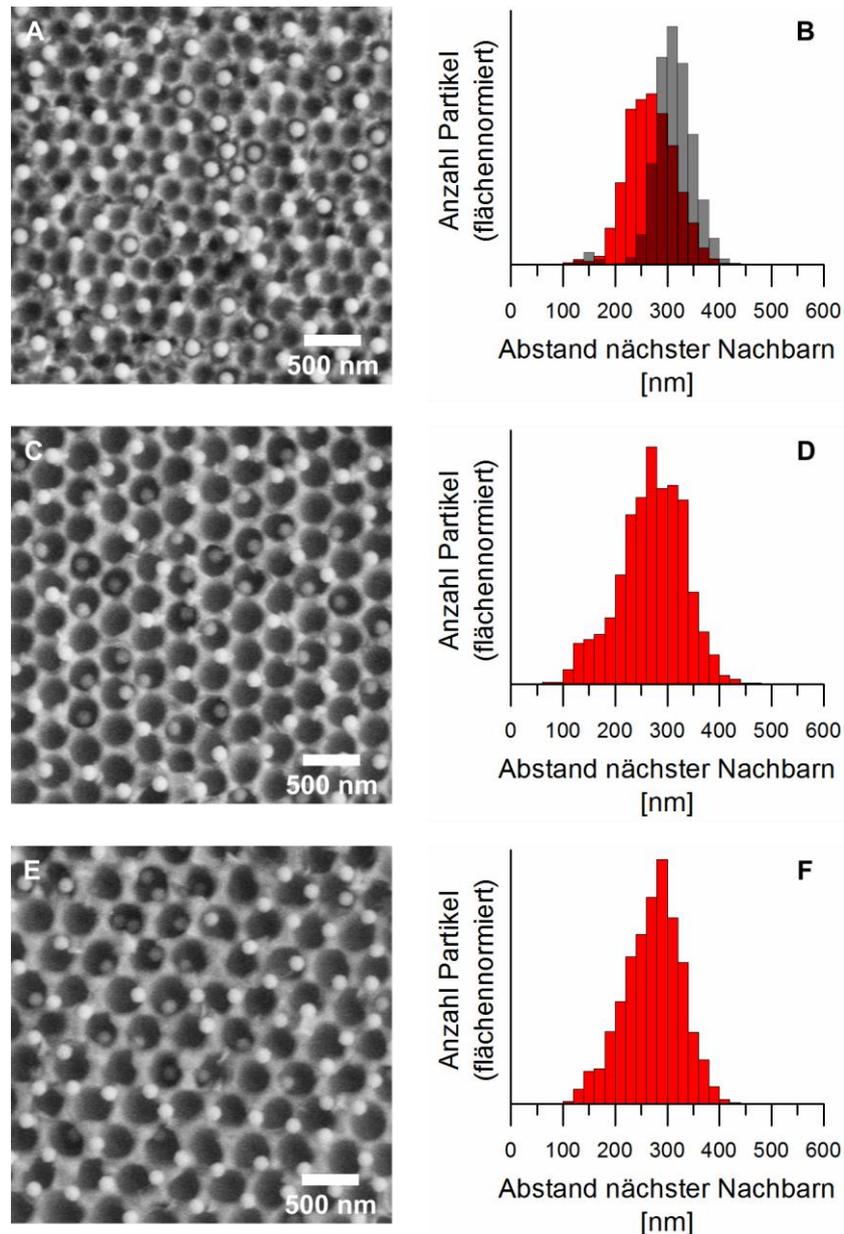


Abb. 4.4-9: REM-Aufnahmen und dazugehörige Histogramme (rot) der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen (A, B: $d_{\text{Schalen}} = 194 \pm 16$ nm, C, D: $d_{\text{Schalen}} = 273 \pm 17$ nm, E, F: $d_{\text{Schalen}} = 310 \pm 23$ nm). Bei (D) ist zusätzlich das Histogramm in grau von den gleichen, auf einer glatten Goldoberfläche adsorbierten Partikeln gezeigt. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D und mit Ethanol als Dispersionsmedium durchgeführt.

Für die Abweichung des Durchmessers der Goldmulden der konkav geprägten Struktur von dem der Templatpartikel kommen wie zuvor beschrieben zwei Varianten in Frage (vgl. Abschnitt 4.4.2). Diese resultieren entweder in geringeren oder höheren Schalentiefen im Vergleich zum Radius der Templatpartikel (Abb. 4.4-6). In Abb. 4.4-10 ist für die drei verwendeten konkav strukturierten Goldsubstrate schematisch die Bindung der Silica-Nanopartikel in den Mulden gezeigt. Ist die Schalentiefe geringer als der Radius der

Templatpartikel, ragen die Silica-Nanopartikel in allen drei Fällen aus den Goldmulden heraus (Abb. 4.4-10, I). Bei höherer Schalentiefe hingegen ist dies bei keiner der drei Größen der Mulden der Fall (Abb. 4.4-10, II). Beim Vergleich der schematischen Darstellung mit den REM-Aufnahmen in Abb. 4.4-9 wird insbesondere für GS273 und GS310 anhand der Helligkeitsunterschiede von Partikeln auf Kanten und in Mulden deutlich, dass die Kolloide tief in den Schalen liegen. Bezüglich des Besputterungsprozesses der kolloidalen Kristalle bedeutet dies, dass das Gold die Kontaktfläche der Polystyrol-Nanopartikel passiert hat (Abb. 4.4-6, Variante II).

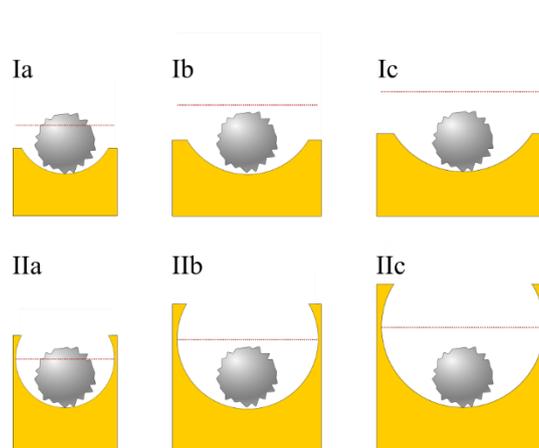


Abb. 4.4-10: Schematische Darstellung der Bindung der Nanopartikel rSiNP137 in unterschiedlich große Goldhalbschalen GS194 (a), GS273 (b) und GS310 (c). Darstellung einer geringeren (I) und einer größeren Schalenhöhe (II) als der Durchmesser (rote Linie) der Templatpartikel.

Demzufolge wurde berechnet, ob das Gold beim Besputterungsprozess bis zur nächsten Partikelschicht durchgedrungen sein kann (Anhang 6A.9). Dabei ergibt sich, dass der Abstand zur nächsten Partikelschicht bei etwa 30 nm liegt (Abb. 4.4-11). Dieser Abstand kann zum einen daraus resultieren, dass das Gold vor dem Auftreffen auf die zweite Partikelschicht hängen blieb. Zum anderen kann es auch auf der nächsten Partikelschicht aufgetroffen und zum Teil beim Übertragungsprozess abgebrochen sein.

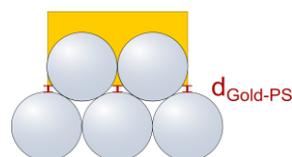


Abb. 4.4-11: Abstand der Goldschicht nach dem Besputtern zur zweiten Partikelschicht.

Die Bindung der Nanopartikel auf einer konkav strukturierten Goldoberfläche kann wie anhand der REM-Aufnahmen sichtbar ist, auch außerhalb der Goldmulden an

Dreiecksflächen oder Kanten (Abb. 4.4-12) stattfinden. Dreiecksflächen der Goldoberfläche stellen den Zwischenraum zwischen drei Goldmulden dar, wohingegen als Kanten der Bereich zwischen zwei Mulden bezeichnet wird. Hierbei ist zu beachten, dass mit steigender Schalengröße auch die Breite der Kante zunimmt. Bei GS194 beträgt die Breite etwa 27 nm wohingegen diese bei GS310 mit 55 nm fast doppelt so groß ist.

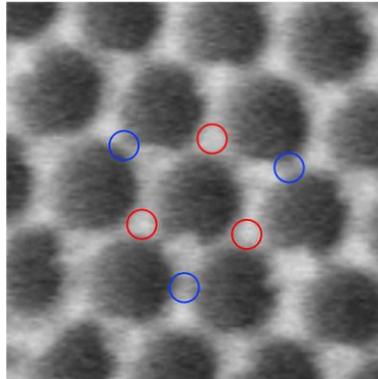


Abb. 4.4-12: Bindungsmöglichkeiten von Nanopartikeln an konkav strukturierte Goldoberflächen außerhalb der Mulden an Dreiecksflächen (rot) und Kanten (blau).

Für die Bindungsmöglichkeiten der Silica-Nanopartikel auf konkav strukturierte Goldsubstrate ergeben sich für die drei Schalengrößen GS194, GS273 und GS310 unter Berücksichtigung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln unterschiedliche Möglichkeiten. Eine ausführliche Diskussion des Adsorptionsverhaltens findet für die drei Fälle im Folgenden statt.

Bindung von Silica-Nanopartikel an die konkav strukturierte Goldoberfläche GS194

Die interpartikulären Abstände betragen für GS194 266 ± 47 nm, was 15 % geringer ist als auf einer glatten Goldoberfläche. Anhand der REM-Aufnahmen wurde ermittelt, dass bei dieser Probe 36 % der Partikel in den Goldschalen gebunden sind, wohingegen sich die restlichen Partikel außerhalb der Halbschalen an Kanten und Dreiecksflächen befinden. Sind Partikel in nebeneinander befindlichen Goldhalbschalen gebunden, so ist deren Abstand nächster Nachbarn aufgrund der Muldenabstände von 221 ± 13 nm in Bezug auf die Anordnung auf glatter Goldoberfläche verringert. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln in den Goldhalbschalen wird zu einem Teil durch die Goldschalen abgeschirmt, jedoch nicht nach oben hin (Abb. 4.4-13 A), was eine Bindung von Partikeln in einem großen Teil nebeneinander liegender Schalen erschweren könnte. Gleichzeitig

wird anhand der REM-Bilder deutlich, dass, wenn Partikel an Kanten gebunden sind, sich keine in Goldschalen gebundenen Partikel in direkter Nähe befinden (Abb. 4.4-13 B).

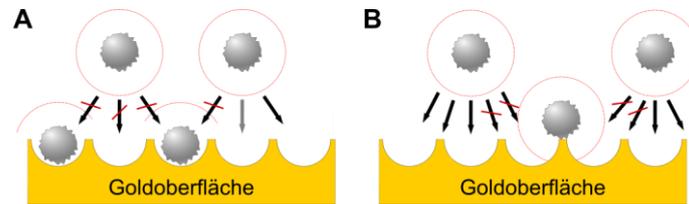


Abb. 4.4-13: Schematische Darstellung der Bindungspositionen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln an konkav strukturierten Goldoberflächen bei bereits in den Schalen gebundenen Partikeln (A) und bereits an den Kanten gebundenen Partikeln (B). Die rote Linie um die Nanopartikel herum zeigt den Radius der elektrostatischen Abstoßung in Ethanol an, welcher dem interpartikulären Abstand auf glatten Oberflächen entspricht.

Auffällig ist jedoch, dass lediglich ein Drittel der Partikel in den Goldhalbschalen gebunden ist. Zum einen ist an dieser Stelle zu beachten, dass weder die Größe der Goldhalbschalen noch deren Abstand zueinander an die durch elektrostatische Abstoßung erzeugten interpartikulären Abstände der Silica-Nanopartikel auf glatter Oberfläche angepasst sind. Demensprechend würden die Partikel, wenn sie jede Goldhalbschale belegen, näher zusammenliegen, was, wie zuvor beschrieben, aufgrund der Abstoßung für einen großflächigen Bereich unwahrscheinlich ist. Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Partikel, wie auch für glatte Goldoberflächen bereits beschrieben (vgl. Unterkapitel 4.1), da zu binden scheinen, wo sie das erste Mal auf die Goldoberfläche treffen. Da die Kanten gegenüber den Mulden hervorstehen, ist die Wahrscheinlichkeit einer Bindung an Kanten demzufolge höher. Aufgrund der Breite der Kanten von etwa 27 nm stellen diese ebenfalls stabile Adsorptionspositionen dar. Gleichzeitig verhindert eine Bindung an Kanten auch eine weitere Bindung der Partikel in umliegende Halbschalen, was ebenfalls den geringen, in Halbschalen gebundenen Partikelanteil erklärt. Der im Vergleich zur glatten Oberfläche geringere, interpartikuläre Abstand ist bei GS194 dementsprechend durch die geringen Halbschalendurchmesser und deren Abstände zu erklären, was bei erfolgreicher Bindung der Partikel in den Halbschalen eine Verschiebung zu geringeren interpartikulären Abständen nach sich zieht.

Bindung von Silica-Nanopartikel an die konkav strukturierte Goldoberfläche GS273

Des Weiteren wurden konkav strukturierte Goldsubstrate verwendet, welche an die elektrostatische Abstoßung zwischen den aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln

durch die Größe der Halbschalen angepasst sind. Die konkav strukturierte Goldoberfläche GS273 weist somit Abstände zwischen den Halbschalen auf, welche im Bereich der Abstände nächster Nachbarn der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf glatter Goldoberfläche liegen. Eine schematische Darstellung der Bindungsmöglichkeiten ist in Abb. 4.4-14 gezeigt.

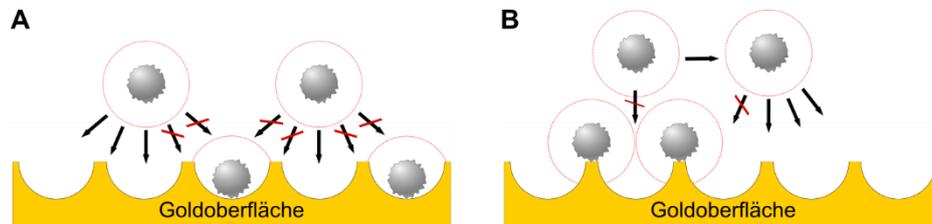


Abb. 4.4-14: Schematische Darstellung der Bindungspositionen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln an konkav strukturierten Goldoberflächen bei bereits in den Schalen gebundenen Partikeln (A) und bereits an den Kanten gebundenen Partikeln (B). Die rote Linie um die Nanopartikel herum zeigt den Radius der elektrostatischen Abstoßung in Ethanol an, welcher dem interpartikulären Abstand auf glatten Oberflächen entspricht.

Auf dieser Oberfläche wurden 12 % geringere interpartikuläre Abstände im Vergleich zu glatten Goldoberflächen ermittelt. Im Histogramm (Abb. 4.4-9) wird eine breite Verteilung in Richtung geringerer Abstände deutlich. Ähnlich wie bei dem zuvor betrachteten Sensor befinden sich nach der QCM-D-Messung 37 % der Partikel in den Goldhalbschalen und der Rest außerhalb auf Kanten oder Dreiecksflächen. Anhand der REM-Aufnahme in Abb. 4.4-9 und der schematischen Veranschaulichung (Abb. 4.4-10) wird der Größenunterschied zwischen dem Durchmesser der Goldhalbschalen und den Partikeln deutlich. Hierbei zeigt sich, dass ein wesentlich größerer Anteil an Partikeln in nebeneinander liegenden Goldhalbschalen gebunden ist als bei dem zuvor diskutierten Goldsubstrat. Dies ist bei diesen Strukturen möglich, da die Partikel, wenn sie mittig in den Goldschalen liegen, ihren eigentlichen Idealabstand zueinander haben.

Gleichzeitig können die Partikel aufgrund der Muldenhöhe tiefer in den Goldhalbschalen liegen, wodurch deren elektrostatische Abschirmung nach oben hin nicht die Einlagerung in benachbarten Goldhalbschalen beeinflusst (Abb. 4.4-14 A). Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen wird jedoch deutlich, dass die Kolloide zum Großteil nicht mittig in den Mulden gebunden sind, sondern eher am Rand selbiger. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Nanopartikel beim Eindringen in die Mulden in Kontakt mit deren Rand gelangen und dort binden. Auf diese Weise wird das Partikel letztendlich oberhalb des

Bodens der Halbschale gebunden, was einen höheren Einfluss der elektrostatischen Abstoßung des Partikels nach oben hin mit sich bringt. Dadurch wird eine Bindung von Kolloiden an diese Kanten verhindert, was bereits an Kanten von Mulden mit mittig gebundenen Partikeln nur erschwert möglich sein sollte. Trotzdem wird dieser Fall in den REM-Aufnahmen des öfteren beobachtet und stellt auch einen der Hauptgründe für die ermittelten kleineren interpartikulären Abstände dar. Da zudem die in den Halbschalen nicht mittig liegenden Partikel bei der strikten zweidimensionalen Bestimmung der interpartikulären Abstände sehr nah beieinander liegen, kann die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln nicht durch die trennende Goldwand wirken. Auch bei dieser Oberfläche ist wieder erkennbar, dass in der Nähe von an Kanten oder Dreiecksflächen gebundenen Partikeln teilweise wenige Partikel in benachbarten Goldschalen liegen. Hierbei wird ähnlich wie bei dem zuvor diskutierten Goldsubstrat beschrieben, vermutet, dass diese Partikel die weitere Bindung in benachbarte Schalen durch elektrostatische Abstoßung verhindern, da nachfolgende Partikel an diesen vorbeimüssten um in die Schalen zu gelangen (Abb. 4.4-14 B).

Bindung von Silica-Nanopartikel an die konkav strukturierte Goldoberfläche GS310

Derartige Beobachtungen konnten bei Analyse der REM-Aufnahmen von dem konkav strukturierten Goldsubstrat GS310 ebenfalls gemacht werden. Bei dieser Struktur entspricht der Durchmesser der Goldhalbschalen dem interpartikulären Abstand der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf glatter Goldoberfläche. Unter Einbeziehung der Kanten zwischen benachbarten Goldhalbschalen würden die Partikel bei Bindung in den Halbschalen weiter auseinanderliegen als durch die elektrostatische Abstoßung gegeben auf glatter Goldoberfläche. Jedoch beträgt auch bei dieser Probe der Abstand nächster Nachbarn lediglich 277 ± 54 nm und ist damit identisch mit dem auf der zuvor beschriebenen Struktur GS273. Es befinden sich lediglich 17 % der Partikel innerhalb der Goldhalbschalen, wohingegen somit die Mehrheit der Partikel an Kanten oder Dreiecksflächen gebunden ist. Dies ist ein wesentlich geringerer Anteil als bei den zuvor diskutierten Goldsubstraten. Ein Erklärungsansatz für diese Beobachtung basiert wie auch bei den anderen Goldschichten zuvor erwähnt auf der Abschirmung der Halbschalen durch auf Kanten oder Dreiecksflächen gebundene Partikel (Abb. 4.4-15 B).

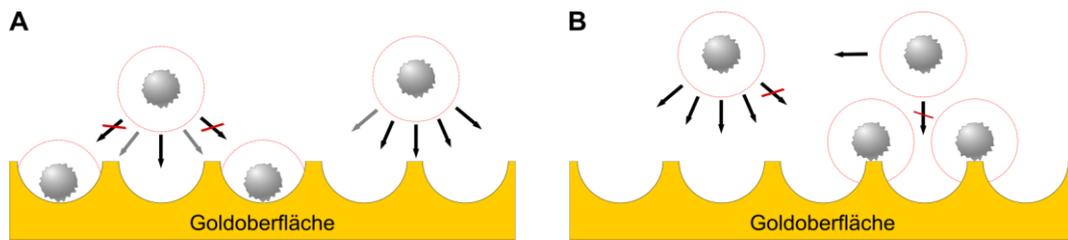


Abb. 4.4-15: Schematische Darstellung der Bindungspositionen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln an konkav strukturierten Goldoberflächen bei bereits in den Schalen gebundenen Partikeln (A) und bereits an den Kanten gebundenen Partikeln (B). Die rote Linie um die Nanopartikel herum zeigt den Radius der elektrostatischen Abstoßung in Ethanol an, welcher dem interpartikulären Abstand auf glatten Oberflächen entspricht.

Da die Mulden bedingt durch den großen Durchmesser der als Templat eingesetzten Polystyrol-Nanopartikel vergleichsweise tief sind, steigt die Wahrscheinlichkeit für die Silica-Nanopartikel, zunächst mit den Kanten oder Dreiecksflächen des Goldsubstrats in Kontakt zu gelangen. Die Kanten stellen gute Bindungspositionen dar, da deren Breite in etwa 55 nm entspricht. Durch die Bindung der Kolloide an diese Strukturen wird ein Großteil der Goldhalbschalen abgeschirmt, bevor Partikel in die Mulden gelangen können. In den Mulden gebundene Partikel befinden sich fast ausschließlich am Rand der Goldhalbschalen und nicht mittig, was wie bereits zuvor erwähnt auf die Bindung der Kolloide bei Kontakt mit der Goldschalenwand zurückzuführen ist. Beim Vergleich mit der Goldschalenstruktur GS194 ist ersichtlich, dass dort die Bindung der Partikel in den Goldschalen mittig zu erfolgen scheint. Allerdings ist dabei beachten, dass die Differenz zwischen Schalen- und Partikelgröße nicht so groß ist wie bei GS273 und GS310, sodass eine verschobene Partikelposition nicht gut sichtbar wäre. In der REM-Aufnahme von GS310 in Abb. 4.4-9 sind auch Halbschalen sichtbar, welche zwei Partikel enthalten. Dies ist aufgrund des großen Durchmessers der Schalen möglich, allerdings liegen die Partikel dann, wie auch in dem Bild sichtbar sehr dicht beieinander. Diese Strukturen waren vereinzelt auf der Oberfläche sichtbar. Es handelt sich dabei eventuell um Partikelaggregate, welche bereits in der ethanolischen Dispersion vorlagen oder vereinzelt schlecht funktionalisierte Partikel, bei denen die elektrostatischen Abstoßungskräfte nicht so hoch sind. Der ermittelte geringe interpartikuläre Abstand der Silica-Nanopartikel auf der Goldoberfläche kann wie bei GS273 zu einer aus einer nicht ganz mittigen Anordnung der Partikel in den Goldschalen resultieren. Zum anderen befinden sich im Vergleich zu GS273 mehr Partikel an Kanten von gefüllten Goldschalen, was im Zweidimensionalen gemessen ebenfalls zu geringeren Abständen nächsten Nachbarn führt.

Bemerkenswert ist bei dieser Probe die augenscheinlich strukturierte Anordnung der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf den Kanten und Dreiecksflächen der Goldschalenstruktur, was ein Resultat der hohen Kantendicke sein kann. Da sich bei dieser Probe ein geringer Prozentsatz der Partikel in den Halbschalen befindet und der Rest außerhalb, wurden die Abstände nächster Nachbarn der außerhalb liegenden Partikel auf der Goldsubstrat analysiert. Die Verteilung ist in Form eines Histogramms in Abb. 4.4-16 gezeigt. Die interpartikulären Abstände betragen 290 ± 45 nm, wobei ersichtlich ist, dass die Verteilung zu größeren Abständen hin ausläuft. Dies lässt auf Partikel schließen, welche sich in Bereichen mit in Halbschalen gebundenen Partikeln befinden und damit keine direkten nächsten Nachbarn haben, die bei der Analyse erfasst werden. Der ermittelte Abstand nächster Nachbarn ist lediglich 7 % geringer als auf der glatten Goldoberfläche, was die Annahme eines ähnlichen Bindungsverhaltens der Partikel an das konkav strukturierten Goldsubstrat unterstreicht.

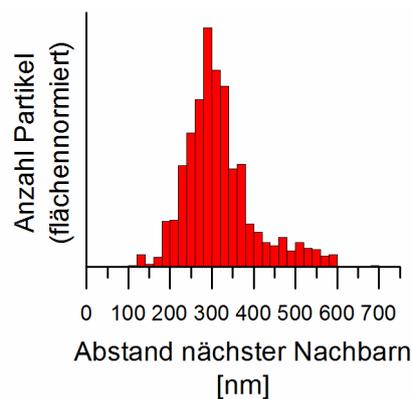


Abb. 4.4-16: Histogramm der Abstandsverteilung nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) außerhalb der Mulden auf einer konkav strukturierten Goldoberfläche mit $d_{\text{Schalen}} = 273 \pm 17$ nm. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in Ethanol durchgeführt.

Insgesamt wird anhand der Analyse der drei konkav strukturierten QCM-Sensoren die Dominanz der elektrostatischen Abstoßung zwischen den aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln deutlich. Selbst die Bindung der Partikel auf komplementär strukturierte Oberflächen kann an dieser Stelle eine veränderte Anordnung der Partikel nicht erzwingen, was ein Resultat dessen ist, dass die Kolloide dort an die Oberfläche binden, wo sie diese zuerst berühren. Sowohl die Verwendung von an die Partikelgröße als auch von an die elektrostatische Abstoßung angepassten Goldhalbschalen führt nicht zu einer bevorzugten Einlagerung der Partikel in die Mulden. Bei den an die elektrostatischen Abstoßungskräfte angepassten Halbschalen GS273 und GS310 ist hierbei sicherlich das Missverhältnis

zwischen Partikelgröße und Halbschalendurchmesser ausschlaggebend, was eher zu einer Adsorption an den Kanten und Dreiecksflächen führt. Eine Anpassung der Schalengröße an die durch elektrostatische Abstoßung erzeugten interpartikulären Abstände führte somit nicht zum gewünschten Erfolg, einer definierten Bindung von Silica-Nanopartikeln in Goldhalbschalen.

4.4.4.2 Bindung von aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in wässriger

Natriumchloridlösung an konkav strukturierte Goldoberflächen mittels QCM-D

Anhand der im vorangegangenen Abschnitt 4.3.2 diskutierten Ergebnisse wird in diesem Abschnitt nun eine neue Strategie für die gezielte Bindung von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln rSiNP137 in komplementär strukturierte Halbschalen entworfen. Um sowohl die durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln erzeugten interpartikulären Abstände zu beachten als auch besser an die Partikelgröße angepasste Halbschalen verwenden zu können, wurde auf die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Erkenntnisse zurückgegriffen. Auf glatten Goldoberflächen wurde dort eine definierte Minimierung der interpartikulären Abstände mit steigender Ionenstärke erzielt. In diesem Abschnitt wird dementsprechend die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln durch Verwendung wässriger Natriumchloridlösungen gesenkt, sodass kleinere, an die interpartikulären, elektrostatischen Abstoßungskräfte angepasste Goldhalbschalenstrukturen verwendet werden können. Auf diese Weise soll eine Bindung der Silica-Nanopartikel in den Halbschalen gegenüber der Bindung außerhalb favorisiert werden.

Die QCM-D-Experimente wurden analog der im Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise für Partikeldispersionen in wässriger Natriumchloridlösung auf glatten Goldoberflächen durchgeführt (Anhang 6A.86A.5). Es wurden Messungen in wässriger 1 mM, 0.5 mM, 0.25 mM und 0.05 mM Natriumchloridlösung auf Oberflächen mit konkav strukturierten Goldsubstraten gemacht, welche die Sensoroberfläche im Bereich von 10-80 % bedecken. Die konkav strukturierten Goldsubstrate wurden so gewählt, dass die Abstände der Mulden zueinander mit den interpartikulären Abständen bei entsprechender Ionenstärke auf glatten Goldoberflächen übereinstimmen (Abb. 4.4-8, Fall II). Demzufolge muss der Durchmesser der als Templat gewählten Polystyrol-Nanopartikel mit den

interpartikulären Abständen in Einklang stehen (vgl. Abb. 4.4-6) (Tabelle 4.4-4). Bei diesen Goldsubstraten beträgt der Schalendurchmesser ebenfalls wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert lediglich 85 % bis 90 % des Partikeldurchmessers. Die anhand der QCM-D-Messungen und durch Auswertung der REM-Aufnahmen gewonnenen Daten sind in Tabelle 4.4-4 mit entsprechenden Daten von glatten Goldoberflächen aufgeführt. Die Gleichgewichtswerte von Δf und ΔD werden, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, nicht mit den ermittelten Partikeldichten und Daten auf glatten Goldoberflächen korreliert.

Tabelle 4.4-4: Übersicht der Daten von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen im Vergleich mit analogen Versuchen auf glatten Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde in wässriger Natriumchloridlösung mittels QCM-D durchgeführt

	c_{NaCl}	d_{ps}	d_{Schalen}	Δf	ΔD	NN- Abstand	Partikel- dichte	Partikel in den Schalen
	[mM]	[nm]	[nm]	[Hz]	[ppm]	[nm]	[Partikel / μm^2]	[%]
GS181	1	200 ± 7	181 ± 15	-743 ± 5	25 ± 2	197 ± 22	18.8 ± 0.3	20 ± 1
glatte Oberfläche	1	-	-	-721 ± 5	31 ± 1	203 ± 24	19.3 ± 0.5	-
GS191	0.5	221 ± 13	191 ± 17	-650 ± 5	51 ± 1	207 ± 23	16.7 ± 0.4	41 ± 5
glatte Oberfläche	0.5	-	-	-648 ± 5	36 ± 1	221 ± 23	15.4 ± 0.7	-
GS216	0.25	249 ± 7	216 ± 18	-600 ± 15	40 ± 5	222 ± 26	15.5 ± 1.0	61 ± 3
glatte Oberfläche	0.25	-	-	-593 ± 5	38 ± 1	234 ± 23	13.4 ± 0.4	-
GS244	0.05	279 ± 9	244 ± 19	-460 ± 5	41 ± 1	250 ± 39	9.6 ± 0.6	19 ± 3
glatte Oberfläche	0.05	-	-	-410 ± 5	39 ± 1	295 ± 26	8.4 ± 0.4	-

Zur Analyse der Anordnung der Silica-Nanopartikel auf den konkav strukturierten Goldsubstraten wurden REM-Bilder aufgenommen (Abb. 4.4-17). Auf den ersten Blick zeigen sich unterschiedliche Verteilungen der Partikel auf und in den Halbschalen bei den verschiedenen Natriumchloridkonzentrationen. Zu beachten ist im Zuge der Auswertung die stets unterschiedliche Halbschalengröße, welche bei den verschiedenen konzentrierten Salzlösungen verwendet wurden.

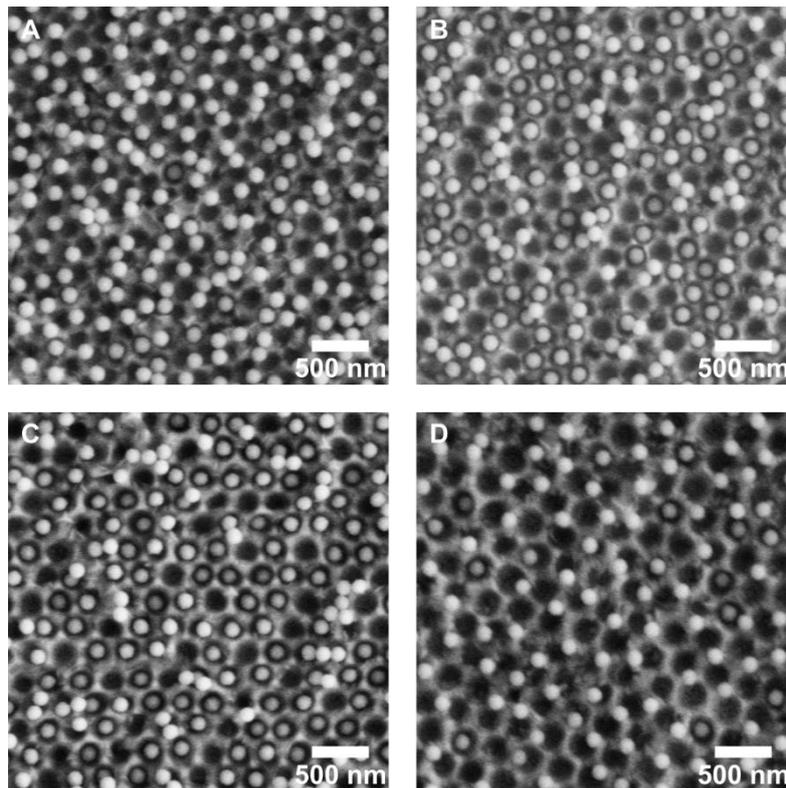


Abb. 4.4-17: REM-Aufnahmen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde in wässrigen Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration sowie entsprechend angepassten Goldsubstraten durchgeführt. (A) 1 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 181 \pm 15$ nm, (B) 0.5 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 191 \pm 17$ nm, (C) 0.25 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 216 \pm 18$ nm, (D) 0.05 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 244 \pm 19$ nm.

Bei der höchsten Natriumchloridkonzentration von 1 mM wurden als Templat für die konkav strukturierte Goldoberfläche Polystyrol-Nanopartikel mit einem Durchmesser von $d_{\text{PS}} = 200 \pm 7$ nm verwendet, was im Einklang mit dem interpartikulären Abstand in 1 mM Salzlösung auf glatter Goldoberfläche steht. Auf GS181 wurde eine Partikeldichte von 18.8 ± 0.3 Partikel pro μm^2 ermittelt, welche im gleichen Bereich wie auf glatter Oberfläche liegt. Bereits anhand der gezeigten REM-Aufnahme (Abb. 4.4-17 A) ist erkennbar, dass lediglich ein geringer Teil der Partikel, 20 ± 1 %, in die Goldhalbschalen gebunden hat, wohingegen die restlichen Nanopartikel außerhalb an Dreiecksflächen und Kanten adsorbiert sind. Der Abstand nächster Nachbarn der Kolloide auf GS181 ist mit einer Abweichung von 3 % nahezu identisch mit dem auf glatten Oberflächen. Mit 56 % Partikelaggregaten auf der konkav strukturierten Goldoberfläche liegt ein ähnlich hoher Anteil wie auf der glatten Oberfläche vor. Trotz der an die interpartikulären Abstände angepassten Schalen ist nur ein geringer Partikelanteil in den Halbschalen gebunden. Ein Grund kann an dieser Stelle wieder der Bindungsprozess an sich sein, bei welchem die

Partikel dort binden, wo sie die Goldoberfläche berühren. Da Halbschalengröße und Partikeldurchmesser hier nahe beieinanderliegen, werden durch an Kanten gebundene Partikel Halbschalen so blockiert, dass die nächstmögliche Bindungsposition wieder eine Kante ist. Auf diese Weise werden, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, Plätze in Halbschalen vom Bindungsprozess ausgeschlossen, zumal Kanten und Dreieckflächen aus geometrischen Gesichtspunkten leichter zu erreichen sind als Mulden.

Bei Verwendung von 0.5 mM Natriumchloridlösung und Halbschalen mit $d_{ps} = 221 \pm 13$ nm ergibt sich ein vielversprechenderes Ergebnis (Abb. 4.4-17 B). In diesem Fall wurden 41 % der Partikel innerhalb der Goldhalbschalen gebunden. Es wurde insgesamt eine Partikeldichte von 16.7 ± 0.4 Partikeln pro μm^2 erzielt, was im ähnlichen Bereich wie auf der glatten Goldoberfläche (15.4 ± 0.7 Partikel pro μm^2) liegt. Der Abstand nächster Nachbarn liegt mit 207 ± 23 nm unter dem auf glatten Goldoberflächen mit 221 ± 23 nm, was im Einklang mit den Partikeldichten steht. Aufgrund des hohen Anteils von Partikeln in nebeneinanderliegenden Goldhalbschalen, wurde der Abstand nächster Nachbarn dieser Partikel bestimmt. Dabei wurde ein Wert von 217 ± 22 nm erhalten, welcher nur minimal von $d_{ps} = 221 \pm 13$ nm abweicht. Bei genauerer Betrachtung der nicht in den Goldhalbschalen gebundenen Partikel fällt auf, dass diese vermehrt in Form von Aggregaten vorliegen, welche somit den mittleren Abstand nächster Nachbarn bei der Mittelung über alle Partikel senken. Warum diese Aggregate auftreten, kann an dieser Stelle nicht eindeutig erklärt werden, da die Partikel in Dispersion stabil sind. Es käme eine Destabilisierung der Partikel während der Messung in Frage, da die Partikel vor dem Auftreffen auf der Goldoberfläche sowohl durch einen in der Lösung befindlichen Schlauch als auch durch die Flusszelle der QCM einen gewissen Weg zurücklegen müssen und damit einer Vielzahl äußerer Faktoren ausgesetzt werden. Allerdings wird stets versucht, diese Faktoren bei allen Messungen konstant zu halten.

Eine ebenso erfolgreiche Messung bezüglich der Einlagerung der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel in die Goldhalbschalen wurde in 0.25 mM Natriumchloridlösung mit konkav geprägten Strukturen GS216 durchgeführt (Abb. 4.4-17 C). Generell wurde mit 15.5 ± 1.0 Partikeln pro μm^2 eine höhere Partikeldichte als auf der glatten Goldoberfläche mit 13.4 ± 0.4 Partikeln pro μm^2 bestimmt. Der Abstand nächster Nachbarn ist auf der konkav strukturierten Goldoberfläche 5 % geringer als auf der glatten Goldoberfläche, was

aus der höheren Partikeldichte resultiert. Es wurden fast zwei Drittel der Partikel in die Goldhalbschalen gebunden. Da bei dieser Probe ein Großteil der Silica-Nanopartikel in nebeneinander befindlichen Goldhalbschalen gebunden ist, wurde der Partikelabstand innerhalb der Schalen bestimmt. Dieser beläuft sich auf 232 ± 26 nm und ist damit etwa 7 % geringer als die Abstände der Goldhalbschalen zueinander. Dies ist ein Resultat der Position der Silica-Nanopartikel innerhalb der Goldhalbschalen, da aufgrund des höheren Durchmessers der Schalen im Vergleich zum Durchmesser der Silica-Nanopartikel die Partikel nicht exakt in der Schalenmitte gebunden sein müssen. Auffällig ist bei dieser Probe wieder das vermehrte Auftreten von Aggregaten, welche außerhalb der Mulden gebunden sind. Die Konzentration der Natriumchloridlösung alleine kann an dieser Stelle nicht als Begründung dienen, da in analogen Versuchen auf glatten Oberflächen deutlich weniger Aggregate in 0.25 mM Natriumchloridlösung im Vergleich zu 0.5 mM beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.3.2). Dementsprechend wird wie bereits beschrieben ein Einfluss externer Faktoren durch das Durchleiten der Partikeldispersion durch die Flusszelle der QCM auf die Stabilität vermutet.

Für weitere Erkenntnisse bezüglich der Bindung der Partikel in die Halbschalen wurde eine konkav strukturierte Goldoberfläche, GS244, mit in 0.05 mM Natriumchloridlösung dispergierten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln getestet. Bei diesem Versuch ergibt sich anhand der REM-Aufnahmen (Abb. 4.4-17 D) ein ähnliches Bild wie bei in Ethanol dispergierten Partikeln auf der konkav strukturierten Goldsubstrat GS310. Dabei ist ersichtlich, dass ein Großteil der Partikel in relativ regelmäßigen Abständen an die Kanten und Dreieckflächen des Goldsubstrats gebunden hat. Es befinden sich lediglich 19 % der Partikel innerhalb der Mulden. Die Partikeldichte liegt um ein Partikel pro μm^2 höher als auf der glatten Goldoberfläche. Der Abstand nächster Nachbarn ist 15 % niedriger als der auf glatten Goldoberflächen. Aufgrund der sichtbar regelmäßigen Anordnung der Silica-Nanopartikel außerhalb der Mulden wurde deren interpartikulärer Abstand bestimmt. Dieser weicht 10 % von dem auf der glatten Goldoberfläche ab. Dieses Missverhältnis zwischen Abstand der Goldschalen zueinander und interpartikulärem Abstand kann auf der einen Seite eine Erklärung für die geringe Bindung der Partikel in den Mulden bieten. Auf der anderen Seite besteht bei dieser Probe bereits ein großes Missverhältnis von über 40 % zwischen Partikel- und Goldhalbschalengröße, was eine Bindung in die Mulden weniger wahrscheinlich macht.

Die in den vorangegangenen Absätzen detailliert diskutierten Daten sind in Abb. 4.4-18 zusammenfassend und über mehrere unabhängige QCM-D-Versuche gemittelt dargestellt.

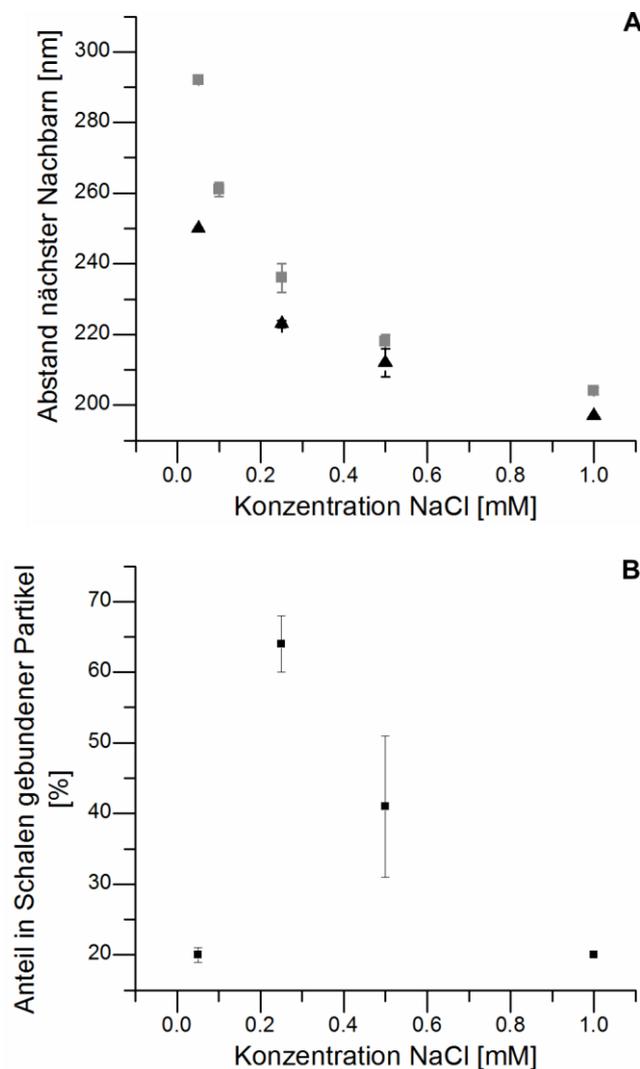


Abb. 4.4-18: (A) Auftragung der über mehrere unabhängige Versuche gemittelten, interpartikulären Abstände rauher, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf glatten (graues Viereck) und konkav strukturierten (schwarzes Dreieck) Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in unterschiedlich konzentrierten, wässrigen Natriumchloridlösungen durchgeführt. (B) Prozentualer Anteil von auf konkav strukturierten Goldsubstraten in die Mulden gebundenen Partikeln.

Hierbei ist zu beachten, dass die Abstände der Mulden des konkav strukturierten Goldsubstrats anhand der Abstände nächster Nachbarn der Silica-Nanopartikel auf glatten Goldoberflächen gewählt wurden. Auffällig ist, dass trotz ähnlicher interpartikulärer Abstände der Kolloide auf den konkav strukturierten und glatten Goldoberflächen dies nicht das alleinige Kriterium für eine erfolgreiche Bindung in die Mulden der konkav geprägten Struktur zu sein scheint. Das zeigt sich besonders deutlich bei Verwendung von 1 mM, wässriger Natriumchloridlösung. Aufgrund des hohen Aggregatanteils auf der konkav strukturierten Oberfläche, was in Einklang zu den Beobachtungen auf glatten

Oberflächen steht (vgl. Abschnitt 4.3.2), wurde dieser wenig vielversprechende Versuch als einziger der gezeigten lediglich einmal durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Anteil von in den Mulden gebundenen Partikeln auf der konkav strukturierten Goldoberfläche zunächst mit sinkender Natriumchloridkonzentration und damit steigendem interpartikulären Abstand sowie Muldendurchmesser zunimmt. Allerdings scheint dieser Trend nur bis zu einem bestimmten Verhältnis von Partikeldurchmesser und Muldengröße zu gelten. Bei einer Konzentration von 0.05 mM Natriumchlorid und dem damit einhergehenden größten Missverhältnis zwischen Partikel- und Muldendurchmesser ist eine signifikante Abnahme des in den Schalen befindlichen Kolloidanteils zu verzeichnen, was bereits zuvor diskutiert wurde. Dementsprechend ist es die Herausforderung solcher komplexen Systeme optimale Bedingungen durch eine feine Justierung der einzelnen Parameter zu schaffen. In diesem Unterabschnitt wurde somit eine erhöhte Bindung von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln in Goldhalbschalen im Vergleich zum vorangegangenen Unterabschnitt erzielt, die durch Einstellung der Größe der Goldhalbschalen in Abhängigkeit von der Natriumchloridkonzentration in der Partikeldispersion erreicht werden konnte.

4.4.5 Bindung sphärischer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel an konkav strukturierte Oberflächen ohne QCM-D

Da bereits auf glatten Goldoberflächen die Reproduzierbarkeit der QCM-D-Experimente im Schütteltischversuch gezeigt werden konnte (vgl. Unterabschnitt 4.3.1.2) und dabei zusätzlich durch Trocknungseffekte auftretende Partikelaggregate vermieden werden konnten, werden in diesem Abschnitt Partikelanordnungen mittels Schütteltischversuchen auf konkav strukturierten Goldsubstraten diskutiert. Auf diese Weise sollen die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Aggregate vermieden werden, welche vermutlich durch externe Einflüsse in der QCM entstanden sind. Gleichzeitig kann auf diese Weise untersucht werden, ob die Art, wie die Partikeldispersion über die konkav strukturierte Goldoberfläche geleitet wird, einen Einfluss auf die Anordnung der Partikel außerhalb oder innerhalb der Halbschalen hat. Dem gerichteten Partikelstrom in der Flusszelle der QCM, bei welchem gleichzeitig die Partikelkonzentration konstant gehalten wird, steht im Schütteltischversuch ein turbulenter Partikelfluss entgegen, wobei die

Partikelkonzentration durch die Bindung der Partikel an die Goldoberfläche zwar kontinuierlich, jedoch vernachlässigbar gering abnimmt.

Die Schütteltischversuche wurden analog zu denen auf glatten Goldoberflächen (vgl. Unterabschnitt 4.3.1.2), jedoch unter Verwendung konkav strukturierter Goldsubstrate durchgeführt. Es wurde ein Versuch auf einem konkav strukturierten Goldsubstrat mit $d_{\text{PS}} = 320 \pm 10$ nm und in Ethanol dispergierten Partikeln durchgeführt. Des Weiteren wurden Experimente in 0.25 mM und 0.05 mM Natriumchloridlösung auf entsprechend an die in diesem Lösungsmittel auf glatten Goldoberflächen ermittelten, interpartikulären Abstände angepasste Halbschalenstrukturen gemacht (vgl. Unterabschnitt 4.4.4.2). REM-Aufnahmen der getrockneten Oberflächen sind in Abb. 4.4-19 gezeigt. Die aus der Auswertung der REM-Bilder erhaltenen Daten sind in Tabelle 4.4-5 im Vergleich zu den Resultaten analoger QCM-D-Messungen aufgeführt.

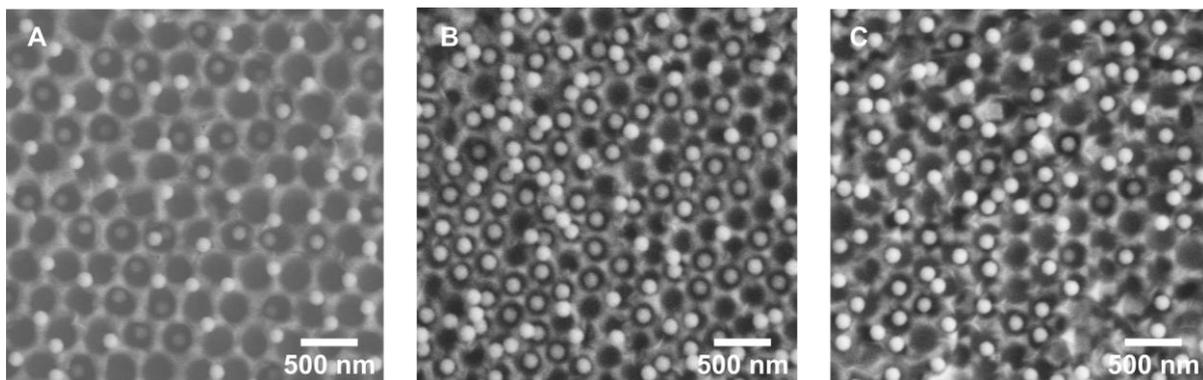


Abb. 4.4-19: REM-Aufnahmen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen. (A) Dispersionsmedium EtOH, $d_{\text{Schalen}} = 280 \pm 30$ nm, (B) 0.25 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 198 \pm 18$ nm, (C) 0.05 mM NaCl, $d_{\text{Schalen}} = 234 \pm 22$ nm. Der Adsorptionsprozess wurde mittels Schütteltisch durchgeführt.

Bei dem mit in Ethanol dispergierten Partikeln durchgeführten Schütteltischversuch auf GS280 wurden ähnliche Resultate wie im vergleichbaren QCM-D-Versuch erhalten. Die auf der Oberfläche ermittelte Partikeldichte liegt im Fehlerbereich selbiger bei der QCM-D-Messung. Der Abstand nächster Nachbarn weicht um lediglich 4 % ab. Ebenso wie bei der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten, komplementären QCM-D-Messung sind 35 % der Partikel in die Halbschalen gebunden, wohingegen der Rest an Dreiecksflächen oder Kanten bindet. Somit ist bei dieser Messung kein signifikanter Unterschied zwischen Schütteltischversuch und QCM-D-Experiment feststellbar. Die außerhalb der Schalen gebundenen Partikel weisen einen Abstand nächster Nachbarn von 308 ± 53 nm auf, was

dem interpartikulären Abstand auf glatten Goldoberflächen in Ethanol entspricht. Wie bereits in Abschnitt 4.4.4 beschrieben, scheinen zuvor außerhalb der Mulden gebundene Partikel die Bindung von Partikeln in diese zu verhindern. Auch veränderte, turbulente Strömungsverhältnisse, wie sie hier im Vergleich zum Fluss innerhalb der QCM-Flusszelle hervorgerufen werden, haben somit keinen Einfluss auf das Bindungsverhalten der Partikel.

Tabelle 4.4-5: Übersicht der Daten der Schütteltischversuche im Vergleich zu analogen QCM-D-Messungen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldsubstraten

	Dispersions- medium	d_{ps} [nm]	$d_{Schalen}$ [nm]	NN- Abstand [nm]	Partikel- dichte [Partikel / μm^2]	Partikel innerhalb der Schalen [%]
Schütteltisch						
GS280	EtOH	320 ± 10	280 ± 30	266 ± 62	8.0 ± 0.2	35 ± 6
QCM-D						
GS273	EtOH	316 ± 10	273 ± 17	277 ± 60	7.5 ± 0.7	37 ± 7
Schütteltisch						
GS207	0.25 mM NaCl	249 ± 7	207 ± 17	230 ± 30	12.2 ± 0.8	58 ± 6
QCM-D						
GS216	0.25 mM NaCl	249 ± 7	216 ± 18	222 ± 26	15.5 ± 1.0	61 ± 3
Schütteltisch						
GS234	0.05 mM NaCl	279 ± 9	234 ± 22	243 ± 54	8.7 ± 0.9	34 ± 7
QCM-D						
GS244	0.05 mM NaCl	279 ± 9	244 ± 19	250 ± 39	9.6 ± 0.6	19 ± 3

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen beim QCM-D-Versuchs in 0.25 mM Natriumchloridlösung auf konkav strukturierten Goldsubstraten konnten ebenfalls im Schütteltischversuch reproduziert werden. Bei letzterem wurde eine 20 % geringere Partikeldichte als im analogen QCM-D-Versuch erhalten. Der Abstand nächster Nachbarn ist 4 % höher auf der konkav strukturierten Goldoberfläche beim Schütteltischversuch. Es befinden sich 58 % der Silica-Nanopartikel innerhalb der Goldhalbschalen, was mit dem Wert des QCM-D-Versuches in Einklang steht. Wie bei diesem wurde auch beim Schütteltischversuch der Abstand nächster Nachbarn der ausschließlich innerhalb der Goldhalbschalen befindlichen Partikel bestimmt. Dabei wurde ein gleicher interpartikulärer Abstand ermittelt. Beim Schütteltischversuch ist ein wesentlicher Anteil an Aggregaten von 41 % sichtbar, welcher jedoch signifikant niedriger als der beim QCM-D-Versuch ermittelte von 60 % ist. An dieser Stelle ist zu beachten, dass

bei der Zählung der Aggregate auch Konstellationen eingeschlossen sind, bei welchen sich ein Partikel in einer Halbschale befindet auf deren Kante ebenfalls ein weiteres Partikel gebunden ist und somit keine echten Aggregate sind. An diesem Beispiel zeigt sich, dass über Partikelbindung mittels Schütteltisch zwar Aggregate minimiert, aufgrund der Miterfassung von Partikelkonstellationen, welche keine realen Aggregate darstellen, jedoch nicht komplett vermieden werden können. Dennoch sind auch reale Aggregate bei dem Schütteltischversuch sichtbar.

Für den Schütteltischversuch mit Nanopartikeln in 0.05 mM Natriumchloridlösung auf konkav strukturierter Goldoberfläche sind 34 % der Partikel in die Halbschalen gebunden. Hingegen liegt in äquivalenten QCM-D-Experimenten der Anteil von in den Halbschalen befindlichen Partikeln mit 20 ± 1 % wesentlich darunter. Sowohl die Abstände nächster Nachbarn auf der Oberfläche als auch die Partikeldichten liegen bei beiden Methoden im gleichen Bereich. Aufgrund der gleichen Charge der als Templat verwendeten Polystyrol-Nanopartikel sind die Schalenabstände, welche diesbezüglich von Bedeutung sind, bei beiden Versuchen identisch. Für dieses System kann kein entscheidender Parameter gefunden werden, welcher die Differenz des in die Halbschalen gebundenen Partikelanteils zwischen QCM-D-Versuchen und Schütteltischversuch erklärt, zumal die QCM-D-Versuche reproduziert wurden.

4.4.6 Entfernung von außerhalb der Goldmulden befindlichen Nanopartikeln auf konkav strukturierten Oberflächen mittels Ultraschall

In der Literatur konnte die spezifische Bindung von Nanopartikeln oder Liposomen in Mulden durch chemisch unterschiedliche Funktionalisierung der Mulden im Vergleich zur restlichen Oberfläche erzielt werden.^[233,258] Bei dem in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen System erfolgt die Bindung der Kolloide in den Halbschalen jedoch ohne zusätzliche Funktionalisierung der Oberfläche, was eine enorme Vereinfachung darstellt. Da dabei Partikel auch außerhalb der Mulden an die Goldoberoberfläche binden, wird in diesem Abschnitt eine einfache Methode für deren Entfernung beschrieben, sodass definierte Partikel-in-Schale-Strukturen erhalten werden.

Bei bereits mit Nanopartikeln im QCM-D-Experiment verwendeten Sensoren mit glatter Goldoberfläche können die Kolloide vollständig entfernt und die Oberfläche wiederverwendet werden. Dazu werden die QCM-Sensoren im Ultraschallbad mit wässriger Natriumlaurylsulfat (SDS) -Lösung und Behandlung mit UV/Ozon gereinigt. Aus diesem Grund erschien eine Behandlung der konkav strukturierten Goldsubstrate im Ultraschallbad in SDS-Lösung ein möglicher Weg, um außerhalb der Goldmulden gebundene Partikel zu entfernen. Dies ist jedoch lediglich unter der Prämisse möglich, dass die in den Halbschalen gebundenen Nanopartikel schlechter abzulösen sind als die außerhalb gebundenen. Aus diesem Grund wurde zunächst lediglich eine fünfminütige Ultraschallbehandlung eines mit Nanopartikeln versehenen, konkav strukturierten Goldsubstrats in SDS durchgeführt. Wie sich dabei im REM zeigte, lag ein Großteil der Partikel auf der Goldoberfläche nach der Ultraschallbehandlung außerhalb der Schalen in Form von Aggregaten vor, wobei Partikel in den Halbschalen immer noch vorhanden waren. Um derartige Aggregate auf der Oberfläche zu vermeiden und von der Oberfläche gelöste Partikel zu dispergieren, wurde als Lösungsmittel Ethanol verwendet und das Goldsubstrat länger (30 min) im Ultraschallbad behandelt. Danach zeigten sich im REM konkav strukturierte Goldsubstrate, welche lediglich Partikel innerhalb der Halbschalen aufwiesen. Um die Stabilität der in den Halbschalen gebundenen Partikel weiter zu testen, wurden diese Strukturen mit UV/Ozon und im Anschluss wieder im Ultraschall mit Ethanol behandelt. Ein Unterschied zum vorherigen Schritt konnte an dieser Stelle nicht festgestellt werden. Das Ergebnis dieses Tests ist in Abb. 4.4-20 A gezeigt.

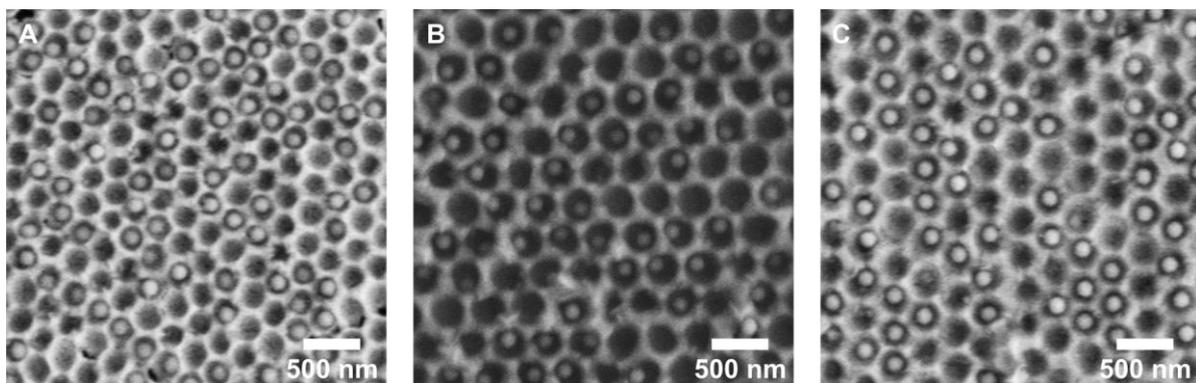


Abb. 4.4-20: REM-Aufnahmen von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen mit (A) $d_{\text{Schalen}} = 191 \pm 17$ nm, (B) $d_{\text{Schalen}} = 280 \pm 30$ nm und (C) $d_{\text{Schalen}} = 244 \pm 19$ nm und nach Behandlung mit Ultraschall in SDS, EtOH und UV/Ozon (A) oder mit Ultraschall lediglich in Ethanol (B, C).

Des Weiteren wurden mit gebundenen Nanopartikeln versehene, konkav strukturierte Goldsubstrate für 30 min lediglich in Ethanol im Ultraschallbad behandelt. Auch in diesen Fällen wurden ausschließlich Partikel innerhalb der Goldhalbschalen beobachtet (Abb. 4.4-20 B, C). Das heißt, dass zur Entfernung außerhalb von Goldhalbschalen gebundener Partikeln bereits eine Behandlung der Substrate mit Ultraschall in Ethanol genügt. An dieser Stelle ist jedoch zu erwähnen, dass auch Bereiche auf der Oberfläche beobachtet wurden, in welchen sich keinerlei Partikel mehr befanden. Das bedeutet, dass durch diesen Reinigungsprozess auch Partikel aus den Halbschalen entfernt werden können, welche wahrscheinlich schlechter darin gebunden sind als andere. Wie in Abb. 4.4-20 sichtbar ist, wurden die Tests mit unterschiedlich großen Halbschalen durchgeführt, sodass ein Einfluss der Halbschalengröße auf das Ergebnis ausgeschlossen werden kann. Die Behandlung des konkav strukturierten Goldsubstrats im Ultraschallbad für längere Zeiträume, mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und UV/Ozon zeigt nicht nur die Stärke der Bindung der Partikel in den Halbschalen, sondern auch die Stabilität der konkav strukturierten Goldsubstrate an sich und deren Bindung an die Silizium- beziehungsweise Siliziumdioxid-Oberflächen. Lediglich vereinzelt, bei einer von drei Oberflächen, wurde das Goldsubstrat während der Behandlung mit Ultraschall teilweise entfernt.

Zum Vergleich wurde eine glatte Goldoberfläche mit daran gebundenen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln für 5 min in Ethanol im Ultraschallbad behandelt und nach dem Trocknen im REM begutachtet. Bei dieser Probe waren lediglich vereinzelt Partikel auf der Goldoberfläche sichtbar (geschätzte fünf auf der kreuzweise gescannten Oberfläche eines QCM-Sensors von 0.8 cm^2). Aufgrund des Ablösens der Silica-Nanopartikel nach kurzer Behandlung im Ultraschallbad auf glatter Goldoberfläche, wurde getestet, ob eine fünfminütige Behandlung von mit Silica-Nanopartikeln belegten Halbschalen bereits genügt, um außerhalb der Mulden gebundene Partikel zu entfernen. Die Ergebnisse für die zwei Proben GS194 und GS273 sind in Abb. 4.4-21 A und B gezeigt.

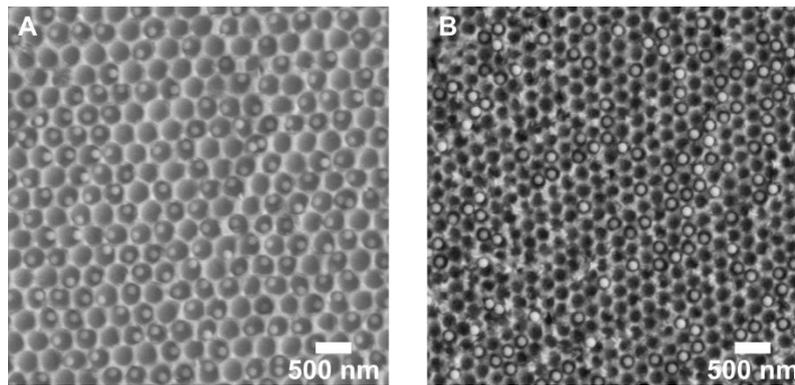


Abb. 4.4-21: REM-Aufnahmen rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) auf konkav strukturierten Goldoberflächen mit (A) $d_{\text{Schalen}} = 273 \pm 17$ nm und (B) $d_{\text{Schalen}} = 194 \pm 16$ nm nach 5 min Behandlung mit Ultraschall in Ethanol.

Bei beiden Proben wurden die Partikel aus ethanolischer Dispersion an die konkav strukturierten Goldoberflächen gebunden, wobei etwa zwei Drittel der Partikel außerhalb der Halbschalen gebunden waren (vgl. Tabelle 4.4-5). In Abb. 4.4-21 ist nun erkennbar, dass sich keine weiteren Partikel mehr außerhalb der Halbschalen befinden. Gleichzeitig waren bei diesen Proben auch keine Bereiche im REM sichtbar, welche ausschließlich leere Halbschalen aufwiesen. Dementsprechend ist eine kurzzeitige Behandlung der Oberflächen in Ethanol im Ultraschallbad bereits ausreichend, um außerhalb der Halbschalen gebundene Nanopartikel zu entfernen. Auf diese Weise wird gleichzeitig ein Herauslösen der Partikel aus den Halbschalen während der Ultraschallbehandlung vermieden.

Die starke Bindung der Partikel in den Halbschalen kann zum einen auf verstärkte multivalente Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Durch die konkav geprägte Struktur sollten die sphärischen Nanopartikel mehr Bindungen als im Falle einer glatten Oberfläche ausbilden können. Zum anderen können geometrische Aspekte in Hinblick auf die Ultraschallbehandlung einen Einfluss haben. Durch Ultraschall wird in der Lösung Kavitation erzeugt, das heißt die Bildung und das Kollabieren von Gasblasen in der Flüssigkeit. Durch das Platzen der Blasen werden lokal extreme Drücke, Temperaturen und Schockwellen erzeugt, sowie in der Nähe von festen Oberflächen auch Flüssigkeitsstrahlen mit hoher Geschwindigkeit.^[259,260] Aufgrund der komplexen Dynamik der Kavitation entstehen Wechselwirkungen mit auf festen Oberflächen befindlichen Partikeln, welche so entfernt werden können.^[261] Generell entsteht Kavitation bei Vorhandensein von festen Oberflächen in der Lösung hauptsächlich an diesen, was auf das Auftreten von sub-mikroskopischen Lufttaschen an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zurückzuführen ist. Die

Größe der Gasblasen ist im Bereich von $100\ \mu\text{m}$.^[260,262] Eine mit konkav geprägten Strukturen versehene Oberfläche könnte dementsprechend in den Mulden befindliche Partikel von der Dynamik der Kavitation abschirmen, sodass diese Kolloide an dem Substrat gebunden bleiben.

Der Anteil der mit Partikeln belegten Schalen beträgt bei GS273 $57 \pm 7\%$ und bei GS194 $22 \pm 2\%$. Im Vergleich mit den ursprünglich auf der Oberfläche gebundenen Partikeln ist dies ein Anteil von etwa 78% für GS273 und 51% für GS194. Da die Anteile der in den Schalen gebundenen Partikel auf beiden Oberflächen zuvor im Bereich von 35% lagen, müssen zusätzlich noch ursprünglich außerhalb der Mulden befindliche Partikel durch die Ultraschallbehandlung in die Mulden gelangt sein. Somit werden durch diese Methode nicht nur außerhalb der Goldschalen gebundene Kolloide entfernt, sondern durch das Ablösen von den Kanten in eine stabile Bindungsposition in den Mulden gebracht.

Insgesamt stellt die Behandlung mit Ultraschall ein schnelles und effektives Verfahren zur Entfernung außerhalb der Halbschalen befindlicher Nanopartikel dar. Dementsprechend können auf diese einfache Weise definierte Partikel-in-Schale-Strukturen erhalten werden.

4.4.7 Zusammenfassende Betrachtung

Ziel der Experimente in diesem Unterkapitel war die Etablierung von konkav strukturierten QCM-Sensoren für QCM-D-Bindungsexperimente, die Verfolgung sowie Steuerung des Adsorptionsprozesses von Silica-Nanopartikeln auf diesen Oberflächen und die Darstellung definierter Partikel-in-Schale-Strukturen. Solche Adsorptionsprozesse wurden in der Literatur soweit bekannt noch nicht analysiert. Für die gezielte Herstellung von derartigen Partikel-in-Schale-Strukturen sind lediglich einige wenige, aufwändige Verfahren bekannt.

Zur Darstellung konkav strukturierter QCM-Sensoren dienen aus Polystyrol-Nanopartikeln bestehende kolloidale Kristalle als Template, welche mit Gold besputtert wurden. Diese Goldschicht wurde nach chemischer Bindung auf die Siliziumdioxid-Oberfläche der QCM-Sensoren durch Herauslösen der Polystyrol-Nanopartikel übertragen. Auf diese Weise erhielt der Sensor eine konkav strukturierte Goldoberfläche. Vorteilhaft bei diesem Prozess ist sowohl die Möglichkeit der Übertragung der Goldschicht auf Oberflächen unterschiedlicher Materialien durch Wahl eines geeigneten Linkers für die

chemische Bindung als auch die mögliche Verwendung von Strukturen anderer Materialien und Morphologien anstelle einer Goldschicht. Die Herausforderung hierbei ist die feste Bindung der Metallstruktur an die Sensoroberfläche, da andernfalls keine QCM-D-Messungen durchgeführt werden können. Es wurden sowohl Übertragungen als auch QCM-D-Experimente mit unterschiedlichen Dicken der Goldschicht durchgeführt, wobei sich eine Golddicke von 300 nm als am geeignetsten herausstellte. Mit dieser Schichtdicke können sowohl ein effektiver Übertragungsprozess auf die Sensoroberfläche als auch QCM-D-Messungen durchgeführt werden. Generell bietet dieses Verfahren zur Darstellung von strukturierten Sensoren die Möglichkeit, bei Verwendung verschiedener Materialien oder Strukturierungen Adsorptionsprozesse im QCM-D-Experiment auf vielfältigen Oberflächen zu verfolgen.

Bei der Untersuchung der Bindung von in Ethanol dispergierten Kolloiden an das konkav strukturierte Goldsubstrat ergab sich, dass die Partikel an der Stelle zu binden scheinen, an der sie auf die Oberfläche treffen. Dies steht in Einklang mit dem Adsorptionsprozess auf glatten Oberflächen. Dementsprechend wurde deutlich, dass weder an die Partikelgröße noch an die interpartikuläre, elektrostatische Abstoßung angepasste Goldhalbschalen zu einer ausschließlichen Bindung der Partikel in die Mulden führen. Es waren stets Partikel außerhalb dieser an das Goldsubstrat gebunden. Als limitierende Faktoren wurden hierbei zum einen die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln ausgemacht, welche bei an die Partikelgröße angepassten Halbschalen eine gezielte Bindung in nebeneinanderliegenden Schalen verhindert. Zum anderen führt eine Bindung von Kolloiden auf Goldsubstraten mit an die interpartikuläre, elektrostatische Abstoßung angepassten Schalenabständen nicht zu einer ausschließlichen Adsorption der Partikel in die Mulden aufgrund der damit einhergehenden Verwendung von etwa doppelt so großen Schalendurchmessern im Vergleich zum Partikeldurchmesser. Bei Verwendung von Ethanol als Dispersionsmedium konnte somit maximal ein Drittel der Silica-Nanopartikel in den Halbschalen gebunden werden.

Um durch Minderung der interpartikulären, elektrostatischen Abstoßung angepasste, kleinere Goldhalbschalendurchmesser nutzen zu können, wurde wässrige Natriumchloridlösung als Dispersionsmedium verwendet. Dies beruht auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.3.2, in welchem die gezielte Minimierung der interpartikulären Abstände durch

eine Erhöhung der Ionenstärke gezeigt wurde. Dementsprechend wurde für jede Ionenstärke des Dispersionsmediums individuell der Abstand der Goldhalbschalen gewählt. Auf diese Weise konnte ein maximaler Anteil an Silica-Nanopartikeln von 61 % in die Halbschalen gebunden werden. Dennoch befanden sich außerhalb der Mulden gebundene Partikel auf dem konkav strukturierten Goldsubstrat, welche zum Großteil in Form von Aggregaten vorlagen. Da für das Auftreten dieser Aggregate ein Einfluss externer Faktoren vermutet wurde, wurde die Adsorption der Kolloide auf dem konkav strukturierten Goldsubstrat ohne Flusszelle, lediglich durch Schütteln der Oberfläche in der Partikeldispersion durchgeführt. Weder in Ethanol noch in wässriger Natriumchloridlösung konnten dabei Unterschiede zu den QCM-D-Experimenten beobachtet werden, da aufgrund der schweren Unterscheidbarkeit als Aggregate auch Kombinationen erfasst werden, bei welchen sich Partikeln auf den Rändern von besetzten Mulden befinden und keine Aggregate im eigentlichen Sinne sind.

Da durch Anpassung von Schalengröße und elektrostatischer Abstoßung eine Bindung von Partikeln außerhalb der Goldmulden nicht vermieden werden konnte, wurde die Entfernung der außerhalb der Halbschalen befindlichen Partikel untersucht. Hierbei stellte sich eine fünfminütige Ultraschallbehandlung der mit Partikeln versehenen konkav strukturierten Goldoberfläche in Ethanol als simple und effektive Methode heraus. Diese Vorgehensweise stellt ein einfaches Verfahren für die Darstellung großflächiger, auf einer Oberfläche fixierter Partikel-in-Schale-Strukturen dar, welches eine Alternative zu derzeitig bekannten Verfahren ist. Da derartige Strukturen bereits vielversprechende Resultate bezüglich plasmonischer Verstärkungseffekte an der Kontaktfläche zwischen Partikel und Schale gezeigt haben, sollten diese Anordnungen hinsichtlich deren optischer Anwendungsmöglichkeiten untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen, ist, insbesondere bezüglich deren Darstellung durch direkte Selbstanordnungsprozesse von Nanopartikeln aus Dispersion auf festen Substraten, bisher wenig Forschungsfortschritt zu verzeichnen gewesen. Bei derartigen Verfahren, welche an der Flüssig-Fest-Grenzfläche stattfinden, ist ein anschließender Trocknungsprozess der Substrate notwendig. Während dieses Trocknungsprozesses auftretende Aggregation von auf der Oberfläche befindlichen Partikeln ist bisher der entscheidende, limitierende Faktor dieser Methoden. Ziel dieser Arbeit war es daher, den Adsorptions- und Selbstanordnungsprozess repulsiver Kolloide und deren gezielte Steuerung zu untersuchen. Als Modellsystem wurden in dieser Arbeit aminofunktionalisierte und damit positiv geladene Silica-Nanopartikel sowie Goldsubstrate verwendet. Der Adsorptionsprozess der Kolloide wurde mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsdetektion (QCM-D) verfolgt und die optische Analyse der Strukturen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vorgenommen.

Unterkapitel 4.1: Nicht dicht gepackte, kolloidale Monolagen

Im ersten Unterkapitel des Ergebnis- und Diskussionsteils dieser Arbeit wird ein einfacher Prozess für die Darstellung nicht dicht gepackter, kolloidaler Monolagen beschrieben. Dieser beruht auf der direkten Selbstanordnung von sich im Dispersionsmedium Ethanol elektrostatisch abstoßenden Silica-Nanopartikel auf einem nanoskopisch rauen Goldsubstrat in der Flusszelle einer QCM-D. Die Bindung der Kolloide an das Substrat erfolgt über multivalente Amino-Gold-Bindungen aufgrund der Aminofunktionalisierung der Kolloidoberfläche. Die bei ähnlichen Prozessen in der Literatur während des Trocknens der Oberfläche auftretenden Partikelaggregate werden über eine Erhöhung der Reibungskräfte zwischen Nanopartikeln und Substrat durch Verwendung von Silica-Nanopartikeln mit rauer Oberflächenmorphologie sowie eines langsamen Trocknungsprozesses weitgehend eingeschränkt. Durch eine stark kovalente Bindung der Nanopartikel an das zuvor funktionalisierte Substrat kann eine weitere Reduzierung des Aggregatanteils bei gleichzeitiger Beschleunigung des Trocknungsprozesses erzielt werden. Diese einfache Methode bietet das Potential auch für weitere Partikel- und Oberflächenmaterialien genutzt

zu werden und stellt somit eine vielseitige Alternative zu bisherigen Verfahren für die Darstellung kolloidaler Monolagen dar.

Unterkapitel 4.2: Modifikationen von nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen

Im anschließenden Unterkapitel werden Beispiele für die vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten der dargestellten, nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen demonstriert. Durch die Bindung von wesentlich größeren Polystyrol-Nanopartikeln über elektrostatische Wechselwirkungen an eine nicht dicht gepackte Silica-Monolage wird die Darstellung binärer, nicht dicht gepackten Strukturen gezeigt. Diese Vorgehensweise ist ebenfalls auf andere Materialien sowie Nanopartikel anderer Größen übertragbar, da sie lediglich auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Ein weiteres Beispiel ist in diesem Zusammenhang die Bindung identisch großer, negativ geladener Silica-Nanopartikel an die aus positiv geladenen Silica-Nanopartikeln bestehende, nicht dicht gepackte Monolage. Diese Variante stellt ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Dimeren auf Oberflächen dar. Weitere Modifikationen werden durch die chemische beziehungsweise physikalische Goldabscheidung auf den nicht dicht gepackten Silica-Monolagen gezeigt. Die chemische Goldabscheidung sollte gezielt und ausschließlich auf der Nanopartikeloberfläche stattfinden, um nicht dicht gepackte Kern-Schale-Partikel zu erhalten. Allerdings wurde ebenfalls Gold auf dem Substrat abgeschieden, weshalb in diesem Zusammenhang noch untersucht werden muss, wie dies vermeidbar ist. Durch die physikalische Goldabscheidung (Besputtern mit Gold) konnten nach Entfernen der Nanopartikel nicht dicht gepackte Lochstrukturen auf der Oberfläche erhalten werden, was die Eignung der hier dargestellten Monolagen für deren Einsatz als Templat zeigt. Derartige Lochstrukturen werden insbesondere im Zusammenhang mit deren Einsatzmöglichkeiten als plasmonische Sensoren untersucht.^[263] Generell bieten die in dieser Arbeit gezeigten Modifikationsvarianten nur einen beispielhaften Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten, die physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Monolagen zu verändern oder diese zur Darstellung weiterer Strukturen zu nutzen.

Unterkapitel 4.3: Steuerung der interpartikulären Abstände bei nicht dicht gepackten, kolloidalen Monolagen

Die gezielte Einstellung der Abstände zwischen den Nanopartikeln der nicht dicht gepackten Monolagen ist für die Verwendung als Templat^[15] oder plasmonische

Strukturen^[23] von Bedeutung. Eine Steuerung der interpartikulären Abstände wurde durch Variation des Dispersionsmediums in Hinblick auf die Permittivität sowie die Ionenstärke untersucht. Experimentell wurde eine Abhängigkeit der interpartikulären Abstände bezüglich der Permittivität von auf Substraten befindlichen Kolloiden soweit bekannt noch nicht beschrieben. Durch Verwendung verschiedener Dispersionsmedien zeigte sich mit sinkender Permittivität eine tendenzielle Abnahme der Abstände nächster Nachbarn zwischen den Kolloiden. An dieser Stelle könnte noch weiter untersucht werden, inwiefern Lösungsmittelgemische eine Feinjustierung der interpartikulären Abstände ermöglichen.

Der Einfluss der Ionenstärke auf die interpartikulären Abstände ist in der Literatur bereits experimentell nachgewiesen worden. Ungeklärt blieb dabei jedoch, wie ausgedehnt derartige, durch Selbstanordnungsprozesse erzeugte Strukturen sind und wie hoch der Anteil an Partikelaggregaten auf den Oberflächen ist, beziehungsweise wie dieser vermieden werden kann. Eine definierte Einstellung der interpartikulären Abstände kann durch Verwendung wässriger Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentrationen als Dispersionsmedien erzielt werden. Gleichzeitig wird dabei ein deutlicher Anstieg des Anteils an Partikelaggregaten mit geringer werdenden interpartikulären Abständen sichtbar. Durch Verwendung einer zu den QCM-D-Versuchen alternativen Methode können bei entsprechender Natriumchloridkonzentration identische interpartikuläre Abstände bei gleichzeitiger Minimierung des Aggregatanteils auch bei hohen Ionenstärken erzeugt werden. Dieses Verfahren beruht auf dem Zufügen eines Substrates in eine Partikeldispersion in einem einfachen Zentrifugenröhrchen sowie der Durchführung des Adsorptionsprozesses mit Hilfe eines Schütteltisches und kommt daher ohne teures Equipment aus.

Unterkapitel 4.4: Bindung sphärischer Nanopartikel an konkav strukturierte Goldoberflächen

Im letzten Unterkapitel des Ergebnis- und Diskussionsteils wird der Einfluss strukturierter Substrate auf den Adsorptionsprozess von Nanopartikeln mittels QCM-D untersucht. Dafür wird zunächst die Darstellung von mit konkaven Goldstrukturen versehenen QCM-Sensoren sowie deren Verwendung im QCM-D-Experiment etabliert. Derartige Sensoren wurden bisher noch nicht erfolgreich im QCM-D-Versuch verwendet. Die Darstellung der mit definierten Oberflächen versehenen Sensoren erfolgt durch die chemische Bindung einer Metallstruktur an die Oberfläche des QCM-Sensors. Bereits geringe Anteile von auf

der Sensoroberfläche schlecht gebundenen Strukturen verhindern hierbei die Durchführung der QCM-D-Messungen. Durch deren Entfernung im Ultraschallbad ist eine Verwendung der Sensoren im QCM-D-Experiment im Anschluss möglich. Dieses Verfahren bietet potentiell die Möglichkeit, andere Materialien und Strukturen für den Übertragungsprozess zu verwenden. Dies würde die Durchführung von Adsorptionsprozessen im QCM-D-Experiment auf unterschiedlichsten Oberflächen ermöglichen.

Durch die optische Analyse der an die konkave Struktur adsorbierten Nanopartikel mittels REM wurde festgestellt, dass die Adsorption von sich elektrostatisch abstoßenden Nanopartikeln nicht allein durch Verwendung eines strukturierten Substrates gesteuert werden kann, sondern gleichzeitig die elektrostatische, interpartikuläre Abstoßung auf dieses abgestimmt werden muss. Derartige Adsorptionsprozesse wurden soweit bekannt in der Literatur noch nicht beschrieben und können insbesondere in Hinblick auf die Darstellung nicht dicht gepackter kolloidaler Monolagen auf strukturierten Oberflächen von Interesse sein.

Um definierte Partikel-in-Schale-Strukturen zu erhalten, werden konkav strukturierte Goldsubstrate mit an die interpartikulären Abstände angepassten Schalenabstände verwendet. Die Abstände nächster Nachbarn zwischen den Kolloiden werden dabei über die Ionenstärke des Dispersionsmediums variiert. Um letztendlich definierte Partikel-in-Schale-Strukturen zu erhalten, wurden die außerhalb der Goldmulden befindlichen Nanopartikel mittels Ultraschall entfernt. Auf diese Weise wurde ein neues und einfaches Verfahren für die Darstellung großflächiger und definierter, auf einer Oberfläche fixierter Partikel-in-Schale-Strukturen gezeigt. Durch entsprechende Funktionalisierung von Nanopartikeln anderer Materialien, sollte diese Methode die Darstellung von vielfältigen Partikel-in-Schale-Strukturen ermöglichen. Aufgrund bereits nachgewiesener plasmomischer Verstärkungseffekte an der Kontaktfläche von Partikeln und Schale sollten diese Strukturen insbesondere in Hinblick auf optische Anwendungen untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] W.-L. Min, B. Jiang, P. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3914–3918.
- [2] Y.-C. Chen, Z.-S. Huang, H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25495–25505.
- [3] Y. Li, J. Zhang, S. Zhu, H. Dong, F. Jia, Z. Wang, Z. Sun, L. Zhang, Y. Li, H. Li et al., *Adv. Mater.* **2009**, 4731–4734.
- [4] S. Lin, *Science* **1998**, *282*, 274–276.
- [5] Q. Yu, H. Huang, R. Chen, H. Yang, X. Peng, Z. Ye, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18089–18094.
- [6] F. Li, M. B. Wilker, A. Stein, *Langmuir* **2012**, *28*, 7484–7491.
- [7] J. M. McLellan, M. Geissler, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10830–10831.
- [8] a) P. C. Ray, H. Yu, P. P. Fu, *J. Environ. Sci. Health Pt. C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **2009**, *27*, 1–35; b) G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, P. L. Urban, *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2587–2595.
- [9] H. Cong, B. Yu, J. Tang, Z. Li, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7774–7800.
- [10] a) A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott, *Bioinsp. Biomim.* **2007**, *2*, S126–34; b) N. A. Patankar, *Langmuir* **2004**, *20*, 8209–8213.
- [11] a) L. Dellieu, M. Sarrazin, P. Simonis, O. Deparis, J. P. Vigneron, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 24701; b) S. Pogodin, J. Hasan, V. A. Baulin, H. K. Webb, V. K. Truong, T. H. Phong Nguyen, V. Boshkovikj, C. J. Fluke, G. S. Watson, J. A. Watson et al., *Biophys. J.* **2013**, *104*, 835–840.
- [12] X. Liu, N. Gozubenli, B. Choi, P. Jiang, T. Meagher, B. Jiang, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 55603.
- [13] C.-H. Sun, W.-L. Min, N. C. Linn, P. Jiang, B. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 231105.
- [14] N. C. Linn, C.-H. Sun, P. Jiang, B. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 101108.
- [15] N. Vogel, S. Goerres, K. Landfester, C. K. Weiss, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1719–1734.
- [16] D.-G. Choi, H. K. Yu, S. G. Jang, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7019–7025.
- [17] X. Yan, J. Yao, G. Lu, X. Li, J. Zhang, K. Han, B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7688–7689.

- [18] X. Li, T. Wang, J. Zhang, X. Yan, X. Zhang, D. Zhu, W. Li, X. Zhang, B. Yang, *Langmuir* **2010**, *26*, 2930–2936.
- [19] L. Isa, K. Kumar, M. Müller, J. Grolig, M. Textor, E. Reimhult, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5665–5670.
- [20] S. P. Bhawalkar, J. Qian, M. C. Heiber, L. Jia, *Langmuir* **2010**, *26*, 16662–16666.
- [21] P. Jiang, T. Prasad, M. J. McFarland, V. L. Colvin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 11908.
- [22] D. G. Grier, *Nature* **2003**, *424*, 810–816.
- [23] M. K. Kinnan, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7496–7501.
- [24] B. Stein, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2014**.
- [25] F. M. Huang, D. Wilding, J. D. Speed, A. E. Russell, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1221–1226.
- [26] C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases* **2007**, *2*, MR17.
- [27] S. Horikoshi, N. Serpone (Hrsg.) *Microwaves in nanoparticle synthesis. Fundamentals and applications*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, **2013**.
- [28] D. Wang, H. Möhwald, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 459–468.
- [29] Y. Xin, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- [30] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [31] D. Vollath, *KONA* **2007**, *25*, 39–55.
- [32] L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O. K. Tan, *Mater. Lett.* **2001**, *51*, 108–114.
- [33] J. M. Cheon, J. H. Lee, Y. Song, J. Kim, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *389*, 175–179.
- [34] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745.
- [35] K. Phiwdang, S. Suphankij, W. Mekprasart, W. Pecharapa, *Energy Procedia* **2013**, *34*, 740–745.
- [36] A. Khan, A. Rashid, R. Younas, R. Chong, *Int. Nano Lett.* **2016**, *6*, 21–26.
- [37] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [38] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- [39] K. D. Hartlen, Athanasopoulos, Aristidis P. T., V. Kitaev, *Langmuir* **2008**, *24*, 1714–1720.

- [40] a) M. Morga, Z. Adamczyk, D. Kosior, *Electrochim. Acta* **2016**, *206*, 409–418; b) A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, A. C. Kummel, *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 132–158.
- [41] a) B. G. Trewyn, S. Giri, I. I. Slowing, V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.* **2007**, 3236–3245; b) I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225–1236.
- [42] H.-H. Yang, S.-Q. Zhang, X.-L. Chen, Z.-X. Zhuang, J.-G. Xu, X.-R. Wang, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1316–1321.
- [43] a) C. S. Thompson, R. A. Fleming, M. Zou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *115*, 108–113; b) X. Liu, J. He, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 148–152.
- [44] S. Dekkers, P. Krystek, R. J. B. Peters, D. P. K. Lankveld, B. G. H. Bokkers, P. H. van Hoeven-Arentzen, H. Bouwmeester, A. G. Oomen, *Nanotoxicology* **2011**, *5*, 393–405.
- [45] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [46] A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1–18.
- [47] G. Bogush, M. A. Tracy, C. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95–106.
- [48] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids Surf.* **1990**, *50*, 321–339.
- [49] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13664–13665.
- [50] K. Y. Win, S.-S. Feng, *Biomaterials* **2005**, *26*, 2713–2722.
- [51] O. D. Velev, E. W. Kaler, *Langmuir* **1999**, *15*, 3693–3698.
- [52] A. Rogach, A. Sussha, F. Caruso, G. Sukhorukov, A. Kornowski, S. Kershaw, H. Möhwald, A. Eychmüller, H. Weller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 333–337.
- [53] J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang, N. Ming, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 4466–4470.
- [54] D. Qiu, T. Cosgrove, A. M. Howe, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2233–2238.
- [55] A. J. Paine, W. Luymes, J. McNulty, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3104–3109.
- [56] S. T. Ha, O. O. Park, S. H. Im, *Macromol. Res.* **2010**, *18*, 935–943.
- [57] L. Lazar, S. A. M. Hesp, G. E. Kmicik-Lawrynowicz, *Part. Sci. Technol.* **2000**, *18*, 103–120.
- [58] Q. Li, U. Jonas, X. S. Zhao, M. Kappl, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2008**, *3*, 255–268.
- [59] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, V. Starov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *134-135*, 151–166.

- [60] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058–1072.
- [61] Bishop, Kyle J M, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600–1630.
- [62] a) B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim USSR* **1941**, *14*, 633; b) E. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [63] T. F. Tadros (Hrsg.) *Colloids and interface science series, Vol. 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [64] N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, *Soft Matter* **2012**, *8*, 4044.
- [65] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 527–538.
- [66] B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *165*, 255–285.
- [67] D. M. Schaefer, M. Carpenter, B. Gady, R. Reifenberger, L. . Demejo, D. S. Rimai, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1995**, *9*, 1049–1062.
- [68] P. J. van Zwol, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson, *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 31606.
- [69] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 383–401.
- [70] A. Thill, O. Spalla, *Langmuir* **2002**, *18*, 4783–4789.
- [71] S. Watanabe, M. Miyahara, K. Higashitani, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104704.
- [72] S. Degand, G. Lamblin, C. C. Dupont-Gillain, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *392*, 219–225.
- [73] M. Semmler, J. Rička, M. Borkovec, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *165*, 79–93.
- [74] S. Watanabe, M. T. Miyahara, *Adv. Powder Technol.* **2010**, *21*, 57–63.
- [75] J. Feder, *J. Theor. Biol.* **1980**, *87*, 237–254.
- [76] M. R. Oberholzer, J. M. Stankovich, S. L. Carnie, D. Y. Chan, A. M. Lenhoff, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *194*, 138–153.
- [77] Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala, P. Belouschek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *48*, 151–280.
- [78] N. Choudhury, S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7493–7500.
- [79] J. J. Gray, R. T. Bonnecaze, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1366.
- [80] N. V. Dziomkina, G. J. Vancso, *Soft Matter* **2005**, *1*, 265–279.
- [81] J. H. Holtz, A. A. Sanford, *Nature* **1997**, *389*, 829–832.

- [82] a) D. A. Mazurenko, R. Kerst, J. I. Dijkhuis, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 213903-1-213903-4; b) V. L. Colvin, *MRS Bull.* **2011**, *26*, 637–641.
- [83] I. Gourevich, H. Pham, J. E. N. Jonkman, E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1472–1479.
- [84] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. Del Campo, U. Jonas, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6265–6311.
- [85] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311.
- [86] S. Watanabe, M. T. Miyahara, *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 897–907.
- [87] a) K. A. Willets, Van Duyne, Richard P., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297; b) J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, Van Duyne, Richard P., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 442–453.
- [88] S.-G. Park, S. Y. Lee, S. G. Jang, S.-M. Yang, *Langmuir* **2010**, *26*, 5295–5299.
- [89] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. Del Campo, U. Jonas, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6265–6311.
- [90] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1992**, *8*, 3183–3190.
- [91] M. H. Kim, S. H. Im, O. O. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1329–1335.
- [92] P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778–13786.
- [93] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2108–2116.
- [94] B. van Duffel, Ras, Robin H. A., F. C. de Schryver, R. A. Schoonheydt, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3333–3336.
- [95] V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2013**, *15*, 75–78.
- [96] F. Meseguer, R. Fenollosa, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4577.
- [97] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, *274*, 959–960.
- [98] E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 283.
- [99] F. A. Denis, P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, C. Mustin, P. G. Rouxhet, Y. F. Dufrêne, *Langmuir* **2002**, *18*, 819–828.
- [100] Y. Yu, B. Ai, H. Möhwald, Z. Zhou, G. Zhang, B. Yang, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4549–4555.
- [101] Y. Yu, L. Gan, G. Zhang, B. Yang, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *405*, 51–58.
- [102] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718–8729.

- [103] J. P. Hoogenboom, C. Rétif, E. de Bres, M. van de Boer, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 205–208.
- [104] J. P. Hoogenboom, D. L. J. Vossen, C. Faivre-Moskalenko, M. Dogterom, A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4828.
- [105] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3305–3315.
- [106] E. Garnett, P. Yang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1082–1087.
- [107] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- [108] A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2763–2803.
- [109] J. Wang, Q. Li, W. Knoll, U. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15606–15607.
- [110] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, Y. Zhang, N. Ran, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1506–1510.
- [111] G. Zhang, D. Wang, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 236–245.
- [112] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, Van Duyne, Richard P., *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1947–1952.
- [113] J. C. Hulthen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, Van Duyne, Richard P., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3854–3863.
- [114] K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z. P. Huang, P. F. Wu, D. Steeves, M. Sennett, M. Giersig, D. V. G. L. N. Rao, D. L. Carnahan et al., *Nano Lett.* **2003**, *3*, 13–18.
- [115] X. Meng, X. Zhang, L. Ye, D. Qiu, *Langmuir* **2014**, *30*, 7024–7029.
- [116] Z.-X. Lu, A. Namboodiri, M. M. Collinson, *ACS Nano* **2008**, *2*, 993–999.
- [117] H. L. Chen, S. Y. Chuang, C. H. Lin, Y. H. Lin, *Opt. Express* **2007**, *15*, 14793.
- [118] a) M. C. Gwinner, E. Koroknay, L. Fu, P. Patoka, W. Kandulski, M. Giersig, H. Giessen, *Small* **2009**, *5*, 400–406; b) C. L. Haynes, Van Duyne, Richard P., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599–5611; c) G. Zhang, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5616–5617.
- [119] A. Kosiorek, W. Kandulski, H. Glaczynska, M. Giersig, *Small* **2005**, *1*, 439–444.
- [120] X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz, Van Duyne, Richard P., *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1503–1507.
- [121] B. J. Y. Tan, C. H. Sow, T. S. Koh, K. C. Chin, A. T. S. Wee, C. K. Ong, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11100–11109.

- [122] H. Zeng, X. Xu, Y. Bando, U. K. Gautam, T. Zhai, X. Fang, B. Liu, D. Golberg, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3165–3172.
- [123] H. Xu, W. A. Goedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4694–4696.
- [124] Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 744–748.
- [125] G. Zhang, D. Wang, Z.-Z. Gu, J. Hartmann, H. Möhwald, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5268–5274.
- [126] a) M. A. Ray, L. Jia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2020–2022; b) P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3710–3711.
- [127] P. Hanarp, M. Käll, D. S. Sutherland, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5768–5772.
- [128] C. Urban, P. Schurtenberger, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *207*, 150–158.
- [129] V. A. Hackley, J. D. Clogston, *Measuring the Hydrodynamic Size of Nanoparticles in Aqueous Media Using Batch-Mode Dynamic Light Scattering*, Springer Science + Business Media, New York, **2011**.
- [130] R. Finsy, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *52*, 79–143.
- [131] "DelsaTMNano Submicron Particle Size and Zeta Potential", zu finden unter <https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/techdocs?docname=B08631AA.pdf>, **2011**. Zuletzt geprüft am 23.05.2016.
- [132] J. Wagner, *Chem. Ing. Tech.* **1986**, *58*, 578–583.
- [133] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 194–224.
- [134] A. Liese, L. Hilterhaus, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6236–6249.
- [135] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM*, 3. Aufl., Springer, New York, **2008**.
- [136] "Scanning Electron Microscope A To Z. Basic Knowledge For Using The SEM", zu finden unter http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=598&Command=Core_Download&language=en-US&PortalId=2&TabId=320, **2005**. Zuletzt geprüft am 23.05.2016.
- [137] T. Ludwig, "Kapitel 4: Rasterelektronenmikroskop", zu finden unter <https://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~hb6/labor/rem/REM-kurzes-Skriptum.pdf>. Zuletzt geprüft am 23.05.2016.

- [138] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier, *Micron* **2007**, *38*, 390–401.
- [139] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho et al., *Prog. Solid State Chem.* **2014**, *42*, 1–21.
- [140] "Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8000 Series", zu finden unter <https://hitachi.com/sites/default/files/literature/SU8000FamilyBrochure.pdf>. Zuletzt geprüft am 23.05.2016.
- [141] A. Janshoff, H.-J. Galla, C. Steinem, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4164–4195.
- [142] M. C. Dixon, *J. Biomol. Tech.* **2008**, *19*, 151–158.
- [143] G. Sauerbrey, *Z. Physik* **1959**, *155*, 206–222.
- [144] P. Bingen, G. Wang, N. F. Steinmetz, M. Rodahl, R. P. Richter, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8880–8890.
- [145] I. Reviakine, D. Johannsmann, R. P. Richter, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 8838–8848.
- [146] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid et al., *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676–682.
- [147] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2354–2359.
- [148] G. Bogush, C. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 19–34.
- [149] A. P. Philipse, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *266*, 1174–1180.
- [150] C. Goroncy, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, **in Arbeit**.
- [151] C. Graf, Q. Gao, I. Schütz, C. N. Noufele, W. Ruan, U. Posselt, E. Korotianskiy, D. Nordmeyer, F. Rancan, S. Hadam et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 7598–7613.
- [152] J. Lahiri, L. Isaacs, J. Tien, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 777–790.
- [153] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524–534.
- [154] D. G. Duff, A. Baiker, *Langmuir* **1993**, *9*, 2310–2317.
- [155] J. Hu, W. Li, J. Chen, X. Zhang, X. Zhao, *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2922–2926.
- [156] S. Hrapovic, Y. Liu, G. Enright, F. Bensebaa, J. H. T. Luong, *Langmuir* **2003**, *19*, 3958–3965.
- [157] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718–8729.

- [158] P. Kralchevsky, V. Paunov, I. Ivanov, K. Nagayama, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 79–94.
- [159] S. Morisada, S. Kojima, T. Sumi, H. Kawakita, K. Ohto, *Colloid Polym Sci* **2015**, *293*, 2985–2993.
- [160] Carcouët, Camille C. M. C., van de Put, Marcel W. P., B. Mezari, Magusin, Pieter C. M. M., J. Laven, P. H. H. Bomans, H. Friedrich, A. C. C. Esteves, Sommerdijk, Nico A. J. M., van Benthem, Rolf A. T. M. et al., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1433–1438.
- [161] A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154*, 481–501.
- [162] C. Grunewald, *Masterarbeit*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [163] D. Johannsmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4516–4534.
- [164] <http://www.biolinscientific.com/q-sense/services/?card=QS9>. Zuletzt geprüft am 26.02.2017.
- [165] E. Senkara-Barwijuk, T. Kobiela, K. Lebed, M. Lekka, *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *36*, 103–109.
- [166] B.-K. Pong, J.-Y. Lee, B. L. Trout, *Langmuir* **2005**, *21*, 11599–11603.
- [167] J. Qian, S. P. Bhawalkar, Y. Xu, L. Jia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3111–3118.
- [168] C. Grunewald, M. Schmulde, C. N. Noufele, C. Graf, T. Risse, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 10642–10649.
- [169] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, V. N. Paunov, *Langmuir* **2000**, *16*, 1969–1979.
- [170] a) Hsu, J.-P., Liu B.-T., *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *198*, 186–189; b) B. Pacakova, A. Mantlikova, D. Niznansky, S. Kubickova, J. Vejpravova, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 206004.
- [171] A. Thill, O. Spalla, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *217*, 143–151.
- [172] J. Qian, S. P. Bhawalkar, Y. Xu, L. Jia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3111–3118.
- [173] M. H. Korayem, M. Zakeri, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6503–6513.
- [174] R. Fuchs, T. Weinhart, J. Meyer, H. Zhuang, T. Staedler, X. Jiang, S. Luding, *Granul. Matter* **2014**, *16*, 281–297.
- [175] I. I. Marochkin, O. V. Dorofeeva, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *991*, 182–191.
- [176] E. Pensa, E. Cortes, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat, M. H. Fonticelli, G. Benitez, A. A. Rubert, R. C. Salvarezza, *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 1183–1192.

- [177] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [178] I. R. Quevedo, A. L. Olsson, R. J. Clark, J. G. Veinot, N. Tufenkji, *Environ. Eng. Sci.* **2014**, *31*, 326–337.
- [179] a) H. K. Choi, Y. J. Yang, O. O. Park, *Langmuir* **2014**, *30*, 103–109; b) T. Chen, D. P. Chang, R. Jordan, S. Zauscher, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 397–403; c) Y. Kim, R. K. Claus, F. Limanto, R. S. Fearing, R. Maboudian, *Langmuir* **2013**, *29*, 8395–8401.
- [180] F. A. Denis, P. Hanarp, D. S. Sutherland, Y. F. Dufrêne, *Langmuir* **2004**, *20*, 9335–9339.
- [181] a) J. Yu, Q. Yan, D. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1922–1926; b) D. Wang, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 244–247; c) Z. Zhou, Q. Yan, Q. Li, X. S. Zhao, *Langmuir* **2007**, *23*, 1473–1477.
- [182] a) P.-Y. Wang, S. S.-C. Hung, H. Thissen, P. Kingshott, R. C.-B. Wong, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36845; b) P.-Y. Wang, H. Pingle, P. Koegler, H. Thissen, P. Kingshott, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2545–2552; c) P.-Y. Wang, H. Thissen, P. Kingshott, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4477–4488.
- [183] K.-Y. Tsao, H.-P. Tsai, K.-Y. A. Lin, Y.-X. He, H. Yang, *Langmuir* **2016**, *32*, 12869–12875.
- [184] Q. Zhao, C. E. Finlayson, C. G. Schaefer, P. Spahn, M. Gallei, L. Herrmann, A. V. Petukhov, J. J. Baumberg, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1494–1500.
- [185] a) B. L. Frey, R. M. Corn, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3187–3193; b) N. Patel, C. D. Martyn, H. Mark, J. H. Richard, *Langmuir* **1997**, *13*, 6485–6490.
- [186] Y. Zheng, L. Rosa, T. Thai, S. H. Ng, D. E. Gómez, H. Ohshima, U. Bach, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 240–249.
- [187] T. P. Rivera, O. Lecarme, J. Hartmann, R. L. Inglebert, D. Peyrade, *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 1089–1092.
- [188] P. Albella, T. Shibanuma, S. A. Maier, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 18322.
- [189] a) J. Yan, P. Liu, Z. Lin, H. Wang, H. Chen, C. Wang, G. Yang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2968–2980; b) P. Albella, M. A. Poyli, M. K. Schmidt, S. A. Maier, F. Moreno, J. J. Sáenz, J. Aizpurua, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13573–13584; c) T. Shibanuma, P. Albella, S. A. Maier, *Nanoscale* **2016**, *8*, 14184–14192.

- [190] U. Zywiets, M. K. Schmidt, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, J. Aizpurua, B. N. Chichkov, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 913–920.
- [191] M. Ibisate, Z. Zou, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1627–1632.
- [192] a) J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 891–894; b) J. Liu, K. E. McBean, N. Harris, M. B. Cortie, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *140*, 195–198.
- [193] a) C. L. Haynes, Van Duyne, Richard P., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599–5611; b) A. Nemiroski, M. Gonidec, J. M. Fox, P. Jean-Remy, E. Turnage, G. M. Whitesides, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11061–11070.
- [194] a) L. G. Olson, Y.-S. Lo, Beebe, J. M. Harris, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4268–4276; b) S. Yochelis, E. Katzir, Y. Kalcheim, V. Gutkin, O. Millo, Y. Paltiel, *J. Nanotechnol.* **2012**, *2012*, 1–8.
- [195] D. Goia, E. Matijević, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *146*, 139–152.
- [196] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [197] K. Kubiak, Z. Adamczyk, J. Maciejewska, M. Oćwieja, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11807–11819.
- [198] C. Werdinius, L. Österlund, B. Kasemo, *Langmuir* **2003**, *19*, 458–468.
- [199] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, B. Kasemo, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *214*, 23–36.
- [200] a) J. M. Patete, X. Peng, J. M. Serafin, S. S. Wong, *Langmuir* **2011**, *27*, 5792–5805; b) G. A. Rance, A. N. Khlobystov, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7400–7406; c) M. Corricelli, N. Depalo, E. Fanizza, D. Altamura, C. Giannini, D. Siliqi, R. Di Mundo, F. Palumbo, V. G. Kravets, A. N. Grigorenko et al., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7579–7590.
- [201] a) Magdalena Oćwieja, Zbigniew Adamczyk, Katarzyna Kubiak, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *376*, 1–11; b) M. Bloemen, W. Brullot, T. T. Luong, N. Geukens, A. Gils, T. Verbiest, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1100.
- [202] V. S. Chernyshev, R. Rachamadugu, Y. H. Tseng, D. M. Belnap, Y. Jia, K. J. Branch, A. E. Butterfield, L. F. 3. Pease, P. S. Bernard, M. Skliar, *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 3285–3301.
- [203] M. Kosmulski, P. Eriksson, C. Brancewicz, J. B. Rosenholm, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *162*, 37–48.

- [204] Lide, David R., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [205] I. Carton, A. R. Brisson, R. P. Richter, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9275–9281.
- [206] K. V. Woan, W. M. Sigmund, *Langmuir* **2011**, *27*, 5377–5385.
- [207] M. M. Hatlo, L. Lue, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1582–1596.
- [208] Peter van Os. schriftliche Mitteilung, **2016**.
- [209] C. Grunewald, M. Schmutte, C. Graf, T. Risse, *Publikation in Vorbereitung*.
- [210] Johnson, C. A., Lenhoff, Abraham M., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 587–599.
- [211] H. Matsuoka, T. Harada, K. Kago, H. Yamaoka, *Langmuir* **1996**, *12*, 5588–5594.
- [212] M. Semmler, E. K. Mann, J. Rička, M. Borkovec, *Langmuir* **1998**, *14*, 5127–5132.
- [213] E. S. Kooij, Brouwer, E. A. Martijn, H. Wormeester, B. Poelsema, *Langmuir* **2002**, *18*, 7677–7682.
- [214] A. O. Lundgren, F. Björefors, Olofsson, Linda G M, H. Elwing, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3989–3992.
- [215] K. Joshi, T. Muangnapoh, M. D. Stever, J. F. Gilchrist, *Langmuir* **2015**, *31*, 12348–12353.
- [216] S.-W. Bian, I. A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, V. H. Grassian, *Langmuir* **2011**, *27*, 6059–6068.
- [217] M. R. Böhmer, van der Zeeuw, Erik A., G. J. Koper, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 242–250.
- [218] D. Johannsmann, I. Reviakine, R. P. Richter, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8167–8176.
- [219] C. Grunewald. mündliche Mitteilung, **2016**, Berlin.
- [220] D. Johannsmann, I. Reviakine, E. Rojas, M. Gallego, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8891–8899.
- [221] a) S. Srivastava, D. Nykypanchuk, M. Fukuto, O. Gang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9857–9866; b) P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, B. Kasemo, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *12*, 429–432.
- [222] M. Semmler, J. Rička, M. Borkovec, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *165*, 79–93.
- [223] J. N. Israelachvili (Hrsg.) *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, **2011**.
- [224] J. Ye, L. Lagae, G. Maes, P. van Dorpe, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14394.

- [225] J. Ye, P. van Dorpe, W. van Roy, G. Borghs, G. Maes, *Langmuir* **2009**, *25*, 1822–1827.
- [226] Q. Zhou, H. Zhao, F. Pang, Q. Jing, Y. Wu, J. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 514–518.
- [227] J. Ye, C. Chen, L. Lagae, G. Maes, G. Borghs, P. van Dorpe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11222–11224.
- [228] J. Fisher, B. Zhao, C. Lin, M. Berry, P. S. May, S. Smith, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24976–24982.
- [229] a) V. Sharma, D. Xia, C. C. Wong, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *J. Mater. Res.* **2011**, *26*, 247–253; b) Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, J. McLellan, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 907–918.
- [230] D. Xia, A. Biswas, D. Li, S. R. J. Brueck, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1427–1432.
- [231] M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Coyle, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 90–93.
- [232] Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 267–271.
- [233] M. Kang, S. Yu, N. Li, C. R. Martin, *Langmuir* **2005**, *21*, 8429–8438.
- [234] N. J. Wittenberg, H. Im, T. W. Johnson, X. Xu, A. E. Warrington, M. Rodriguez, S.-H. Oh, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7555–7564.
- [235] Christelle N. Noufele, *Masterarbeit*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [236] P. H. Toy in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [237] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 16615.
- [238] H.-L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803–1810.
- [239] M. Yoldi, C. Arcos, B.-R. Paulke, R. Sirera, W. González-Viñas, E. Görnitz, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, *28*, 1038–1043.
- [240] Y.-H. Ye, F. LeBlanc, A. Haché, V.-V. Truong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 52.
- [241] Z. Cai, J. Teng, Q. Yan, X. S. Zhao, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *402*, 37–44.
- [242] H. K. Choi, M. H. Kim, S. H. Im, O. O. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1594–1600.
- [243] Y. Zhang, Y. Qian, Z. Liu, Z. Li, D. Zang, *Eur. Phys. J. E* **2014**, *37*, 38.
- [244] L. Shmuylovich, A. Q. Shen, H. A. Stone, *Langmuir* **2002**, *18*, 3441–3445.

- [245] S. Yang, M. I. Lapsley, B. Cao, C. Zhao, Y. Zhao, Q. Hao, B. Kiraly, J. Scott, W. Li, L. Wang et al., *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 720–730.
- [246] X. Wang, C. Lao, E. Graugnard, C. J. Summers, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1784–1788.
- [247] H. Zhang, G. Duan, G. Liu, Y. Li, X. Xu, Z. Dai, J. Wang, W. Cai, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2460–2468.
- [248] Y. Liu, Z. Li, W. Zhong, L. Zhang, W. Chen, Q. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 389.
- [249] C. Li, G. Hong, H. Yu, L. Qi, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3206–3211.
- [250] a) Y. Su, S. Ye, Y. Hou, S. shi, S. Li, F. Gao, J. Du, *Microelectron. Eng.* **2014**, *115*, 6–12; b) H. Endo, Y. Mochizuki, M. Tamura, T. Kawai, *Langmuir* **2013**, *29*, 15058–15064.
- [251] a) Y. M. Sabri, S. J. Ippolito, J. Tardio, V. Bansal, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6741; b) N. Horzum, D. Tascioglu, C. Özbek, S. Okur, M. M. Demir, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5761–5768; c) P. Larki, Y. M. Sabri, K. M. M. Kabir, A. Nafady, A. E. Kandjani, S. K. Bhargava, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 92303–92311; d) S. Wannapaiboon, M. Tu, K. Sumida, K. Khaletskaya, S. Furukawa, S. Kitagawa, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23385–23394; e) T. W. Chao, C. J. Liu, A. H. Hsieh, H. M. Chang, Y. S. Huang, D. S. Tsai, *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 95–100.
- [252] J. Bognár, J. Szűcs, Z. Dorkó, V. Horváth, R. E. Gyurcsányi, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 4703–4709.
- [253] a) J. Singh, J. E. Whitten, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19088–19096; b) M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, H. Komiyama, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *181*, 307–316.
- [254] Y. Xue, X. Li, H. Li, W. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4348.
- [255] J. Liu, K. E. McBean, N. Harris, M. B. Cortie, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *140*, 195–198.
- [256] Q-Sense, *Q-Sense E1 Operator Manual*, **2010**.
- [257] R. P. Richter, A. Brisson, *Langmuir* **2004**, *20*, 4609–4613.
- [258] N. D. Kalyankar, M. K. Sharma, S. V. Vaidya, D. Calhoun, C. Maldarelli, A. Couzis, L. Gilchrist, *Langmuir* **2006**, *22*, 5403–5411.
- [259] T. S. H. Leong, G. J. O. Martin, M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *35*, 605–614.
- [260] V. Belova, D. A. Gorin, D. G. Shchukin, H. Mohwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7129–7133.

- [261] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, N. Pala, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 104–128.
- [262] L. Zhang, V. Belova, H. Wang, W. Dong, H. Möhwald, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2244–2248.
- [263] a) P. Zheng, S. K. Cushing, S. Suri, N. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 21211–21219; b) A. E. Cetin, D. Etezadi, B. C. Galarreta, M. P. Busson, Y. Eksioğlu, H. Altug, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 1167–1174.
- [264] Jasmin Grabowski, *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2014**.

Anhang

Anhang A Zusätzliche Daten und Abbildungen

A.1 QCM-D- und REM-Daten der Selbstanordnung von glatten Silica-Nanopartikeln auf nicht funktionalisierter Goldoberfläche (Ergänzung Abschnitt 4.1.1)

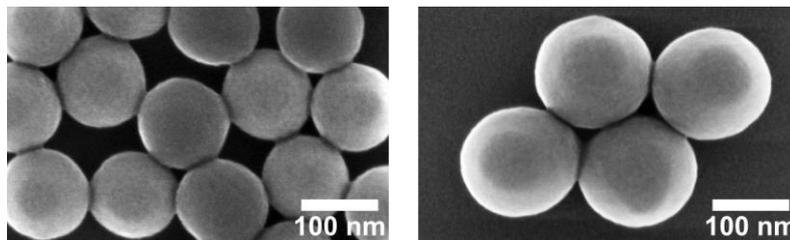


Abb. A-1: REM-Aufnahmen von glatten Silica-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 118 ± 3 nm (links) und 162 ± 4 nm (rechts).

Tabelle A-1: Datenübersicht von glatten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in Ethanol durchgeführt

	d_{REM} [nm]	d_{DLS} [nm]	Zeta-Potential [mV]	R_q [nm]	Δf [Hz]	ΔD [ppm]	NN-Abstand [nm]	q_A [mmol]
sSiNP118	118 ± 3	141 ± 2	50 ± 4	1.2 ± 0.3	-345 ± 5	41 ± 1	268 ± 29	10.2 ± 0.4
sSiNP162	162 ± 4	169 ± 3	53 ± 2	1.3 ± 0.4	-473 ± 5	40 ± 1	340 ± 32	6.2 ± 0.8

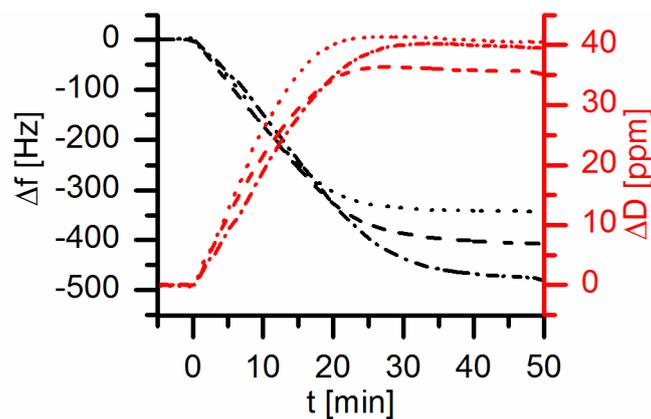


Abb. A-2: QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von glatten, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit $d = 118 \pm 3$ nm (gepunktete Kurven), $d = 136 \pm 4$ nm (gestrichelte Kurven) und $d = 162 \pm 4$ nm (gestrichelt-gepunktete Kurven) auf Goldoberflächen. Die Versuche wurden in Ethanol durchgeführt.

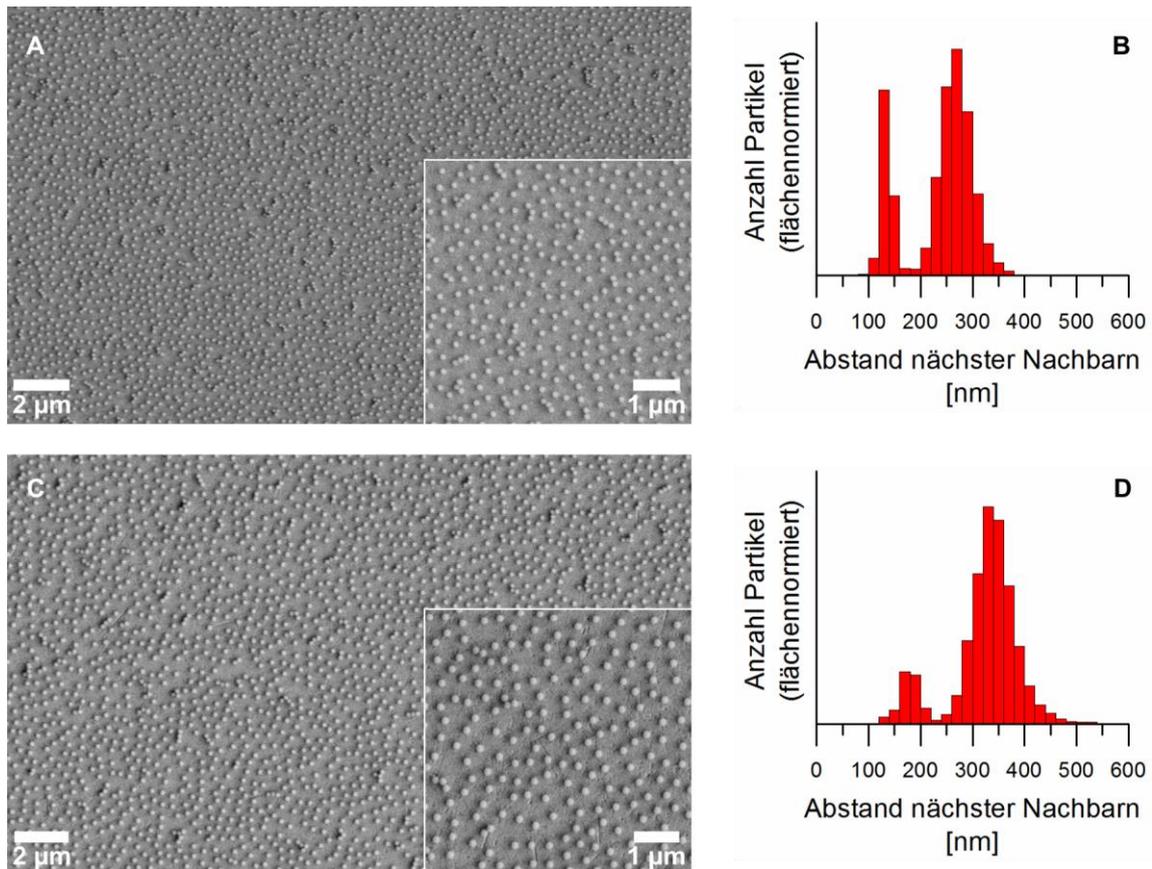


Abb. A-3: REM-Aufnahmen der zweidimensionalen Anordnung von aminofunktionalisierten, glatten Silica-Nanopartikeln ((A) $d = 118 \pm 3$ nm, (C) $d = 162 \pm 4$ nm) auf einer Goldoberfläche. Die dazugehörigen Histogramme (B, D) zeigen die Verteilung der Abstände nächster Nachbarn. Der Adsorptionsprozess wurde in Ethanol durchgeführt. Diese Anordnungen sind für 50 % der Gesamtoberfläche typisch.

A.2 Datenübersicht der Selbstanordnung von Silica-Nanopartikeln in Wasser auf MUA-funktionalisierter Goldoberfläche (Ergänzung Abschnitt 4.1.2)

Tabelle A-2: Datenübersicht glatter und rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel auf MUA-funktionalisierten Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in Wasser durchgeführt

	d_{REM} [nm]	d_{DLS} [nm]	Zeta-Potential [mV]	NN-Abstand [nm]
rSiNP137	137 ± 4	163 ± 7	41 ± 2	368 ± 38
sSiNP136	118 ± 3	165 ± 7	26 ± 3	274 ± 27
sSiNP118	136 ± 4	187 ± 5	38 ± 15	317 ± 35
sSiNP162	162 ± 4	201 ± 13	24 ± 2	335 ± 40

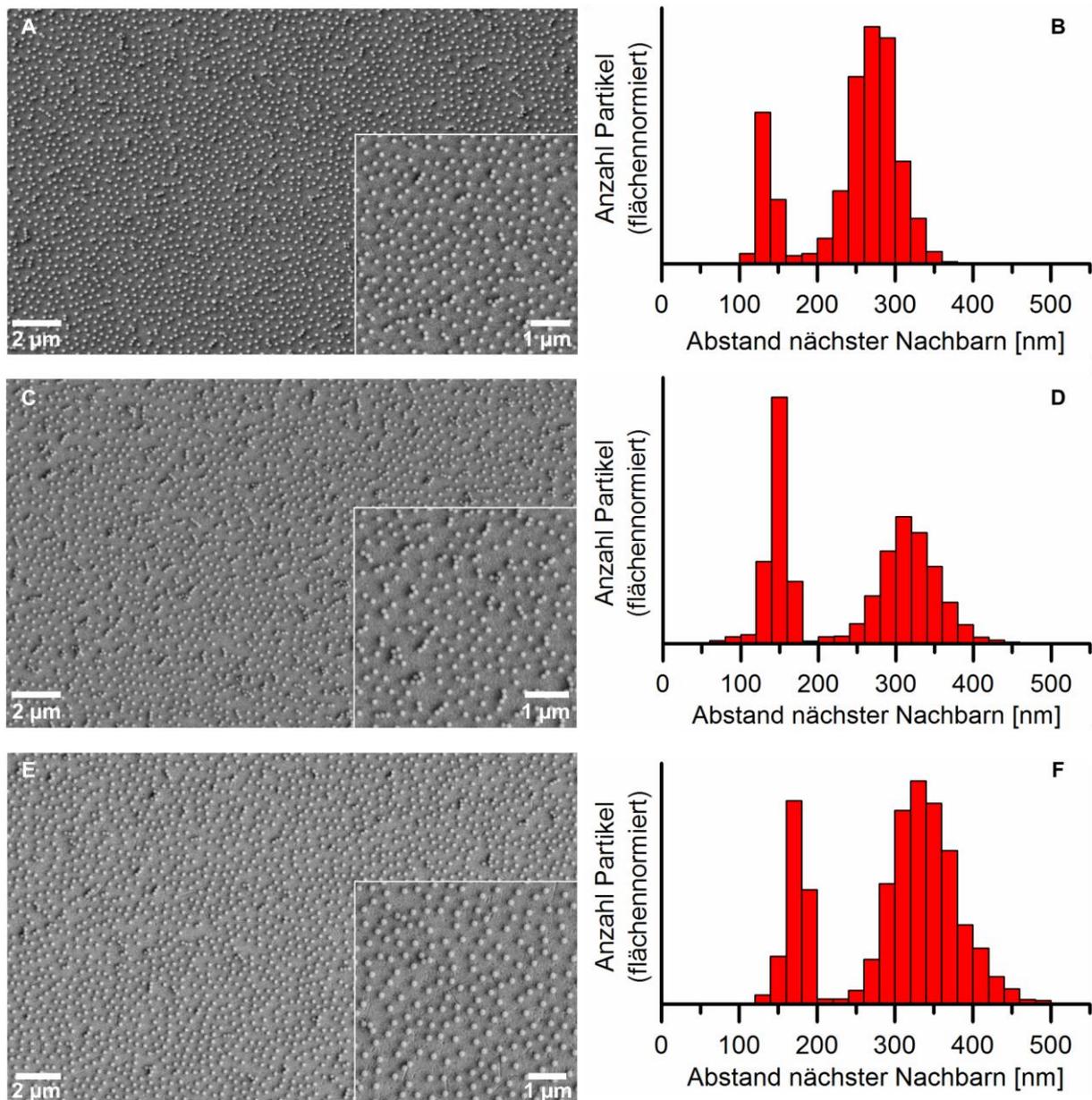


Abb. A-4: REM-Aufnahmen der zweidimensionalen Anordnung von glatten, aminofunktionalisierten, Silica-Nanopartikeln ((A) $d = 118 \pm 3$ nm, (C) $d = 136 \pm 4$ nm, (E) $d = 162 \pm 4$ nm) auf einer MUA-funktionalisierten Goldoberfläche. Die dazugehörigen Histogramme zeigen die Verteilung der Abstände nächster Nachbarn der (B) 118 ± 3 nm, (D) 136 ± 4 nm und (F) 162 ± 4 nm Partikel. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D in Wasser durchgeführt.

A.3 Darstellung von Nanopartikel-Dimeren auf Goldoberflächen (Ergänzung Abschnitt 4.2.2)

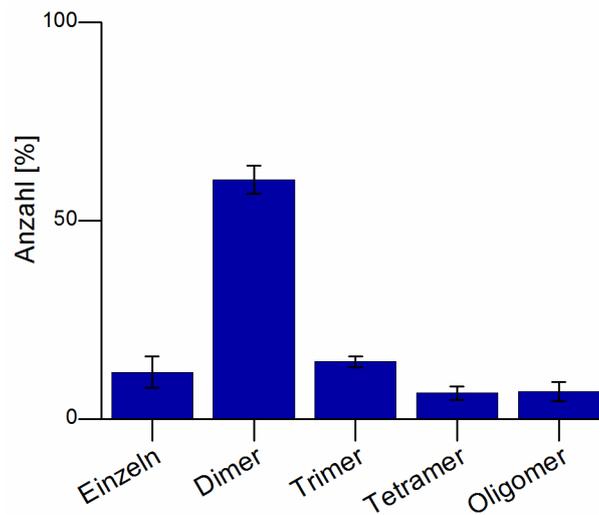


Abb. A-5: Anteil der Oligomere bei Bindung unfunktionalisierter, negativ geladener Silica-Nanopartikel ($d = 137 \pm 4$ nm) an eine nicht dicht gepackte Monolage aminofunktionalisierter, positiv geladener Silica-Nanopartikel (137 ± 4 nm) mittels Schütteltisch. Als Dispersionsmedium wurde Wasser verwendet.

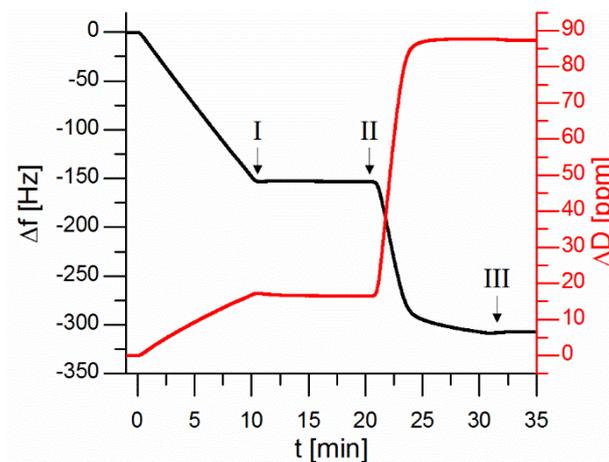


Abb. A-6: QCM-D-Messung des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) an eine Goldoberfläche und anschließender Bindung unfunktionalisierter Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm). Der Versuch wurde in Ethanol als Dispersionsmedium durchgeführt. Durch die Pfeile wird (I) der Abbruch der Bindung der aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikel und das Spülen mit Ethanol, (II) die Adsorption der negativ geladenen Silica-Nanopartikel und (III) das Spülen mit Ethanol angezeigt.

A.4 Schütteltischversuche in unterschiedlichen Dispersionsmedien (Ergänzung Unterabschnitt 4.3.1.2)

Tabelle A-3: Anhand von REM-Aufnahmen ermittelte Daten von nicht dicht gepackten Monolagen rauer, aminofunktionalisierter Silica-Nanopartikel auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels Schütteltisch mit unterschiedlichen Dispersionsmedien durchgeführt

	ϵ (293.2 K) ^[204]	NN-Abstand [nm]	q_A [Partikel/ μm^2]	Anteil Aggregate [%]
Isopropanol	20.2	324 ± 39	6.5 ± 0.1	2.6 ± 1.6
Ethanol	25.3	309 ± 33	7.2 ± 0.2	1.0 ± 0.9
Methanol	33.0	345 ± 44	5.2 ± 0.7	0.9 ± 0.7
Wasser	80.1	384 ± 40	4.4 ± 0.1	0.8 ± 0.9

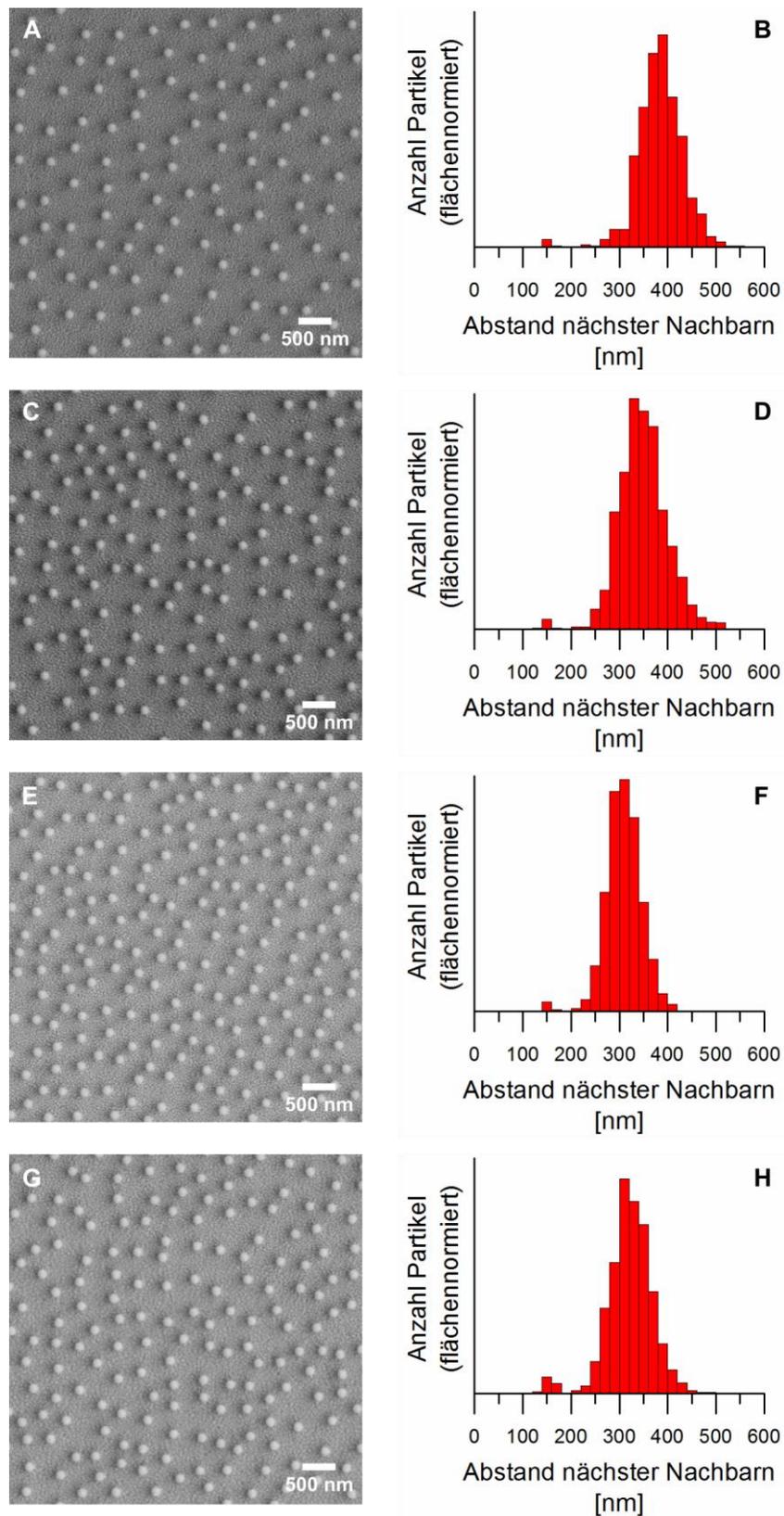


Abb. A-7: REM-Aufnahmen und dazugehörige Histogramme der Abstandsverteilungen nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen. Der Adsorptionsprozess wurde mittels Schütteltisch in Wasser (A, E), Methanol (B, F), Ethanol (C, G) und Isopropanol (D, H) durchgeführt.

A.5 Vergleich der eigenen Daten zur Adsorption von Silica-Nanopartikeln auf Goldsubstraten mit Literaturdaten^[168] (Ergänzung Unterabschnitt 4.3.2.1)

In der Abb. A- 8 sind die Gleichgewichtswerte von Δf und ΔD des Adsorptionsprozesses von rauhen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf Goldsubstraten in Abhängigkeit der Masse pro Fläche mit den Daten von Grunewald et al. gemeinsam geplottet.^[168] Die Experimente wurden in wässrigen Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt, wohingegen die Versuche von Grunewald et al. in Ethanol stattfanden. Im Vergleich zu den bereits publizierten Daten sind die Messwerte bezüglich Δf und ΔD geringfügig nach unten links beziehungsweise oben verschoben, was ein Resultat der unterschiedlichen Lösungsmittel sein kann. Aufgrund der berechneten, ähnlich großen Kegel in wässriger Natriumchloridlösung und Ethanol wurde von ähnlichen hydrodynamischen Effekten ausgegangen, was die gemeinsame Darstellung der Daten ermöglicht. Dennoch kann dies zu der beschriebenen Verschiebung führen. Für Δf verlaufen die Datenpunkte zunächst weiter linear und knicken erst bei Belegungsdichten von über 40 ng/mm² langsam ab. Bei ΔD wird trotz der Verschiebung der Daten nach oben die Tendenz der sinkenden Dissipation deutlich.

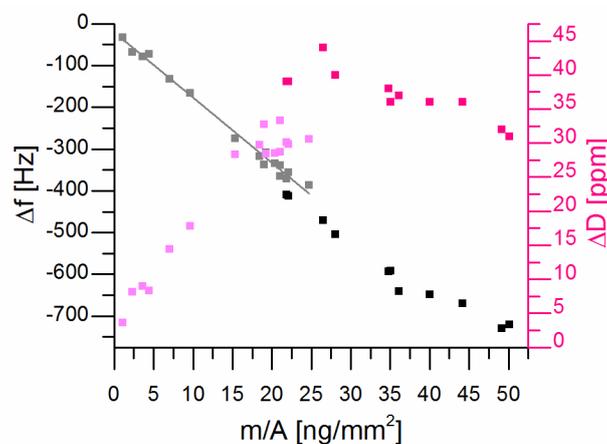


Abb. A- 8: Darstellung der Gleichgewichtswerte der Frequenzänderung (schwarz, grau) und Dissipationsänderung (rosafarben, pinkfarben) der Adsorption von rauhen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) als Funktion der Massendichte. Die Daten von Grunewald et al. sind grau und rosafarben.^[168]

A.6 Fitparameter zu Abb. 4.3-12 (Ergänzung zu Unterabschnitt 4.3.2.2)

Die in Abb. 4.3-12 veranschaulichten Daten der Abstände nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen bei Durchführung des Adsorptionsprozesses in wässrigen Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentrationen wurden mit einer Funktion der Form $f(x) = A + (B \cdot x^{-1/2})$ angepasst. Die Werte dieser Anpassung sind für die QCM-D-Experimente sowie die Schütteltischversuche separat in Tabelle A-4 aufgeführt.

Tabelle A-4: Werte der Anpassungsfunktion $f(x) = A + (B \cdot x^{-1/2})$

	QCM-D-Experimente	Schütteltischversuche
Determinationskoeffizient	0.996	0.981
A	180.7 ± 2.2	184.0 ± 4.4
B	25.5 ± 0.8	23.8 ± 1.6

In Abb. A-9 ist die Auftragung der interpartikulären Abstände gegen die reziproke Wurzel der Natriumchloridkonzentration gezeigt, um den linearen Verlauf der Datenpunkte zu veranschaulichen. Der Datenpunkt des Schütteltischversuches in 5 mM Natriumchloridlösung wurde an dieser Stelle nicht in die Anpassungsgerade mit einbezogen, da an dieser Stelle nochmals deutlich die Abweichung vom Verlauf der anderen Punkte sichtbar wird.

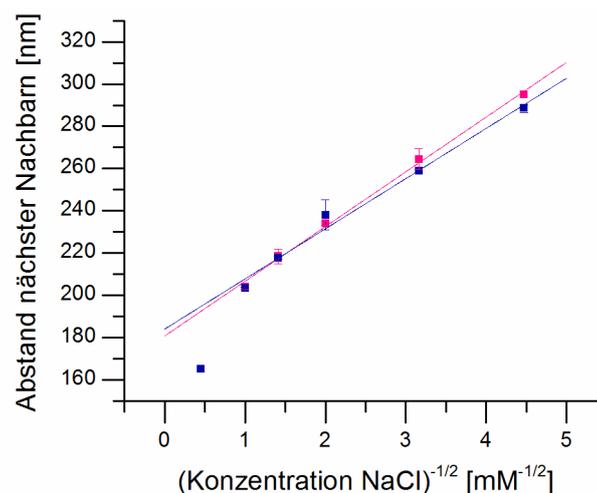


Abb. A-9: Abstände nächster Nachbarn von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4$ nm) auf Goldoberflächen bei Verwendung von wässriger Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentrationen als Dispersionsmedien. Der Adsorptionsprozess wurde mittels QCM-D (pink) und Schütteltisch (blau) durchgeführt.

A.7 STEM-Aufnahmen der dargestellten Polystyrol-Nanopartikel (Ergänzung Unterabschnitt 4.4.1.1)

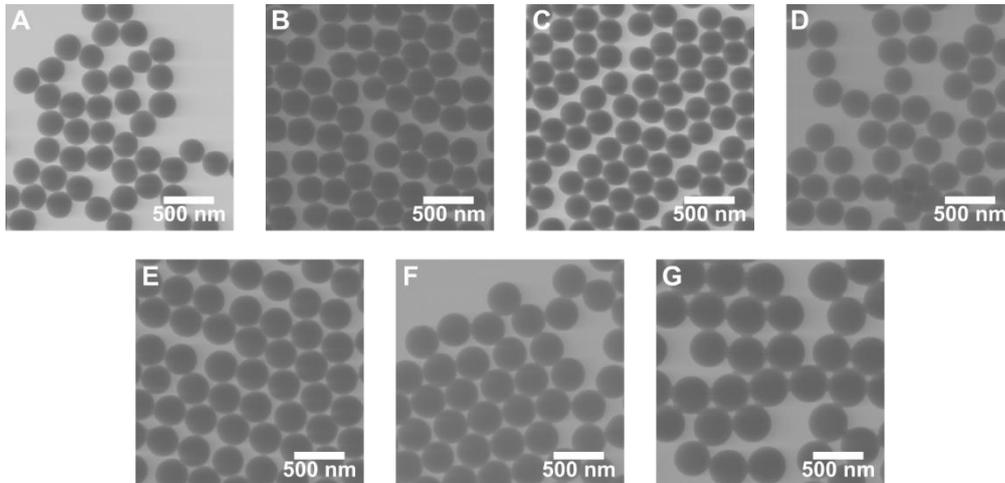


Abb. A-10: STEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Polystyrol-Nanopartikel unterschiedlicher Größe (Angabe des Durchmessers d): (A) $d = 200 \pm 7$ nm, (B) $d = 221 \pm 13$ nm, (C) $d = 249 \pm 7$ nm, (D) $d = 279 \pm 9$ nm, (E) $d = 316 \pm 10$ nm, (F) $d = 320 \pm 10$ nm, (G) $d = 365 \pm 9$ nm.

A.8 QCM-D-Messungen der Bindung sphärischer Nanopartikel an konkav strukturierte Goldoberflächen (Ergänzung Unterkapitel 4.4)

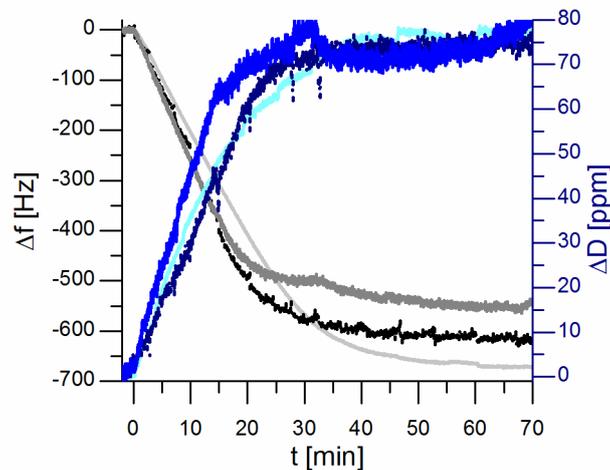


Abb. A-11: QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses glatter, amino-funktionalisierter Silica-Nanopartikel ($d = 179 \pm 3$ nm) an konkav strukturierten Goldoberflächen ($d_{\text{Schale}} = 285 \pm 3$ nm) mit 200 nm (hellgrau, türkis), 300 nm (schwarz, dunkelblau) und 400 nm (dunkelgrau, blau) dicker Goldschicht. Der Adsorptionsprozess wurde in Ethanol durchgeführt.^[264]

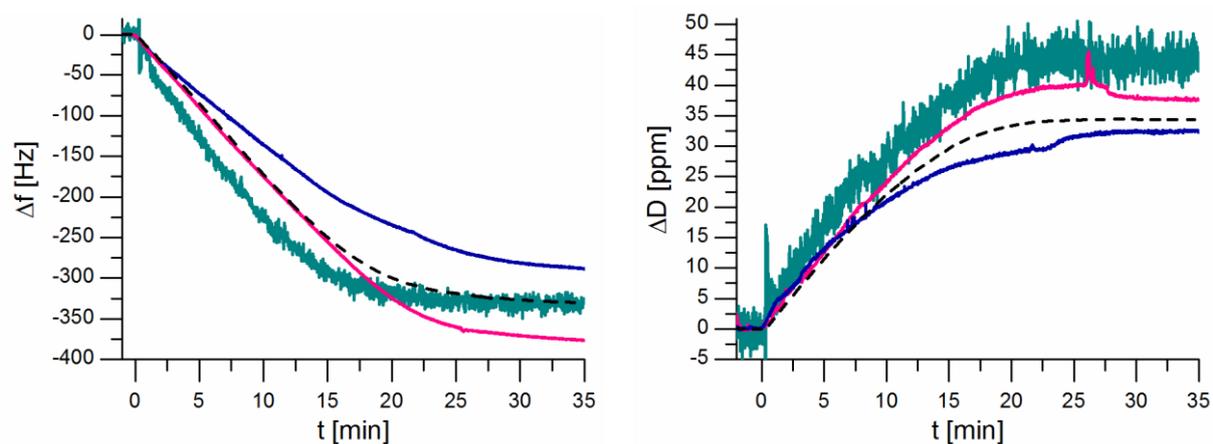


Abb. A-12: Frequenzänderung (links) und Dissipationsänderung (rechts) der QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4 \text{ nm}$) auf konkav strukturierten Goldoberflächen (pinkfarben: $d_{\text{Schalen}} = 194 \pm 16 \text{ nm}$, cyan: $d_{\text{Schalen}} = 273 \pm 17 \text{ nm}$, blau: $d_{\text{Schalen}} = 310 \pm 23 \text{ nm}$) im Vergleich zur Messung auf glatter Goldoberfläche (schwarz gestrichelt). Als Dispersionsmedium wurde Ethanol verwendet.

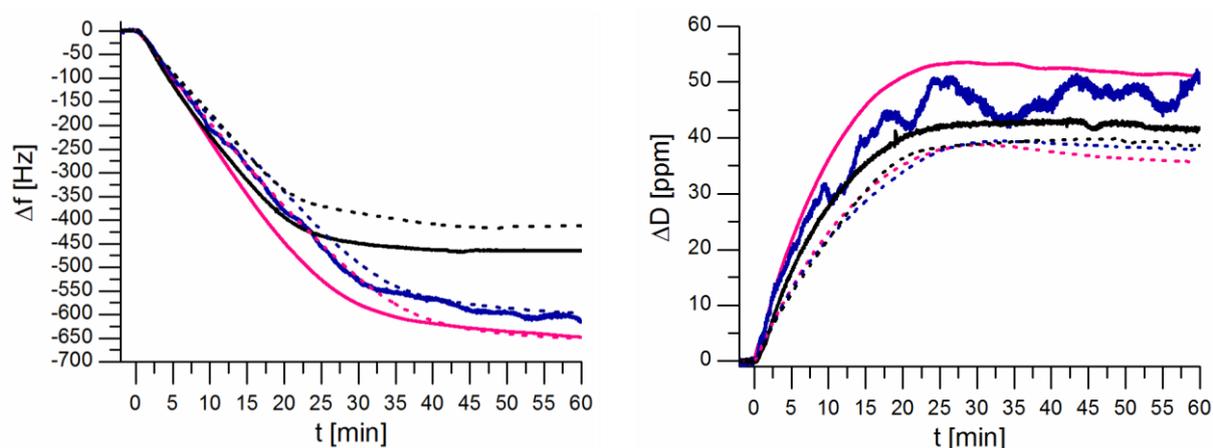


Abb. A-13: Frequenzänderungen (links) und Dissipationsänderung (rechts) der QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4 \text{ nm}$) an konkav strukturierte (durchgezogene Linien) im Vergleich zu glatten (gepunktete Linien) Goldoberflächen. Als Dispersionsmedien dienten Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration: 0.5 mM NaCl (pinkfarben), 0.25 mM NaCl (blau) und 0.05 mM NaCl (schwarz).

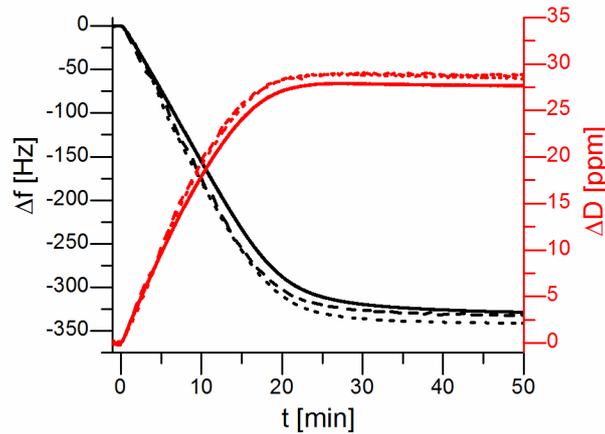


Abb. A-14: Drei typische QCM-D-Messungen des Adsorptionsprozesses von rauen, aminofunktionalisierten Silica-Nanopartikeln ($d = 137 \pm 4\text{nm}$) an glatte Goldoberflächen zur Veranschaulichung des reproduzierbaren Verlaufs von Δf und ΔD . Als Dispersionsmedium wurde Ethanol verwendet.

A.9 Darstellung konkav strukturierter Goldsubstrate – Berechnung des Abstands der Goldschicht zur nächsten Partikelschicht (Ergänzung Abschnitt 4.4.2)

Um den theoretischen Abstand der Goldschicht zur nächsten Lage Polystyrol-Nanopartikeln d_{Au-PS} zu berechnen, wurden zunächst die Schalentiefe t_{Au} und x (Abb. A-15) anhand der gemessenen Schalendurchmesser d_{Au} berechnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle A-5 aufgeführt.

$$x = \sqrt{r_{PS}^2 - \left(\frac{d_{Au}}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. A - 1}$$

$$t_{Au} = r_{PS} + x \quad \text{Gl. A - 2}$$

Der gesuchte Abstand d_{Au-PS} wurde über die Höhe h eines von den Radien der Polystyrol-Nanopartikeln gebildeten, gleichseitigen Dreiecks berechnet. Die Höhe h setzt sich aus x , d_{Au-PS} und r_{PS} zusammen (Abb. A-15), worüber letztendlich d_{Au-PS} berechnet werden kann. Die berechneten Werte sind in Tabelle A-5 aufgeführt.

$$h = r_{PS} \cdot \sqrt{3} \quad \text{Gl. A - 3}$$

$$h = x + d_{Au-PS} + r_{PS} \quad \text{Gl. A - 4}$$

$$d_{Au-PS} = h - x - r_{PS} \quad \text{Gl. A - 5}$$

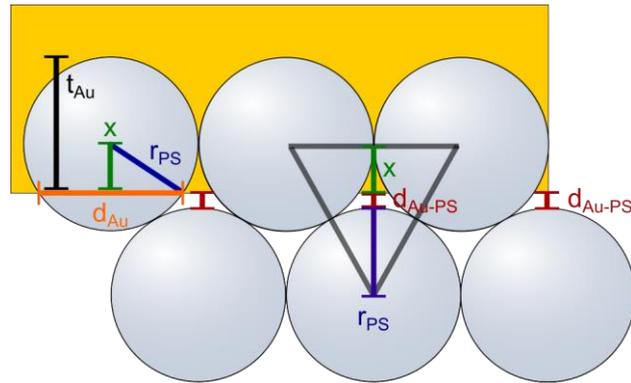


Abb. A-15: Schematische Darstellung der Berechnung des Abstandes der Goldschicht zur nächsten Partikellage.

Tabelle A-5: Übersicht der Werte für die Berechnung von $d_{\text{Au-PS}}$

r_{PS} [nm]	d_{Au} [nm]	x [nm]	t_{Au} [nm]	h [nm]	$d_{\text{Au-PS}}$ [nm]
110.5 ± 6.5	194 ± 16	53 ± 1	163 ± 8	191 ± 11	28 ± 4
158.0 ± 5.0	273 ± 17	80 ± 5	238 ± 10	274 ± 9	36 ± 1
182.5 ± 4.5	310 ± 23	96 ± 10	279 ± 14	316 ± 8	37 ± 7

Anhang B Publikationen und Tagungsbeiträge

B.1 Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

Reprinted with permission from Madlen Schmutde, Christian Grunewald, Christian Goroncy, Christelle N. Noufele, Benjamin Stein, Thomas Risse und Christina Graf; „Controlling the Interaction and Non-Close-Packed Arrangement of Nanoparticles on Large Areas“ *ACS Nano* **2016**, *10*, 3525-3535. Copyright 2016 American Chemical Society.

<http://pubsdc3.acs.org/articlesonrequest/AOR-MdxUZaD9Tts9pKyZmybQ>

Weitere Publikationen:

Christian Grunewald, Madlen Schmutde, Christelle Njiki Noufele, Christina Graf und Thomas Risse; „Ordered Structures of Functionalized Silica Nanoparticles on Gold Surfaces: Correlation of Quartz Crystal Microbalance with Structural Characterization“ *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 10642-10649.

Benjamin Stein, David Zopes, Madlen Schmutde, Ralf Schneider, Ahmed Mohsen, Christian Goroncy, Sanjay Mathur und Christina Graf; „Kinetics of aggregation and growth processes of PEG-stabilised mono- and multivalent gold nanoparticles in highly concentrated halide solutions“ *Farad. Discuss.* **2015**, *181*, 85-102.

Irene Schütz, Tania Lopez-Hernandez, Qi Gao, Dmytro Puchkov, Sabrina Jabs, Daniel Nordmeyer, Madlen Schmutde, Eckart Rühl, Christina M. Graf und Volker Haucke; „Lysosomal dysfunction caused by cellular accumulation of silica nanoparticles“ *J. Biol. Chem.* **2016**, *291*, 14170-14184.

B.2 Tagungsbeiträge (Poster)

Madlen Schmudde, Christian Grunewald, Christian Goroncy, Christelle N. Noufele, Benjamin Stein, Thomas Risse und Christina Graf, *Controlling the interaction and non-close-packed arrangement of nanoparticles on large areas*, 6th International Colloids Conference, Berlin, **2016**.

Madlen Schmudde, Christian Grunewald, Thomas Risse und Christina Graf, *Control of the Arrangement and the Interactions of Silica Nanoparticles on Large Areas Using QCM-D*, International Association of Colloid and Interface Scientists, Mainz, **2015**.

Madlen Schmudde, Christian Grunewald, Christelle N. Noufele, Jasmin Grabowski, Thomas Risse und Christina Graf, *Multivalent Interactions of Amino Functionalized Silica Nanoparticles with Different Structured Gold Surfaces*, Bunsentagung, Hamburg, **2014**.

Madlen Schmudde, Christian Goroncy und Christina Graf, *Synthesis of Oleate Capped Gadolinium Oxide Nanocrystals*, 46th Biennial Meeting of the German Colloid Society, Paderborn, **2013**.

Anhang C Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Anhang D Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Madlen Schmutde, die vorliegende Dissertation eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben. Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Berlin,

.....

Madlen Schmutde