

**Zylindrische Polymakromonomere als
Template für die Herstellung von
Nanostrukturen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie der
Johannes Gutenberg Universität Mainz

vorgelegt von

Jörg Alexander Widmer

geboren in Wehr (Baden)

Mainz 2004

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 2004

Meinen Eltern

Wer glaubt, etwas zu sein, hat aufgehört, etwas zu werden.

Philip Rosenthal

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Synthese und Anwendungen von Nanoclustern	2
1.2	Synthese und Anwendungen von Nanodrähten	3
1.3	Polymakromonomere als Template	6
1.4	Problemstellung	9
2	Methodische Grundlagen	12
2.1	Gelpermeationschromatographie	12
2.2	MALDI-ToF-Massenspektrometrie	14
2.3	Lichtstreuung	15
2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	25
2.4.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	30
2.5	Rasterkraftmikroskopie	32
3	Herstellung von metallischen Nanodrähten auf Substraten	36
3.1	Einleitung	36
3.2	Methode	38
3.3	PVP Polymakromonomere als Template	40
3.3.1	Reduktion durch UV Bestrahlung	46
3.3.2	Reduktion im Sauerstoff Plasma	51
3.3.3	Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln	52
3.3.4	Elektrochemische Reduktion	58
3.4	PA Polymakromonomere als Templat	76
3.5	Zusammenfassung	81

4	Herstellung von metallischen Nanostrukturen in Lösung	83
4.1	Einleitung	83
4.2	Synthese der Templatstrukturen	85
4.3	Methode	91
4.4	Reduktion mit UV Licht	96
4.5	Reduktion in DMF	106
4.6	Drei Phasen Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln	110
4.7	Zusammenfassung	112
5	Kern-Schale Bürsten als Template für die Polymerisation von Polypyrrol	113
5.1	Einleitung	113
5.2	Methode	116
5.3	Kupferchlorid als Oxidationsmittel	119
5.4	Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel	126
5.5	Zusammenfassung	136
6	Zusammenfassung	137
A	Synthesevorschriften und Spektren	140
B	Abkürzungen	146
C	Geräte und Materialien	147
	Literaturverzeichnis	151

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Erfindung des optischen Mikroskops im siebzehnten Jahrhundert waren Naturwissenschaftler fasziniert, Einblicke in kleinere Dimensionen nehmen zu können, um die Struktur und den Aufbau der Materie besser zu verstehen. Diese Faszination am Kleinen hat sich bis heute in keinster Weise verringert. Das ständig wachsende Interesse an sogenannten Nanostrukturen zeigt dies deutlich. Als Nanostrukturen definiert man Teilchen, deren Abmessungen in mindestens einer Dimension zwischen 1 und 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) liegen. Das Besondere an Materialien im Nanometermaßstab ist, dass sie elektronische, magnetische und optische Eigenschaften aufweisen, die sich sowohl vom Festkörper als auch vom Molekül unterscheiden [1-4]. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die Farbe von CdSe Nanokristallen, die sich von tiefrot nach hellgelb kontinuierlich mit abnehmender Teilchengröße ändert [5]. Es ist also möglich bestimmte Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien allein durch Kontrolle der Teilchengröße nach Bedarf einzustellen. Diese Aussicht ist gleichermaßen faszinierend für die Grundlagenforschung als auch für eine Vielzahl von

Anwendungen. Vor allem im Bereich der Mikroelektronik war kleiner in den letzten Jahren ein Synonym für besser und leistungsfähiger. Mit der Möglichkeit der Größenkontrolle von nanostrukturierten Materialien hat man ein wertvolles Instrument um die elektrischen, optischen, magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften von funktionellen Materialien zu kontrollieren und einzustellen.

1.1 Synthese und Anwendungen von Nanoclustern

Um das Potential nanostrukturierter, kristalliner Materialien nutzen zu können, sind Herstellungsmethoden notwendig, die es erlauben, kristalline Stoffe mit kontrollierter Teilchengröße und geringer Polydispersität zu präparieren. Eine Kristallisation unterteilt sich immer in zwei Phasen, Nukleation und Wachstum. Bei Nanoclustern (oft auch als Quantenpunkte bezeichnet) erreicht man Kontrolle über die Teilchengröße mit Synthesemethoden, bei denen die Keimbildung und das Wachstum in getrennten Schritten ablaufen [6-8]. Hierbei erfolgt nach einer schnellen Keimbildung im zweiten Schritt eine langsame Wachstumsphase, bei der durch Einstellung der Reaktionsparameter die Größe genau bestimmt werden kann. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Kinetik der Keimbildung und des Wachstums genau bekannt sein muss. Als Alternative bietet sich deshalb die Verwendung von Mizellen an. Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Beschränkung des Reaktionsraums und wurde vor allem bei der Präparation von metallischen Nanopartikeln erfolgreich angewendet. Für eine enge Größenverteilung der Cluster ist eine geringe Polydispersität der Mizellen wichtig. Diese kann man beispielsweise bei Blockcopolymeren durch eine genaue Einstellung der Blocklängenverhältnisse erreichen [9,10].

Die so hergestellten neuartigen Materialien werden in verschiedenen Bereichen auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Erfolgsversprechende Ergebnisse gibt es beispielsweise bei Quantenpunkt Lasern, Gassensoren, optischen Detektoren, lichtemittierenden Dioden, Markierungssubstanzen für biologische Systeme oder

bei miniaturisierten elektronischen Bauteilen wie Einzelelektronentransistoren [11-17]. Auch in der Katalyse schreibt man Nanoclustern ein großes Potential zu, da durch das extreme Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sehr gute katalytische Aktivitäten erzielt werden.

1.2 Synthese und Anwendungen von Nanodrähten

Parallel zu den Nanoclustern wurde in den letzten Jahren den eindimensionalen Nanostrukturen wie Drähten, Stäbchen und Röhren immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt [18,19]. Diese Strukturen eignen sich besonders für die Untersuchung des elektrischen und thermischen Transports und der optischen und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Größe der Teilchen. Der Effekt der Größenquantisierung auf die elektrische Leitfähigkeit ist dabei von besonderem Interesse. Vor allem von Nanodrähten verspricht man sich ein großes Potential und breite Anwendungsmöglichkeiten. Sie sollen als Anschlüsse, Verbindungen oder Funktionseinheiten bei der Herstellung von elektronischen, optoelektronischen und elektrochemischen Bauteilen im Nanometer Maßstab Verwendung finden. Im Gegensatz zu Nanoclustern ist bei den eindimensionalen Nanostrukturen die Herstellung und Größenkontrolle nicht so einfach zu erreichen. Es wurden daher zahlreiche Methoden zur kontrollierten Synthese von Drähten, Stäbchen und Röhren entwickelt. Die als „top down“ Methoden bezeichneten Ansätze basieren auf der Größenreduktion von makroskopischen Strukturen. Dieses Prinzip wird von verschiedenen lithographischen Verfahren ausgenutzt. Mit einer Reihe von hochentwickelten Techniken wie dem Ionenstrahl- und Elektronenstrahl-Schreiben oder der Röntgen-, Soft- und Extreme-UV- Lithographie können Strukturen im Nanometerbereich erzeugt werden [20-22]. Allerdings sind diese Methoden sehr teuer und können nicht auf größere Ansätze übertragen werden. Auf einem anderen Prinzip basieren die

sogenannten „bottom up“ Ansätze. Diese nutzen die Selbstorganisation von molekularen Bausteinen zu nanodimensionierten Strukturen, wie sie aus natürlichen Systemen bekannt ist. Will man eindimensionale Strukturen nach diesem Prinzip durch chemische Synthese herstellen muss man vor allem die Dimensionen, aber nach Möglichkeit auch die Morphologie und die Größenverteilung kontrollieren. Nach der Nukleation muss also ein bevorzugtes Wachstum in eine Richtung erreicht werden. Es gibt nur wenige Materialien, die von sich aus ein natürliches, anisotropes Kristallwachstum zeigen. Selen und Tellur beispielweise bilden hexagonal gepackte, helikale Ketten die sich parallel zueinander entlang einer Achse anordnen. Diese Ketten werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und bilden auf diese Weise Nanodrähte. Solche Beispiele sind jedoch die Ausnahme, denn die meisten Metalle kristallisieren in der kubisch dichtesten Kugelpackung, was ein sphärisches Kristallwachstum bedeutet. Will man Nanodrähte aus diesen Materialien herstellen muss das Wachstum beeinflusst, und eine Anisotropie eingeführt werden. Mit diesem Ziel wurden Synthesen entwickelt, bei denen sich Nanodrähte oder Nanoröhren aus der Gasphase abscheiden [23,24]. Bei der gas-flüssig-fest Methode beispielsweise löst sich der gasförmige Reaktant in einem verflüssigten Nanocluster und kristallisiert dann als Nanodraht aus (Abb. 1.1A). Der Cluster wirkt dabei als Katalysator. Im flüssigen Bereich wird der gasförmige Reaktant bevorzugt aufgenommen, weshalb der Cluster die eindimensionale Wachstumsrichtung vorgibt [25]. Dieses Prinzip kann auch auf Lösungen übertragen werden [26]. Das Problem bei diesen Synthesen besteht allerdings häufig in der Verfügbarkeit von geeigneten Katalysatoren. Eine andere Möglichkeit, ein anisotropes Wachstum herbeizuführen, bietet der Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen. Hierbei spielt die Kinetik des Wachstums eine entscheidende Rolle. Die Tenside verändern die freie Energie der verschiedenen kristallographischen Seiten der Nukleationskeime und damit kommt es zur Ausbildung einer bevorzugten Wachstumsrichtung (Abb. 1.1B) [27,28].

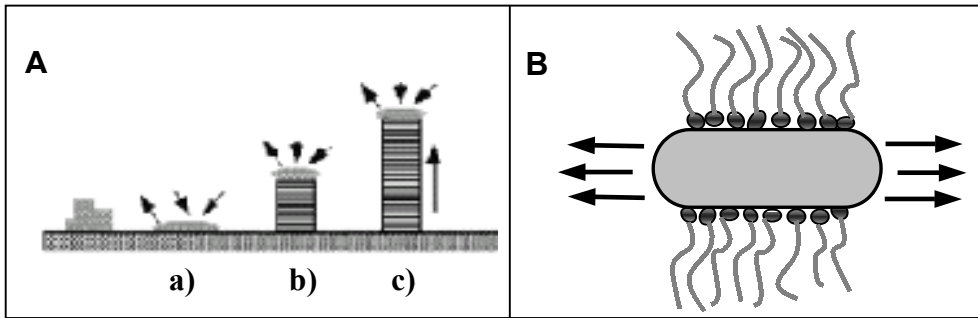


Abb. 1.1A: Schematische Darstellung der Präparation eines Nanodrahtes mit der gasflüssig-fest Methode. **a)** Der Nanocluster wird geschmolzen. **b)** Der gasförmige Reaktant löst sich in der geschmolzenen Legierung. **c)** Wachstum der Nanostruktur

Abb. 1.1B: Schematische Darstellung der Herstellung von Nanostrukturen mit Hilfe von oberflächenaktiven Substanzen.

Eine elegante und effektive Methode Nanostrukturen herzustellen, bietet die Verwendung von Templaten. Das Templat dient hierbei als Gerüst, in dem oder an dem die Nanostruktur entsteht. Die Verwendung von Templaten gilt als eine einfache, effiziente und kostengünstige Variante zur Herstellung von Nanodrähten, die auf verschiedene Arten Anwendung findet. Man unterteilt die diversen Ansätze typischerweise in vier große Klassen, die in Abbildung 1.2 dargestellt sind.

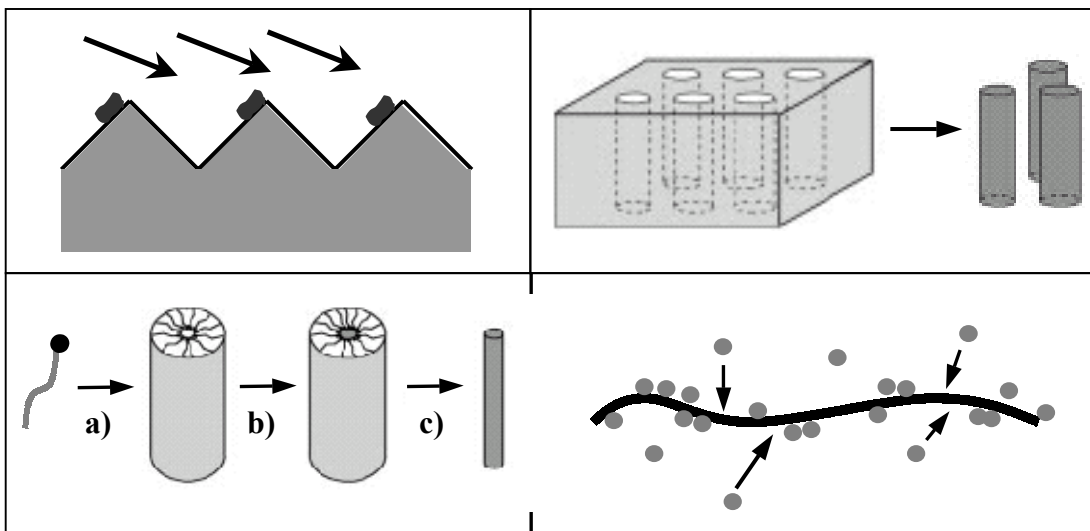


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der am häufigsten eingesetzten Templatstrukturen. **A:** Reliefstrukturen; **B:** Poröse Membranen; **C:** Stäbchenmizellen; **D:** Nanostrukturen

Durch Lithographie erzeugte Reliefstrukturen können verwendet werden, um aus der Gasphase Nanodrähte aufzudampfen [29]. Eine interessante Variante bei der Verwendung von festen Substraten als Templat bietet der Einsatz von HOPG [30]. An den Kanten des HOPG findet eine bevorzugte Keimbildung statt, wodurch eindimensionale Nanostrukturen entstehen können. Porösen Membranen liefern eine andere Form von Templaten. Bei dieser Methode werden in Aluminium- oder Polymermembranen Kanäle geätzt, die vielseitig verwendet werden können [31]. Die Kanäle werden typischerweise mit gelöstem Reaktant beladen. Nach erfolgter Reduktion erhält man Nanostrukturen des gewünschten Materials. Stäbchenmizellen sind eine Alternative als sogenannte weiche Template [32]. Tenside oder Blockcopolymere, die in Lösung Stäbchenmizellen ausbilden liefern den Reaktionsraum für das Wachstum von Nanostäbchen. Bereits bestehende Nanostrukturen bilden eine weitere Klasse nützlicher Template zur Herstellung von Nanostrukturen. Die Verwendung von Carbon Nanotubes (CNT), DNA, Dendrimere oder Polymakromonomere bietet sich hierbei als Templat für die Herstellung von Nanodrähten an [33-35]. Die vorgegebene Struktur ermöglicht eine einfache Kontrolle und die Möglichkeit, sehr kleine Nanodrähte herzustellen, die mit anderen Templaten nur schwer realisiert werden könnten. Erste vielversprechende Ergebnisse über die Verwendung von Nanodrähten als Lasermaterialien, Sensoren und in miniaturisierten elektronischen Bauteilen geben einen Einblick in die vielfältigen potentiellen Anwendungsgebiete dieser neuartigen nanostrukturierten Materialien [36-40].

1.3 Polymakromonomere als Templat

Polymere, deren Topologie nicht einem statistischen Knäuel entspricht, sind nicht nur aus synthetischer Sicht eine Herausforderung. Durch Kontrolle von Konstitution und Konformation ergeben sich auch neue und interessante

Eigenschaften. Die Anzahl und Konstitution der Verzweigungen hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Polymerstruktur.

Bei einem Kammpolymer beispielsweise trägt die Hauptkette, das sogenannte Rückgrat, Seitenketten in regelmäßigem Abstand. Wenn die Pfropfdichte besonders hoch ist, bezeichnet man die Strukturen auch als molekulare Bürsten. Die Synthese solcher hochverzweigten Polymere ist nach drei verschiedenen Methoden möglich. Die Prinzipien von „Grafting from“, „Grafting onto“ und Polymerisation von Makromonomeren sind in Abbildung 1.3 skizziert. Bei der „Grafting from“ Methode wird zunächst eine Hauptkette hergestellt, die kovalent gebundene Initiatorgruppen trägt. Wird dieser sogenannte Makroinitiator in einer zweiten Polymerisation mit Monomer umgesetzt, wachsen die Seitenketten vom Rückgrat [41,42]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Polydispersität der Hauptkette mit lebenden Polymerisationstechniken gut kontrolliert werden kann. Schwieriger ist es die Polydispersität der Seitenketten zu kontrollieren, wobei mit ATRP Methoden gute Fortschritte erzielt werden konnten. Ein weiterer Nachteil ist jedoch, dass die Pfropfdichte wahrscheinlich nicht 100 % erreicht. Bei der „Grafting onto“ Methode werden Hauptkette und Seitenkette in getrennten Reaktionen hergestellt und dann in einem zweiten Schritt umgesetzt [43,44]. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass sowohl Hauptkette als auch Seitenkette mit lebenden Polymerisationen hergestellt werden können und sich die Polydispersität so gut kontrollieren lässt. Die Pfropfdichte kann allerdings nicht so gut kontrolliert werden und erreicht wahrscheinlich keine 100%. Außerdem ist die Reaktion sehr anfällig für Nebenreaktionen. Durch Polymerisation von Makromonomeren hat man Zugang zu Bürstenmolekülen, bei denen jede Wiederholungseinheit der Hauptkette verzweigt ist und eine Seitenkette trägt [45,46]. Man spricht in diesem Zusammenhang deshalb auch von Polymakromonomeren. Bei dieser Methode werden die Seitenketten zunächst in einer anionischen Polymerisation hergestellt und mit einer polymerisierbaren Endgruppe funktionalisiert. Anschließend können diese Makromonomere in einer radikalischen Polymerisation zu Polymakromonomeren umgesetzt werden. Tsukahara et al gelang erstmals die Herstellung dieser Polymakromonomere

durch radikalische Polymerisation von Polystyrol Makromonomeren. Die Polydispersität der Seitenketten kann bei diesem Vorgehen gut kontrolliert werden, allerdings erhält man eine breite Verteilung für die Hauptkette. Der große Vorteil besteht darin, dass tatsächlich jede Monomereinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt.

Die Polymerarchitektur der Polymakromonomere bringt neue Eigenschaften mit sich, da eine Überfrachtung des Rückgrats mit Seitenketten die normalerweise flexible Hauptkette in eine gestreckte Form zwingt. Wenn der Polymerisationsgrad der Hauptkette deutlich größer ist als die Länge der Seitenkette bilden sich zylindrische Strukturen aus [47-50]. Verantwortlich für die Streckung des Rückgrats sind dabei die sterischen Abstoßungskräfte zwischen den Seitenketten, wodurch Persistenzlängen von bis zu 100 nm im Polymakromonomer erreicht werden [51].

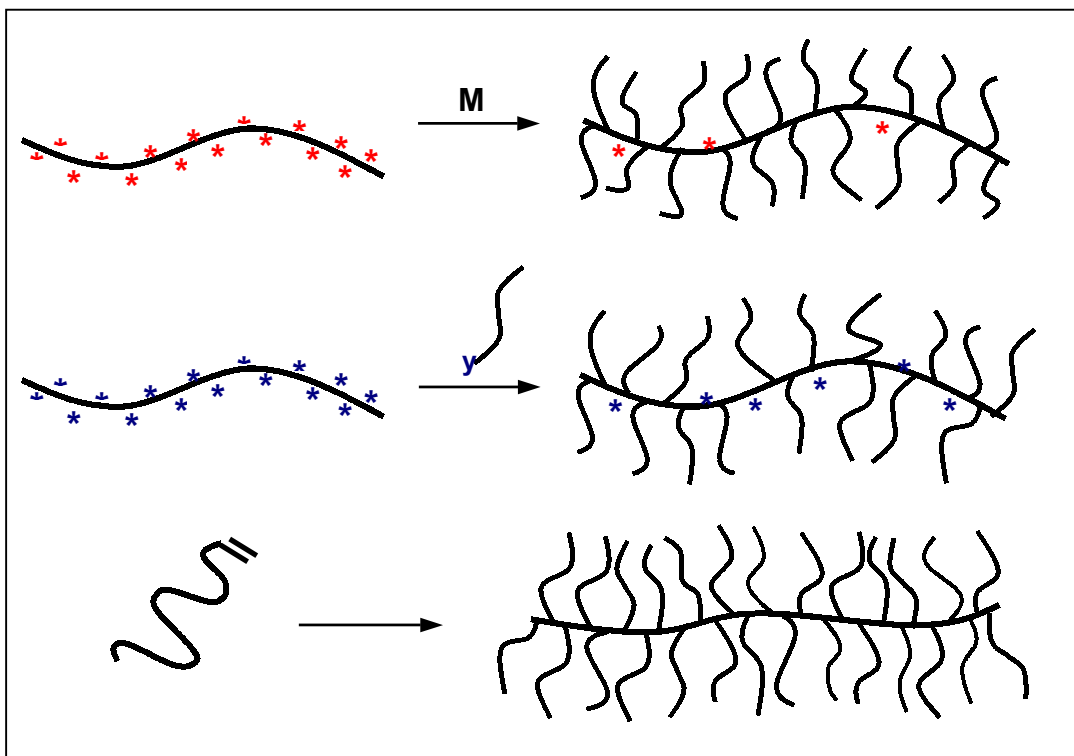


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Herstellung von Bürstenmolekülen.

Bürstenmoleküle sind nicht nur aus synthetischer Sicht interessant, sondern eröffnen auch eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten. Über die Variation der Seitenketten lassen sich verschiedene Aspekte dieser zylindrischen Strukturen ausnutzen. Mit temperatursensitiven Seitenketten beispielsweise kann ein temperaturabhängiger, reversibler Kollaps der Bürstenmoleküle realisiert werden. Eine Längenschaltbarkeit erreicht man hingegen durch eine reversible Vernetzung der Seitenketten oder durch Verwendung von selektiven Lösungsmitteln [52]. Solche Systeme könnten Anwendung in der Sensortechnik oder als molekulare Motoren finden. In anderen Arbeiten wurde demonstriert, dass bei Strukturen mit verschiedenen Seitenketten (Copolymakromonomere) eine Phasenseparation innerhalb der Bürste auftritt. In selektiven Lösungsmitteln krümmen sich die Zylinder aufgrund der thermodynamischen Unverträglichkeit der verschiedenen Seitenketten [53,54]. Der Einsatz von Blockcopolymeren als Seitenketten eröffnet ein weiteres äußerst spannendes Arbeitsfeld. Auch hier ist die Mikrophasenseparation ausschlaggebend. Werden die verschiedenen Blöcke so gewählt, dass sie chemisch unverträglich sind bilden sich zylindrische Kern-Schale Strukturen aus. In Abbildung 3.1 ist das Schema einer solchen Bürste dargestellt. Der Kernbereich wird von der Schale abgeschirmt und kann somit als Reaktionsraum oder Trägersystem für biologische Materialien, Katalysatoren oder Farbstoffe dienen [55-57]. R. Djalali hat in seiner Dissertation ein solches amphiphiles Kern-Schale Polymakromonomer vorgestellt, dass die Verkapselung von Metallclustern und Farbstoffen erlaubt [58].

1.4 Problemstellung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Polymakromonomere als Template und Kern-Schale Bürsten als Nanoreaktoren für die Herstellung von leitfähigen Materialien einzusetzen. Aufgrund der besonderen zylindrischen Form der Polymakromonomere erhält man so Zugang zu besonders kleinen Nanodrähten, die auf andere Weise nur schwer herzustellen sind. Als Template wurden dabei

verschiedene Systeme eingesetzt, die sich durch unterschiedliche Eigenschaften auszeichnen. Jede Probe bietet bestimmte Vor- und Nachteile, weshalb jeweils neue und auf das System abgestimmte Präparationsmethoden entwickelt wurden. Polymakromomere mit PVP Seitenketten haben den Vorteil, dass sie gut mit Säuren oder Metallsalzen beladen werden können. Sie eignen sich deshalb für die Präparation von Nanostrukturen auf einem Substrat, können aber nicht in Lösung eingesetzt werden. Kern-Schale Systeme hingegen können nicht die gleiche Menge an Reaktand binden, bieten allerdings die Möglichkeit in Lösung zu arbeiten.

Die hergestellten Nanostrukturen können in zwei Gruppen unterteilt werden. In Kapitel 3 und 4 wird die Herstellung von metallischen Strukturen behandelt, während in Kapitel 5 die Synthese von Polypyrrol als leitfähiges Polymer beschrieben wird. Hierbei ist jedes Kapitel so strukturiert, dass es als abgeschlossene Einheit gelesen werden kann. In den jeweiligen Einleitungen kommt es aus diesem Grund bei wichtigen Punkten zu Wiederholungen.

Die Präparation von Gold Nanodrähten mit Hilfe von PVP Polymakromonomeren und die Herstellung von Kupfer Strukturen unter Einsatz von PA Bürstenmolekülen wird in Kapitel 3 diskutiert. Dabei konnten Arbeiten von R. Djalali als Anhaltspunkte genutzt werden, der das Grundprinzip von Beladung und anschließender Reduktion in Rahmen seiner Doktorarbeit vorgestellt hat. Eine erfolgreiche und reproduzierbare Methode musste allerdings vollständig neu entwickelt werden. Dass dieses neue Verfahren variabel einsetzbar ist, zeigt die ebenfalls in Kapitel 3 beschriebene Herstellung von Kupfer Nanostrukturen. Die Präparation von metallischen Strukturen in Lösung wird in Kapitel 4 diskutiert. Ein Kern-Schale System soll hierbei für die Stabilität in Lösung sorgen.

Neben der Herstellung von metallischen Strukturen galt der Synthese von leitfähigen Polymeren das besondere Augenmerk. In Kapitel 5 wird gezeigt, wie Kern-Schale Polymakromomere als Nanoreaktoren für die Synthese von Polypyrrol Verwendung finden. Das leitfähige Polymer unterscheidet sich dabei grundlegend von den metallischen Strukturen, weshalb ein wiederum vollständig

anderer Syntheseweg entwickelt werden musste. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 5 beschrieben.

Zur Charakterisierung der metallischen Strukturen wurden hauptsächlich Methoden der Elektronenmikroskopie eingesetzt. Daneben ist die Rasterkraftmikroskopie ein wertvolles Instrument, um die Polymakromomere auf Oberflächen zu untersuchen, und um Veränderungen nach den erfolgten Reaktionen festzustellen. Die IR- und UV-Vis Spektroskopie wurden als wichtige Methoden zur Charakterisierung des Polypyrrols eingesetzt.

Kapitel 2

Methodische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die hauptsächlich verwendeten Charakterisierungs- und Untersuchungsmethoden vorgestellt und kurz beschrieben. Dabei werden immer diejenigen Möglichkeiten der Methode dargestellt, die im Bezug auf die Arbeit von besonderer Bedeutung waren. Für umfassendere Erklärungen sind jeweils Literaturstellen angegeben. Besonderheiten, Probleme und die genaue Probenpräparation werden in den einzelnen Kapiteln beschrieben.

2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine häufig verwendete polymeranalytische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren [59]. Eine Lösung des zu untersuchenden Polymers wird dazu auf ein Säulensystem aufgebracht, welches

Gele mit einer definierten Porengröße enthält. Als Füllmaterial (stationäre Phase) wird dabei im allgemeinen vernetztes Polystyrol, Dextran, Polyacryamid, Cellulose oder Silica Partikel verwendet. Neben dem Füllmaterial ist die Säule durch die Größe der Poren bzw. dem Porenvolumen (V_x) und dem äußeren Volumen zwischen den Gelpartikeln (V_0) charakterisiert. Wird eine verdünnte Lösung von Makromolekülen mit unterschiedlicher Molmasse durch das Säulensystem gepumpt, erfolgt eine Trennung der Moleküle aufgrund ihrer Größe bzw. ihres hydrodynamischen Volumens. Man bezeichnet die Methode deshalb auch als Größenausschlusschromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography, SEC). Moleküle deren hydrodynamisches Volumen größer als das Porenvolumen ist, können nicht in die Poren eindringen und durchlaufen auf dem kürzesten Weg das Säulensystem. Ihr Elutionsvolumen entspricht somit demjenigen des äußeren Volumens, d.h. sie liegen oberhalb der Ausschlussgrenze. Kleinere Moleküle können dagegen in die Poren eindringen und durch die Diffusion in die Poren verlängert sich die in der Säule zurückgelegte Wegstrecke. Die Elutionszeit hängt somit vom Porenvolumen ab, das dem Makromolekül zur Verfügung steht. Probenmoleküle mit einem geringeren hydrodynamischen Volumen eluieren demnach zu einem späteren Zeitpunkt, da ihnen ein größeres Porenvolumen zur Verfügung steht.

Da die Auftrennung einer Probe nur nach dem hydrodynamischen Volumen erfolgt, handelt es sich bei der GPC um eine Relativmethode. Um trotzdem eine Aussage über die Molmasse einer Polymerprobe machen zu können, ist eine Kalibrierung der Anlage mit Standards bekannter Größe und Verteilung notwendig. Hierbei ist darauf zu achten, dass nur genaue Angaben gemacht werden können, wenn der Standard die gleiche chemische Struktur und Topologie wie die gemessene Probe aufweist. Andernfalls ist es möglich, dass unterschiedliche Polymere mit verschiedenen Molmassen das gleiche hydrodynamische Volumen aufweisen. Aber auch wenn keine exakten Standards vorhanden sind ist die GPC eine wertvolle Methode, da sie gut zur schnellen Reaktionskontrolle oder zur Kontrolle von Fraktionierungen eingesetzt werden kann.

2.2 MALDI-ToF-Massenspektrometrie

Die Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight (MALDI-ToF) Massenspektrometrie wird zur Charakterisierung der Makromonomere eingesetzt. Gegenüber der GPC hat diese Methode den Vorteil, dass es sich um eine Absolutmethode handelt und man nicht auf Standards angewiesen ist. Die Spektren geben deshalb genauen Aufschluss über die Molekulargewichtsverteilung des Makromonomers. Neben der Molmasse und Polydispersität der Probe kann man den Spektren zudem entnehmen, ob im Verlauf der Polymerisation Nebenprodukte entstanden sind oder ein frühzeitiger Kettenabbruch stattgefunden hat. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Blockmakromonomere kann nach Auswertung der Spektren außerdem das Blocklängenverhältnis ermittelt werden.

Bei jeder massenspektroskopischen Methode muss die Probe verdampft und ionisiert werden. Bei Polymeren tritt dabei meist das Problem auf, dass Zersetzung stattfindet und nur die Zusammensetzung der Probe nicht aber die Masse des Moleküls zugänglich ist. Ursprünglich für die Charakterisierung von Polypeptiden wurde Ende der 80er Jahre mit der MALDI eine Desorptions- und Ionisierungsmethode entwickelt, mit der das Problem der Fragmentierung von Makromolekülen unterdrückt werden kann [60,61]. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Untersuchung von synthetischen Polymeren bis zu einer Größe von ca. 200.000 g/mol.

Die MALDI Methode beruht darauf, dass der Polymerprobe eine Matrix zugesetzt wird. Hierzu wird die Probe in einem Lösungsmittel gelöst, und anschließend ein 1000-facher Überschuss an Matrix hinzugefügt. Bei synthetischen Polymeren muss zudem häufig ein Kationisierungsmittel wie Silber- oder Kaliumtrifluoracetat zugegeben werden. Diese Lösung wird auf einen Träger aufgebracht, getrocknet und dann in das Gerät eingeschleust. Zur Desorption wird die Probe nun mit einem gepulsten Laser beschossen. Da die Matrix aus aromatischen Systemen wie z. B. Dithranol oder Benzoesäurederivaten besteht,

die das Laserlicht gut absorbieren, kommt es zur Energieübertragung von der Matrix auf die Makromoleküle. Auf diese Weise erfolgt die Desorption von Matrix und Polymerprobe, wobei hauptsächlich unfragmentierte Moleküle entstehen. Die Ionisierung erfolgt durch H^+ oder durch die zugesetzten Metallionen, bevor die Molekülionenwolke in einem elektrischen Feld beschleunigt und dann in einen Flugzeitmassenspektrometer eingeschleust wird.

Die Molmassenverteilung der Polymerprobe ist aus dem Detektorsignal zugänglich, da dieses proportional zur Zahlenhäufigkeit der verschiedenen Moleküle ist. Aus dem Flächeninhalt der Signale kann so das Zahlen- und Gewichtsmittel (M_n und M_w) der Polymerverteilung bestimmt werden. Die Polydispersität der Probe wird als weiterer Wert direkt berechnet.

2.3 Lichtstreuung

Eine der wichtigsten Absolutmethoden zur Charakterisierung von Polymeren in Lösung ist die Lichtstreuung (LS). Die Untersuchung des Streulichtes einer Polymerlösung liefert vielfältige Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften der gelösten Makromoleküle. Bei der statischen Lichtstreuung (SLS) werden gemittelte Streuintensitäten bei verschiedenen Winkeln gemessen. Dies ermöglicht die Bestimmung des Trägheitsradius, des Gewichtsmittels der Molmasse und des zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks. In der dynamischen Lichtstreuung (DLS) hingegen kann man aus der zeitlichen Fluktuation der Streuintensität den hydrodynamischen Radius ermitteln. Beide Methoden sollen im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden.

Statische Lichtstreuung (SLS)

Wird eine Lösung durchstrahlt, so induziert das oszillierende elektrische Feld des Primärstrahls in den Elektronenhüllen der Moleküle oszillierende Dipole, welche ihrerseits elektromagnetische Strahlung aussenden. Dieses Streulicht stimmt überwiegend in Frequenz und Phase mit der Primärstrahlung überein. Lord Rayleigh [62] entwickelte die grundlegende Theorie für die Streuung von sichtbarem Licht an verdünnten Gasen, welche von Smoluchowski [63] und Einstein [64] auf Flüssigkeiten und Lösungen (Fluktuationstheorie) erweitert wurde. Debye [65] schließlich übertrug die Theorie auf Polymerlösungen. Hierbei kann die Ausdehnungen der gelösten Polymere gegenüber der Wellenlänge des Streulichtes nicht mehr vernachlässigt werden. Die Streuung des Primärstrahls erfolgt aufgrund von Fluktuationen der Polarisierbarkeit α des streuenden Mediums, die durch Konzentrations- und Dichteschwankungen in der Polymerlösung entstehen. Für Lösungen kleiner Teilchen ($d \leq \lambda/20$) kann nach Gleichung 2.1 die Änderung der Polarisierbarkeit als Änderung des Brechungsindex n ausgedrückt werden.

$$(2.1) \quad R = \frac{I \cdot r^2}{I_0} = \frac{4 \cdot \pi^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \left(\rho \cdot n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 RT\beta + n_0^2 \left(\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \left(- \frac{\partial \Delta \mu}{\partial c} \right) \right) \right)$$

R	Rayleigh-Verhältnis der Lösung $R=(I_{\text{Lösung}}-I_{\text{Lösungsmittel}})/I_{\text{Standard}}$
I	Intensität der Streustrahlung
r	Abstand Detektor – Streuvolumen
I_0	Intensität des Primärstrahls
λ	Wellenlänge des Primärstrahls im Vakuum
N_A	Avogadro Zahl
ρ, ρ_0	Dichte der Lösung, des Lösungsmittels
n, n_0	Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels

R	Allgemeine Gaskonstante
T	Absolute Temperatur
β	Isotherme Kompressibilität
c	Konzentration der Polymerlösung
M_0	Molmasse des Lösungsmittels
$\Delta\mu$	Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel

Der erste Summand in 2.1 berücksichtigt den Beitrag der Dichtefluktuationen, der zweite Summand den der Konzentrationsschwankungen zur Streuintensität. Unter der Annahme, dass sich in verdünnten Lösungen die Dichtefluktuationen des reinen Lösungsmittels nicht wesentlich von denen des Lösungsmittels in der Lösung unterscheiden, kann die resultierende Streustrahlung wie folgt beschrieben werden:

$$(2.2) \quad R_9 = R_{9,Lsg} - R_{9,0} = Kc \frac{M_0 RT}{\rho_0 \left(-\frac{\partial \Delta\mu}{\partial c} \right)}$$

$R_{9,0}$	Rayleigh-Verhältnis des reinen Lösungsmittels
K	Optische Konstante gegeben durch 2.3

$$(2.3) \quad K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2$$

Der Zusammenhang zwischen der Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel $\Delta\mu$ und dem osmotischen Druck Π ist aus der Thermodynamik bekannt.

$$(2.4) \quad -\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) = \left(\frac{M_0}{\rho_0} \right) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)$$

Entwickelt man den osmotischen Druck in einer Virialreihe nach der Konzentration, bricht diese Reihe nach dem ersten Glied ab und bildet die Ableitung nach der Konzentration, so erhält man zusammen mit 2.2 die Gleichung 2.5:

$$(2.5) \quad \frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

M Molmasse der Teilchen

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses lassen sich der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes A_2 und die Molmasse der Teilchen M bestimmen. Voraussetzung der Gleichung 2.1 ist jedoch, dass keine interpartikulären Wechselwirkungen auftreten und die Teilchendimension unter $\lambda/50$ begrenzt bleibt.

Für die Beschreibung des Streuverhaltens größerer Teilchen oder von Lösungen mit räumlicher Ordnung muss die Gleichung 2.1 modifiziert werden, da in diesen Fällen das Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ zu einer Funktion des Streuwinkels θ und damit des Streuvektors q wird. Die q -Abhängigkeit wird von Interferenzen der von verschiedenen Streuzentren innerhalb eines Polymermoleküls ausgehenden Streustrahlung hervorgerufen und wird als intramolekulare Interferenz bezeichnet. Diesem Effekt wird durch die Einführung des Molekülformfaktors $P(q)$ Rechnung getragen. Weiterhin können in konzentrierten Lösungen auch intermolekulare Interferenzen zwischen Polymermolekülen auftreten; dieser Beitrag wird durch den statischen Strukturfaktor $S(q)$ ausgedrückt.

$$(2.6) \quad P(\bar{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i\bar{q}\bar{r}_{ij}) \rangle$$

N Anzahl der Streuzentren pro Molekül

\bar{r}_{ij} Abstandvektor der Streuzentren i und j ; $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_i - \bar{r}_j$

\bar{q} Streuvektor

$$(2.7) \quad q = |\bar{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Für kleine Werte von q kann $P(q)$ in eine Reihe entwickelt werden, wie es in Gleichung (2.8) gezeigt ist.

$$(2.8) \quad P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots$$

$P_z(q)$ z-Mittel des Formfaktors

$\langle R_g^2 \rangle_z$ z-Mittel des Trägheitsradienquadrats

$$(2.9) \quad \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i M_i}$$

m_i Massenanteil der Teilchensorte i

M_i Molmasse der Teilchensorte i

Setzt man diesen Ausdruck für $P(q)$ in die modifizierte Gleichung (2.5) ein, wobei der Ausdruck $1/M$ ersetzt wird durch $1/M_w P_z(q)$, dann erhält man die Zimm-Gleichung für polydisperse Systeme (2.10) [66].

$$(2.10) \quad \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2 c$$

M_w Massenmittel des Molekulargewichts

Durch doppelte Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ erhält man aus Gleichung 2.10 das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle_z$ sowie den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 [67-69].

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung korreliert man die zeitliche Fluktuationen der Streuintensität, welche durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufen werden. Um aus den Intensitätsfluktuationen Informationen über dynamische Moleküleigenschaften zu gewinnen, wird die sogenannte Autokorrelationsfunktion berechnet.

Die gelösten Moleküle bewegen sich regellos im Streuvolumen und haben somit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Detektor. Diese Bewegung führen wie beim Doppler-Effekt zu einer Frequenzverschiebung des eingestrahlten Lichtes und damit zu einer Verbreiterung der spektralen Intensitätsverteilung des Streulichtes im Vergleich zum Primärlicht. Die Diffusionsprozesse von Makromolekülen in Lösung sind allerdings so langsam, dass sie experimentell nur sehr schwer auflösbare Frequenzverbreiterungen bewirken.

$$(2.11) \quad C(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega$$

$$(2.12) \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(i\omega t) dt$$

Nach dem Wiener-Khintchine Theorem (Gleichung 2.11 und 2.12) gibt es zu jedem Intensitätsspektrum im Frequenzraum eine fourier-transformierte Funktion im Zeitraum, welche die durch die Teilchenbewegung verursachte Fluktuation des Streulichtes wiedergibt. Durch Korrelation der gemessenen Streuintensität zu verschiedenen Zeiten erhält man die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität $g_2(t)$.

$$(2.13) \quad g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle$$

$I(0)$	Streuintensität zum Zeitpunkt 0
$I(t)$	Streuintensität zum Zeitpunkt t
t	Zeitabstand der Messkanäle des Korrelators
$\langle \dots \rangle$	zeitliches Mittel

Nach der Siegert-Relation kann aus $g_2(t)$ und der ebenfalls experimentell bestimmten Basislinie A die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes $g_1(t)$ bestimmt werden. Sie ist als Quotient aus dynamischem und statischem Strukturfaktor definiert.

$$(2.14) \quad g_1(t) \equiv \frac{S(q,t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}}$$

A	experimentell bestimmte Basislinie
$S(q,t)$	dynamischer Strukturfaktor
$S(q)$	statischer Strukturfaktor

Für monodisperse kugelförmige Teilchen erhält man gemäß Gleichung 2.15 für $g_1(t)$ einen monoexponentiellen Abfall.

$$(2.15) \quad g_1(t) = B \exp(-q^2 D t)$$

B	Signal-Rausch-Verhältnis
D	translatorischer Diffusionskoeffizient

Bei polydispersen Proben entspricht die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes dagegen einem z-Mittel von Exponentialfunktionen für die Teilchensorte i.

$$(2.16) \quad g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i}$$

D_i	translatorischer Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i
-------	--

- m_i Massenanteil der Teilchensorte i
 M_i Molmasse der Teilchensorte i

Den apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} erhält man aus der Anfangssteigung einer Auftragung von $\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t}$ gegen q^2 .

$$(2.17) \quad -\left[\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t}\right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i}{\sum m_i M_i} \equiv q^2 D_{app}$$

Für große Teilchen muss zusätzlich noch der Formfaktor berücksichtigt werden

$$(2.18) \quad g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i P_i}$$

Analog zu Gleichung 2.17 erhält man

$$(2.19) \quad -\left[\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t}\right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i P_i(q)}{\sum m_i M_i P_i(q)} \equiv q^2 D_{app}(q)$$

Die Gleichungen 2.16 und 2.18 zeigen, dass im allgemeinen Abweichungen von einem einfachen exponentiellen Verhalten auftreten. Multiexponentielle Abfälle lassen sich häufig durch eine Kumulantenreihe annähern, wie die Gleichung 2.20 zeigt:

$$(2.20) \quad \ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma^3 t^3 + \dots + \frac{\mu_n (-1)^n}{n!} \Gamma^n t^n$$

- Γ_n Kumulant n -ter Ordnung

Der erste Kumulant Γ dieser Näherung liefert in Abhängigkeit vom Streuvektor q den apparenten translatorischen Diffusionskoeffizient $D_{app}(q)$:

$$(2.21) \quad D_{app}(q) = \frac{\Gamma}{q^2}$$

$D_{app}(q)$ ist sowohl winkel- als auch konzentrationsabhängig und muss in einer Reihenentwicklung angenähert werden. Hierbei wird analog zum Zimm-Plot auf $q \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 0$ extrapoliert, wodurch man das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten erhält (2.22).

$$(2.22) \quad D_{app}(q, c) = D_z \left(1 + C \left\langle R_g^2 \right\rangle_z q^2 + \dots \right) \cdot (1 + k_d c + \dots)$$

- C dimensionslose Größe, abhängig von der Molekülstruktur
- k_d $k_d = 2A_2M - k_f - v_p$
- k_f $f = f_0(1 + k_f c + \dots)$
- f Reibungskoeffizient
- v partielles Molvolumen des Polymers

Mit Hilfe des Stokes-Einstein Gesetzes ergibt sich aus den extrapolierten Werten für D_z ein kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius, der ein inverses z-Mittel darstellt (2.23).

$$(2.23) \quad R_h \equiv \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z}$$

- η_0 Viskosität des Lösungsmittels

Der zweite Kumulant aus Gleichung 2.20 beschreibt die Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten. Damit ermöglicht μ_2 , eine qualitative Abschätzung der Polydispersität der hydrodynamischen Radien, sofern innere Segmentbewegungen vernachlässigt werden können. Diese Voraussetzung ist für kugelsymmetrische, harte Teilchen erfüllt. Für monodisperse Proben gilt $\mu_2 < 0,05$, während μ_2 -Werte $> 0,1$ auf deutliche Polydispersität hinweisen. Es ist

allerdings zu beachten, dass aus der Verteilung der hydrodynamischen Radien nicht automatisch Aussagen bezüglich der Polydispersität von M_w getroffen werden können.

Das ρ -Verhältnis

Das ρ -Verhältnis ist definiert als Quotient der Quadratwurzel des z-Mittels des Trägheitsradienquadrats und des inversen z-Mittels des kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius (2.24).

$$(2.24) \quad \rho = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_z}}{\left(\langle R_h^{-1} \rangle_z\right)^{-1}}$$

Ein Vergleich des experimentell bestimmten ρ -Verhältnis mit theoretisch berechneten Werten erlaubt Aussagen über die Struktur der untersuchten Teilchen. In Tabelle 2.1 sind einige theoretische Werte den experimentell gefundenen Ergebnissen gegenübergestellt [70].

Teilchenform	theoretisches ρ -Verhältnis	experimentelles ρ -Verhältnis
harte Kugeln	0,775	+
Hohlkugel	1	+
Ellipsoid	0,775 - 4	+
Undurchspültes Knäuel	1,505	$\cong 1,3$
Stäbchen	$\frac{1}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{L}{d} - 0,5\right)$	+
Gequollene μ -Gele	> 0,8	< 0,8
Sternpolymere	$\geq 1,2$	0,8 - 1,4

Tab. 2.1: Vergleich von experimentell bestimmten ρ -Verhältnissen mit theoretisch berechneten Werten. Das „+“ kennzeichnet eine gute Übereinstimmung. L und d stehen für die Länge und Dicke eines Stäbchens.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Mikroskopie ist in vielen wissenschaftlichen Disziplinen ein unersetzliches Instrument zur Strukturaufklärung von Feststoffen. In den 30er und 40er Jahren führte der Wunsch nach einer besseren Auflösung zur Entwicklung des Elektronenmikroskops. E. Ruska konstruierte 1933 das erste Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit Linsen und Polschuhen, wofür ihm 1986 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Das Auflösungsvermögen sowohl der Lichtmikroskope als auch der TEM ist von der Wellenlänge λ der zur Abbildung benutzten Energiequelle abhängig. Bei einem Lichtmikroskop beträgt das Auflösungsvermögen etwa $0,5 \lambda$, wodurch sich eine Beschränkung auf etwa 200 nm ergibt. Die Wellenlänge eines Elektrons hängt von seiner Geschwindigkeit ab. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit führt zu einer kürzeren Wellenlänge und folglich zu einem gesteigerten Auflösungsvermögen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 60 kV liegt die Wellenlänge eines Elektrons bei 0,005 nm, was im Vergleich zum Licht einem Faktor von etwa 100.000 entspricht. Theoretisch ist es also möglich mit einem TEM eine 100.000 mal bessere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop zu verwirklichen. Im praktischen Gebrauch wird das Auflösungsvermögen des TEM deshalb nicht durch die Wellenlänge der Elektronen, sondern durch die Qualität der elektromagnetischen Linsen sowie durch die Dicke und Stabilität der zu untersuchenden Probe im Elektronenstrahl begrenzt. Moderne hochauflösende Elektronenmikroskope arbeiten mit Beschleunigungsspannungen von 100 bis 300 kV, wobei eine Auflösung von 0,1 bis 0,2 nm erreicht wird. Die tatsächliche Auflösung bei der Untersuchung einer Probe hängt nicht nur vom Gerät, sondern auch von der Probenpräparation ab. Nur wenn der Kontrast, das heißt die Fähigkeit der verschiedenen Phasen, Elektronen unterschiedlich zu streuen, ausreichend ist, kann eine gute Auflösung erreicht werden. Gerade diese Bedingung ist bei vielen Polymerproben nicht gegeben, da sie nur aus leichten Elementen wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, die im Elektronenmikroskop nur

einen schwachen Streukontrast liefern. Da die Probe bei der TEM durchstrahlt werden muss, beeinflusst auch die Probendicke die Auflösung. Eine Daumenregel besagt, dass für amorphe Proben die Auflösung nicht größer als ein Zehntel der Probendicke sein kann. In einer dicken Probe führt die unelastische Streuung zu Elektronen mit vielen unterschiedlichen Energieniveaus, die zur Verschlechterung der Auflösung beitragen. Die Probenpräparation hat aus diesen Gründen einen entscheidenden Einfluss auf das erfolgreiche Arbeiten am TEM.

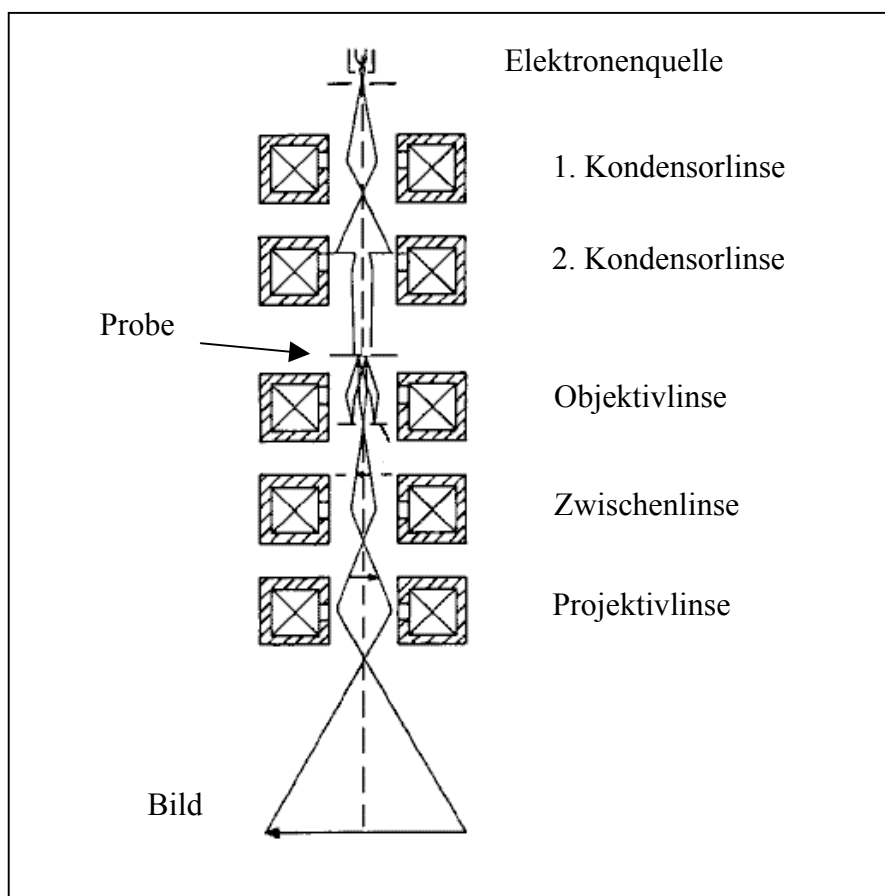


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Der allgemeine Aufbau eines TEM ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt werden die Elektronen in einer Elektronenkanone erzeugt, die aus Kathode, Anode und Wehnelt Zylinder besteht. Im wesentlichen werden in der Praxis drei Typen von Elektronenkanonen eingesetzt. Häufig verwendet man Wolfram-Haarnadelektroden, aber auch Lanthanhexaborid (LaB_6) Kristall-

Elektroden und Feldemissions-Elektronenkanonen werden vielfach eingesetzt. Die letzten Beiden haben gegenüber der Wolframkathode den Vorteil, dass man mehr Strahlhelligkeit erhält und die Lebensdauer größer ist, allerdings sind sie auch deutlich teurer und wesentlich empfindlicher in der Handhabung. Der Wehnelt Zylinder (Abb. 2.2) ist eine Metallkapsel, welche die Kathode teilweise abschirmt. An diese Metallkapsel wird eine negative Spannung angelegt, wodurch die erzeugten Elektronen gebündelt werden. Sie fungiert somit als elektrostatische Linse. Im Hochspannungsfeld zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen dann beschleunigt, wobei die Beschleunigungsspannung die Energie und damit die Wellenlänge der Elektronen bestimmt.

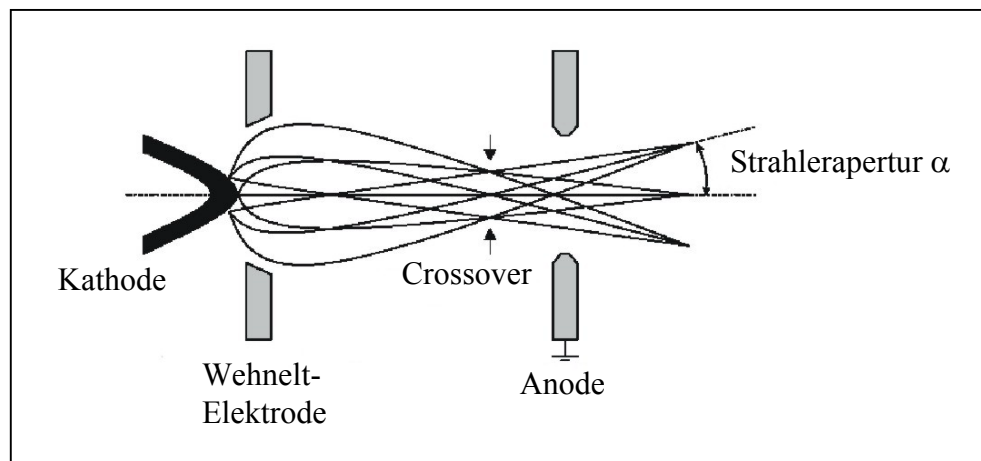


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau einer Elektronenkanone

Der Elektronenstrahl durchläuft als nächstes ein Kondensorlinsensystem, mit dem die Bestrahlung der Probe und des Leuchtschirms gesteuert wird. Außerdem schützen die Kondensorlinsen die Probe vor zu vielen Streuelektronen, die zur Erwärmung der Probe beitragen würden.

Beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe treten mehrere Wechselwirkungen auf, die zur Bilderzeugung beitragen: Absorption, Beugung, elastische Streuung und unelastische Streuung. Von dicken Proben oder Atomen hoher Ordnungszahl können Elektronen absorbiert werden. Da es sich aber nur um sehr wenige Elektronen handelt, trägt diese Absorption nur unwesentlich zum Bildkontrast bei. Vielmehr führt sie zum Aufheizen der Probe, was zu einer

Probenverzerrung oder sogar Zerstörung führen kann. Elastisch gestreute Elektronen resultieren aus der Wechselwirkung zwischen Strahlelektronen und den Atomkernen der Probe. Die Elektronen werden stark aus ihrer Bahn abgelenkt, behalten jedoch ihre Energie. Diese gestreuten Elektronen tragen wesentlich zum Bildkontrast bei. Unelastisch gestreute Elektronen resultieren aus der Wechselwirkung zwischen Strahlelektronen und den Elektronen der Atomhülle der Probe. Diese Elektronen werden durch Energieverlust und eine geringe Abweichung aus ihrer Bahn charakterisiert.

Die Stärke der Wechselwirkung hängt von der Massendicke der Probe und der Ordnungszahl der Atome, aus denen die Probe aufgebaut ist, ab. Eine dickere Probe erzeugt mehr Streueignisse, es wird aber auch die Auflösung negativ beeinflusst. Eine höhere Ordnungszahl führt ebenfalls zu mehr Streueignissen. Die verschieden starke Streuung von unterschiedlichen Bereichen auf der Probe führt zu dem notwendigen Kontrast, um ein Bild auf dem Leuchtschirm zu erzeugen. Ein weiterer Kontrasttyp heißt Phasenkontrast. Phasenkontrast tritt in Bildern von Proben auf, die sehr dünn sind und deren Atome eine niedrige Ordnungszahl besitzen. Unelastisch gestreute Elektronen werden dann nicht durch die Objektivlinse zurückgehalten, sondern können durch sie hindurchgehen. Da die unelastisch gestreuten Elektronen einen Energieverlust erleiden ändert sich ihre Wellenlänge. Diese Elektronen sind gegenüber den nicht gestreuten Primärelektronen phasenverschoben und bauen den Phasenkontrast im Bild auf. Bei TEM Bildern stehen Kontrast und Bildschärfe in einem engen Zusammenhang. Richtig fokussiert erscheint eine sehr dünne Probe transparent und flach, mit nur geringem Kontrast. Beim Defokussieren des Bildes steigt der Kontrast, was allerdings auf Kosten der Auflösung geht.

Die Objektivlinse ist die erste vergrößernde Linse im Strahlengang. Sie muss so gebaut sein, dass die Probe sowohl in x- als auch in y-Richtung verschoben und ebenfalls gekippt und gedreht werden kann. Das Bild in einem TEM ist das Produkt der Vergrößerungen aller vergrößernden Linsen: der Objektivlinse, der Beugungslinse, der Zwischenlinse und der Projektionslinse. Das Endbild der Probe wird schließlich durch die Projektionslinse auf den Leuchtschirm projiziert.

Man unterscheidet hierbei zwei Methoden: die Hellfeld- und die Dunkelfeldabbildung. Bei der häufiger benutzten Hellfeldabbildung werden die elastisch gestreuten Elektronen aus dem Strahlengang ausgeblendet. Die Stellen mit großer Probendicke oder mit Atomen hoher Ordnungszahl erscheinen dann in der Abbildung dunkel. Bei der Dunkelfeldabbildung tragen hingegen die nicht gestreuten und unelastisch gestreuten Elektronen nicht zum Bild bei. Das Bild wird nur von den weit gestreuten Elektronen erzeugt, weshalb die Gebiete hoher Streuintensität im Präparat hell erscheinen [71].

Wie bereits angedeutet ist die Probenpräparation bei der TEM ein sehr entscheidender Faktor. Als Probenträger werden sogenannte Netzchen (engl.: Grid) mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Sie werden im allgemeinen aus Kupfer oder Gold hergestellt und mit einer dünnen Kohle- oder Polymerschicht überzogen. Zur Probenpräparation wurden im Laufe der Jahre viele verschiedene Techniken entwickelt, die hier nur exemplarisch vorgestellt werden können. Dicke Proben können beispielsweise mit Hilfe der Ultramikrotomie (Ultradünnschnittverfahren) geschnitten werden, wobei die fertigen Schnitte dünner als 100 nm sein müssen.

Kleine oder dünne Proben müssen zwar nicht geschnitten aber meistens angefärbt werden (engl.: Staining). Auch hierzu sind diverse Techniken üblich. Das Schrägbeschatten mit Metallen ist eine der ältesten und auch heute noch ein sehr gebräuchliches Verfahren. Die Probe wird bei dieser Methode ungleichmäßig mit Schwermetall wie z.B. Platin, Wolfram oder Gold bedampft. Die Dicke des Metalls ist auf der der Dampfquelle zugewandten Seite einer topographischen Erhebung größer. Daher streut sie mehr Elektronen und erscheint dunkler als die von der Verdampfungsquelle abgewandte Seite.

Osmiumtetroxid kann als Kontrastierungsmittel zum Anfärben von leicht oxidierbaren funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Polymere mit Alkohol-, Aldehyd- oder Aminogruppen, sowie olefinische Doppelbindungen lassen sich oft selektiv mit OsO_4 kontrastieren [72]. Aromaten, Ester und Nitrilgruppen, sowie gesättigte aromatische Systeme werden hingegen nur sehr langsam angegriffen.

Wesentlich reaktiver als Osmiumtetroxid ist Rutheniumtetroxid [73]. Dieses Reagenz kann auch zum Anfärben von aromatischen Systeme eingesetzt werden, wobei selbst aliphatische Systeme bei längerer Reaktionszeit mit RuO_4 reagieren. Diese hohe Reaktivität hat andererseits den Nachteil, dass eine selektive Kontrastierung nicht mehr möglich ist.

Die Negativkontrastierung (engl.: Negativ Staining) ist eine weitere wichtige Methode um Proben anzufärben. Bei diesem Verfahren wird die Umgebung der Objekte mit einer Verbindung getränkt, die stark Elektronen streut. Wenn die Lösung eintrocknet, bildet sich eine glasartige Schicht auf der Trägerfläche, die von „Abdrücken“ der elektronentransparenten Probe unterbrochen wird. An den Kanten dieser Abdrücke ändert sich die Dicke der Schicht entsprechend den Unregelmäßigkeiten der Objektoberfläche. Die Bereiche unterschiedlicher Massendicke streuen die Elektronen unterschiedlich stark, wodurch der notwendige Bildkontrast entsteht. Schwermetallsalze wie Uranylacetat oder Ammoniummolybdat werden hierbei häufig als Kontrastierungsmittel eingesetzt. Dieser kurze Überblick soll zeigen, dass die Probenpräparation bei der TEM ein sehr komplexes Gebiet ist. Für jede Probe muss eine geeignete Präparationsmethode gefunden und die Bedingungen für die Kontrastierung optimiert werden.

2.4.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die konventionellen elektronenmikroskopischen Abbildungstechniken können durch analytische Methoden erweitert werden. Dazu ist das Mikroskop mit Detektoren ausgerüstet, mit denen elementspezifische Ergebnisse der Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und der Probe nachgewiesen werden können. In Abbildung 2.3a ist ein Überblick der Prozesse skizziert, die beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe stattfinden. Die verschiedenen Wechselwirkungen können einerseits zur Erzeugung von Bildern

oder zur Analyse der untersuchten Probe ausgenutzt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, wird der Bildkontrast beim Transmissionselektronenmikroskop hauptsächlich mit Hilfe der elastisch gestreuten Elektronen generiert. Sekundärelektronen und rückgestreute Elektronen hingegen bilden das Elektronensignal, dass bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Bilderzeugung verwendet wird.

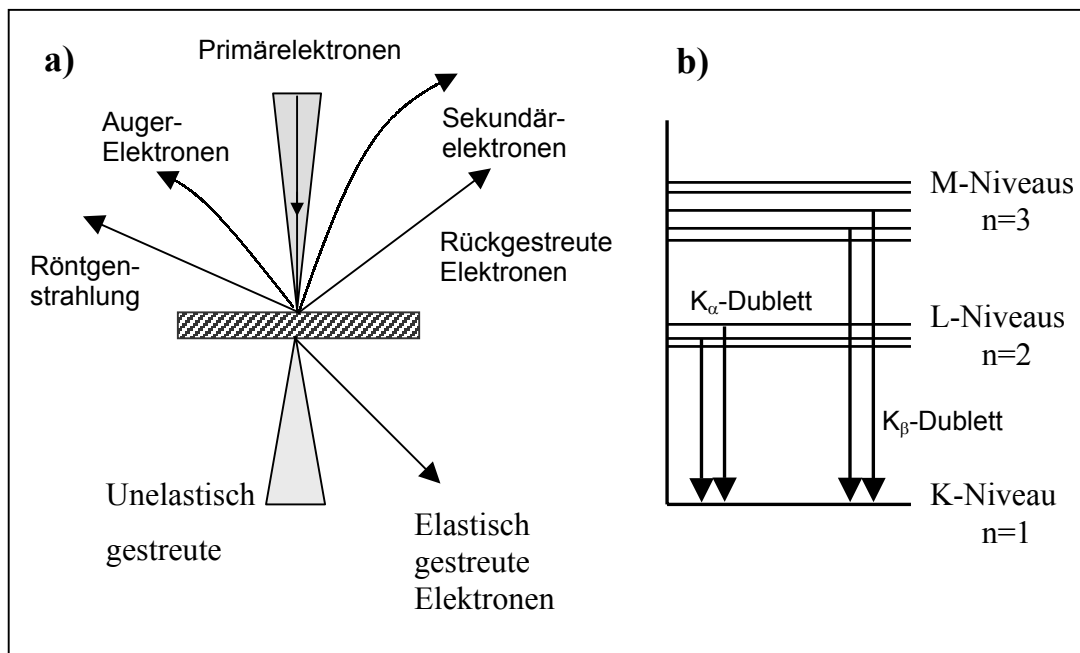


Abb. 2.3: a) Übersicht der Wechselwirkungsprozesse zwischen Primärstrahl und Probe. b) Beispiele für erlaubte Übergänge, die zur charakteristischen Röntgenstrahlung führen

Bei unelastischen Wechselwirkungen der Primärelektronen mit den Elektronenhüllen der Probenatome, werden Elektronen von inneren Schalen herausgeschlagen. Dieser instabile Zustand wird durch den Übergang von Elektronen aus energetisch höheren Schalen schnell ausgeglichen (Abb. 2.3b) und die freiwerdende Energie durch Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons abgegeben. Die Röntgenstrahlung dient bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) als elementspezifische Messgröße. Eine Auswertung der im Spektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Zusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität zu quantifizieren.

Hierbei wird üblicherweise ein Halbleiterdetektor verwendet. Das Röntgenquant dringt nach Passieren eines dünnen Kunststofffensters in einen Germanium- oder Siliziumeinkristall ein und erzeugt Elektron-Loch-Paare, welche in einem äußeren Stromkreis Stromimpulse verursachen. Die Zahl der gebildeten Ladungsträger ist dabei proportional zur Energie des Röntgenquants und die Anzahl an Stromimpulsen pro Zeiteinheit proportional zur Häufigkeit der Röntgenquanten. Über die Intensitäten der einzelnen Linien ist eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Probe möglich. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass aufgrund der endlichen Breite der Spektrallinien bisweilen mehrere Peaks zusammenfallen. Aufgrund der geringen Auflösung ist eine eindeutige Zuordnung der Signale bei komplexen Proben deshalb nicht immer möglich.

2.5 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope, AFM) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope und wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber erstmals vorgestellt [74]. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunnel Microscopy, STM) ermöglicht diese Methode die Oberflächenanalyse von nicht leitenden Proben und erlaubt auch das Arbeiten in Flüssigkeiten. Das Messprinzip beruht auf den Wechselwirkungskräften zwischen der Probenoberfläche und einer Messspitze, die mit einem Federbalken (engl.: Cantilever) verbunden ist. Die Probe wird in xy-Richtung abgerastert und zu jedem Punkt die Verbiegung des Cantilevers in z-Richtung detektiert. Durch Kombination der gemessenen Auslenkung in z-Richtung und dem xy-Raster können dann Abbildungen der Oberfläche erzeugt werden. Typischerweise bestehen die Cantilever aus Siliziumnitrid oder Silizium, wobei die Spitzenradien zwischen 2 und 100 nm variieren.

Die AFM Messungen können in verschiedenen Betriebsmodi durchgeführt werden, wobei jeweils ein Regelparameter mit Hilfe einer elektronischen Steuerung konstant gehalten wird. Im Contact-Mode befindet sich die Spitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche, also im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials. Beim punktuweisen Abrastern der Probe in xy-Richtung werden die über die Auslenkung des Cantilevers detektierten Höhenveränderungen durch den z-Piezo Scanner ausgeglichen. In Abbildung 2.4 ist das Prinzip schematisch dargestellt. Der Laserstrahl wird von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und die Auslenkung mit einer positionsempfindlichen Photodiode gemessen. Die Spannung zur Höhenregelung erhält der z-Piezo rückgekoppelt aus dieser Photodiode, so dass der Abstand bzw. die Kraft während der gesamten Messung konstant gehalten wird.

Der Contact-Mode liefert zwar Abbildungen mit hoher lateraler Auflösung, hat aber den Nachteil, dass „weiche“ Proben, wie z. B. Polymere oder biologische Proben, oft zerstört werden oder an der Spitze festkleben.

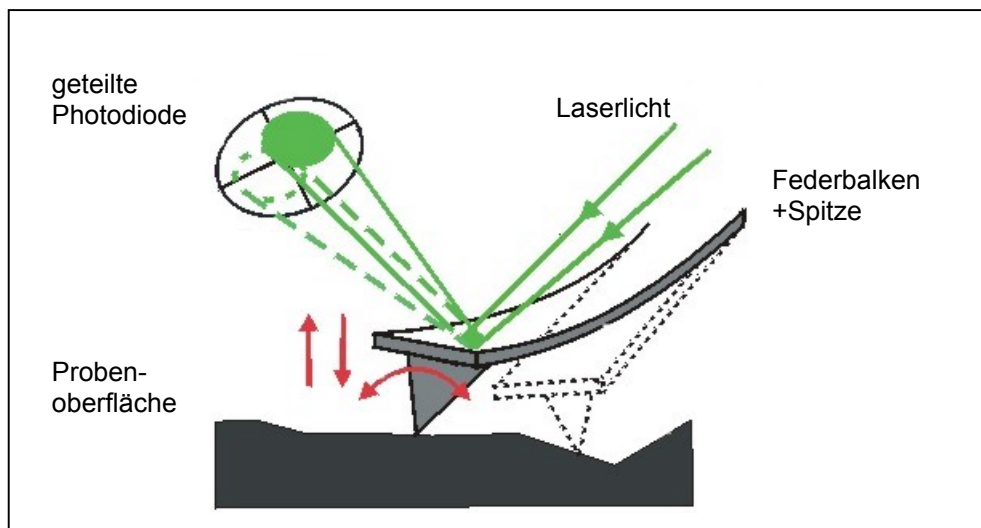


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer AFM Messung im Contact-Mode

Da im Contact-Mode nicht alle Proben gemessen werden können, wurde als Alternative die sogenannte dynamische AFM entwickelt. Der allgemeine Aufbau eines Rasterkraftmikroskops im dynamischen Modus wird in Abbildung 2.5 veranschaulicht. Der Lichtstrahl einer Laserdiode wird an der Rückseite des

Cantilevers reflektiert, der durch ein Piezoelement zur Oszillation angeregt wird. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe einer Vier-Sektoren-Photodiode detektiert und an die elektronische Steuerung weitergegeben.

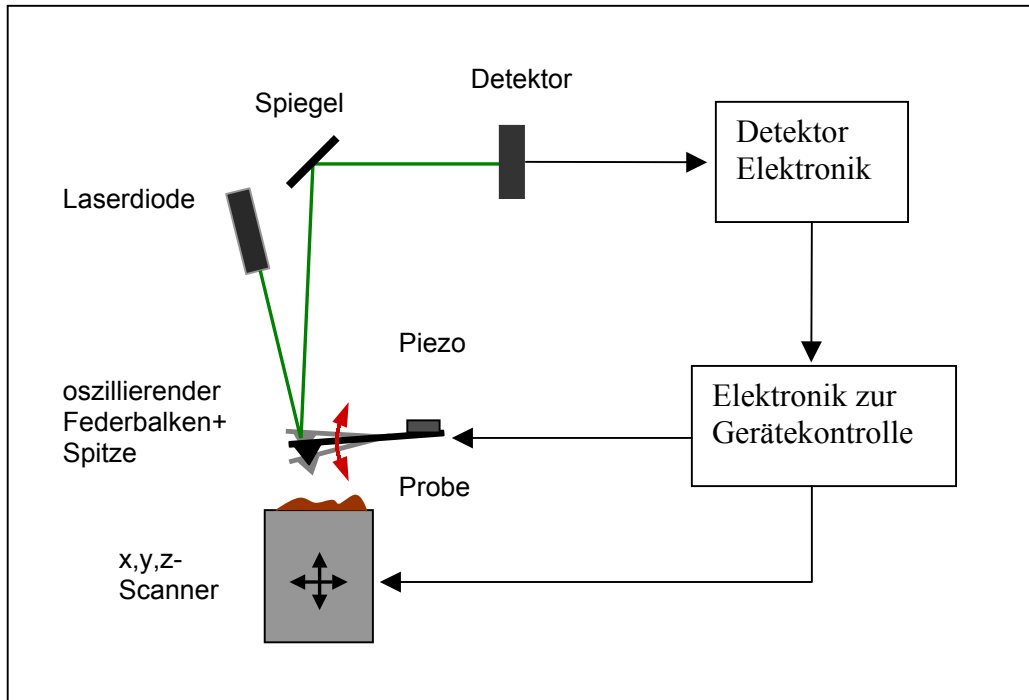


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus eines AFM im dynamischen Modus.

Im Non-Contact-Mode wird der Cantilever mit einem Piezoelement knapp oberhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt und berührungslos über die Probe geführt. Die attraktiven van der Waals-Kräfte der Probe beeinflussen die Oszillation des Cantilevers, weshalb eine Höhenveränderung über die Veränderung der Schwingungsfrequenz oder Amplitude detektiert werden kann. Der z-Piezo Scanner ist so an die elektronische Steuerung gekoppelt, dass die Höhe zu jedem Punkt des xy-Rasters verändert wird, bis ein vorgegebener Wert (engl.: Setpoint) für die Amplitude bzw. Frequenz erreicht ist. Aus der Bewegung des Scanners und dem xy-Raster können dann Topographiebilder errechnet werden. Beim Non-Contact-Mode tritt häufig das Problem auf, dass die Adhäsionskräfte zwischen Spitze und dem Flüssigkeitsfilm auf der Probe, die Messung negativ beeinflussen. Die Methode wird deshalb meist nur für

Messungen unter Hochvakuum eingesetzt. Um das Problem der Adhäsionskräfte zu umgehen, wird in der Regel im sogenannten Tapping-Mode gearbeitet, wobei der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Im Gegensatz zum Non-Contact-Mode berührt die Spitze bei jeder Oszillation kurz die Probenoberfläche, was verhindert dass die Probe von der Spitze zerstört wird oder an der Spitze festklebt. Sowohl die Phase als auch die Amplitude der Schwingung des Cantilevers ist vom Abstand zur Probe abhängig. Eine Höhenänderung der Probe verursacht eine Amplituden- und Phasenverschiebung in der durch die Photodiode gemessenen Schwingung. Um an jedem Punkt der Probe eine konstante Amplitude und damit eine konstante Kraft zu erreichen, wird die Abstand in z-Richtung zu jedem Punkt des Rasters so geregelt, bis der Setpoint erreicht ist. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Bilder mit topographischem und viskoelastischem Kontrast zu erhalten. Die in dieser Arbeit vorgestellten Aufnahmen wurden alle im Tapping-Mode gemessen. Um gute Abbildungen zu gewährleisten müssen auch die Probenträger (Substrate) hohen Anforderungen gerecht werden. Sie müssen atomar glatt sein und dürfen keine Fehlstellen aufweisen. Typischerweise werden als Trägermaterialien frischgespaltener Glimmer (Mica), pyrolytischer Graphit (HOPG) oder Siliciumwafer eingesetzt. Gute Ergebnisse werden aber auch mit kohlebeschichtetem Mica erzielt.

Kapitel 3

Herstellung von metallischen Nanodrähten

3.1 Einleitung

Die Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen bildet einen Schwerpunkt wissenschaftlicher Forschungsarbeit, welche die Lücke zwischen der mikroskopischen Welt der Moleküle und den makroskopischen Stoffen schließen wird. Sowohl Grundlagenforscher als auch Materialwissenschaftler haben nanostrukturierte Materialien für sich entdeckt. Die Strukturen sind von fundamentalen Interesse, da ihre magnetischen, optischen und elektrischen Eigenschaften von der Größe und Form abhängig sind: ein Phänomen, das häufig unter dem Begriff der Größenquantisierung zusammengefasst wird [75-78]. Die Materialien sind aber auch aus technologischer Sicht höchst interessant. Moderne Bauelemente basieren auf immer kleineren Strukturen und aus diesem Grund besitzen Nanomaterialien ein immenses Potential für die Herstellung von

elektronischen Komponenten im Nanometermaßstab. Mit der Verwendung von Nanostrukturen sollte eine viel höhere Dichte an Funktionseinheiten auf einem Chip realisierbar sein [79,80]. Nanodrähte sind in diesem Zusammenhang besonders interessant, da sie als elektrisch leitende Verbindung, aber auch als aktive Komponenten eingesetzt werden können [81-83]. Eine Grundvoraussetzung für potentielle Anwendungen, sowie für die Untersuchung der Größenquantisierung, ist eine genaue Größenkontrolle der Teilchen. Im Bereich von Quantenpunkten (oft auch als Nanocluster bezeichnet) wurden dafür Präparationsmethoden entwickelt mit denen eine genaue Einstellung der Größe möglich ist [25,31,32]. Die Synthese von eindimensionalen Nanostrukturen wie Drähten, Stäbchen oder Röhren ist allerdings noch unzureichend untersucht und verstanden. Da fast alle Metalle in der kubisch dichtesten Kugelpackung kristallisieren, erhält man bei ungestörtem Kristallwachstum immer sphärische Strukturen. Ein anisotropes Wachstum zu eindimensionalen Nanostrukturen mit einer Vorzugsrichtung muss deshalb von außen initiiert und kontrolliert werden. Xia et al haben hierzu in einem Übersichtsartikel die wichtigsten aktuellen Ansätze zusammengefasst [84]. Einer der vielversprechendsten Wege zur Herstellung von Drähten ist die Verwendung von Templaten. Diese ermöglichen eine einfache und effektive Kontrolle, da sie selbst die Struktur und damit die Größe und Gestalt vorgeben. Für die Synthese besonders kleiner Drähte, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich wären, eignen sich insbesondere Template wie CNT (Carbon Nanotubes), DNA oder Polymakromonomere [85,86]. Als bereits existierende Nanostrukturen geben sie die Form der gebildeten Drähte genau vor und liefern somit die Voraussetzung für die Präparation besonders kleiner Strukturen. Arbeiten von Schmidt et al haben gezeigt, dass Polymakromonomere erfolgreich zur Präparation von Nanostrukturen eingesetzt werden können [55-57]. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie Polymakromonomere bei der kontrollierten Präparation von Nanodrähten Verwendung finden. Durch Variation der Chemie der Templatstruktur hat man zudem die Möglichkeit, Nanostrukturen verschiedener Metalle herzustellen. Zur Charakterisierung der verwendeten Template und der

gebildeten Nanostrukturen werden die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM) als abbildende Methoden angewandt. Diese Kombination eignet sich besonders, da sich die beiden Techniken hervorragend ergänzen. Die metallischen Nanodrähte liefern einen ausgezeichneten Kontrast für die Elektronenmikroskopie, während die Rasterkraftmikroskopie sehr gut zur Abbildung der Polymakromonomere eingesetzt werden kann.

3.2 Methode

Als Polymakromonomere bezeichnet man eine besondere Klasse von Kammpolymeren, bei denen jede Monomereinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt. Moleküle mit einer so hohen Verzweigungsdichte werden auch als molekulare zylindrische Bürsten bezeichnet (Abb. 3.1). Die Überfrachtung des Polymerrückgrats mit Verzweigungen hat eine starke sterische Abstoßung zwischen den einzelnen Seitenketten zur Folge, weshalb molekulare Bürsten nicht geknäult vorliegen, sondern einen kettensteifen Charakter aufweisen [51]. Somit kommt es zur Ausbildung zylindrischer Strukturen mit Persistenzlängen von 50 bis 100 nm, die sich hervorragend als Template für die Präparation von Nanodrähten eignen.



Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Polymakromonomers

Über die Variation der Seitenketten ist es möglich Bürstenmoleküle mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu synthetisieren. Da jede Seitenkette 25-50 Funktionalitäten trägt und jede Bürste aus vielen Seitenketten aufgebaut ist, erhält

man eine sehr hohe lokale Dichte an funktionellen Gruppen. Unter Verwendung von beispielsweise Pyridin- oder Carbonsäure-Einheiten erhält man Bürsten, die sich als ideale Komplexbildner für Metallionen erweisen. Es ist deshalb möglich eine mit Metallsalzen beladene Bürste als Reaktionsraum für weitere Umsetzungen zu nutzen. Durch eine Umsetzung der Metallionen zu elementarem Metall lässt sich die Synthese von Metalldrähten verwirklichen, welche die Form der Templatvorlage beibehalten. In Abbildung 3.2 ist die prinzipielle Vorgehensweise dargestellt. Zunächst wird die Bürste mit einem Metallsalz beladen, wobei ein osmotischer Druck innerhalb des Templats eine homogene Verteilung der Metallionen bewirkt. Im zweiten Schritt wird nun mit der Reduktion begonnen. Die Nukleation findet bevorzugt innerhalb der Bürste statt, da dort die lokale Konzentration an Metallionen am größten ist. Allerdings ist die Keimbildung immer ein statistischer Prozess, den man kaum kontrollieren, jedoch durch die Wahl des Reduktionsmittels beeinflussen kann. Die gebildeten Nukleationskeime wachsen im Verlauf der Reduktionsreaktion weiter, wobei die Bürste als Reservoir an Metallionen fungiert.

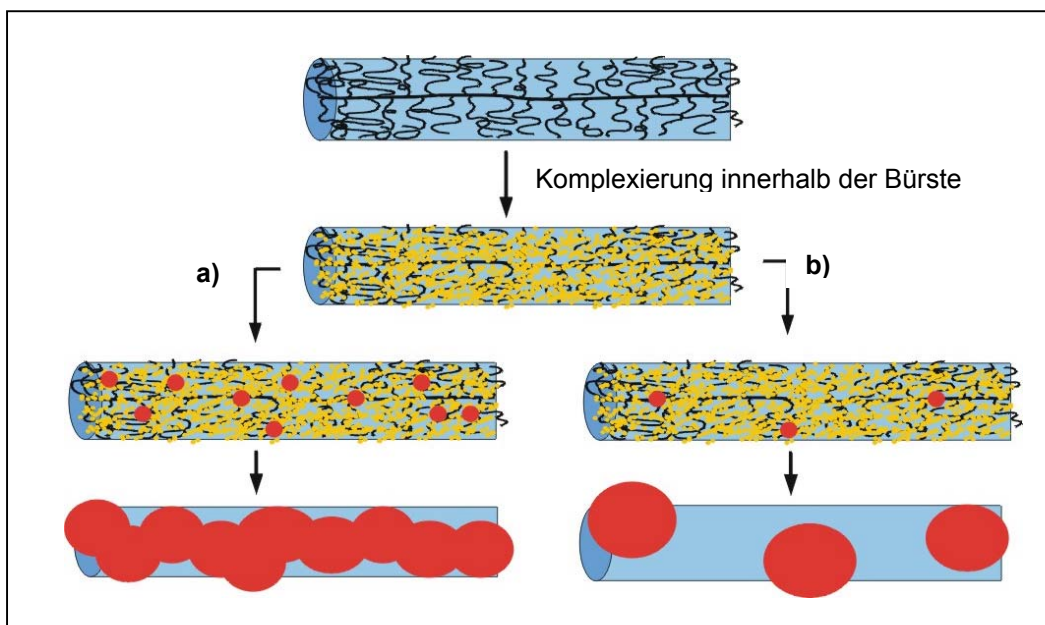


Abb. 3.2: Schematische Darstellung zur Beladung und Reduktion innerhalb der Polymakromomere. **a)** Entstehen bei der Reduktion viele Nukleationskeime, dann können die Cluster zu Nanodrähten zusammen wachsen. **b)** Falls sich nur wenige Nukleationskeime bilden, wachsen diese zu großen Clustern heran ohne miteinander zu verschmelzen.

Wenn, wie in Abb. 3.2a dargestellt, viele Nukleationskeime entstanden sind, wachsen diese zusammen und bilden so eine Drahtstruktur aus. Entstehen allerdings wie in Abb. 3.2b angedeutet nur wenige Keime, dann wachsen diese aus der Templatstruktur heraus und man erhält wenige große Cluster. Es lassen sich somit zwei Voraussetzungen für eine erfolgreiche Drahtbildung benennen. Zum Einen ist es erforderlich, dass mehrere Nukleationskeime gleichzeitig in einer Bürste entstehen und zweitens muss ausreichend Metallsalz in der Bürste vorhanden sein, dass die Keime tatsächlich zu Drähten verwachsen können.

3.3 PVP-Polymakromonomere als Templat

Als Templat wurde eine Probe verwendet, die von T. Stephan im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert wurde. Das Polymakromonomer besteht aus einem Polymethylmethacrylat (PMMA) Rückgrat und Poly-2-Vinylpyridin (PVP) Seitenketten, die jeweils aus 47 Vinylpyridin Einheiten aufgebaut sind. In Tabelle 3.1 sind die aus der Arbeit von Stephan übernommenen Lichtstreuungsergebnisse der Probe aufgeführt [53].

Probenname	M_w [10^6 g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ (R_g/R_h)
PMM-PVP47-C	2,29	39,6	26,6	1,49

Tabelle 3.1: Messwerte aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung

Diese PVP Polymakromonomere besitzen Eigenschaften, die für eine Verwendung als Templat wichtig sind. So zeigt PVP allgemein eine große Affinität zu polaren Substanzen und bildet mit fast allen Übergangsmetallen stabile Komplexe. Das Stickstoffatom des Pyridinrings kann als Lewis-Säure sowohl harte (z.B. Fe^{3+} , Co^{3+}) als auch weiche Metallionen (z.B. Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+}) effektiv binden. Andererseits kann PVP genauso als Brønsted Base wirken. Die Beladung der Bürste mit Tetrachlorgoldsäure ($HAuCl_4$) erfolgt, wie in Abbildung

3.3 dargestellt, über die Protonierung des Pyridin Stickstoffs. HAuCl_4 hat sich als Reagenz zur Herstellung von Goldclustern mit definierter Größenverteilung bewährt und wird deshalb auch hier zur Synthese von Drahtstrukturen eingesetzt [87-89].

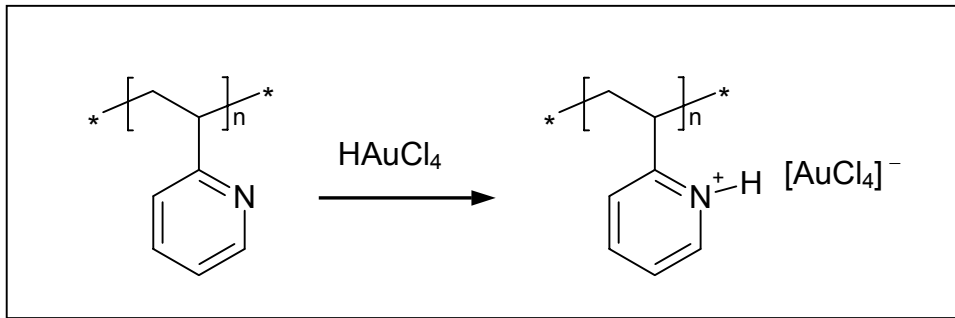


Abb. 3.3: Protonierung der PVP-Seitenketten mit Tetrachlorgoldsäure

Wie bereits erwähnt muss in der Bürste hinreichend HAuCl_4 vorhanden sein, damit die Nukleationskeime wachsen und zu durchgängigen Nanodrähten verschmelzen können. Die Länge der Seitenketten mit 47 Vinylpyridin Wiederholungseinheiten sollte ausreichen um bei der Reduktion genug Goldatome zur Verfügung zu stellen. Ein kurzer Vergleich soll dies verdeutlichen. Im Templat beträgt der maximale Abstand der vinylischen Wiederholungseinheiten des Rückgrats 0,25 nm. Bei einer maximalen Beladung des Templats kommt auf jeden Pyridinring ein Gold Atom, was bedeutet, dass im Templat alle 0,25 nm 47 Au(III) Atome gebunden sind. Zum Vergleich besteht ein Goldcluster mit einem Durchmesser von 1,4 nm aus 55 Goldatomen [90]. Selbst bei einer nicht vollständigen Beladung der Seitenketten sollte somit genügend HAuCl_4 zur Keimbildung und zum Wachstum vorhanden sein. Hierbei sei erwähnt, dass der tatsächliche Abstand der Monomereinheiten im Rückgrat von der Länge der Seitenkette abhängt, den maximalen Wert von 0,25 nm aber nicht erreicht, und eher im Bereich von 0,15 bis 0,2 nm liegt [51].

Die Beladung mit Tetrachlorgoldsäure bewirkt starke Veränderungen der Eigenschaften des Templats. Durch die Protonierung entsteht ein Polyelektrolyt, was insbesondere auf die Löslichkeit enormen Einfluss hat. HAuCl_4 beladene

PVP-Bürsten sind nur noch in Lösungsmitteln wie z. B. DMF löslich, in denen auch die Goldsäure selbst sehr gut löslich ist. Jedoch ist die Beladung des Templats in solchen Lösungsmitteln nicht sinnvoll. Für die Reduktion und die Bildung von Drähten ist es entscheidend, dass die Nukleation nur innerhalb der Bürste stattfindet. Wenn die Konzentration an HAuCl_4 auch außerhalb des Templats hoch ist, findet die Bildung von Nukleationskeimen überall statt, wodurch die Templatwirkung der Bürste verloren geht. Es musste deshalb eine andere Methode zur Beladung des Templats gefunden werden. In Abbildung 3.4 wird die Vorgehensweise schematisch dargestellt. Zunächst werden die PVP-Polymakromonomere auf einem Substrat vereinzelt. Die an der Oberfläche adsorbierten Bürsten können nun mit HAuCl_4 beladen werden, indem die Probe mit einem Tropfen Goldsäurelösung bedeckt wird. Nach kurzer Wartezeit wird die überschüssige Lösung abgesaugt und die Probe mit CHCl_3 gewaschen. Die adsorbierten Bürsten verändern ihre Position und Form während dieser Prozedur nicht und können auch nicht in Lösung gehen, da das Lösungsmittel so gewählt ist, dass die Löslichkeit der Polymakromonomere mit zunehmender Protonierung abnimmt.

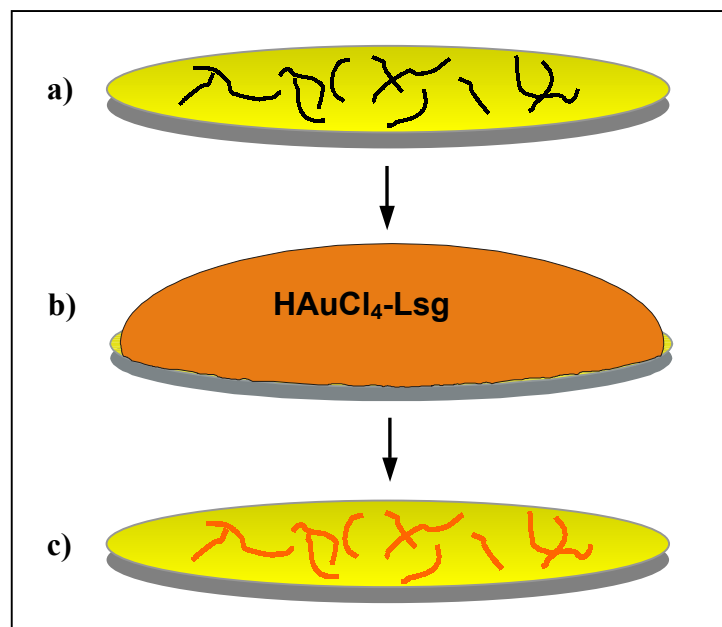


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Beladung. a) Die Polymakromonomere werden auf einem TEM Grid oder einem AFM Substrat so präpariert, dass sie vereinzelt vorliegen. b) Zur Beladung mit Tetrachlorgoldsäure wird die Probe mit einem Tropfen einer HAuCl_4 Lösung bedeckt. c) Die Goldsäurelösung wird mit einem Filterpapier abgesaugt und die Probe gewaschen.

Um die Vereinzelung der Bürsten zu erreichen, wurden Probenpräparationstechniken der AFM- und TEM-Mikroskopie angewandt. Das Substrat und die Konzentration der Lösung sind dabei wichtige Faktoren. Für die Beladung auf dem Substrat ist entscheidend, dass die Bürsten gut vereinzelt vorliegen aber auch, dass das überschüssige HAuCl_4 wieder gut abgewaschen werden kann. Stephan hat die PVP-Probe im Rahmen seiner Arbeit auf Mica aus einer 0,1 g/l THF Lösung abgebildet [53]. Mica ist im Zusammenhang mit HAuCl_4 nicht geeignet, da die Goldsäure mit der partiell negativ geladenen Mica Oberfläche wechselwirkt und nur schwer vollständig abgewaschen werden kann. Als Substrat wurde deshalb kohlebeschichtetes Mica verwendet. Um eine gute Vereinzelung der Bürsten zu gewährleisten wurde mit einer Konzentration von 0,02 g/l gearbeitet. Abbildung 3.5 zeigt das AFM-Höhenbild einer typischen Probe. Man sieht, dass die Polymakromomere sehr gut vereinzelt vorliegen. Eine Auswertung mittels Querschnittsanalyse ergibt, dass die Bürsten eine durchschnittliche Höhe von $2,5 \pm 0,2$ nm haben.

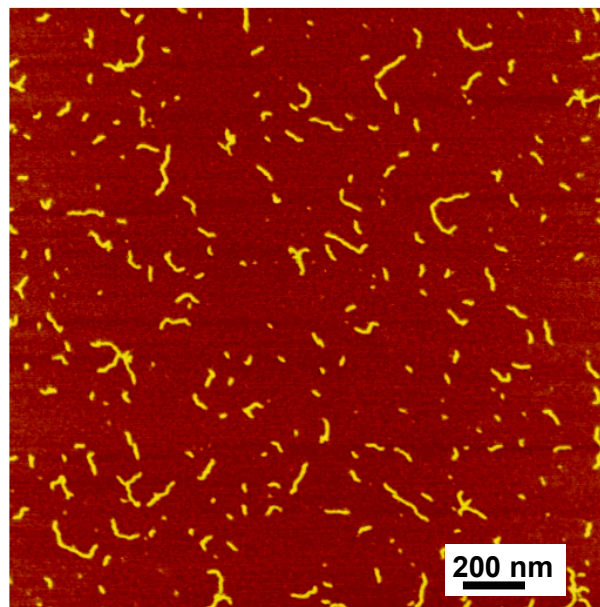


Abb. 3.5: AFM-Aufnahme (Höhenbild) der PVP-Polymakromomere, auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus Chloroform, $c = 0,02$ g/l.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.6 ein AFM-Höhenbild nach der Beladung mit HAuCl_4 . Durch Höhenanalyse erhält man hier einen mittleren Wert von $4,5 \pm 0,2$ nm. Dieser Höhenzuwachs von 80 % kann direkt auf die zusätzlich vorhandene Goldsäure zurückgeführt werden, da die Beladung mit HAuCl_4 (MW = 339,8) einen starken Massenzuwachs innerhalb der Bürste bedeutet. Man erkennt zudem deutlich, dass durch die Präparationsmethode weder die Lage noch die zylindrisch gestreckte Konformation der Polymakromonomere auf dem Substrat beeinflusst wird.

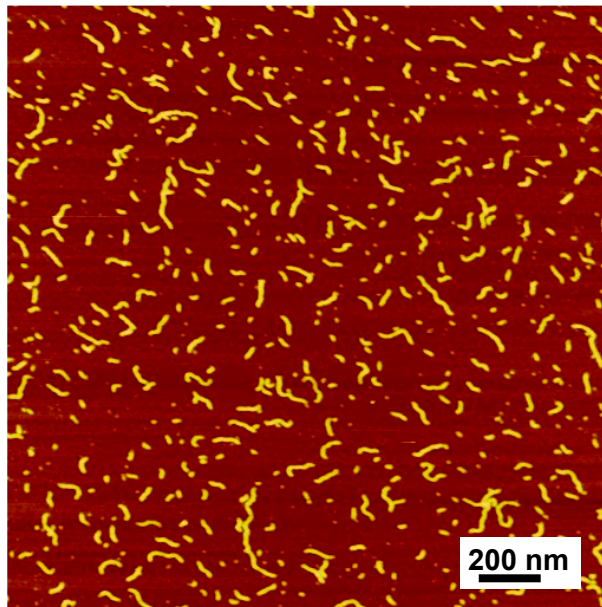


Abb. 3.6: AFM-Aufnahme (Höhenbild) einer HAuCl_4 beladenen PVP Polymakromonomerprobe, auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus Chloroform, dann mit einer $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ HAuCl_4 CHCl_3 Lösung beladen und mit CHCl_3 nachgewaschen.

Einen direkten Nachweis für die Beladung des Templats mit Goldsäure liefern TEM Untersuchungen. Auf einem Kohlefilm vereinzelte Polymakromonomere zeigen im TEM kaum Kontrast, da keine schweren Atomkerne vorhanden sind, an denen die Elektronen gestreut werden könnten. Durch die Bindung von Au(III) innerhalb der Bürste erhält man eine positive Kontrastierung der Templatstruktur und kann sie somit im Elektronenmikroskop abbilden.

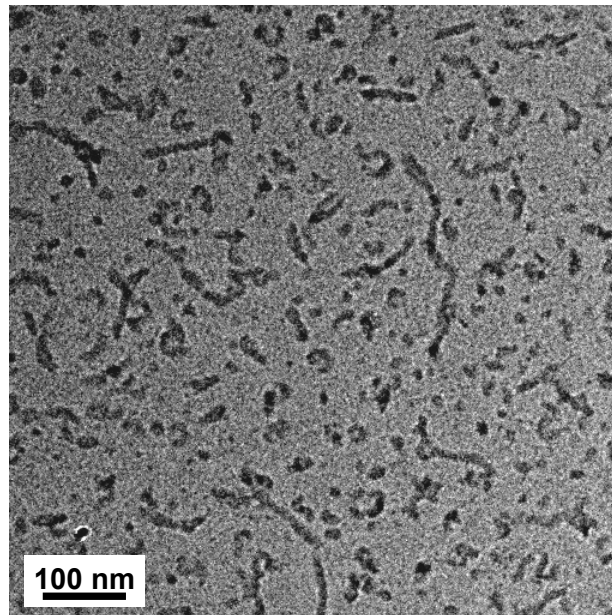


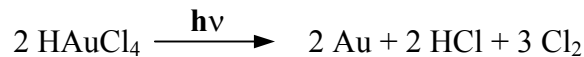
Abb. 3.7: TEM-Aufnahme einer goldsalzbeladenen PVP Polymakromonomerprobe, auf Grid aufgetropft aus Chloroform, dann mit einer $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ Lösung beladen und mit CHCl_3 nachgewaschen.

Auf der TEM Aufnahme in Abbildung 3.7 sind die HAuCl_4 beladenen Bürstenmoleküle grau kontrastiert sichtbar. Das Bild wurde im Unterfokus aufgenommen, damit die Strukturen besser zu erkennen sind. Die Polymakromonomere erscheinen dadurch allerdings dicker und können in ihrer Breite deshalb nicht direkt mit den AFM Aufnahmen verglichen werden.

Nach der erfolgreichen Beladung des Templates erfolgt im zweiten Schritt die Herstellung der Nanostrukturen durch Reduktion der jeweiligen Vorläufer. Für die Tetrachlorgoldsäure sind in der Literatur verschiedene Reduktionswege beschrieben. Meist wird mit chemischen Reduktionsmitteln wie beispielweise Citrat, Hydrazin oder Natriumborhydrid gearbeitet [91-93]. Die Bildung von elementarem Gold aus HAuCl_4 kann aber auch durch Bestrahlung mit Licht oder durch Erhitzen erreicht werden [58].

3.3.1 Reduktion durch UV Bestrahlung

Als lichtsensitive Substanz zersetzt sich die Tetrachlorgoldsäure unter Bestrahlung langsam zu elementarem Gold, Chlorwasserstoff und Chlor. Man geht dabei von folgender Reaktion aus:



Ein Vorteil dieser Reduktionsmethode ist, dass sie unter sehr milden Bedingungen abläuft und das Templat dabei nicht beeinflusst wird. Wie bereits beschrieben muss die Nukleation von möglichst vielen Au Clustern erreicht werden, weshalb die langsame Reaktionsgeschwindigkeit auch von Nachteil sein kann. Aus diesem Grund wird bei Synthesen der Reduktionsprozess beschleunigt, indem man die Strahlungsleistung erhöht und mit Quecksilberdampflampen arbeitet. Eine wie in Abschnitt 3.3 beschrieben präparierte Probe wurde zur Reduktion 30 Minuten mit einer UV Lampe (14 mW/cm^2 , 254 nm) bestrahlt und anschließend TEM- und AFM mikroskopisch untersucht. Im Elektronenmikroskop kann man die Goldcluster von nicht reduzierten Bereichen gut unterscheiden, da man von kristallinem Gold einen viel stärkeren Kontrast als von HAuCl_4 beladenen Bürsten erhält. Die schwarzen Punkte in Abb. 3.8 zeigen demnach die Bildung von Au Clustern, wobei die HAuCl_4 kontrastierten Templatbürsten grau zu erkennen sind. Nach 30 Minuten Bestrahlungszeit haben die größeren Nukleationskeime einen Durchmesser von ca. 3 nm, wobei sehr kleine Keime schwer vom Kontrast der Bürste zu unterscheiden sind. Die Bildung von Clustern verschiedener Größe lässt darauf schließen, dass die Keimbildung nicht gleichzeitig, sondern über einen längeren Zeitraum abläuft. Bei weiterer UV-Bestrahlung sollten die vorhandenen Keime wachsen und das vorhandene HAuCl_4 abreagieren. In Abbildung 3.9 ist eine TEM Aufnahme einer Probe nach 8 Stunden im UV Licht gezeigt. Man erkennt deutlich, dass die schwarz kontrastierten Au Cluster gewachsen sind. Sie haben jetzt eine Größe von 6-8 nm und obwohl das Bild im Unterfokus aufgenommen wurde, kann man nur noch wenige grau kontrastierte

Bürstenmoleküle finden. Der fehlende Kontrast ist ein Hinweis darauf, dass das meiste HAuCl_4 abreagiert hat.

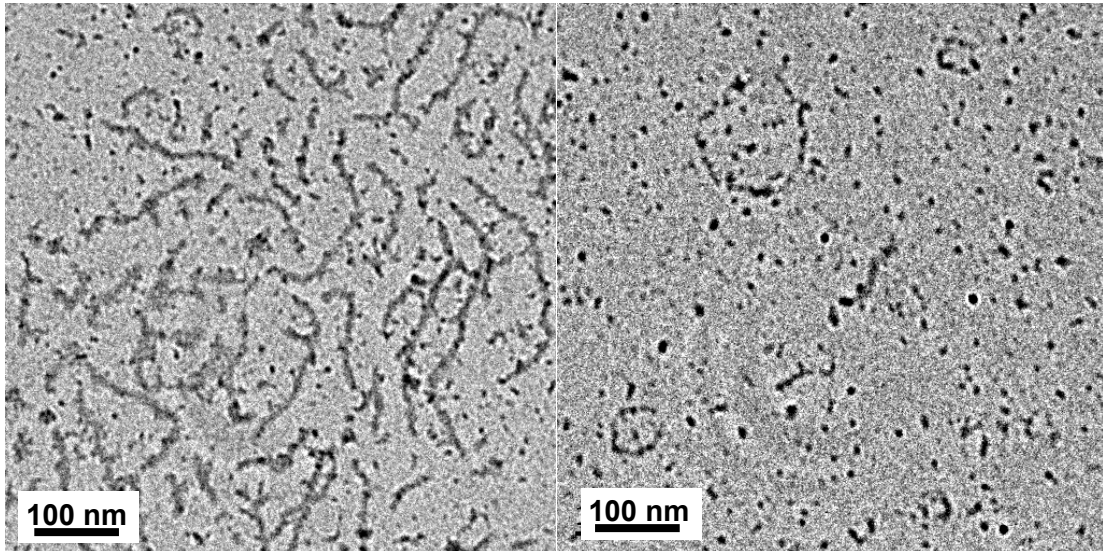


Abb. 3.8: TEM-Aufnahme goldsäurebeladener PVP Bürstenmoleküle nach 30 minütiger Bestrahlung mit UV-Licht

Abb. 3.9: TEM-Aufnahme goldsäurebeladener PVP Bürstenmoleküle nach 8 Stunden Bestrahlung mit UV-Licht

Mit der AFM-Mikroskopie kann man genauer untersuchen, wie die Template nach der Reduktion aussehen. In den Abbildung 3.10 und 3.11 sind zwei zu den TEM Bildern komplementäre AFM Aufnahmen abgebildet, welche die Ergebnisse aus der Elektronenmikroskopie bestätigen. Nach 30 Minuten Bestrahlung kann man im AFM keinen Unterschied zu nicht reduzierten Bürsten aus Abbildung 3.6 erkennen. Eine Höhenanalyse ergibt einen Wert von $4,6 \pm 0,3$ nm, was innerhalb des Fehlers mit der Höhe für beladene Template aus Abb. 3.6 übereinstimmt. Die entstandenen Nukleationskeime sind noch so klein, dass sie innerhalb der Polymerstruktur liegen und somit nicht sichtbar sind. Wird auch für die AFM Probe die Bestrahlung fortgesetzt erhält man nach 8 Stunden ein anderes Bild. Die Bürsten in Abbildung 3.11 sehen sehr uneinheitlich aus und zeigen in den verschiedenen Bereichen ein unterschiedliches Höhenprofil. Die Goldcluster heben sich als helle Punkte deutlich von den gelben Templatstrukturen ab. Man erkennt deutlich, dass meist nur wenige große Cluster in einer Bürste gewachsen

sind, die aber eindeutig auf den Templatbürsten liegen. Eine Querschnittsanalyse der verschiedenen Bereiche ergibt für die Cluster eine mittlere Höhe von $8,2 \pm 1,2$ nm und an den Stellen ohne Cluster für die Bürsten einen Wert von $2,9 \pm 0,3$ nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem der unbeladenen PVP-Bürste. Sowohl die Höhenanalyse der AFM Bilder als auch der fehlende Kontrast im TEM deuten darauf hin, dass der Großteil des HAuCl_4 reagiert hat. Trotzdem haben sich keine Drahtstrukturen, sondern nur isolierte Cluster ausgebildet.

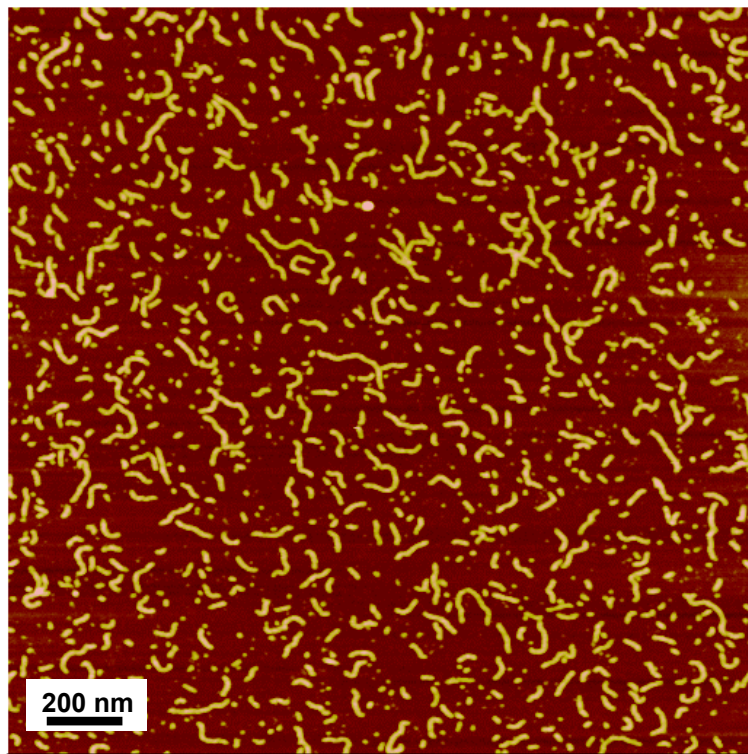


Abb. 3.10: AFM-Aufnahme (Höhenbild) goldsäurebeladener PVP Bürstenmoleküle nach 30 minütiger Bestrahlung mit UV-Licht

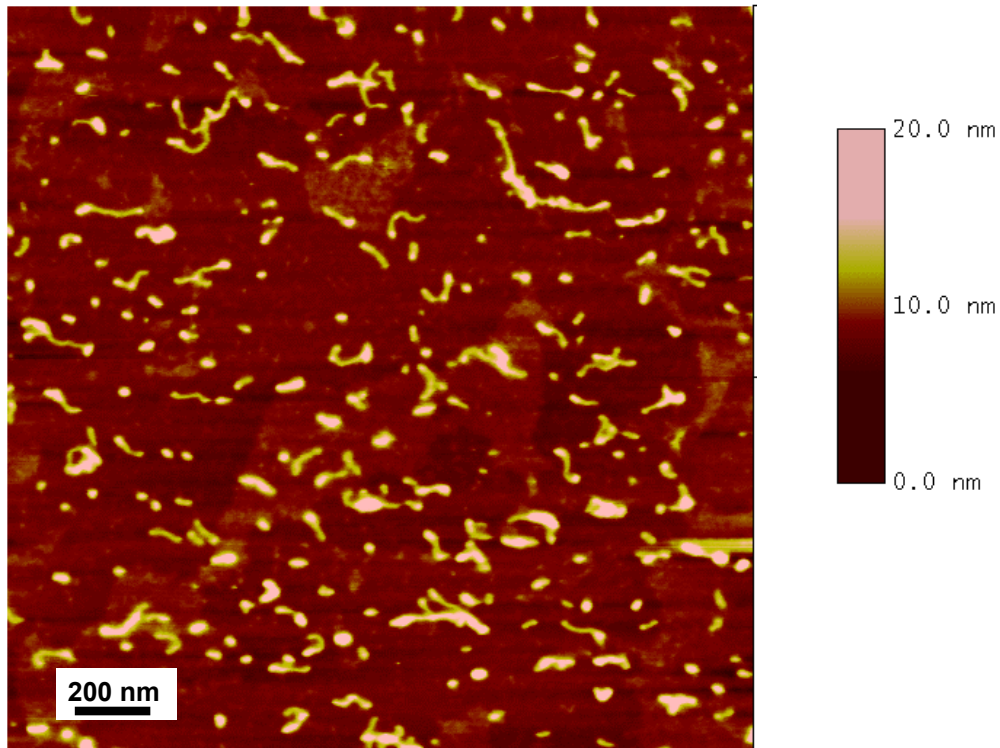


Abb. 3.11: AFM-Aufnahme (Höhenbild) goldsäurebeladener PVP Bürstenmoleküle nach 8 Stunden Bestrahlung mit UV-Licht.

Es stellt sich nun die Frage, ob von Anfang an zu wenige Nukleationskeime vorhanden waren, oder ob während der langen Wachstumsphase durch Effekte wie Ostwaldreifung oder Aggregation letztendlich nur wenige Cluster übrig geblieben sind. Um diese Frage zu klären wurde die Bestrahlung nach 30 Minuten abgebrochen, um die entstandenen Keime mit einem chemischen Reduktionsmittel wachsen zu lassen. Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) ist ein schwaches Reduktionsmittel, welches HAuCl_4 in Lösung nur reduzieren kann, wenn bereits Au Cluster als Nukleationskeime vorhanden sind [94,95]. Mit diesem Reduktionsmittel ist es möglich bereits vorhandene Cluster wachsen zu lassen, ohne dass weitere Keime entstehen. Eine Probe wurde zunächst 30 Minuten mit UV-Licht bestrahlt und dann anschließend für 3 Stunden in eine THPC- HAuCl_4 Methanol Lösung getaucht. In Abbildung 3.12 sieht man sehr große Au Cluster aber auch wenige Bürsten, in denen sich viele kleine Cluster gebildet haben. Die überwiegende Anzahl an großen Clustern lässt darauf schließen, dass in den meisten Templaten nur wenige Nukleationskeime

3.3.1 Reduktion durch UV Bestrahlung

entstanden sind. In einem weiteren Versuch wurde versucht die kleinen Cluster in der Bürste weiter wachsen zu lassen. In Abbildung 3.13 sieht man ein TEM Bild nach der zweiten Reduktion. Man findet hauptsächlich große Cluster, die teilweise auch verwachsen sind und so erste Ansätze zur Bildung von Drähten zeigen. Insgesamt gesehen werden bei der UV Reduktion jedoch nicht genügend Nukleationskeime gebildet, um das Wachstum von Drahtstrukturen innerhalb der Templatstruktur zu ermöglichen.

Abb. 3.12: TEM-Aufnahme einer Probe nach zunächst 30 minütiger UV-Bestrahlung und anschließender Reduktion mit THPC.

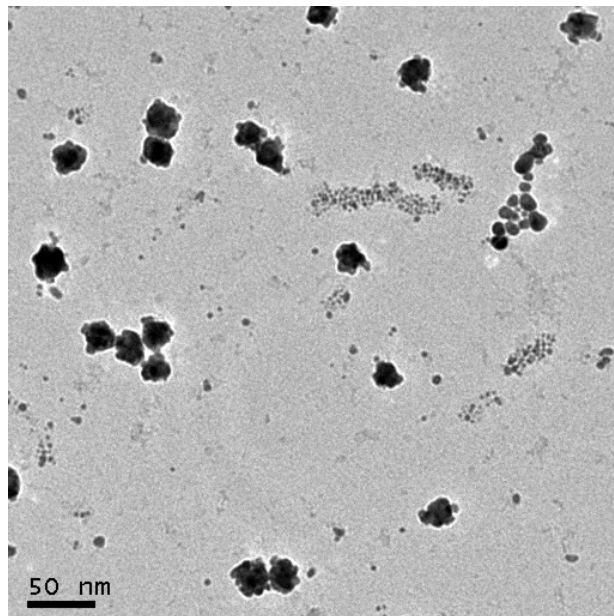
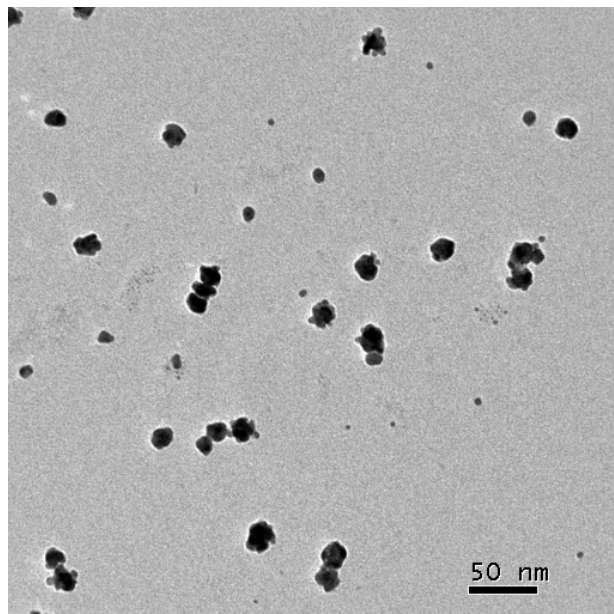


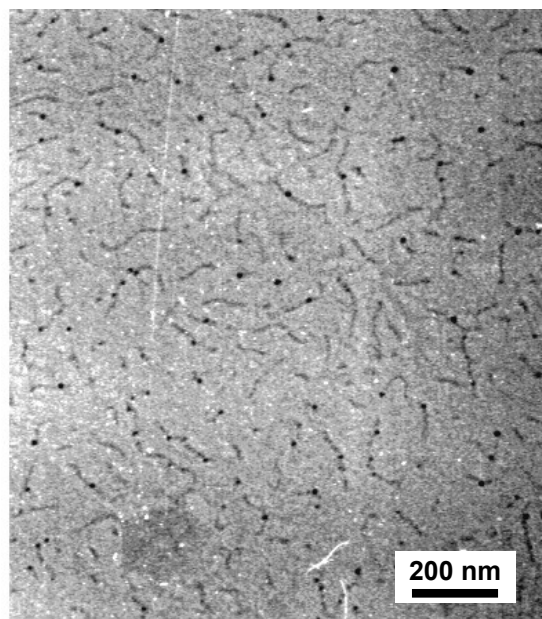
Abb. 3.13: TEM-Aufnahme einer Probe nach zu-nächst 30 minütiger UV-Bestrahlung und zweimaliger Reduktion mit THPC.



3.3.2 Reduktion im Sauerstoff Plasma

Die Ergebnisse aus den Bestrahlungsversuchen mit UV-Licht lassen darauf schließen, dass eine effektivere Reduktionsmethode nötig ist, um die Entstehung von vielen Nukleationskeimen in kurzer Zeit zu erreichen. Die Reduktion einer Probe im Sauerstoffplasma sollte dies ermöglichen, wobei jedoch die Gefahr besteht, dass bei zu langer Reaktionszeit das Polymer zerstört wird. Aus diesem Grund wurde das Plasmagerät auf eine geringe Leistung eingestellt. In Abbildung 3.14 sieht man eine Probe nach 5 Minuten im Sauerstoffplasma bei 6 Watt. Neben den Clustern erkennt man die Struktur der Bürstenmoleküle mit ihrem grauen Kontrast, was zeigt, dass die Template bei diesen Bedingungen nicht zerstört werden. Im Vergleich zur UV Reduktion haben sich die Nukleationskeime zwar deutlich schneller aber nicht in größerer Zahl gebildet. Pro Bürste sind kaum mehr als zwei bis drei Cluster entstanden. Diese Nukleationskeime wachsen bei weiterer Plasmabehandlung zwar weiter, wie in Abbildung 3.15 zu sehen ist, für eine Drahtbildung sind aber zu wenige Cluster vorhanden. Nach 15 Minuten Plasmabehandlung ist kein kontrastiertes Polymer mehr zu erkennen, was darauf hinweist, dass kein HAuCl_4 für weiteres Wachstum vorhanden ist. Auch im Plasma ist es somit nicht möglich Nukleationskeime in ausreichender Anzahl zu erhalten.

Abb. 3.14: TEM-Aufnahme einer HAuCl_4 beladenen Probe nach 5 min im O_2 Plasma.



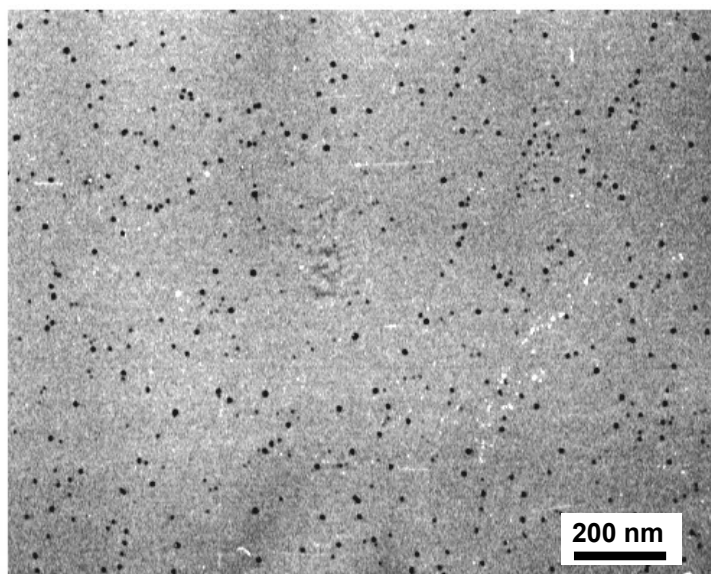
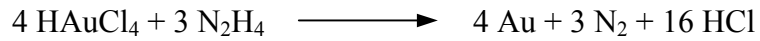


Abb. 3.15: TEM-Aufnahme der Probe aus Abb. 3.14 nach insgesamt 15 min im O₂ Plasma.

3.3.3 Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln

Aus dem vorherigen Kapitel wurde deutlich, dass die Reduktion mit UV-Licht oder Plasma keinen Erfolg verspricht. Diese Methoden waren ungeeignet, um eine ausreichende Anzahl an Nukleationskeimen zu erzeugen, da die Tetrachlorgoldsäure als Feststoff in der Bürste vorliegt und so eine schnelle Reaktion verhindert wird. Bei der Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln quillt das Polymakromonomer mit Lösungsmittel an, wodurch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Aus der Literatur sind eine Reihe von chemischen Reduktionsmitteln für die Herstellung von Goldclustern bekannt. In wässrigen Systemen wird vorzugsweise mit Citrat, Natriumborhydrid oder Hydroxylamin gearbeitet, während in organischen Lösungsmitteln oftmals Hydrazin verwendet wird [96,97]. Hydrazin gilt als starkes Reduktionsmittel und eignet sich für die Templatsynthese, da es als polares Reagenz bevorzugt in die PVP-Bürste geht. Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion Stickstoff und

Chlorwasserstoff, der entweder durch überschüssiges Hydrazin oder die PVP-Bürste gebunden wird.



Bei der Reduktion wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt. A) Eine Lösung mit Reduktionsmittel wurde direkt auf die Probe aufgebracht. B) Die Probe wurde in einem geschlossenen System gasförmigem Hydrazin ausgesetzt. Die unterschiedlichen Ergebnisse dieser beiden Methoden werden im folgenden diskutiert. Bei der Reduktion in Lösung wurde die Probe zunächst wie in Abschnitt 3.3 beschrieben präpariert und dann mit einem Tropfen einer 0,1 M Hydrazin Dichlormethan Lösung bedeckt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden wurde die Reduktionslösung wieder abgesaugt und die Probe mit Dichlormethan gewaschen. Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel sollte verhindern, dass die Goldsäure bei der Reduktion aus dem Templat herausgelöst wird, was zu Nukleation außerhalb der Bürste führen würde.

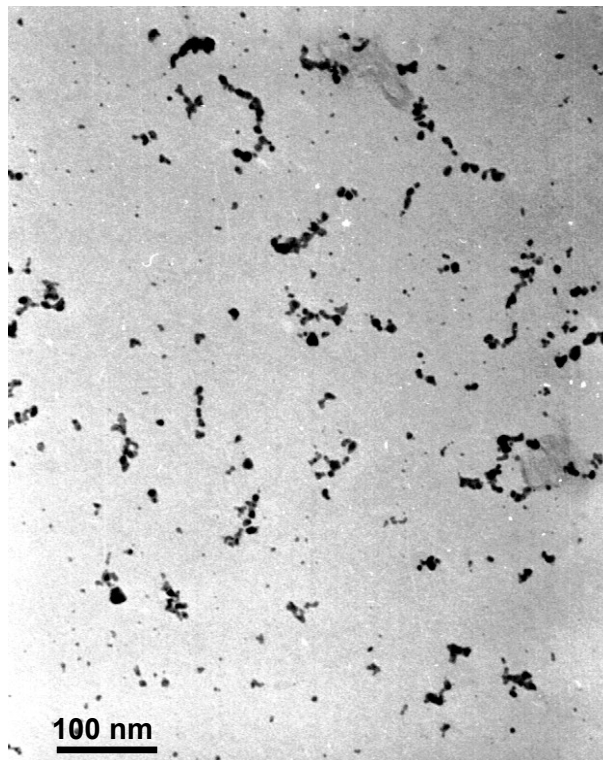


Abb. 3.16: TEM-Aufnahme einer Probe nach der Reduktion mit einer Hydrazin DCM Lösung.

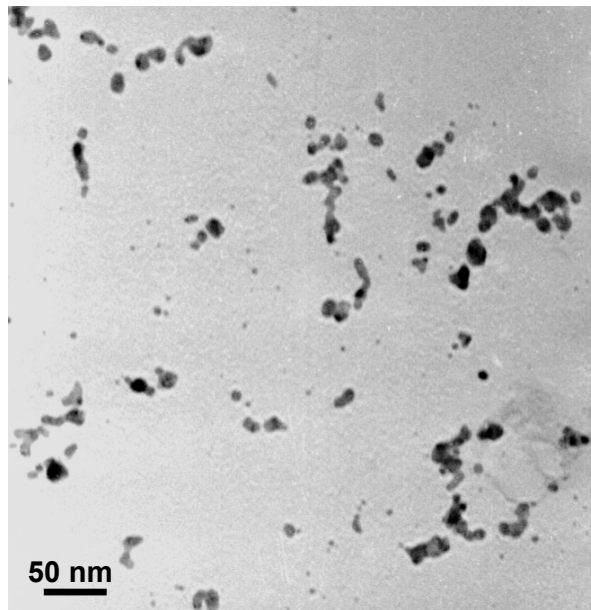


Abb. 3.17: TEM-Aufnahme einer Probe nach der Reduktion mit einer Hydrazin DCM Lösung.

Die TEM Aufnahmen in den Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen, dass sich sowohl kurze Drähte als auch zahlreiche Cluster gebildet haben. Bei den Drahtstrukturen fällt allerdings auf, dass die Metallphase oft nicht durchgängig verwachsen ist. Es stellt sich deshalb die Frage, ob nicht genügend HAuCl_4 vorhanden war oder ob ein anderer Grund das Zusammenwachsen der Cluster verhindert. Da man keinen Kontrast von nicht reduzierter Tetrachlorgoldsäure findet kann man davon ausgehen, dass eine vollständige Reduktion stattgefunden hat. Man kann aus den TEM Bildern aber nicht bestimmen, ob die einzelnen Cluster auf den Bürstenmolekülen sitzen. Die AFM Mikroskopie sollte hier mehr Klarheit verschaffen.

Betrachtet man die AFM Aufnahme einer Probe die auf die gleiche Weise wie die TEM Grids präpariert wurde, kann man erkennen, dass sich tatsächlich einige Cluster außerhalb der Bürsten befinden (Abb. 3.18). Die Cluster heben sich als helle Punkte eindeutig von den gelben Bürstenmolekülen ab. Trotz der Wahl eines schlechten Lösungsmittels wird eine gewisse Mobilität der Cluster bewirkt. Diese Diffusion aus dem Templat heraus stört das Wachstum innerhalb der Bürste, weshalb sich kaum durchgängige Drähte bilden können.

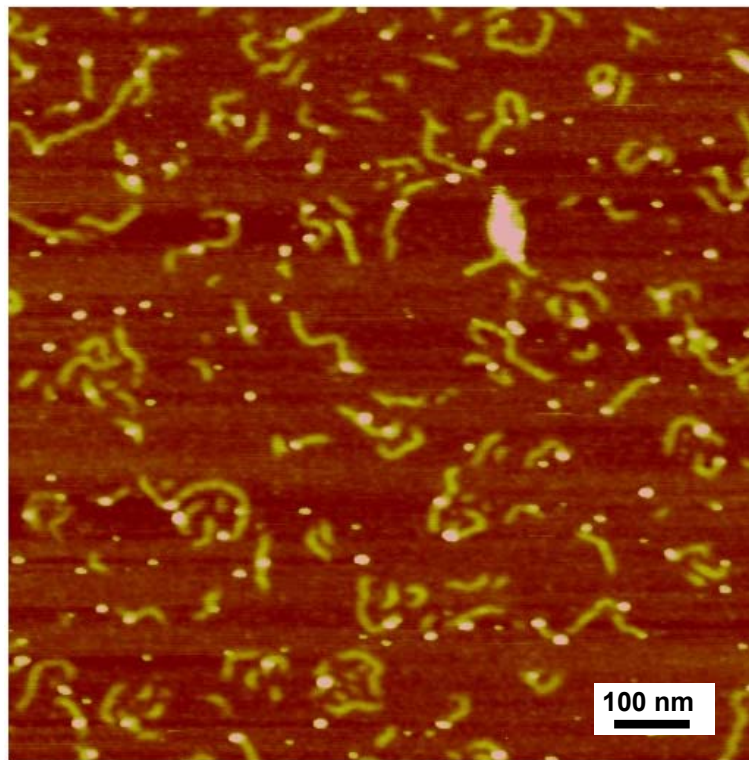


Abb. 3.18: AFM-Aufnahme (Höhenbild) einer Probe nach der Reduktion mit einer Hydrazin DCM Lösung. Die Probe wurde gleich präpariert wie die TEM Proben aus Abb. 3.16 und 3.17.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine neue Reduktionsmethode entwickelt, bei der kein Lösungsmittel nötig war. Die HAuCl_4 beladene Templatprobe wird dabei wasserfreiem gasförmigem Hydrazin ausgesetzt. In einem typischen Ansatz wird die Probe in der Apparatur unter N_2 Schutzgas vorgelegt und anschließend ein Kolben mit frisch hergestelltem, wasserfreiem N_2H_4 im N_2 Gegenstrom angebracht. Im nächsten Schritt friert man das Hydrazin ein und evakuiert die Apparatur auf 10^{-3} mbar. Die Apparatur wird geschlossen und das Kältebad entfernt, wodurch sich beim Erwärmen der Gasraum langsam mit Hydrazin füllt. Als polares Molekül geht Hydrazin bevorzugt in die Bürste, wo die Reduktion stattfindet. Mit diesem Verfahren soll erreicht werden, dass nur die Bürste mit Hydrazin anquillt und möglichst wenig Migration der Cluster stattfindet.

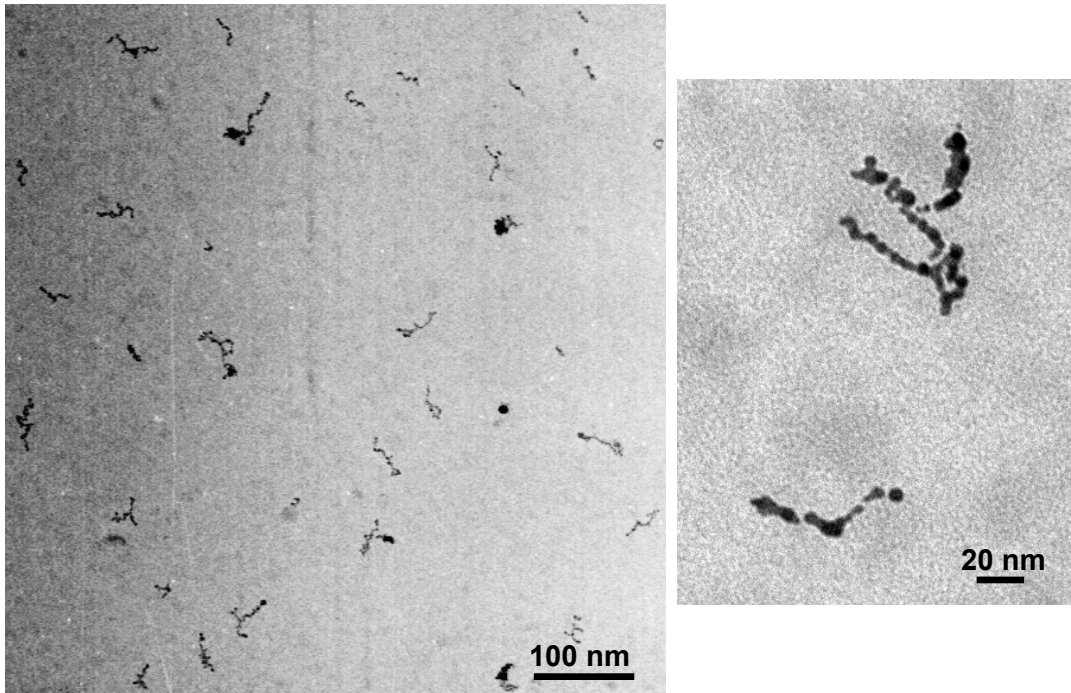


Abb. 3.19: TEM-Aufnahmen einer Probe, die mit gasförmigem Hydrazin reduziert wurde.

In Abbildung 3.19 sind TEM Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Im Vergleich zur Reduktion in Lösung (Abb. 3.16) sind viel weniger isolierte Cluster zu sehen und das Gold ist auch deutlich besser zu Drähten verwachsen. Wie man bei höherer Vergrößerung (Abb. 3.19, rechtes Bild) sehen kann, findet man schön verwachsene durchgängige Drähte, aber auch Strukturen mit kleinen Fehlstellen, wenn die Cluster nicht richtig verschmolzen sind. Die hochauflösenden Aufnahmen aus Abbildung 3.20 machen den kristallinen Charakter der durchgängigen Bereiche deutlich. Im Gegensatz zur Reduktion in Lösung sieht man auch im AFM Bild (Abb. 3.21), dass keine Cluster außerhalb der Bürsten liegen. Es war somit möglich die Reduktion auf das Innere der Templatbürsten zu beschränken. Von dem AFM Bild ist es nicht möglich Aussagen über die Länge der Drähte zu machen, es fällt allerdings auf, dass sich weniger hohe Cluster als zuvor gebildet haben. Nach dieser Methode ist es gelungen, die Reduktion so zu steuern, dass hauptsächlich Drähte entstehen, die sich an die vom Templat vorgegebene Struktur halten. Man erhält Drähte mit einem Durchmesser von ca. 5 nm und einer Länge von ungefähr 50 nm. Dass es

sich auch wirklich um Gold Nanodrähte handelt, beweist eine EDX Messung. Das EDX Spektrum in Abbildung 3.22 weist neben den Peaks für Kupfer, die vom Grid stammen, eindeutig die elementspezifischen Signale für Gold auf.

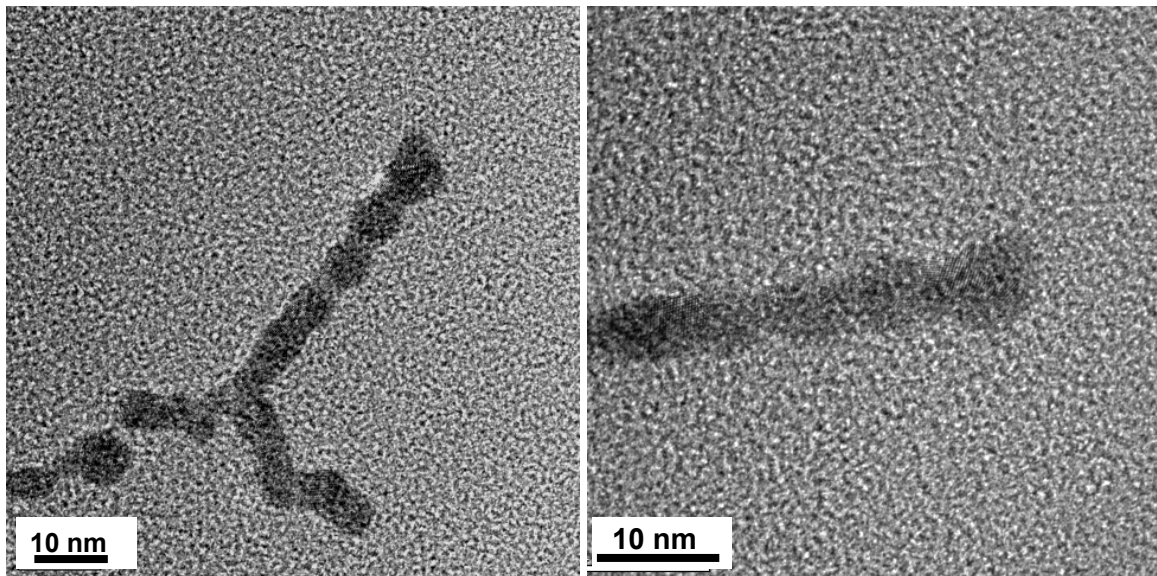


Abb. 3.20: HRTEM-Aufnahme einer mit gasförmigem Hydrazin reduzierten Probe.

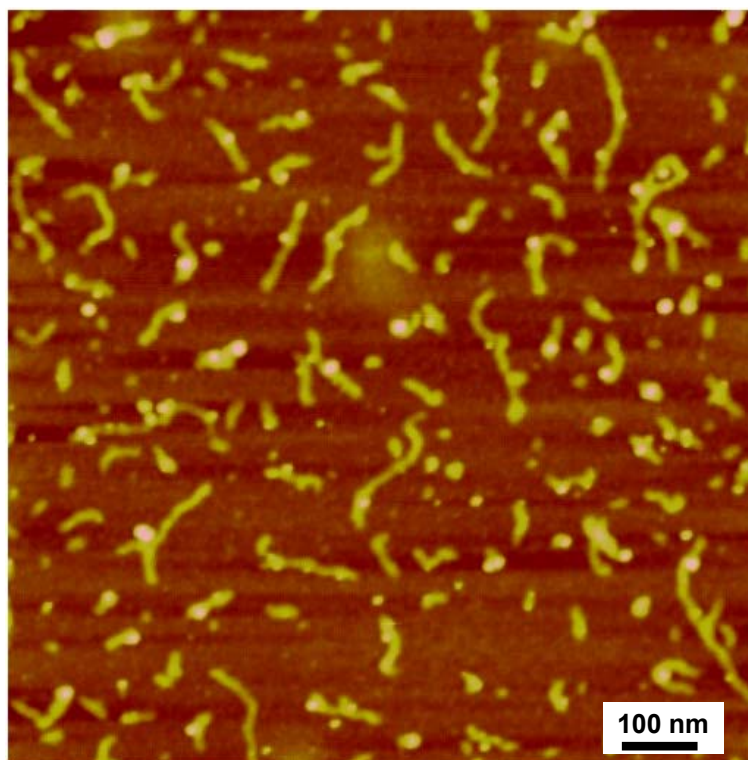


Abb. 3.21: AFM-Aufnahme (Höhenbild) einer Probe, die mit gasförmigen Hydrazin reduziert wurde.

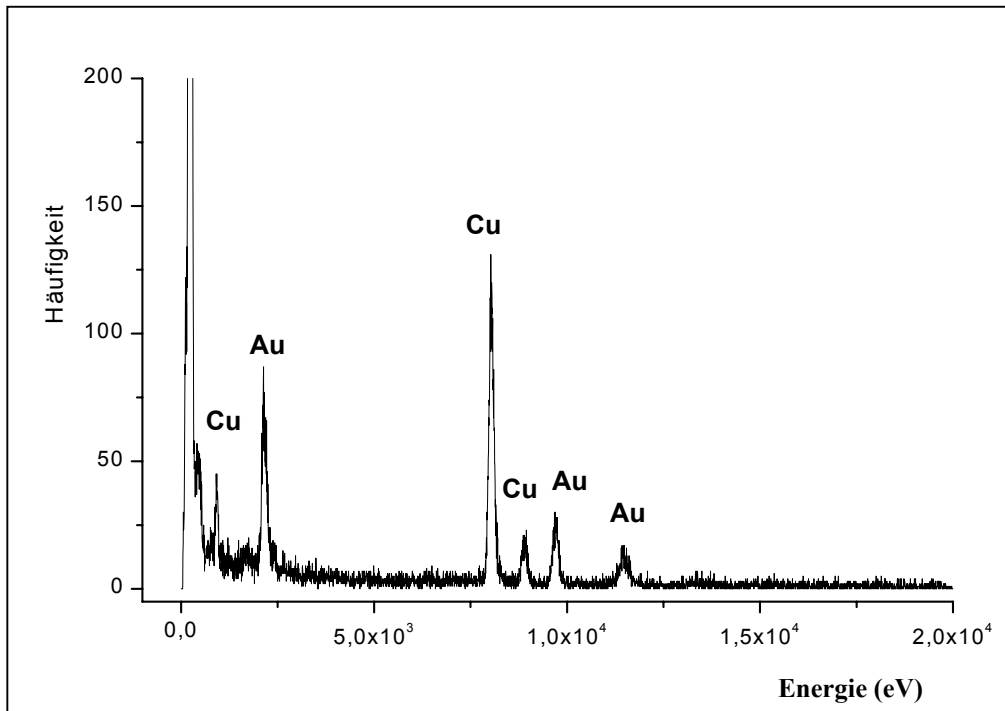


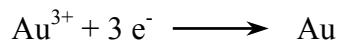
Abb. 3.22: EDX Spektrum der Gold Nanodrähte aus Abb. 3.21. Die Cu Peaks stammen vom Kupfergrid.

3.3.4 Elektrochemische Reduktion

Die Reduktionsversuche mit Hydrazin haben gezeigt, dass PVP Polymakromomere als Templat für die Präparation von Gold Nanodrähten eingesetzt werden können. Es wurde aber auch deutlich, dass immer wieder Fehlstellen entstehen, an denen die Cluster nicht richtig verwachsen sind. Diese Unterbrechungen der Drahtstruktur entstehen wahrscheinlich dann, wenn in den Templaten nicht ausreichend HAuCl_4 als Reaktand vorhanden ist. Es muss deshalb eine Methode gefunden werden, bei der während der Reduktion von außen weiteres HAuCl_4 in die Bürste diffundieren kann. Bei den Überlegungen zur neuen Reduktionsmethode muss man zwei prinzipielle Anforderungen beachten. Wie in allen bisherigen Reduktionsversuchen muss sichergestellt werden, dass die Nukleation nur innerhalb der Bürste stattfindet, da ansonsten der Templateffekt verloren geht. Diese Anforderung wurde in allen vorherigen

Methoden erfüllt, weil nur das Polymakromonomer mit Goldsäure beladen war und das übrige System nur das Reduktionsmittel enthielt. Wenn nun aber während der Reaktion weiteres HAuCl_4 zur Reduktion in die Bürsten gelangen soll, muss das Reaktionssystem ebenfalls Goldsäure enthalten. Typischerweise wird das HAuCl_4 in Lösung vorliegen. In diesem Fall findet bei der Verwendung eines starken Reduktionsmittels aber auch Nukleation außerhalb der Bürste statt. Als Alternative kann man Reduktionsmittel einsetzen, die gerade stark genug sind, um vorhandene Keime wachsen lassen, aber keine neuen Cluster erzeugen können. Im Kapitel 3.3.1 wurde hierfür mit THPC gearbeitet, es sind aber auch Arbeiten mit anderen Reagenzien wie z.B. Vitamin C bekannt [98]. Diese Methode setzt voraus, dass die Bildung der Nukleationskeime und die Wachstumsphase in getrennten Schritten durchgeführt werden. Will man die Reduktion in einer Stufe vornehmen, muss man dafür sorgen, dass das Reduktionsmittel sozusagen zuerst bei den beladenen Templaten und dann erst in der umgebenden Lösung ankommt. In diesem Fall wird die Nukleation in den Bürsten erfolgen, da dort die Konzentration an HAuCl_4 am größten ist. Die Goldsäure aus der Lösung wird bevorzugt zum Wachstum der bereits bestehenden Keime beitragen und keine neuen Cluster bilden. Dieser zweite Ansatz konnte mit Hilfe einer elektrochemischen Reduktion verwirklicht werden. Die Methode soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Das Goldatom in HAuCl_4 hat die formelle Oxidationsstufe +3 und das Standard-Elektrodenpotential der Reaktion:



beträgt 1,40 V. Unter Verwendung einer Opferanode kann deshalb das Prinzip einer galvanischen Zelle ausgenutzt werden, um das Au(III) zu reduzieren. Da bei einer galvanischen Zelle Oxidation und Reduktion in getrennten Halbzellen ablaufen, umgeht man effizient das Problem, dass Nukleationskeime in der Lösung entstehen könnten. Die mit Goldsäure beladenen Template liegen direkt auf der Kathode, was bedeutet dass die lokale Konzentration an HAuCl_4 auf der Elektrode an diesen Stellen am größten ist und folglich dort die Bildung von

Nukleationskeimen beginnt. Bei der weiteren Reduktion sorgt die aus der Lösung nachdiffundierende Goldsäure für das weitere Wachstum innerhalb der Template. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.23 dargestellt.

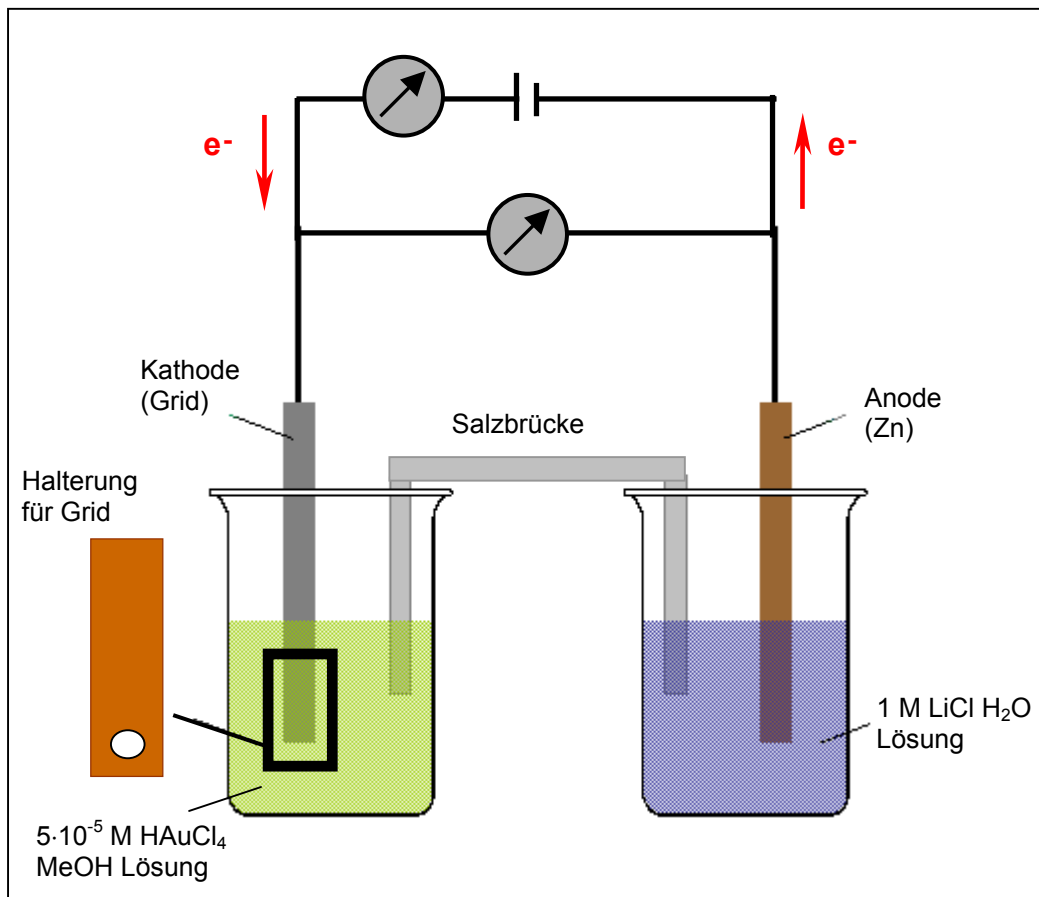
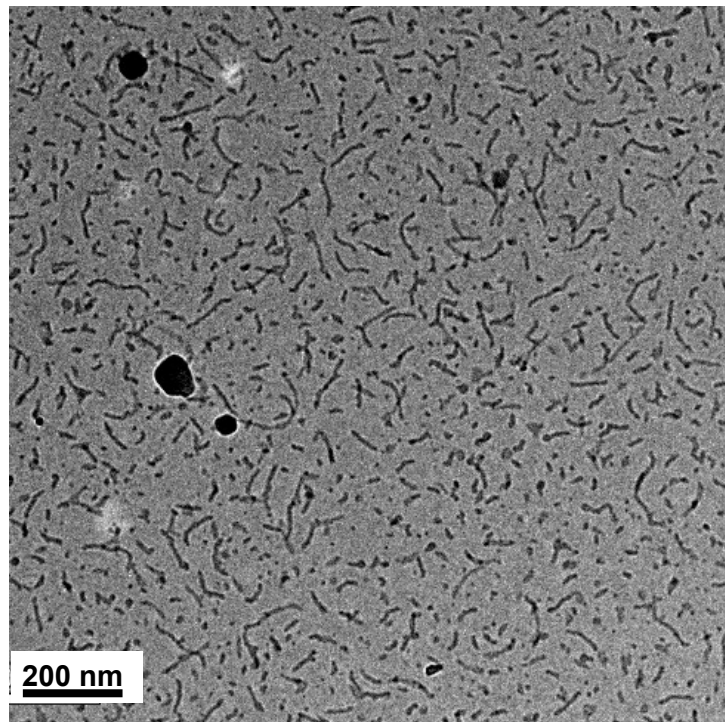


Abb. 3.23: Schematischer Aufbau der Apparatur zur elektrochemischen Reduktion.

Als Opferanode wird ein Zinkblech verwendet, welches in eine 1 M LiCl H₂O Lösung eintaucht. Als Kathode fungiert eine, wie in Abschnitt 3.3 präparierte, TEM Probe, die in eine 5·10⁻⁵ M HAuCl₄ Methanol Lösung eintaucht. Für einen geschlossenen Stromkreis sorgt eine Salzbrücke, die mit 0,1 M TMAC Methanol Lösung gefüllt ist. Zur Reaktion wird die TEM Probe an einer Pinzette oder in einer speziell gefertigten Halterung befestigt, in die HAuCl₄ Lösung eingetaucht und mit der Kathode kontaktiert. Anschließend wird der Stromkreis geschlossen

und die Spannung gemessen. Im Reaktionsverlauf beobachtet man typischerweise einen Spannungsabfall von anfänglich 1,3 V nach 1,1 V. Nach erfolgter Reaktion wird der Stromkreis unterbrochen, das Grid herausgenommen und mit Methanol und Chloroform gewaschen. Um eine reine Nukleation innerhalb der Template zu gewährleisten darf nur in sehr verdünnter Goldsäurelösung gearbeitet werden. Eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M HAuCl_4 in Methanol hat sich als sinnvoll erwiesen. Die Ergebnisse dieser elektrochemischen Reduktion werden im folgenden diskutiert. In den Abbildungen 3.24 und 3.25 sind zunächst die TEM Aufnahmen einer Probe vor (Abb. 3.24) und nach der Reaktion (Abb. 3.25) bei kleiner Vergrößerung gezeigt. Diese Übersichtsbilder sollen veranschaulichen, dass die Reduktion nicht nur auf kleinen Bereichen, sondern überall auf dem Grid gleichermaßen erfolgreich war. Der Vergleich zwischen den beiden Bildern macht zudem deutlich, dass die Reaktion in allen Polymakromonomeren gleichermaßen stattgefunden hat. Obwohl die Bürsten recht eng beieinander liegen, bilden sich keine Aggregate und selbst wenn sich die Bürsten überschneiden oder berühren, findet die Reaktion nur innerhalb der Template statt.

Abb. 3.24: TEM-Bild der goldsäurebeladenen PVP Polymakromonomere vor der elektrochemischen Reduktion.



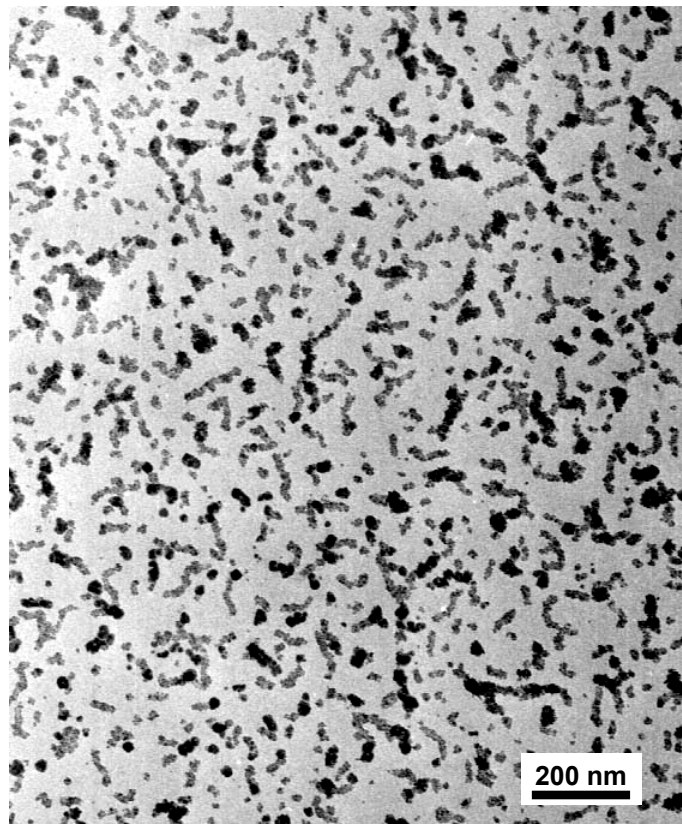


Abb. 3.25: TEM-Aufnahme nach der elektrochemischen Reduktion.

Das Potential der PVP Polymakromonomere als Template wird bei der elektrochemischen Reduktion somit voll bestätigt. Das Wachstum der Drähte hält sich genau an die vorgegebene Struktur der Bürstenmoleküle. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wird in den TEM Aufnahmen in Abbildungen 3.26 bis 3.28 dargestellt. Nach 3 Minuten Reaktionszeit erkennt man die schwarzen Nukleationskeime auf der leicht grau kontrastierten Templatstruktur. Im Gegensatz zu den Reduktionen im UV-Licht und Plasma sind die Bürsten mit viel mehr Au Clustern bedeckt. Es wird zudem deutlich, dass die Nukleationskeime auf den Bürstenmolekülen liegen und ihre Struktur genau nachzeichnen. Im Gegensatz zur Reduktion mit Hydrazin in Lösung hat bei dieser Methode das Lösungsmittel keinen negativen Einfluss auf den Verlauf der Reduktion. Wie man in Abbildung 3.27 sieht sind die Cluster nach 10 Minuten weiter gewachsen, von einer Drahtbildung aber noch recht weit entfernt. Erst nach weiteren 5 Minuten

Reaktionszeit sind die Cluster zu durchgängigen Drähten verwachsen. Die Reaktionszeit von 15 Minuten ist ausreichend um Nanodrähte, wie sie in Abbildung 3.28 zu sehen sind, herzustellen.

Abb. 3.26: TEM-Aufnahme einer Probe nach 3 min elektrochemischer Reduktion.

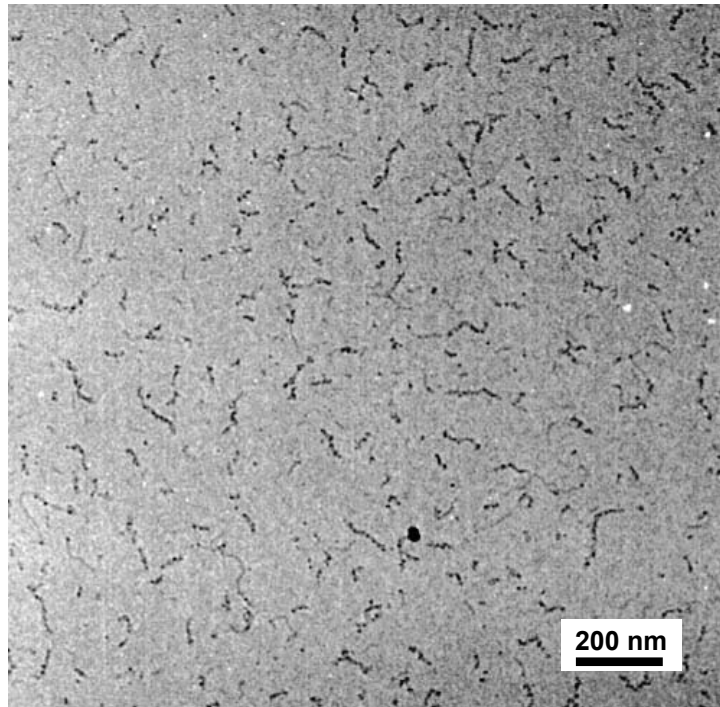
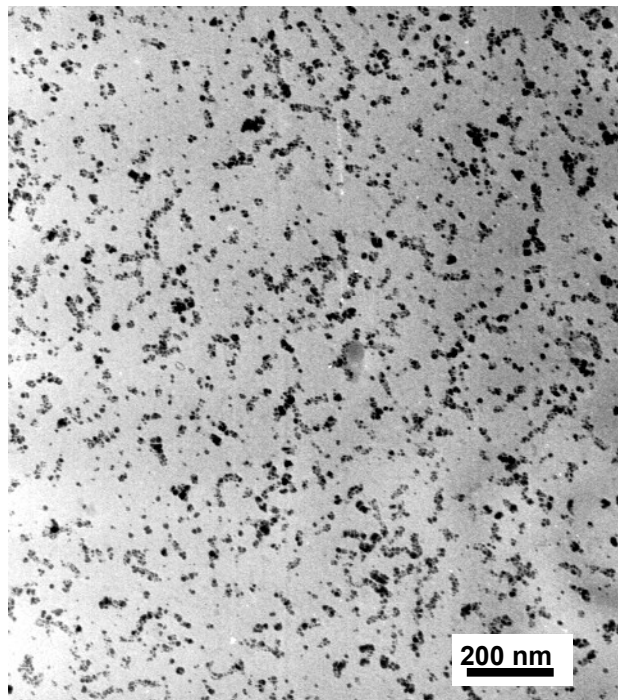


Abb. 3.27: TEM-Aufnahme der Probe aus Abb. 3.26 nach 10 min elektrochemischer Reduktion.



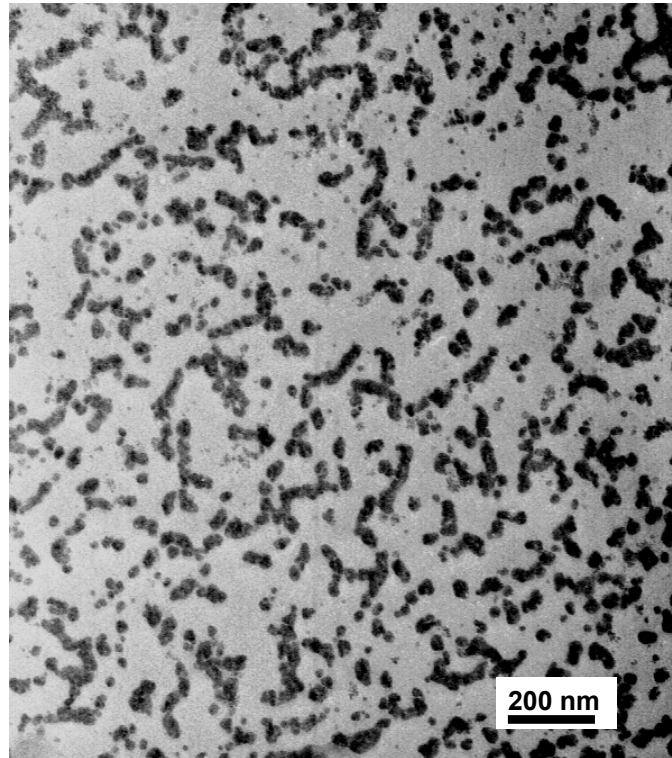


Abb. 3.28: TEM-Aufnahme der Probe aus Abb.3.27 nach 15 min elektrochemischer Reduktion.

Es fällt auf, dass die Drähte mit 25 bis 30 nm dicker sind als die beladenen Polymakromonomere mit 12 nm. Doch obwohl die Drähte in der Breite aus den Bürsten herauswachsen, wird die Form der Templatstruktur genau beibehalten. Die Polydispersität der Bürstenmoleküle ist für die unterschiedlichen Längen der Drähte zwischen 50 bis 200 nm verantwortlich. In den Abbildungen 3.29 und 3.30 sind zwei hochauflösende TEM Bilder der gleichen Probe gezeigt, die den kristallinen Charakter der Goldstrukturen belegen. Man kann in dieser Vergrößerung gut erkennen wie die Cluster zusammengewachsen sind. Ein EDX Spektrum liefert wiederum den Nachweis, dass es sich ausschließlich um Goldstrukturen handelt (Abb. 3.31).

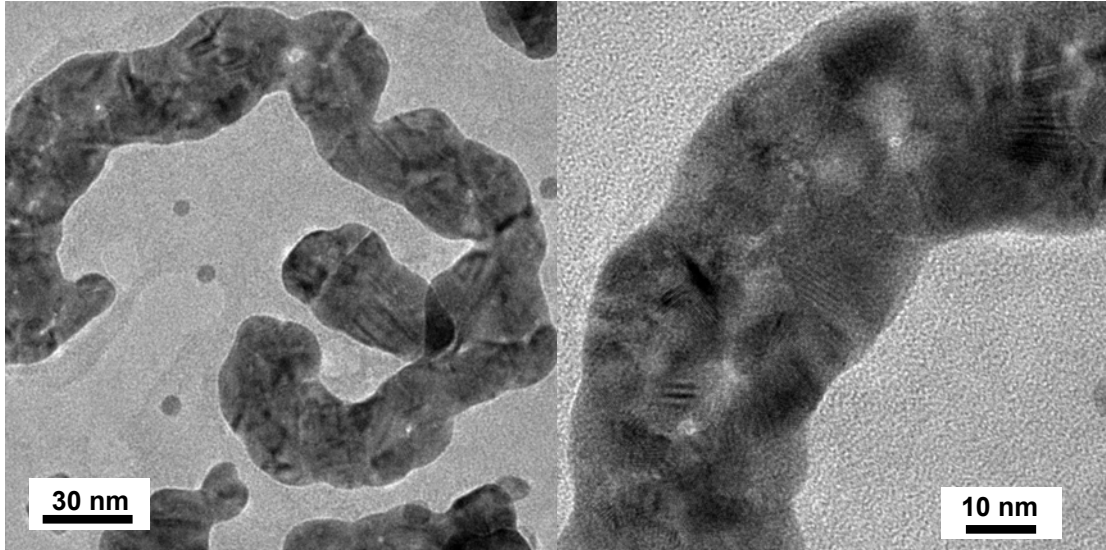


Abb. 3.29: HRTEM-Aufnahme der elektrochemisch hergestellten Gold Nanodrähte aus Abb. 3.28.

Abb. 3.30: HRTEM-Aufnahme der elektrochemisch hergestellten Gold Nanodrähte aus Abb. 3.28.

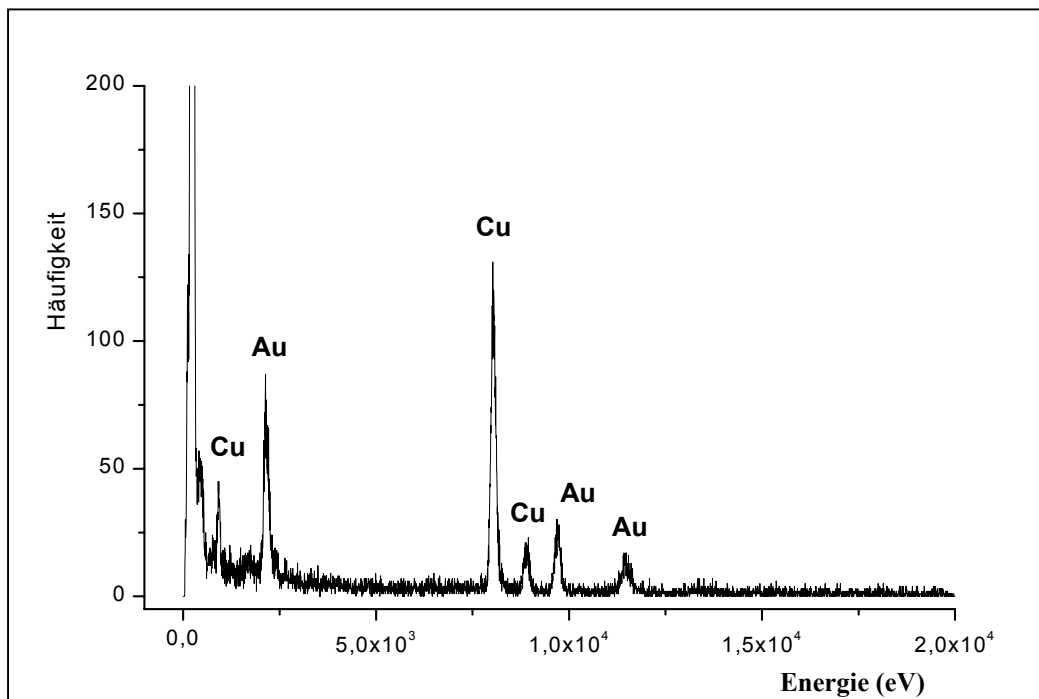


Abb. 3.31: EDX Spektrum der Gold Nanodrähte aus Abb. 3.28. Die Cu Peaks stammen vom Kupfergrid.

Bei der Reaktion trat das Problem auf, dass die Ergebnisse nach gleichen Reduktionszeiten teilweise deutlich unterschiedlich waren. In Abbildung 3.32 sind zwei unter gleichen Bedingungen hergestellte Proben nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten abgebildet. Während in Abb. 3.32a die Reduktion fortgeschritten ist und die Cluster schon fast zu Drähten verwachsen sind, liegen die Cluster in Abb. 3.32b noch sichtbar getrennt vor.

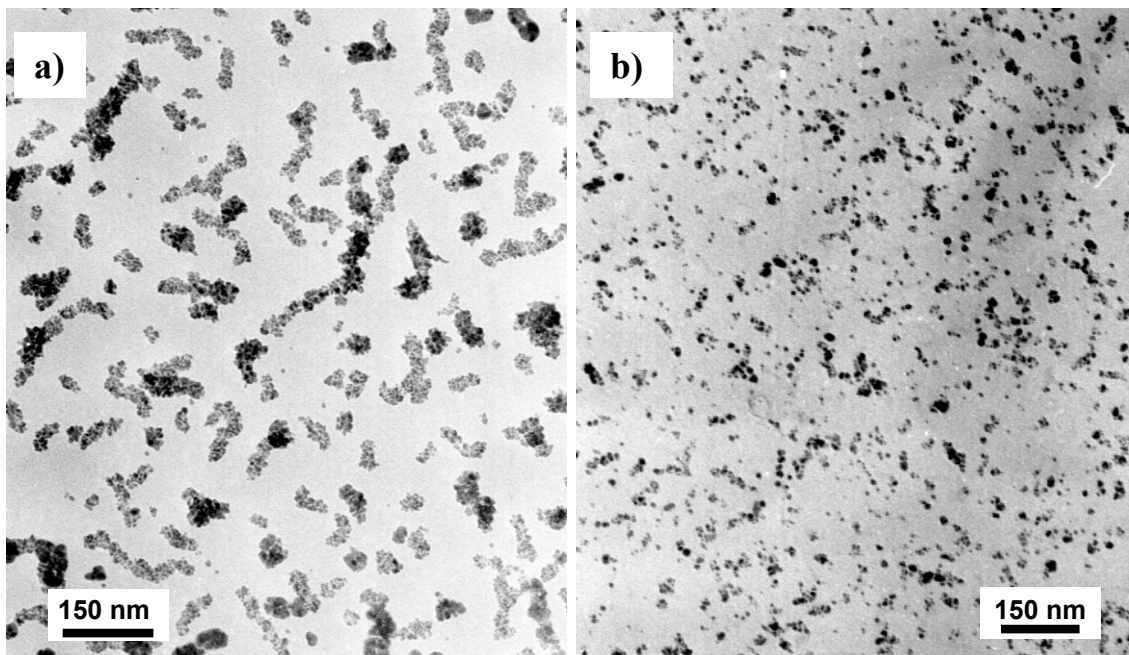


Abb. 3.32: TEM-Aufnahmen verschiedener Proben nach jeweils 10 min Reaktionszeit.

Zur besseren Kontrolle der Reaktion sollte der Einfluss des Kohlefilms auf dem TEM Grid und der Elektrodenspannung genauer untersucht werden. Es wurden deshalb TEM Grids mit verschieden dicken Kohlefilmen, zwischen 3 bis 7 nm, hergestellt und die Reaktionen unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Ein direkter Einfluss der Stärke des Kohlefilms auf den Verlauf der Reduktion konnte jedoch nicht festgestellt werden. Ein entscheidender Parameter bei einer elektrochemischen Reaktion ist die Spannung. Wie bereits erwähnt verringert sich die Spannung während der Reduktion von anfänglich 1,3 auf ca. 1,1 Volt. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurden die Versuche deshalb mit Hilfe einer

Spannungsquelle bei konstanter Spannung durchgeführt. In diesem Zusammenhang galt auch der Herstellung von dünneren Drahtstrukturen das besondere Interesse. Die Annahme hierzu ist, dass bei höherer Spannung mehr Keime entstehen, die ein schnelleres Zusammenwachsen zu dünneren Drähten ermöglichen sollten. Der Einfluss der angelegten Spannung wurde in einem Bereich von 1,2 bis 5 V untersucht. In den Abbildung 3.33 und 3.34 werden zwei Proben nach 5 Minuten Reduktionszeit bei 2 und 3 V gezeigt. Alle anderen Bedingungen wurden konstant gehalten.

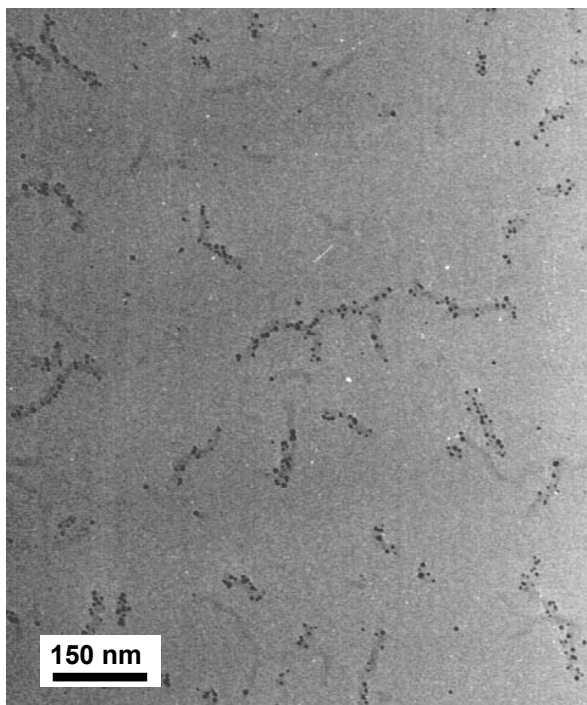


Abb. 3.33: TEM-Aufnahme nach 5 min Reduktion bei einer Spannung von 2 V.

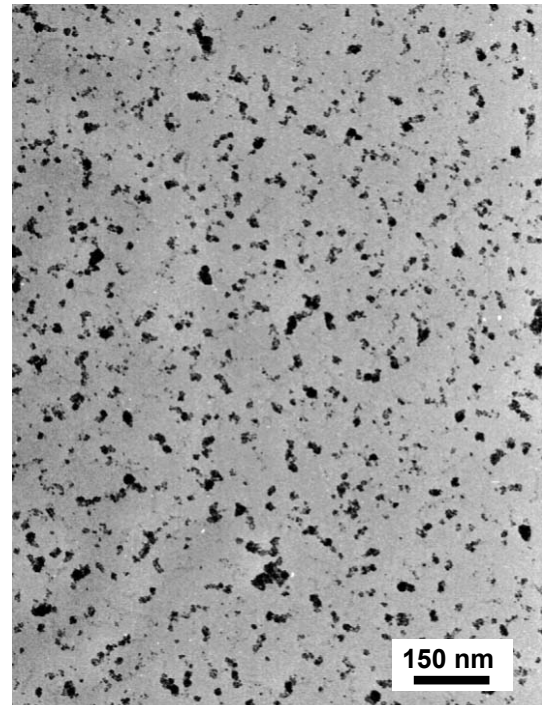


Abb. 3.34: TEM-Aufnahme nach 5 min Reduktion bei einer Spannung von 3 V.

Man sieht, dass bei der Reaktion bei 2 V die meisten Bürsten mit vielen kleinen Clustern besetzt sind, die entsprechende Probe bei 3 V hingegen deutlich inhomogener aussieht. Man kann zwar erkennen, dass die Nukleation auch bei 3 V innerhalb der Template beginnt, das weitere Wachstum der Keime ist aber so unterschiedlich, dass keine Drahtstrukturen entstehen. Dagegen sieht die Nukleation bei 2 V vielversprechend aus. Die große Anzahl an Clustern auf den

Bürsten sollte ein schnelles Wachstum zu dünneren Drähten erlauben. Nach 10 Minuten Reaktionszeit bekommt man allerdings ein völlig anderes Bild, wie in Abbildung 3.35 zu sehen ist. Man findet zwar Drahtstrukturen, die aus zusammengewachsenen Clustern bestehen und an den dünnsten Stellen 12 nm dick sind, daneben gibt es aber auch recht viele einzelne Cluster. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass im Verlaufe der Reduktion auch Nukleation außerhalb der Bürsten stattgefunden hat. Eine Spannung von 2 V begünstigt demnach eine schnellere Keimbildung, scheint für die gesamte Reduktionszeit aber nicht zweckmäßig zu sein. Dieser Schluss war der Anlass für Experimente mit verschiedenen Spannungsstufen.

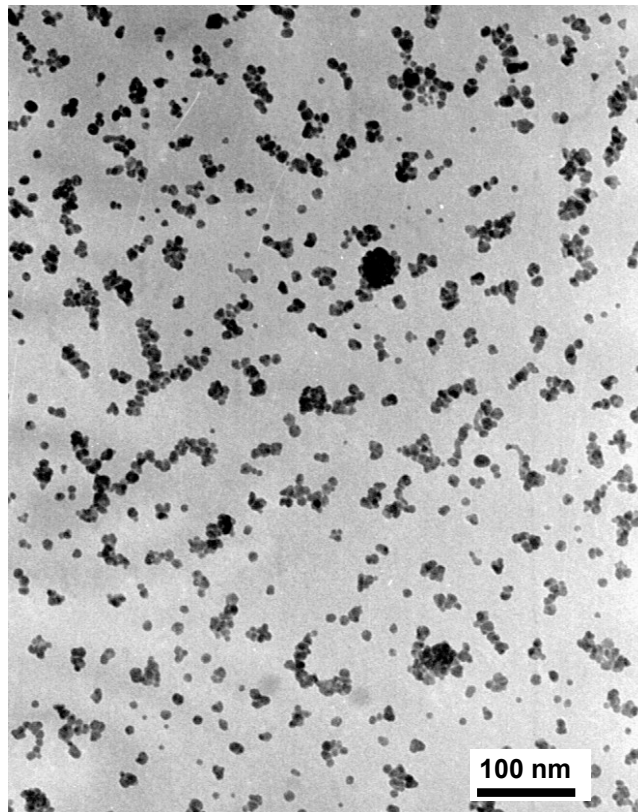


Abb. 3.35: TEM-Aufnahme einer Probe nach 10 min Reduktion bei einer Spannung von 2 V.

Bei den Versuchen mit verschiedenen Spannungsstufen werden für die Phasen der Keimbildung und des Wachstums verschiedene Spannungen angelegt. Die Idee ist, dass bei einer hohen Spannung zunächst viele Nukleationskeime entstehen, die

dann in der zweiten Phase bei niedrigerer Spannung wachsen und zu Drähten verschmelzen. Die schnelle Entstehung von vielen Nukleationskeimen sollte zu dünneren Drähten führen. Die niedrigere Spannung während der Wachstumsphase sollte die Clusterbildung außerhalb der Template unterdrücken. In Abbildung 3.36 und 3.37 sind typische Ergebnisse solcher Versuche aufgeführt. Abbildung 3.36 zeigt das Bild einer Probe, die zunächst 2 min bei 2 V und dann 13 min bei 1 V reduziert wurde. Um durchgängige Drähte zu erhalten musste man insgesamt genauso lange reduzieren wie bei der Reduktion in der galvanischen Zelle. Zudem sind die entstandenen Strukturen nicht dünner. Eine längere Reduktionszeit von 5 Minuten bei 2 V bringt auch nicht das erhoffte Ergebnis. Wie in Abbildung 3.37 zu sehen ist, bilden sich keine richtigen Drähte aus. Vielmehr sind die Bürsten mehr oder weniger gut mit Clustern zugewachsen. Auch mit anderen Spannungen und Zeitintervallen wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Die Veränderung der Spannung während der Reaktion hatte in allen Fällen einen negativen Einfluss auf das Endergebnis.

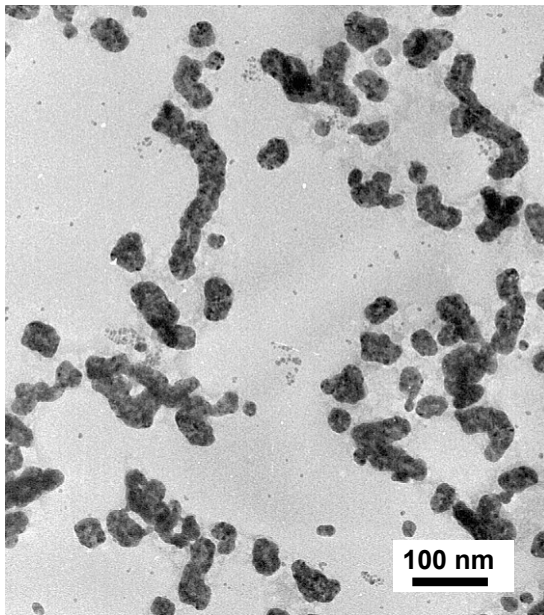


Abb. 3.36: TEM-Aufnahme nach einer Reduktion mit Spannungsgradienten, zunächst 2 min bei 2 V dann 13 min bei 1 V.

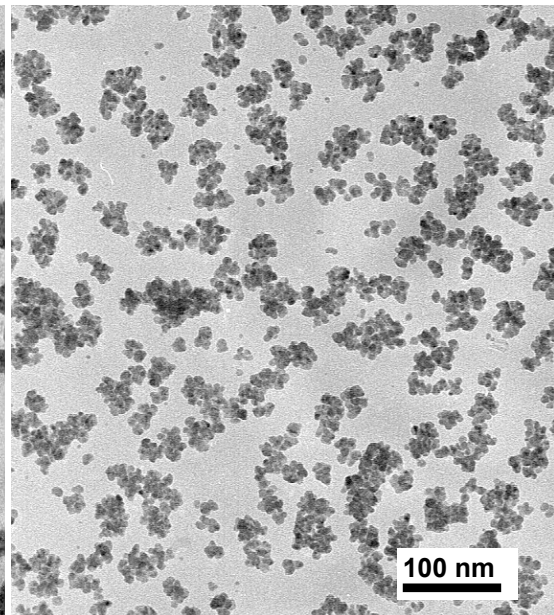


Abb. 3.37: TEM-Aufnahme nach einer Reduktion mit Spannungsgradienten, zunächst 5 min bei 2 V dann 10 min bei 1 V.

Auf einem anderen gedanklichen Ansatz beruhten Experimente, bei denen die Reduktion in Intervallen durchgeführt wurde. Die Idee hierbei war, dass die Bürste in den Zeitintervallen ohne Reduktion wieder neu beladen wird und die Reaktion definierter in dem Templat abläuft. Ein typisches Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 3.38 gezeigt. Drähte und mit Clustern bewachsene Bürsten liegen parallel vor. Die Strukturen sind mit 25 bis 30 nm zwar etwas dünner aber auch nicht so gut verwachsen wie in Abbildung 3.28. Auffallend war eine kürzere Gesamtreduktionszeit der Intervallversuche. Das eigentliche Ziel, dünnere Drahtstrukturen zu präparieren, konnte aber auch mit dieser Vorgehensweise nicht erreicht werden.

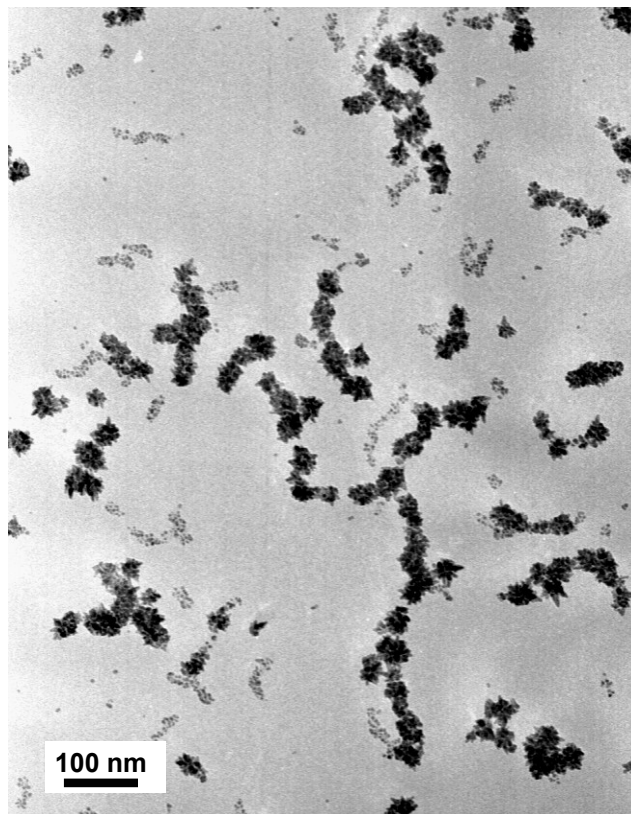


Abb. 3.38: TEM-Aufnahme einer Probe nach Intervallreduktion, jeweils eine Beladungszeit (90 sek, 60 sek, 60 sek, 30 sek) und eine Reduktionszeit (2 min) im Wechsel.

Eine Alternative für die Bildung von dünnen Drähten ist die Verwendung von einem Polymakromonomer mit kürzeren Seitenketten. Es wird mit einem prinzipiell gleichen Templatsystem gearbeitet mit dem einzigen Unterschied, dass die Seitenketten nicht mehr aus 47, sondern nur noch 26 Vinylpyridin Einheiten bestehen. Die Verkürzung der Seitenketten bedeutet offensichtlich, dass weniger Goldsäure im Templat gebunden wird. Da jedoch bei der elektrochemischen Reduktion HAuCl_4 im Überschuss vorhanden ist, sollte die verringerte Konzentration in der Bürste durch Goldsäure aus der Lösung kompensiert werden. Die PVP Polymakromonomere mit denen die folgenden Ergebnisse erzielt wurden, stellte ebenfalls Tim Stephan im Rahmen seiner Dissertation her. Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Charakterisierungsdaten sind aus dieser Arbeit übernommen [53].

Probenname	M_w [10^6 g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ (R_g/R_h)
PMM-PVP26	5,40	68,4	45,2	1,51

Tabelle 3.2: Messwerte der statischen und dynamischen Lichtstreuung

Die Präparation der AFM und TEM Proben erfolgte wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wobei für die Präparation der TEM Grids stärker verdünnte Lösungen im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ g/l verwendet wurden. Abbildung 3.39 zeigt eine TEM Aufnahme der goldsäurebeladenen Probe ohne Reduktion. Die Bürsten sind grau kontrastiert erkennbar, wobei die PVP26-Polymakromonomere mit 8 nm deutlich schmaler sind als die 12 nm der PVP47-Probe. Wie aus dem größeren Molekulargewicht der PVP26 Probe schon ersichtlich ist, sind die Bürsten deutlich länger, was rein optisch zu schöneren Drähten führen sollte. Zum Vergleich ist in 3.40 eine AFM Aufnahme der gleichen Probe abgebildet. Auch bei der PVP26 Probe wird im AFM nach der Beladung ein starker Höhenzuwachs gemessen. Die Querschnittsanalyse vor und nach Beladung ergibt ein Höhenzuwachs von $1,77 \pm 0,13$ auf $3,19 \pm 0,29$ nm. Sowohl im AFM als auch im

TEM Bild erkennt man die Tendenz, dass mehrere Bürsten zusammenhängen. Dieser Effekt ermöglicht die Bildung von noch längeren Drähten.

Abb. 3.39: TEM-Aufnahme einer goldsalzbeladenen PVP Polymakromonomerprobe, auf Grid aufgetropft aus Chloroform, dann mit einer $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ HAuCl_4 CHCl_3 Lösung beladen und mit CHCl_3 nachgewaschen.

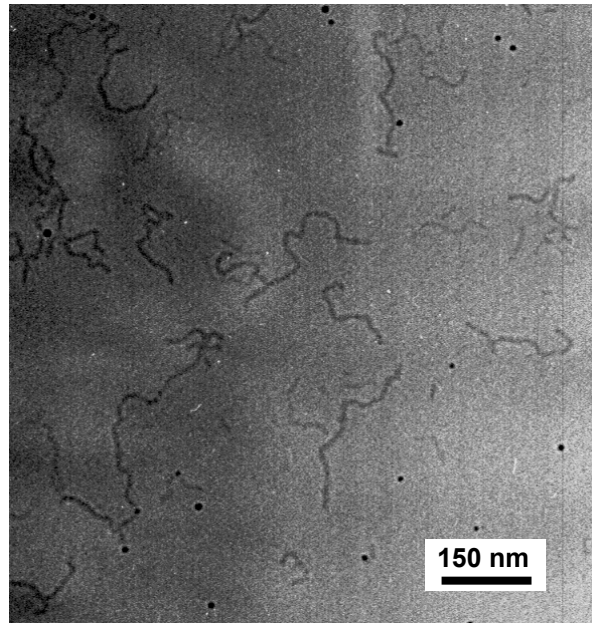
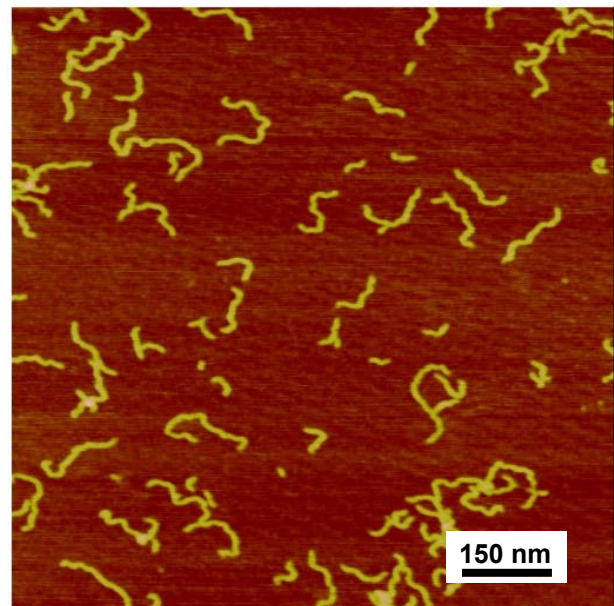


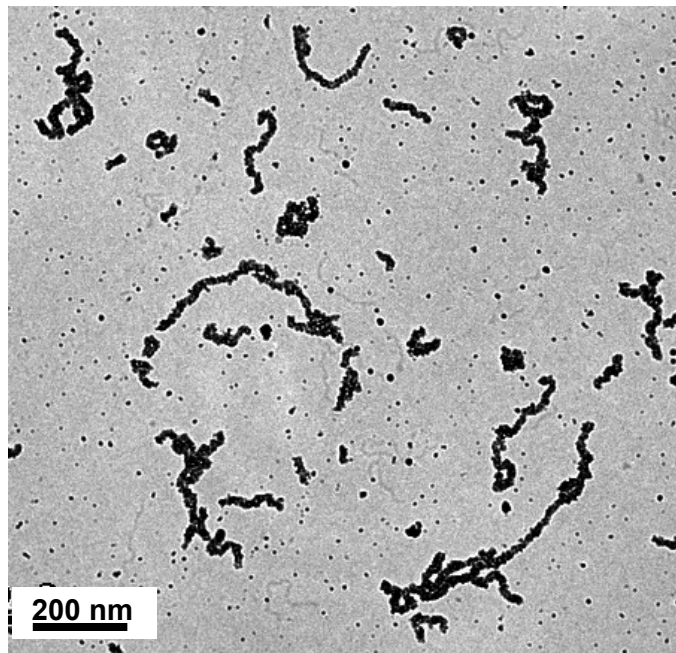
Abb. 3.40: AFM-Aufnahme (Höhenbild) einer HAuCl_4 beladenen PVP Polymakromonomerprobe, auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus Chloroform, dann mit einer $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ HAuCl_4 CHCl_3 Lösung beladen und mit CHCl_3 nachgewaschen.



Die Aufnahme in Abbildung 3.41 zeigt die Probe nach einer Reduktionszeit von 15 Minuten. Neben den vollständig mit Gold bewachsenen Strukturen fallen bei genauer Betrachtung auch einige nicht reduzierte Bürsten schwach grau

kontrastiert auf. Während sich einerseits Drahtstrukturen gebildet haben, hat in einigen Templaten praktisch keine Reaktion stattgefunden. Diese Beobachtung wurde bei den PVP47 Polymakromonomeren nicht gemacht. Offensichtlich reicht die Beladung der PVP26 Probe nicht in allen Fällen für die Bildung von Nukleationskeimen aus. Dieses überraschende Phänomen konnte durch längere Beladungszeiten unterdrückt werden. Die durchgängig bewachsenen Drahtstrukturen in Abb. 3.41 haben eine Dicke von ca. 20 nm und halten sich genau an die vom Templat vorgegebene Form. Die Verwendung von Bürstenmolekülen mit kürzeren Seitenketten ermöglichte somit eine Reduktion der Dicke von 30 auf 20 nm. Vergleicht man allerdings die Werte vor und nach der Reaktion wird deutlich, dass auch in diesem Fall die Drähte deutlich dicker sind als die beladenen Bürstenmoleküle.

Abb. 3.41: TEM-Aufnahme nach einer Reaktionszeit von 15 min. Beladung 60 sek mit einer $5 \cdot 10^{-5}$ M HAuCl_4 CHCl_3 Lösung.



Die Strukturen bestehen aus vielen kleinen Clustern, die wie man bei höheren Vergrößerungen sieht (Abb. 3.42), oftmals nicht richtig mit ihren nächsten Nachbarn verwachsen sind. Bei der Probe PVP47 hingegen hatte sich nach der gleichen Reaktionszeit bereits eine kontinuierliche Metallphase (Abb. 3.29) gebildet.

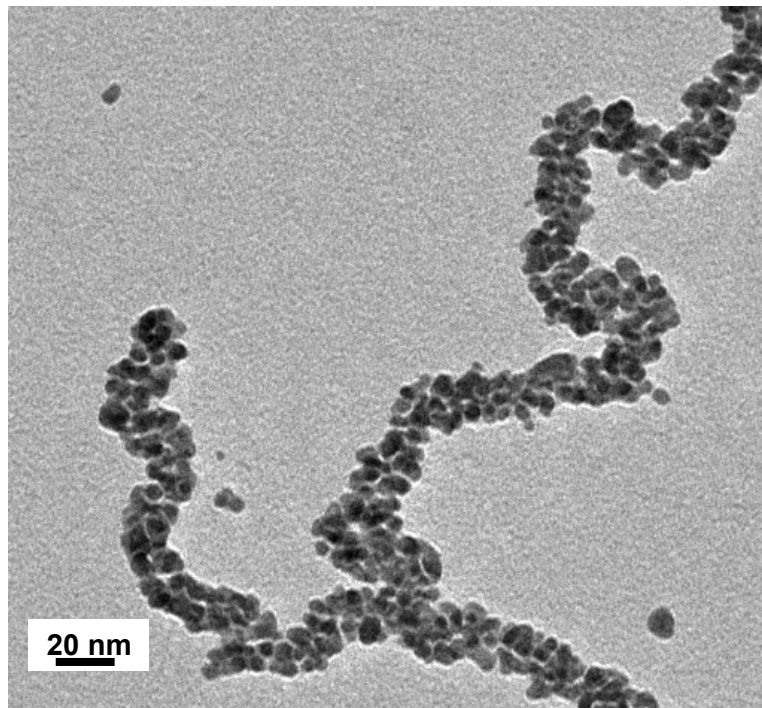


Abb. 3.42: TEM-Aufnahme der Probe aus Abb. 3.41 mit höherer Vergrößerung.

Ein Vergleich ist eher mit PVP47 Proben möglich, bei denen die Reduktion bereits nach 10 Minuten abgebrochen wurde (Abb. 3.32a). Es liegt also nahe die Reduktionszeit zu erhöhen, um auch bei PVP26 durchgängige Drähte zu erhalten. Andererseits besteht das Ziel darin dünne Strukturen zu erzeugen, weshalb die Reaktionszeit möglichst kurz sein sollte. Die Präparation von besser verwachsenen Drähten wurde somit nach zwei unterschiedlichen Ansätzen untersucht. Thermodynamisch betrachtet müssten die kleinen Cluster bevorzugt zu größeren Strukturen verschmelzen, um die Oberflächenspannung zu minimieren. Die Probe von Abbildung 3.42 wurde zu diesem Zweck 90 Minuten auf 150°C erhitzt und dann wieder im Elektronenmikroskop untersucht. Das Ergebnis in Abbildung 3.43 zeigt, dass sich aus den vielen Clustern tatsächlich kontinuierliche Metallphasen ausbilden. An Berührungspunkten zwischen verschiedenen Bürsten sind diese oftmals unterbrochen. Das gleiche Ergebnis erreicht man durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 20 Minuten. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Die Strukturen sind dabei nicht dicker als in Abb. 3.43.

Abb. 3.43: TEM-Aufnahme der Probe nach Wärmebehandlung. 15 min Reduktion, anschließend 90 min bei 150°C.

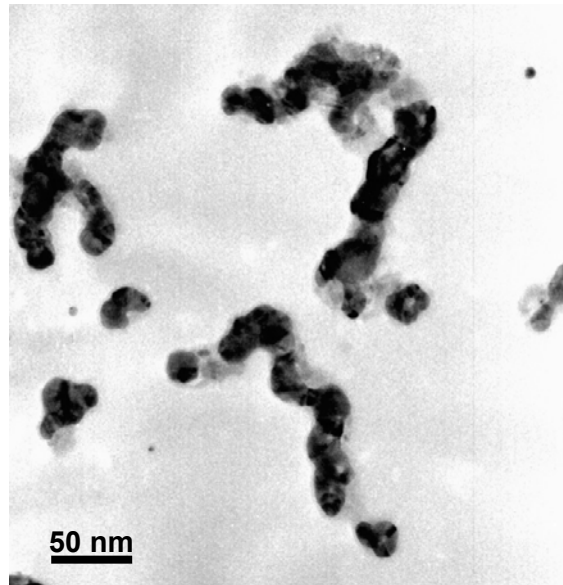
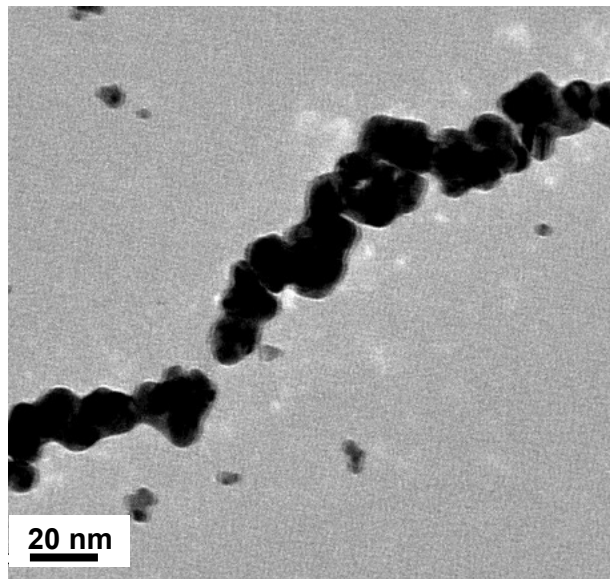


Abb. 3.44: TEM-Aufnahme einer Probe nach 20 min Reduktionszeit.



Die PVP26 Polymakromonomerprobe ermöglicht somit, im Vergleich zu PVP47, die Präparation von dünneren Nanodrähten. Aufgrund der höheren Molmasse besitzen diese auch ein höheres Aspekt Verhältnis, was rein optisch zu schöneren Strukturen führt.

3.4 PA-Polymakromonomere als Templat

Polymakromonomere mit PVP Seitenketten haben sich, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, als sinnvolle Template für die Herstellung von Gold Nanodrähten erwiesen. Das gleiche Prinzip ist auch auf Polymakromonomere anwendbar, die Seitenketten mit anderen funktionellen Gruppen tragen. Mit dem Einsatz von verschiedenen Funktionalitäten wird eine größere Bandbreite an möglichen Metallsalzen abgedeckt und so ein Weg zu diversen metallischen Nanodrähten eröffnet. Die Verwendung von Polyacrylsäure Seitenketten bietet die Möglichkeit, harte Metallionen wie Fe^{3+} oder Cu^{2+} effektiv zu komplexieren. Zugang zu molekularen Bürsten mit Polyacrylsäure Seitenketten hat man durch die „Grafting from“ Methode. In einer ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation) werden hierbei tert-Butylacrylat Seitenketten an einen Polymethacrylat Makroinitiator aufpolymerisiert. Nach der Hydrolyse der Estergruppen erhält man so eine Polyacrylsäure (PA) Bürste. Die hier verwendete Probe wurde von C. Li hergestellt und charakterisiert. Das Rückgrat hat einen Polymerisationsgrad von 200, während die Seitenketten aus ca. 20 Wiederholungseinheiten bestehen. Die Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Probenname	M_w [10^5 g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ (R_g/R_h)
PMM-PA20	7,7	24,5	15,5	1,6

Tabelle 3.3: Charakterisierungsdaten der Probe PMM-PA20

Die Herstellung der Kupfer Drähte erfolgt nach der in Kapitel 3.3.4 vorgestellten Methode analog zu der Präparation von Gold Nanodrähten. Die PA Bürsten werden auf ein Substrat aufgebracht, mit Kupfer(II)chlorid beladen und anschließend das Cu^{2+} elektrochemisch reduziert. Da die PA Bürsten sich nicht so einfach wie die PVP Polymakromonomere vereinzeln lassen, gestaltet sich die Probenpräparation etwas aufwendiger. Für die Präparation von AFM Proben wird ein kohlebeschichtetes Mica Substrat 60 Sekunden bei 20 Watt im

Sauerstoffplasma vorbehandelt und im Anschluss mit einem Tropfen einer 0,05 g/l wässrigen Probenlösung bei 4000 U/min schleuderbeschichtet. Als Alternative kann auch Mica als Substrat verwendet werden, wobei mit plasmabehandelten Kohlefilmen die besseren Ergebnisse erzielt wurden. In Abbildung 3.45 ist die AFM Aufnahme der Probe PMM-PA20 gezeigt.

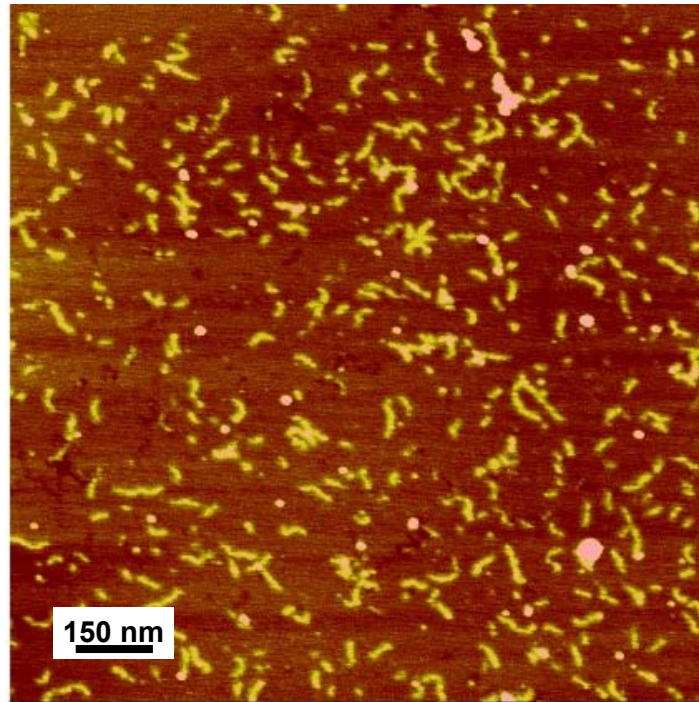
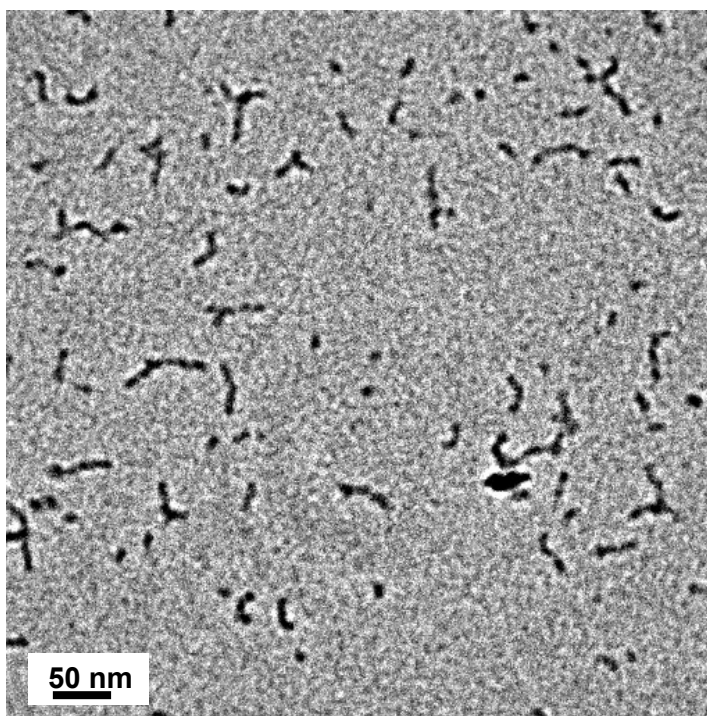


Abb. 3.45: AFM-Aufnahme der Probe PMM-PA20, schleuderbeschichtet auf kohlebeschichtetem Mica, $c = 0,05$ g/l.

Die Präparation der TEM Proben erfolgt nach einer leicht veränderten Methode. Der Kohlefilm wird ebenfalls 60 Sekunden im Sauerstoffplasma vorbehandelt, dann aber mit einem Tropfen einer $5 \cdot 10^{-3}$ g/l wässrigen Probenlösung vollständig bedeckt. Wird das Grid vollständig benetzt, ist der Kohlefilm ausreichend hydrophilisiert und die Lösung kann ohne Wartezeit mit einem Filterpapier vorsichtig abgesaugt werden. Auf diese Weise kann man einer zu dichten Belegung mit Bürstenmolekülen vorbeugen. Wenn der Kohlefilm durch den Tropfen nicht benetzt wird, findet keine Belegung der Oberfläche mit vereinzelt Bürstenmolekülen statt. Die Präparation muss dann mit einem neuen Grid

wiederholt werden. Zur Beladung der Template mit Cu(II) wird die Probe zwei Minuten in eine $1,5 \cdot 10^{-2}$ M CuCl₂ MeOH Lösung getaucht und anschließend mit Methanol und Chloroform gewaschen. In Abbildung 3.46 ist ein TEM Bild der Bürsten nach der Beladung mit Kupfer(II)chlorid gezeigt. Das Schwermetallsalz sorgt für eine positive Kontrastierung der Probe, weshalb die Bürstenmoleküle im Elektronenmikroskop grau zu erkennen sind. Unbeladene Proben liefern im Gegensatz dazu nicht genügend Kontrast für eine Abbildung. Die Kontrastierung dient deshalb als Beleg dafür, dass Beladung mit CuCl₂ stattgefunden hat. Auf dem TEM Bild und der AFM Aufnahme findet man jeweils gleiche Strukturen mit einer Dicke von 9 nm und Längen im Bereich von 50 bis 70 nm. Die Bürsten liegen nicht immer perfekt vereinzelt vor, weshalb teilweise auch längere Strukturen zu sehen sind.

Abb. 3.46: TEM-Bild der mit Kupferchlorid beladenen PMM-PA20 Probe.



Die elektrochemische Reduktion des Cu(II) wird nach dem gleichen Prinzip, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur wird nur insofern verändert, dass das Grid als Kathode nun in eine 10^{-4} M CuCl₂ MeOH

Lösung eintaucht. Die TEM Aufnahme in Abbildung 3.47 zeigt eine Probe nach 20 Minuten Reduktionszeit bei 1,2 V.

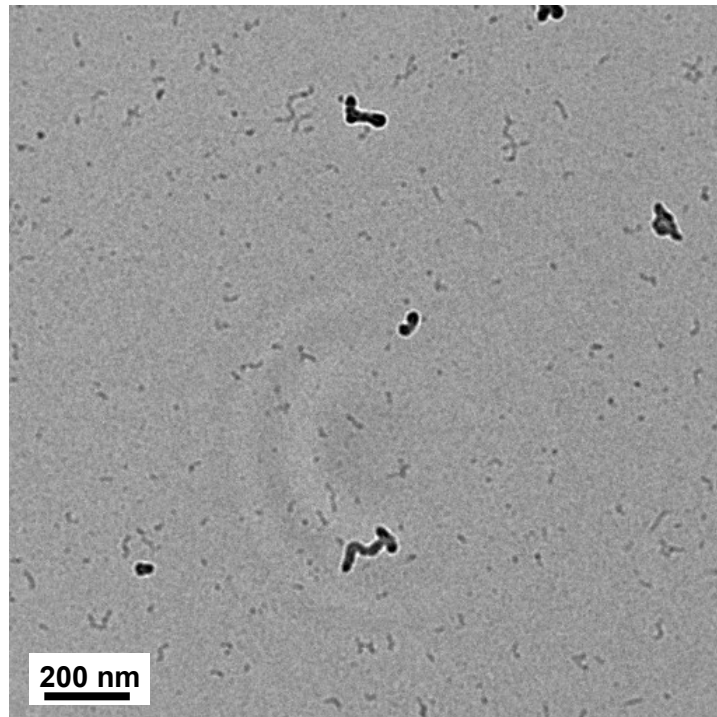


Abb. 3.47: TEM-Bild der Probe aus Abb. 3.46, nach der elektrochemischen Reduktion.

Auf dem Bild fällt auf, dass sich die Bürstenmoleküle deutlich in ihrem Kontrast unterscheiden. Die leicht grau kontrastierten Strukturen entsprechen dabei den CuCl_2 beladenen Bürsten, wobei die stark kontrastierten Strukturen die Bürsten markieren, in denen die Reduktion stattgefunden hat. Das Bild ist im Unterfokus aufgenommen, damit die Strukturen mit schwachem Kontrast besser zu erkennen sind. Es hat demnach nur in einigen wenigen Bürsten die Reduktion stattgefunden. Wie auch schon bei der Probe des PVP26 Polymakromonomers (Abschnitt 3.3.4) tritt das Problem auf, dass trotz Beladung die Reduktion nicht in allen Templaten erfolgt. Die vorhandenen reduzierten Strukturen zeigen jedoch, dass die Bürstenmoleküle tatsächlich als Templat wirken. Sie sind mit 15 nm dicker als die PA Bürsten (9 nm), halten sich aber genau an die vorgegebene Form. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die PA Bürsten wie die PVP

Polymakromonomere als Templat eingesetzt werden können. Um eine bessere Ausbeute an Cu Drähten zu erhalten, ist allerdings eine Optimierung der Reaktionsparameter erforderlich. Die Beladungszeit und Konzentration der Reduktionslösung werden deshalb neu eingestellt. Wie in Abbildung 3.48 zu sehen ist, kann so die Ausbeute an Kupferdrähten deutlich gesteigert werden.

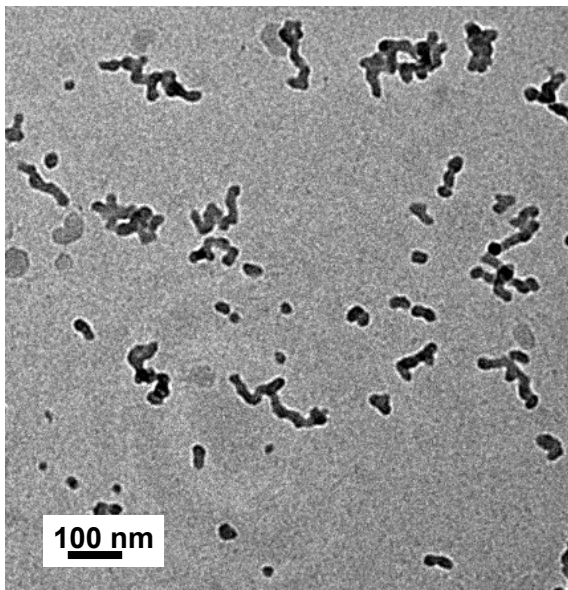


Abb. 3.48: TEM-Bild der reduzierten Cu Strukturen, hergestellt unter den verbesserten Reduktionsbedingungen.

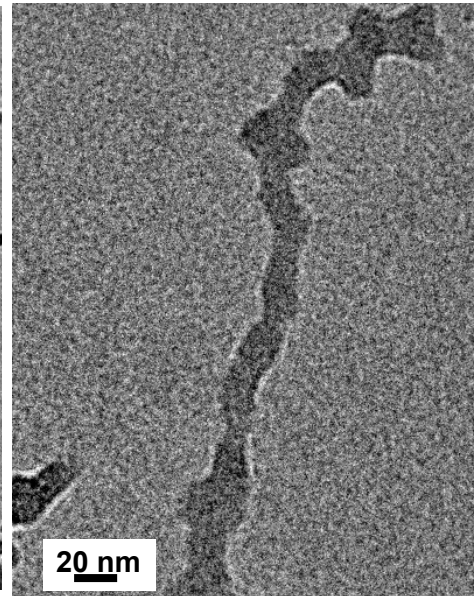


Abb. 3.49: Vergrößerung der TEM Probe aus Abb. 3.48.

Die Beladung und Reduktion finden hierbei jeweils in höher konzentrierten Lösung statt. In einer $1,5 \cdot 10^{-2}$ M CuCl_2 MeOH Lösung wird die Probe zunächst 20 Minuten beladen, bevor die 20 minütige Reduktion in einer 10^{-4} M CuCl_2 MeOH Lösung durchgeführt wird. Man erkennt, dass die Reduktion zu Drähten in praktisch allen Templaten stattgefunden hat. Denn obwohl das Bild im Unterfokus aufgenommen wurde, kann man keinen Kontrast von beladenen Bürsten erkennen. Mit einer Dicke von 15 nm und Längen im Bereich von 50 bis 70 nm, haben die reduzierten Strukturen nur ein Aspektverhältnis (Länge/Breite) von 3,3-4,6. Von einer drahtähnlichen Struktur kann man deshalb nur sprechen, wenn

zufällig mehrere Bürstenmoleküle hintereinander angeordnet sind. In Abbildung 3.49 ist ein Ausschnitt einer solchen Struktur bei höherer Vergrößerung gezeigt. Das EDX Spektrum (Abb. 3.50) liefert den Nachweis, dass es sich tatsächlich um Kupfer Strukturen handelt. Die Fe und Cr Peaks sind Gerät bedingt und stammen nicht von den untersuchten Strukturen. Da die Reaktion mit CuCl_2 durchgeführt wird, ist im Spektrum zusätzlich noch ein Chlor Peak zu sehen.

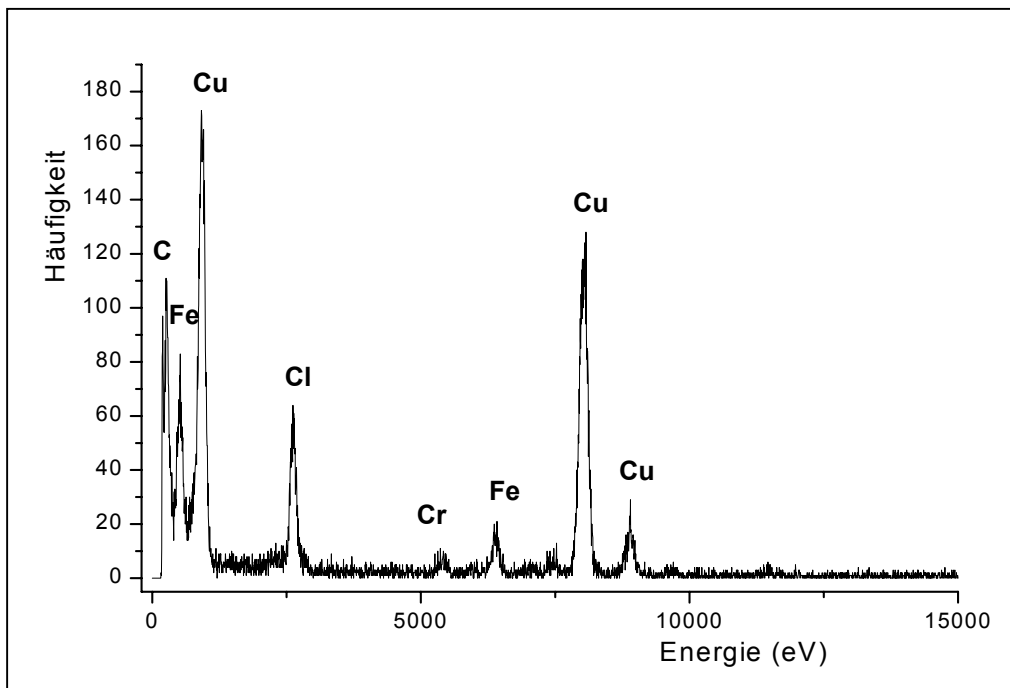


Abb. 3.50: EDX Spektrum der Kupfer Strukturen aus Abb. 3.48. Die Eisen und Chrom Peaks sind Geräte bedingt.

3.5 Zusammenfassung

Kationische und anionische Polymakromonomere konnten erfolgreich als Template für die Herstellung von metallischen Nanodrähten eingesetzt werden. Im Fall von Gold entstehen hierbei durchgängige, kristalline Strukturen, welche dicker sind als die ursprünglichen Templatstrukturen sich aber genau an die vorgegebene Form halten. Verschiedene Experimente zeigten, dass die Nukleation wie erwartet innerhalb der Bürsten beginnt und die gebildeten Nukleationskeime

dann bei ausreichendem Wachstum zu drahtähnlichen Strukturen verschmelzen. Diese Drahtbildung war mit herkömmlichen Reduktionsmethoden wie UV Bestrahlung, Plasma Behandlung oder chemischen Reduktionsmitteln allerdings nicht möglich. Es entstanden mit diesen Methoden meist nur isolierte Cluster. Die besten Ergebnisse lieferte in diesem Zusammenhang die Reduktion mit Hydrazin, wobei auch hier nur sehr wenige echte Drahtstrukturen entstanden. Für ein ausreichendes Wachstum war in diesen Fällen nicht genügend Metallsalz (HAuCl_4) vorhanden. Es musste deshalb eine neue Reduktionsmethode entwickelt werden, bei der das Metallsalz nachdiffundieren kann, ohne dass neue Nukleationskeime außerhalb der Template entstehen. Hierzu wurde ein Verfahren mit einer elektrochemischen Reduktion entwickelt, bei dem das Prinzip einer galvanischen Zelle ausgenutzt wird. Nach dieser Methode ist es möglich mit überschüssigem HAuCl_4 in Lösung zu arbeiten, ohne dass Nukleation außerhalb der Template stattfindet. Eine unkontrollierte Nukleation wird nur beobachtet, wenn eine hohe Spannung von außen angelegt wird. Die Methode der elektrochemischen Reduktion erfüllt somit zwei entscheidende Punkte. Es ist ausreichend Reagenz für das Wachstum der Nukleationskeime vorhanden und die Keimbildung findet nur innerhalb der Template statt. Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, dass es sich um kristalline und vollständig verwachsene Strukturen handelt. Eine Möglichkeit, Drähte mit verschiedenen Dicken herzustellen besteht darin, die Länge der Seitenketten der Polymakromonomere zu variieren. Es konnte gezeigt werden, dass man mit kürzeren PVP Seitenketten dünnere Drähte herstellen kann. Die Methode ist nicht nur auf Gold beschränkt, sondern für verschiedene Metalle einsetzbar. Mit Polyacrylsäure Bürsten als Templat und CuCl_2 als Metallsalz konnten nach dem gleichen Prinzip Kupfer Strukturen hergestellt werden. Die Experimente mit Kupferchlorid belegen deshalb nicht nur, dass die Methode der elektrochemischen Reduktion für verschiedene Metallsalze einsetzbar ist, sondern auch, dass die Methode für verschiedene Templatssysteme funktioniert. Die Leitfähigkeitsmessungen an den gebildeten Nanodrähten konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Kapitel 4

Herstellung von Nanostrukturen in Lösung

4.1 Einleitung

Die Fülle an Publikationen, die monatlich im Bereich der nanostrukturierten Substanzen veröffentlicht werden, zeigt, dass die Herstellung und Charakterisierung von Metallen oder Halbleiter Materialien im Nanometermaßstab ein weites und spannendes Forschungsgebiet ist. So haben sich einige Zeitschriften etabliert, die sich nur mit den Entwicklungen auf diesen Gebieten beschäftigen. Andere veröffentlichen Sonderausgaben, um dem aktuellen Trend gerecht zu werden, und ihre Leser bei diesem sich rasant entwickelnden Gebiet auf dem Laufenden zu halten. Das gewaltige Forscherinteresse im Bereich der Nanostrukturen, insbesondere der Nanodrähte, beruht auf zwei Hauptaspekten. Zum einen zeigen nanostrukturierte Substanzen einzigartige elektrische, magnetische und optische Eigenschaften, die sich durch

geschickte Größeneinstellung verändern lassen [99-101]. Die Grundlagenforschung ist dabei, die Effekte dieser Größenquantisierung zu entschlüsseln. Andererseits eröffnet die Möglichkeit Stoffeigenschaften durch Größenkontrolle auf die jeweiligen Anforderungen maßgeschneidert anzupassen ein immenses Potential für Anwendungen [102-104].

Die Herstellung von immer kleineren Strukturen ist die Triebkraft für den Fortschritt in vielen Bereichen der modernen Wissenschaft und Technik. Die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen schreitet immer weiter voran und befindet sich auf dem Weg von der Mikroelektronik in die Nanoelektronik. Speziell Nanodrähte haben das Potential als elektrisch leitende Verbindungen, aber auch als aktive Komponenten eingesetzt zu werden [80-82]. Allerdings ist die größenkontrollierte Synthese von kristallinen Nanodrähten ein komplexes Problem und deshalb im Moment der limitierende Faktor. Es wurden zahlreiche verschiedene Ansätze für eine kontrollierte Präparation von Nanodrähten entwickelt [25,31,32], wobei die Verwendung von Templaten eine der vielversprechendsten Strategien darstellt. In Kapitel 3 wurde bereits vorgestellt, wie Polymakromonomere erfolgreich als Templatstrukturen für die Präparation von kristallinen Nanodrähten auf einem Substrat eingesetzt werden können. Im Gegensatz dazu ist die Herstellung von Nanodrähten in Lösung ein weitgehend ungelöstes Problem. Für dieses ehrgeizige Unterfangen bieten sich Kern-Schale Polymakromonomere als mögliche Template an.

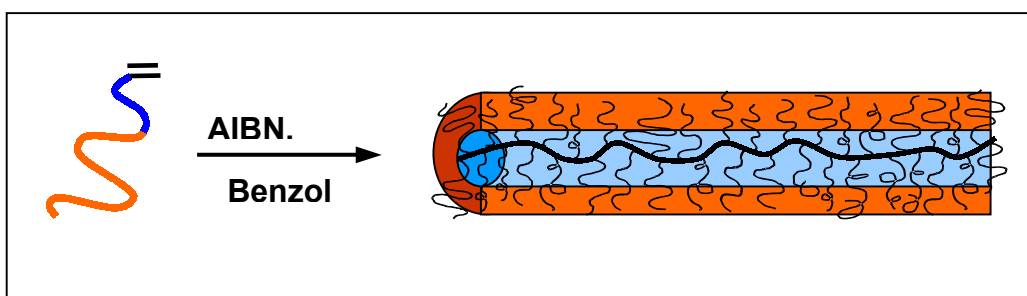


Abb. 4.1: Schematische Herstellung eines Polymakromonomers mit Kern-Schale Architektur.

Zugang zu Polymakromonomeren hat man durch radikalische Polymerisation von Makromonomeren (Abb. 4.1). Da bei dieser speziellen Polymerarchitektur jede

Monomereinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt, kommt es zur sterischen Überfrachtung des Polymerrückgrats. Ein Polymakromonomer liegt deshalb nicht geknüllt, sondern wurmförmig gestreckt vor und es bilden sich zylindrische Strukturen mit Persistenzlängen von 50 bis 100 nm aus [51]. Verwendet man Blockcomakromomere, die sich aus chemisch unverträglichen Blöcken zusammensetzen, findet im Polymakromonomer eine Mikrophasenseparation statt [55-57]. Es entstehen doppelzylindrische Strukturen, die einen sogenannten Kern-Schale Charakter aufweisen (Abb. 4.1). Diese besondere Architektur bietet sich als Trägersystem oder Nanoreaktor an, da der Kernbereich von der umgebenden Schale geschützt und stabilisiert wird. Djalali hat in seiner Dissertation gezeigt, dass Polymakromomere mit einer amphiphilen doppelzylindrischen Struktur in der Lage sind, Gold Kolloide mit Größen von 3 bis 4 nm in Lösung zu stabilisieren und liefert vielversprechende Ansätze für die Herstellung von Gold Nanodrähten [58]. Diese Ansätze wurden mit dem Ziel aufgegriffen, eine Synthese von Nanodrähten in Lösung zu realisieren. In diesem Kapitel wird die Synthese von Kern-Schale Systemen und Ansätze zur Präparation von Nanodrähten in Lösung beschrieben und auftretende Probleme diskutiert. Die Reaktionskontrolle wurde hauptsächlich mit der UV-Vis Spektroskopie durchgeführt, während zur Untersuchung und Charakterisierung der Nanostrukturen TEM- und AFM Methoden zum Einsatz kamen.

4.2 Synthese der Templatstruktur

Synthese und Charakterisierung der Blockcomakromomere

Die Herstellung der Blockcomakromomere erfolgt in einer anionischen Polymerisation, da so die kontrollierte, sukzessive Polymerisation der Blöcke und eine gute Funktionalisierung mit einer polymerisierbaren Endgruppe möglich ist. Außerdem erreicht man mit dieser lebenden Polymerisationstechnik eine enge

Molekulargewichtsverteilung, was für die Einheitlichkeit der Polymakromonomer bezüglich ihrer Seitenketten wichtig ist.

Will man ein Kern-Schale System herstellen, das als Templat, Nanoreaktor oder Trägersystem dienen kann, müssen die Blöcke, die später Kern und Schale bilden werden, bestimmte Kriterien erfüllen. Die Schale soll zur Abschirmung und Stabilisierung dienen aber keine Reaktionen eingehen. Der Kern soll möglichst vielseitig einsetzbar sein und eine bevorzugte Umgebung für ein breites Spektrum von Substanzen darstellen. R. Djalali hat hierfür ein amphiphiles Blockcopolymer vorgestellt, das aus PS und PVP aufgebaut ist [58].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf Grundlage von den genannten Vorarbeiten verschiedene Blockcomakromomere durch anionische Polymerisation hergestellt. Das Syntheschema ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die anionische Polymerisation wird in THF mit sec-Butyllithium bei -80°C gestartet und dann unter Rühren das Styrol zugetropft. Nach beendeter Monomerzugabe wird auf -90°C gekühlt und mit 2-VP sukzessiv weiterpolymerisiert. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt mit Ethylenoxid, bevor über die Veresterung mit Methacrylsäurechlorid eine polymerisierbare Endgruppe eingeführt wird. Die genaue Reaktionsvorschrift und Details zur Aufarbeitung sind in Anhang A beschrieben.

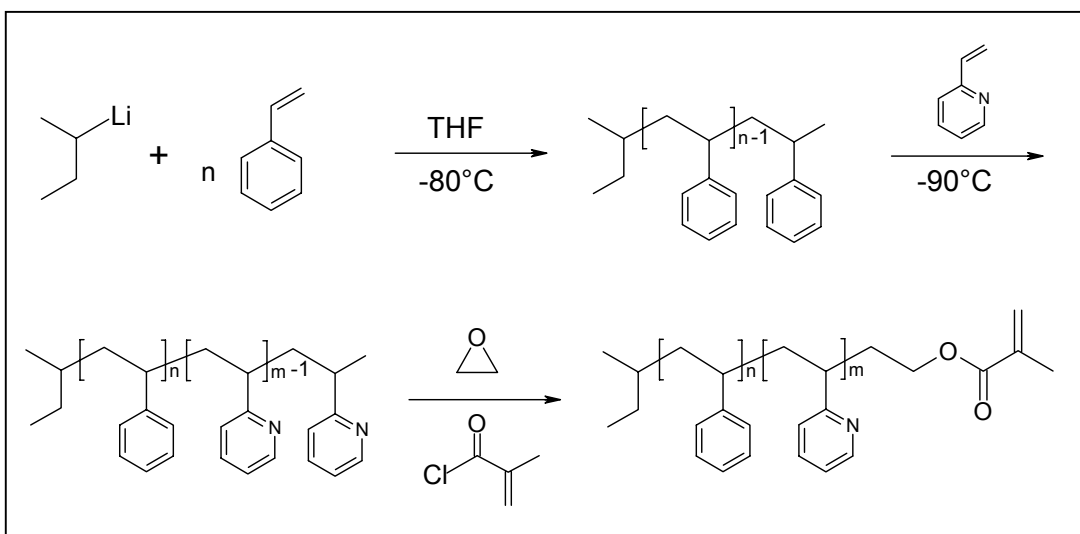


Abb. 4.2: Syntheschema zur Herstellung der PS-block-PVP Makromonomere.

Die MALDI-ToF-MS wird zur Bestimmung der Molmasse der Makromonomere eingesetzt. Die Messungen werden mit einer Dithranol Matrix durchgeführt, wobei man auf den Zusatz eines Kationisierungsmittels verzichten kann, da die Protonen der Matrix zur Ionisierung ausreichen. Die Methode liefert nicht nur die Molmasse, sondern erlaubt auch die Bestimmung der Blocklängen im Makromonomer. Hierzu wird aus der Peakverteilung eine scheinbare Wiederholungseinheit (M_a) ausgerechnet. Mit diesem Wert kann man dann über die Faktoren n und m der Gleichung 4.1 das Blocklängenverhältnis ermitteln.

$$(4.1) \quad M_a = n \cdot M_{\text{Styrol}} + m \cdot M_{\text{VP}}$$

Als weitere wichtige Methode zur Charakterisierung der Makromonomere wird die NMR Spektroskopie eingesetzt. Über die ^1H -NMR Spektren kann man nicht nur das aus der MALDI-ToF berechnete Blocklängenverhältnis überprüfen, sondern auch den Funktionalisierungsgrad (F) des Makromonomers bestimmen. Hierzu wird nach Gleichung 4.2 das Verhältnis von aromatischen Protonen zu olefinischen Protonen bestimmt. (I_o bezeichnet das Integral der olefinischen Protonen, I_a das Integral der aromatischen Protonen und n_a die Anzahl an aromatischen Protonen.)

$$(4.2) \quad F = \frac{I_o \cdot n_a}{I_a \cdot 2}$$

Die MALDI-ToF und NMR Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die jeweiligen Spektren sind in Anhang A aufgeführt.

Bezeichnung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	n_{Styrol}	n_{VP}	F [%]
MM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇	2634	2745	1,04	17	7	75
MM-(PS) ₁₆ -(PVP) ₉	2829	3075	1,08	16	9	72

Tab. 4.1: Charakterisierungsdaten der synthetisierten Polymakromonomere aus MALDI-ToF und NMR Spektren; n_{Styrol} und n_{VP} bezeichnen die Anzahl Wiederholungseinheiten von Styrol bzw. Vinylpyridin; F=Funktionalisierungsgrad

Synthese und Charakterisierung der Polyblockcomakromomere

Die radikalische Polymerisation der Makromomere wird in einer hochkonzentrierten benzolischen Lösung (0,5 ml Benzol pro Gramm Makromonomer) durchgeführt. Als Initiator wird aus Methanol umkristallisiertes AIBN verwendet. Die geringe Konzentration an Doppelbindungen bedingt eine geringe Initiatorkonzentration und macht die Reaktion sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Es ist deshalb wichtig, dass das Makromonomer sehr sauber aufgearbeitet wird. Die Diffusion der Makromomere wird durch den hochviskosen Ansatz herabgesetzt, wodurch Kettenabbruchreaktionen wie Rekombination oder Disproportionierung weniger wahrscheinlich werden [105]. Allerdings ist das Kettenwachstum aufgrund der Reaktionsbedingungen und der hoch verzweigten Struktur am wachsenden Kettenende sehr langsam und deshalb muss mehrere Tage polymerisiert werden. Der Umsatz liegt bei ungefähr 60 %, jedoch kann nicht umgesetztes Monomer durch Fraktionierung abgetrennt werden. Die genaue Reaktionsvorschrift und Details Aufarbeitung sind im Anhang A zusammengestellt.

Die statische Lichtstreuung wird für die Bestimmung der Molmasse eingesetzt. Bei der Wahl des Lösungsmittels muss man darauf achten, dass ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke gewählt wird, damit eine homogene Quellung des Polymers erreicht wird. DMF hat sich hierbei als geeignetes Lösungsmittel erwiesen. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass PVP Polymakromomere und auch PS-block-PVP Polymakromomere ohne Salzzugabe einen Strukturpeak zeigen. Es liegt diesem Strukturpeak aber keine wirkliche Strukturbildung zugrunde, vielmehr wird er durch ein Korrelationsloch verursacht [106]. Das Auftreten des Strukturpeaks kann durch Salzzugabe verhindert werden, weshalb die Messungen in DMF mit 1 g/l LiBr durchgeführt

werden. In Tabelle 4.2 sind die Daten aus der dynamischen und statischen Lichtstreuung aufgeführt.

Probename	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ	P_D
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇	$8,5 \cdot 10^5$	24	16	1,5	327

Tab. 4.2: Charakterisierungsdaten aus der dynamischen- und statischen Lichtstreuung.

(doppelt extrapoliert für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$; $R_g = \langle R_g^2 \rangle_z^{\frac{1}{2}}$ und $R_h = \langle 1/R_h \rangle^{-1}$)

Ein Vergleich von gemessenem und theoretisch berechneten ρ -Verhältnis (R_g/R_h) ermöglicht eine Aussage über die Teilchenstruktur in Lösung. So ergeben sich in Abhängigkeit von Polydispersität und Lösungsmittel für ein Gaußknäuel theoretische Werte zwischen 1,505 und 2,05, für monodisperse Stäbchen berechnet sich der theoretische Wert nach $\rho = (1/\sqrt{3}) \ln(\text{Länge} / \text{Durchmesser} - 0,5)$ und für Hohlkugeln liegt das theoretische Verhältnis bei 1. Da es hier aber um eine polydisperse Probe handelt, weicht der erhaltene Wert stark von der Theorie ab und es kann keine eindeutige Zuordnung erfolgen [107].

Neben der Lichtstreuung bietet sich die Rasterkraftmikroskopie als weitere Charakterisierungsmethode an. Eine erfolgreiche Probenpräparation hängt dabei entscheidend von der Wahl des Lösungsmittels und dem verwendeten Substrat ab. Eine gute Filmbildung erreicht man mit Dichlormethan oder einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Cyclopentan auf einer kohlebeschichteten Mica Oberfläche. Ob sich Monolagen bilden oder die Moleküle vereinzelt auf dem Substrat verteilt sind, hängt hauptsächlich von der Konzentration der Probenlösung ab. Zur Präparation von vereinzelt Bürstenmolekülen eignet sich ein Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,03 g/l. Abbildung 4.3 zeigt eine AFM Aufnahme bei der ein Tropfen einer 0,03 g/l Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Cyclopentan (DCM:Cp 1:3 v:v) bei 3500 U/min auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet wurde.

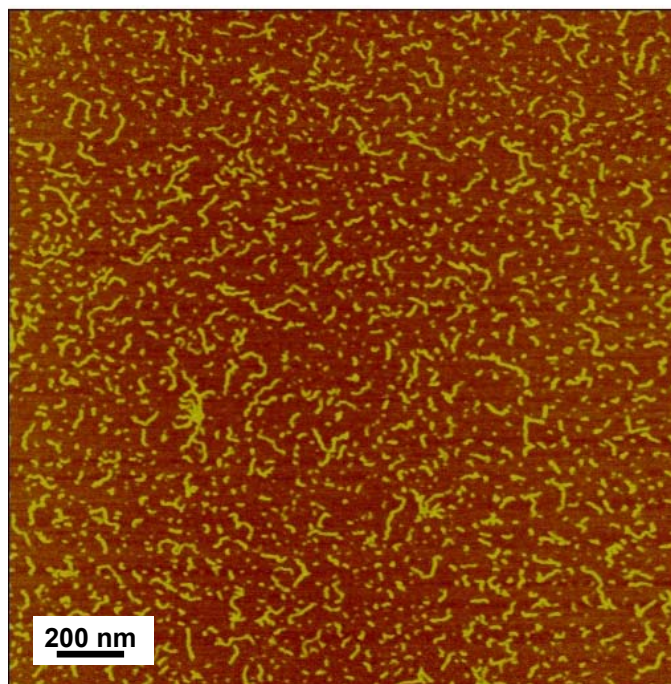


Abb. 4.3: AFM-Aufnahme der Probe $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$, auf kohle-beschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus einer 0,03 g/l DCM:Cp Lösung (1:3, v:v)

Die Längenverteilung der abgebildeten Bürstenmoleküle kann durch Ausmessen der einzelnen Längen erhalten werden. Mit den Gleichungen 4.3 und 4.4 wird dann eine zahlenmittlere- und eine gewichtsmittlere Konturlänge (l_n und l_w) bestimmt. Eine Aussage über die Polydispersität der Probe ist ebenfalls möglich, da die Massenverteilung der Seitenketten im Vergleich zur Polydispersität der Bürsten sehr gering ist und somit vernachlässigt werden kann. Einen Wert für die Länge pro Wiederholungseinheit der Hauptkette (l_{we}) erhält man, wenn in Gleichung 4.5 die entsprechenden Molmassen eingesetzt werden. Im Falle einer vollständigen all-trans Konformation der Hauptkette erwartet man für l_{we} einen theoretischen Abstand von 0,25 nm. In früheren Arbeiten wurden typische Werte zwischen 0,16 und 0,22 nm gefunden. Die Länge pro Wiederholungseinheit der Hauptkette nimmt dabei mit steigender Molmasse der Seitenkette zu. Für Polystyrolbürsten mit Seitenkettenmolmassen von 3700 g/mol wurde beispielsweise eine Länge von 0,20 nm gefunden, während für eine

Seitenkettenmolmasse von 5000 g/mol ein Wert von 0,21 nm bestimmt wurde. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse aus den Längenauszahlungen aufgeführt.

$$l_n = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i} \quad (4.3) \quad l_w = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i^2}{\sum_i n_i \cdot l_i} \quad (4.4) \quad l_{we} = \frac{l_w \cdot M_{MM}}{M_w} \quad (4.5)$$

Bezeichnung	l_n [nm]	l_w [nm]	PD (AFM)	l_{we} [nm]
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇	35	61	1,74	0,18

Tab. 4.3: Daten aus Längenausählung der Probe PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ von AFM Bildern. Die Werte beziehen sich auf die Ausählung von ca. 400 Molekülen.

4.3 Methode

Die synthetisierten Kern-Schale Polymakromomere können nun als Template eingesetzt werden. Der PVP-Kern ist in der Lage durch Komplexbildung Salze von Metallionen wie z.B. Cu(II), Fe(III), Pd(II) oder Ag(I) zu solubilisieren, kann aber auch durch Säuren protoniert werden. Durch eine solche Protonierung wird der Innenzylinder zum Polyelektrolyt, wodurch die Unverträglichkeit der beiden Blöcke und damit die Mikrophasenseparation zwischen Kern und Schale noch verstärkt wird. Die PS Schale sorgt dafür, dass das System weiterhin in organischen Lösungsmitteln löslich bleibt. Zum Vergleich fehlt bei der reinen PVP Bürste diese Hülle, weshalb diese Polymakromomere nach einer Beladung mit Salzen oder Säuren nur noch in sehr wenigen Lösungsmitteln, wie z. B. DMF, stabil sind.

Die Strategie zur Herstellung von Gold Nanodrähten innerhalb der Polymakromomere ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Zunächst wird das Polymer mit Tetrachlorgoldsäure (HAuCl₄) beladen. HAuCl₄ ist aus der Literatur als Reagenz bekannt, das zur Herstellung von Goldkolloiden mit guter

Größenkontrolle eingesetzt wird [87-89]. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, wird das PVP durch die Säure protoniert und somit das AuCl_4^- als Gegenion im Polymakromonomer gebunden. Im zweiten Schritt erfolgt die Reduktion des Au(III) zu elementarem Gold. Es entstehen hierbei zunächst Nukleationskeime, die bei weiterer Reaktion und Wachstum im Idealfall zu kontinuierlichen Metallphasen verschmelzen.

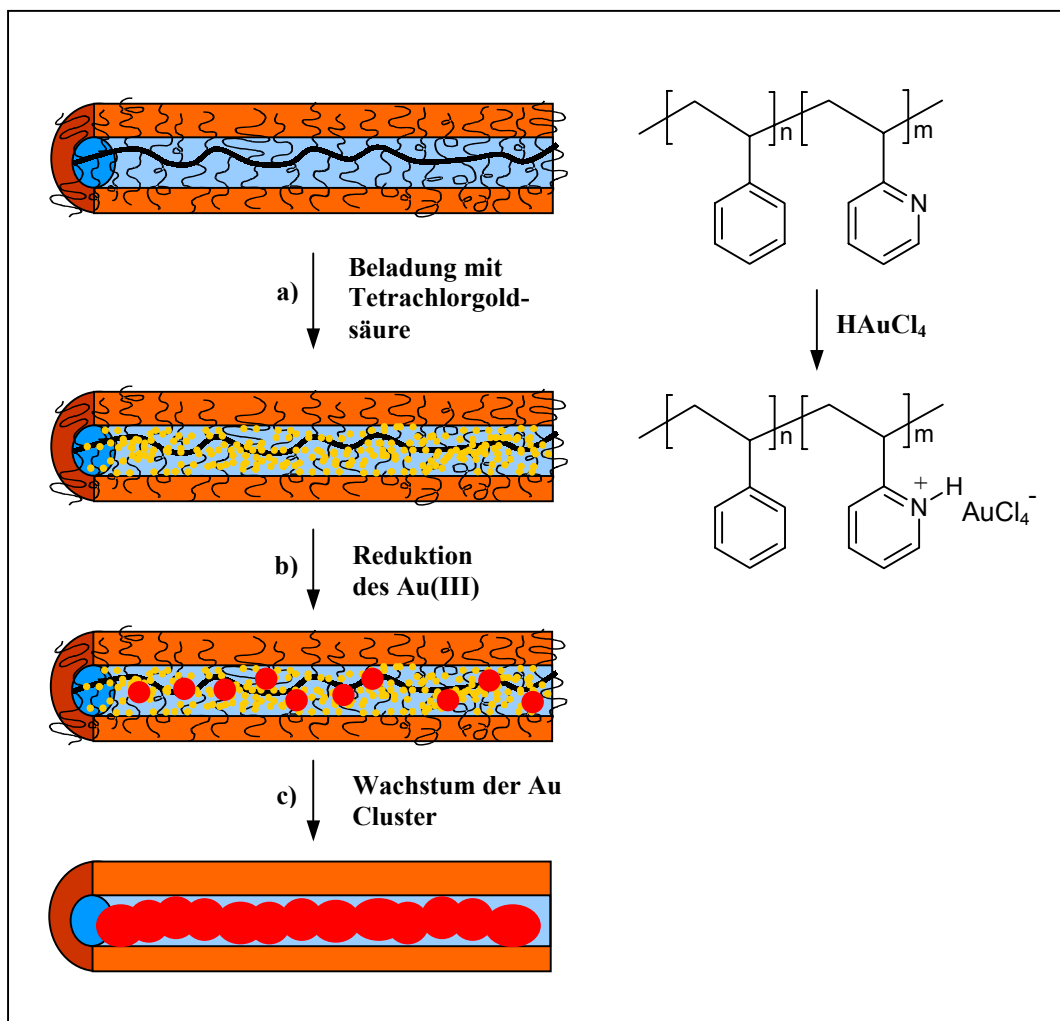


Abb. 4.4: Schematische Darstellung zur Beladung und Reduktion innerhalb der Kern-Schale Zylinder. **a)** Der PVP Kern wird mit Tetrachlorgold-säure beladen. **b)** Die Reduktion des Au(III) führt zur Bildung von Au Clustern, die von der PVP Matrix stabilisiert werden. **c)** Im Idealfall wachsen die Cluster bei weiterer Reduktion zusammen und bilden so einen Draht.

Entscheidend für eine erfolgreiche Synthese ist ein kontrollierter Nukleations- und Wachstumsprozess. Die Bildung der Keime ist hierbei der limitierende Schritt. Es kann nur zu einer Drahtbildung kommen, wenn die Nukleation in allen Segmenten der Bürste stattfindet und vor allem keine Agglomeration der Keime auftritt. Wichtig ist also, dass die Oberfläche der Au Kolloide von der umgebenden Matrix stabilisiert werden. Aus der Literatur und den Ergebnissen von R. Djalali ist bekannt, dass PVP die Oberflächenspannung von Nukleationskeimen senken und Gold Kolloide stabilisieren kann [108,109]. Neben der Stabilisierung dient die PVP Phase zusätzlich als Reservoir an HAuCl_4 für das weitere Wachstum der Goldcluster. Falls das in der Bürste gebundene Reagenz nicht für die Bildung einer kontinuierlichen Metallphase ausreicht, soll durch weitere Beladungsschritte weiteres HAuCl_4 zugeführt werden bis im Idealfall ein durchgängiger Nanodraht entsteht. R. Djalali hat gezeigt, dass Kolloide von Polymakromonomeren stabilisiert werden und unter speziellen Bedingungen elongierte Strukturen entstehen können. Hierzu führte er die Reduktion der Tetrachlorgoldsäure mit energiereicher Strahlung aber auch mit chemischen Reduktionsmitteln durch. Bei der Reduktion mit Superhydrid[®] oder Silanen entstanden entweder instabile Lösungen oder aber Gold Kolloide mit sehr unterschiedlichen Größen (2-20 nm). Eine Bildung von Nanodrähten ist mit beiden Methoden nicht möglich. Bessere Ergebnisse wurden mit Hydrazin als Reduktionsmittel erzielt. Hier konnten bei niedrigen Beladungsgraden Au Teilchen von 3 bis 4 nm in Lösung stabilisiert werden. Bei der Reduktion mit UV Strahlung wird von der Bildung von ca. 2 nm großen Au Clustern nach 2 h Bestrahlung berichtet [58]. Unter dem Aspekt einer zyklischen Abfolge von Beladungs- und Reduktionsschritten erschien diese Methode vielversprechend.

Zur Beladungs- und Reaktionskontrolle kann jeweils die UV-Vis Spektroskopie eingesetzt werden. Die Tetrachlorgoldsäure zeigt im UV-Vis eine Absorptionsbande bei 325 nm, über deren Intensität der Beladungsgrad des Polymakromonomers quantitativ bestimmt werden kann. Im Verlauf der Reduktion nimmt die Absorption bei 325 nm wieder ab, wobei die Bildung von

Gold Kolloiden durch eine Plasmonenbande angezeigt wird. Die intensiven, leuchtenden Farben von sphärischen Gold Nanopartikeln sind ein seit langem bekanntes Phänomen und beruhen auf kollektiven elektronischen Anregungen, sogenannte Plasmonen. Bereits 1908 wurde von G. Mie eine allgemeine Theorie hierzu hergeleitet, welche die Wechselwirkung von Licht mit sphärischen Nanopartikeln beschreibt und die Berechnung der Extinktion erlaubt [110]. Die Anregung von Plasmonen soll mit der Abbildung 4.5 verdeutlicht werden.

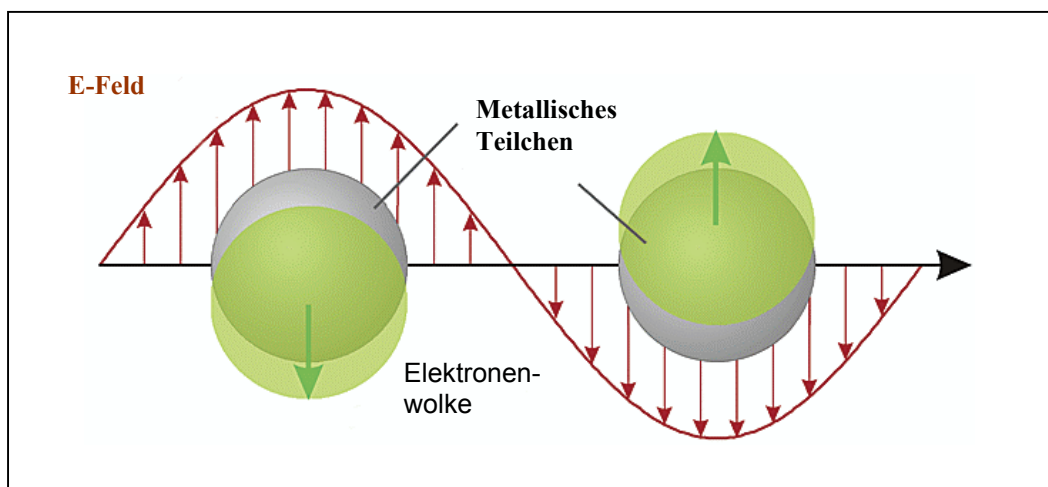


Abb. 4.5: Schematische Darstellung einer Plasmonen-Anregung. Die elektromagnetische Strahlung verursacht eine kollektive, kohärente Schwingung der Elektronenwolke.

Wird ein sphärischer metallischer Nanopartikel mit Licht bestrahlt verursacht die einfallende elektromagnetische Welle eine kollektive kohärente Oszillation des gesamten Elektronengases. Die Oszillationsfrequenz wird von den vier wesentlichen Faktoren Elektronendichte, effektive Elektronenmasse, der Form sowie der Größe der Partikel bestimmt. Die Lage der Plasmonenbande liefert demnach einen direkten Hinweis auf die Gestalt der entstandenen Teilchen [111] 5.13). In Tabelle 4.4 sind einige Beispiele aus der Literatur aufgeführt [112-114].

Farbe	gelb	orange	rot	blau bis violett
Größe (nm)	2	3-4	5-20	25-100
Plasmonenbande	keine	< 500	505 bis 520	525 bis 575

Tab. 4.4: Übersicht über den Zusammenhang von Farbe, Größe und Lage der Plasmonenbande von Gold Kolloid Lösungen.

Aus den Beispielen in Tabelle 4.4 wird deutlich, dass man für kleine Partikel bis zu einer Größe von ca. 3 nm noch keine Plasmonenbande erwarten kann. Nukleationskeime in diesem Größenbereich werden mit einem UV-Vis Spektrum nicht direkt nachgewiesen. Eine tiefrote oder gar blaue Lösung ist ein Hinweis auf große oder bereits aggregierte Goldkolloide. Neben der Größe spielt auch die Form eine entscheidende Rolle. Für Gold Nanostäbchen spaltet sich die Plasmonenresonanz in zwei Anteile auf und man erhält zwei Banden, die von einem transversalen Anteil senkrecht zur längsten Achse und einem longitudinalen Anteil entlang der längsten Achse herrühren. Dabei ist die Absorptionsbande der longitudinalen Resonanz sehr stark vom Aspektverhältnis (Länge des Stäbchens / Breite) abhängig. Die Spektren in Abbildung 4.6 zeigen wie die Absorption mit größerem Aspektverhältnis eine immer stärkere Rotverschiebung erfährt [115,116].

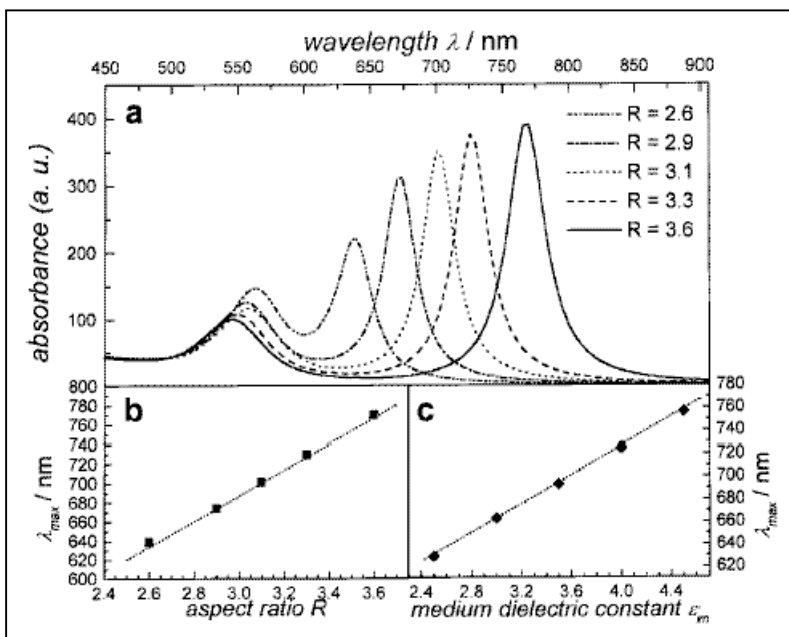
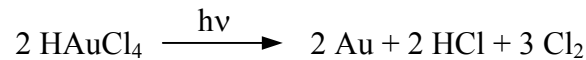


Abb. 4.6: Aufspaltung der Plasmonenbande für Gold Nanostäbchen in einen transversalen und longitudinalen Anteil. Die Lage der Banden ist vom Aspektverhältnis (R) abhängig [115].

4.4 Reduktion mit UV Licht

Unter dem Einfluss von UV Strahlung zersetzt sich die Tetrachlorgoldsäure zu elementarem Gold, Chlorwasserstoff und Chlor. Man geht hierbei von folgender Reaktion aus:



Wie bereits erwähnt, berichtet Djalali in seiner Dissertation von der Bildung von ca. 2 nm großen Clustern, die nach einer Bestrahlungszeit von 2 Stunden entstehen und durch das Kern-Schale Polymakromonomer stabilisiert werden. Wird diese Probe weiter bestrahlt, sind die Cluster nach 8 Stunden auf eine Größe von 5 nm herangewachsen. Selbst nach einer Bestrahlungszeit von 3 Tagen verändern sich diese Cluster nicht mehr und sind weiterhin in Lösung stabil. Erst nach insgesamt 5 Tagen Bestrahlung entstehen größere Aggregate, die aus der Lösung ausfallen [58]. Für die Herstellung von Gold Nanodrähten soll das Prinzip der Reduktion im UV Licht übernommen, die Strategie aber modifiziert werden. Die Idee für die Reaktionsführung beruht auf einem Wechsel von Beladungs- und Reduktionsschritten. Die Reduktion wird abgebrochen, sobald im UV-Vis Spektrum die Bande von HAuCl_4 bei 325 nm verschwunden ist. Anschließend wird wiederum mit Tetrachlorgoldsäure beladen, bevor man die Bestrahlung fortsetzt. Dieses Vorgehen soll sicherstellen, dass ausreichend HAuCl_4 für das Wachstum vorhanden ist. Eine Voraussetzung für diese Reaktionsführung ist, dass sich das HAuCl_4 nur innerhalb der Kern-Schale Polymakromonomere und nicht auch in Lösung befindet. Andernfalls könnte die Nukleation in der gesamten Reaktionslösung stattfinden, wodurch der Templateffekt des Polymakromonomers verloren ginge. Es muss also ein Lösungsmittel gefunden werden, in dem das beladene Polymer gut löslich ist, HAuCl_4 hingegen nicht gelöst wird. Zu diesem Zweck wurden drei Lösungsmittel (Dichlormethan (DCM), Toluol und Xylol) als Blindprobe mit einer Spatelspitze HAuCl_4 versetzt und für drei Tage auf einen Schütteltisch gestellt. Mittels UV-Vis Spektroskopie wurde dann überprüft in welchem Lösungsmittel sich am wenigsten HAuCl_4 löst. In Abbildung 4.7 sind

die Spektren der verschiedenen Blindproben aufgeführt. Man erkennt bei der DCM Probe deutlich die Absorption von HAuCl_4 bei 325 nm, während sich in Toluol und Xylol praktisch nichts gelöst hat. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde Xylol als Lösungsmittel ausgewählt.

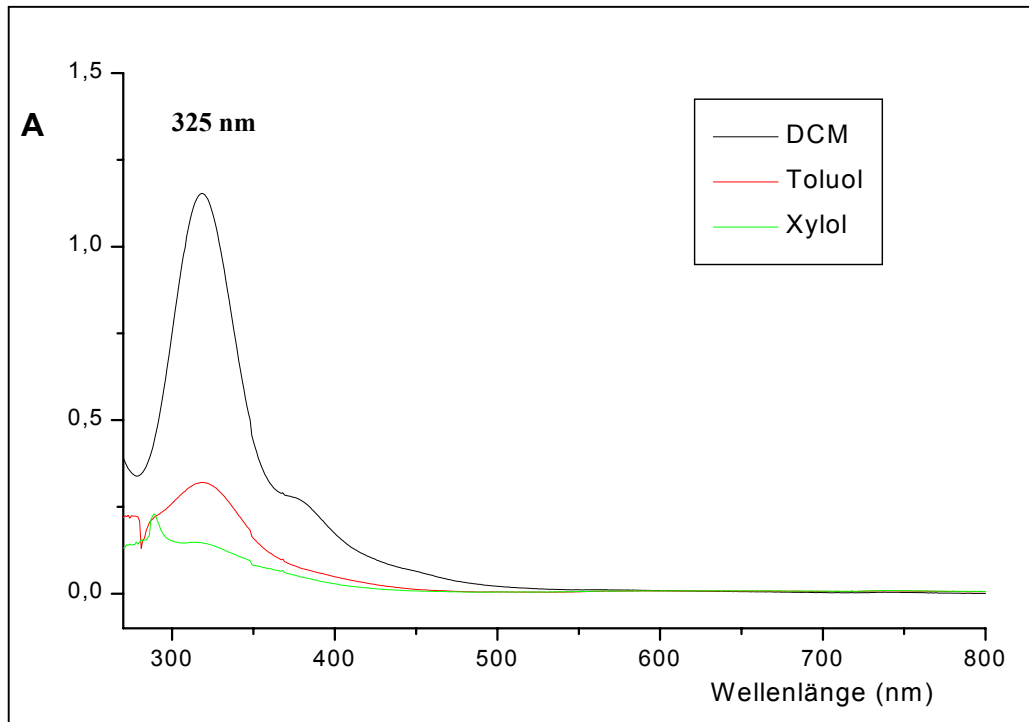


Abb. 4.7: Kontrolle der Löslichkeit von Tetrachlorgoldsäure in verschiedenen Lösungsmitteln. Ein Vergleich der UV-Vis Spektren zeigt, dass in Dichlormethan (DCM) geringe Mengen an HAuCl_4 gelöst werden, in Toluol und Xylol hingegen wird nichts gelöst.

Die Beladung der Polymakromonomere erfolgt wie in Abbildung 4.8 skizziert. Das Polymakromonomer wird in Xylol gelöst vorgelegt und eine Spatelspitze Tetrachlorgoldsäure zugegeben. Eine Gelbfärbung der Reaktionslösung zeigt die Beladung der PVP Phase mit HAuCl_4 an. Die Triebkraft für die Solubilisierung der Goldsäure im nicht Lösungsmittel Xylol ist die Protonierung der Pyridingruppen, wobei das AuCl_4^- als Gegenion gebunden wird.

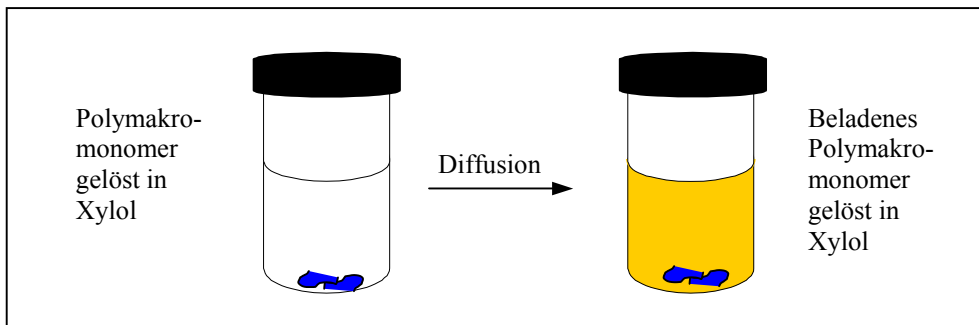


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Beladung

Den Verlauf der Beladung kann man mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgen. In Abbildung 4.9 sind die Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten aufgeführt. Die Protonierung aller Vinylpyridin Gruppen wird dabei einem Beladungsgrad von 1 gleichgesetzt.

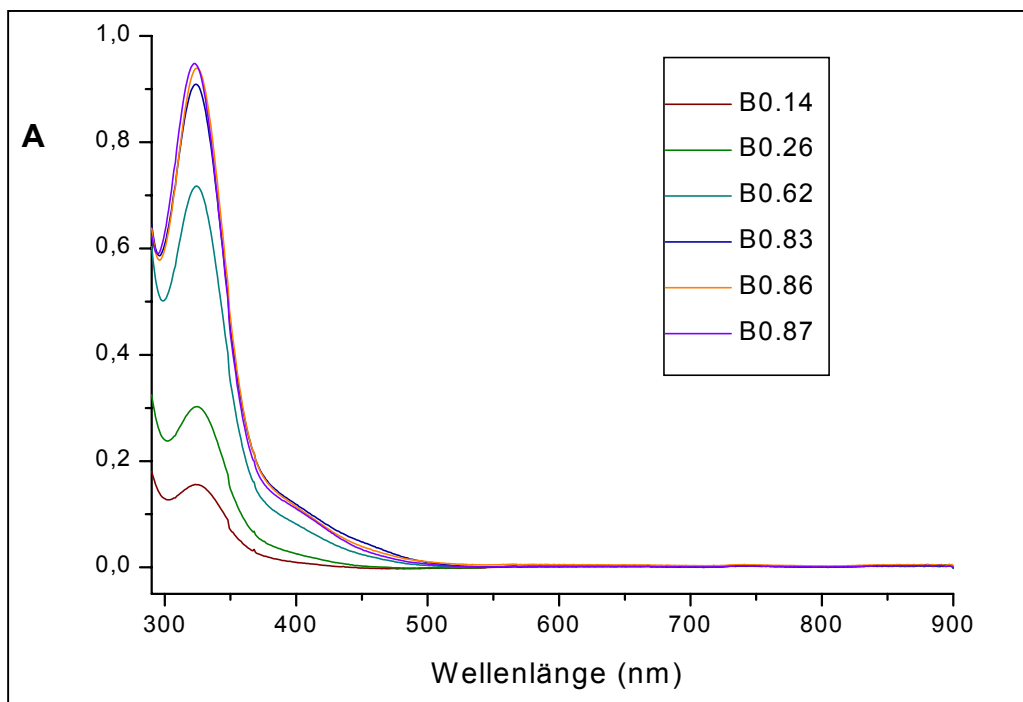


Abb. 4.9: Vergleich der UV-Vis Spektren zu verschiedenen Beladungszeiten.

Es fällt auf, dass die Beladung zunächst recht zügig verläuft und nach 24 Stunden bereits ein Beladungsgrad von ca. 0,6 erreicht ist. Eine Erhöhung auf ca. 0,8 ist erst nach zwei weiteren Tagen Reaktionszeit erfolgt. Wenn man jedoch bedenkt,

dass der PVP Innenzylinder durch die Beladung mit HAuCl_4 zum Polyelektrolyt wird und somit elektrostatische Kräfte wirken, ist diese immer langsamere Beladungsgeschwindigkeit nicht verwunderlich.

Für eine Charakterisierung mit AFM oder TEM Methoden muss sichergestellt sein, dass man die Polymakromomere auf einem Substrat vereinzeln kann. Ein wichtiger Faktor bei der Probenpräparation ist dabei das verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Xylol stellte sich als ungeeignet für die Präparation von AFM Proben heraus und so musste nach einem praktikablen Lösungsmittelgemisch gesucht werden. In Abbildung 4.10a ist die AFM Aufnahme einer unbeladenen Probe gezeigt. Zur Präparation wird eine 1 g/l Lösung in Xylol mit DCM auf eine Konzentration von 0,03 g/l verdünnt. Anschließend wird ein Tropfen dieser Lösung bei 4000 U/min auf einem kohlebeschichteten Mica Substrat schleuderbeschichtet. Die Verdünnung der Stammlösung mit Dichlormethan ermöglicht somit die gewünschte vereinzelt Verteilung der Polymakromomere auf der Substratoberfläche. Es stellt sich nun die Frage, wie das System bei zunehmender Beladung reagiert. In den Abbildungen 4.10b-d sind AFM Bilder von Proben mit verschiedenen Beladungsgraden aufgeführt. Man erkennt, dass bei geringen bis mittleren Beladungsgraden (Abb. 4.10b $B=0,14$ und Abb. 4.10c $B=0,46$) die Polymakromomere weiterhin gut getrennt vorliegen und einzeln abgebildet werden können. Bei einem Beladungsgrad von 0,66 tritt jedoch eine unerwartete Veränderung auf (Abb. 4.10d). Neben den vereinzelt Bürstenmolekülen bilden sich aggregierte, kreisförmige Strukturen aus, die auf der gesamten Substratoberfläche zu finden sind. In Abbildung 4.11 ist hierzu ein Übersichtsbild gezeigt. Man kann davon ausgehen, dass Entnetzungsphänomene für diese Aggregation der Polymakromomere verantwortlich sind. Der genaue Ursprung dieser Effekte wurde allerdings nicht untersucht, da sie keinen Einfluss auf das Ziel der Reduktion in Lösung haben sollten. Eine noch stärkere Aggregation wird beobachtet, wenn die Bürstenmoleküle vollständig mit HAuCl_4 beladen sind (Abb. 4.12, $B=1$). Diese Aggregation bei sehr hohen Beladungsgraden wurde

schon in früheren Arbeiten beschrieben [58] und kann auch durch Verwendung von anderen Lösungsmittelgemischen nicht unterdrückt werden. Eine Reduktion in stark beladenen Lösungen ($B > 0,7$) ist aufgrund dieser Aggregation nicht sinnvoll und führt immer dazu, dass Gold Kolloiden aus der Lösung ausfallen.

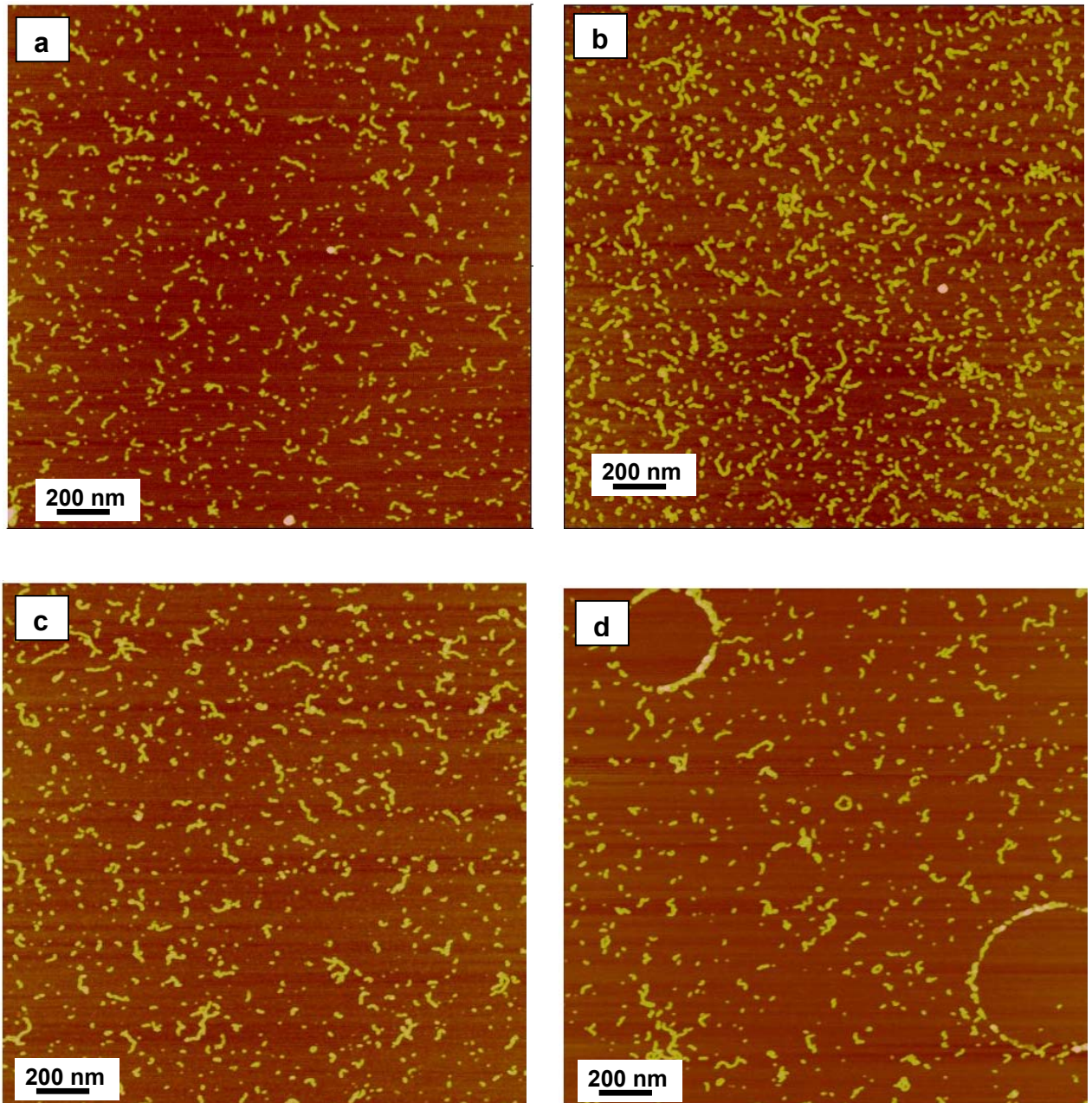


Abb. 4.10: AFM-Aufnahmen von a) unbeladenen Kern-Schale Polymakromonomeren, b) bis d) H₂AuCl₄ beladenen Kern-Schale Polymakromonomeren mit verschiedenen Beladungsgraden ($B=0,14; 0,46; 0,66$). Die Proben wurden jeweils auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet.

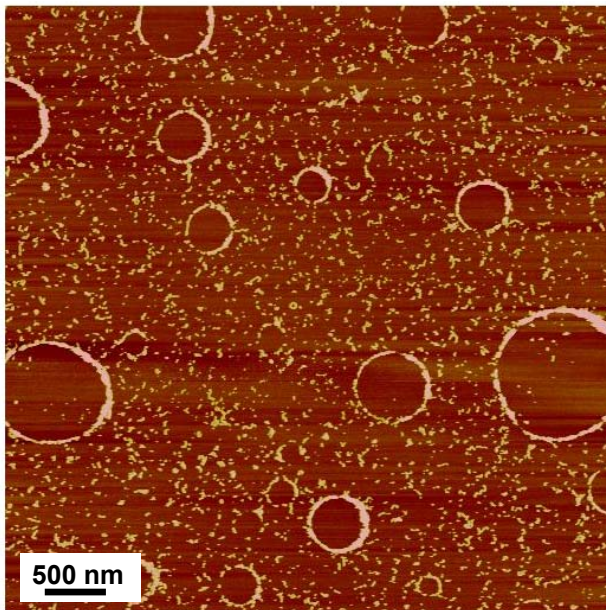


Abb. 4.11: AFM-Aufnahme von HAuCl_4 beladenen Kern-Schale Polymakromonomeren ($B=0,66$), auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus einer 0,03 g/ Lösung

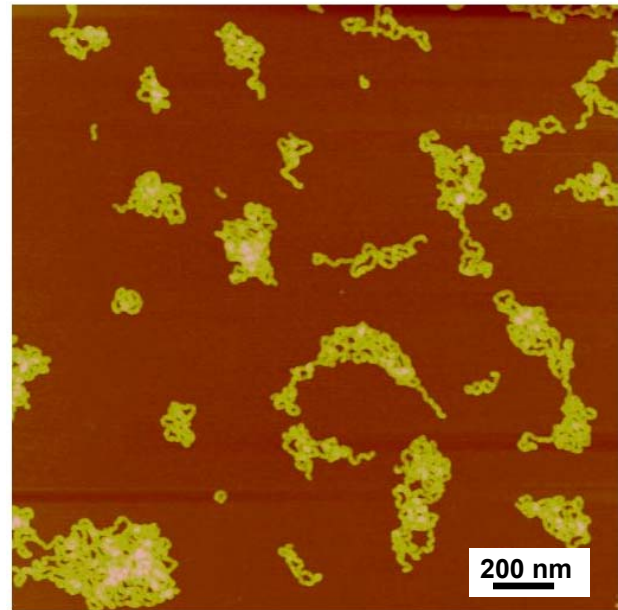


Abb. 4.12: AFM-Aufnahme von HAuCl_4 beladenen Kern-Schale Polymakromonomeren ($B=1$), auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus einer 0,03 g/ Lösung

Die Reduktion im UV Licht wurde mit Beladungsgraden $\leq 0,7$ durchgeführt. Im folgenden werden exemplarisch zwei Reduktionsversuche genauer beschrieben. Eine klare, gelbe Lösung von 1 g/l PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ in Xylol ($B=0,7$) wird in eine Quarzglas Küvette gegeben und für 2 Stunden mit einer UV-Lampe ($\lambda > 280$ nm, 14 mW/cm^2) bestrahlt. Man erhält eine trübe gelbbraune Reaktionsmischung aus der nach 5 Tagen ein brauner Feststoff ausfällt. In Abbildung 4.13 sind die UV Spektren vor und nach Reduktion gezeigt. Auffallend ist die sehr breite Plasmonenbande bei 580 nm, was auf sehr große Goldkolloide hinweist. TEM Untersuchungen dieser Probe belegen, dass tatsächlich sehr große Au Partikel vorhanden sind. Es finden sich aber auch kleinere Goldkolloide mit einer Größe im Bereich von 8 bis 12 nm (Abb. 4.14).

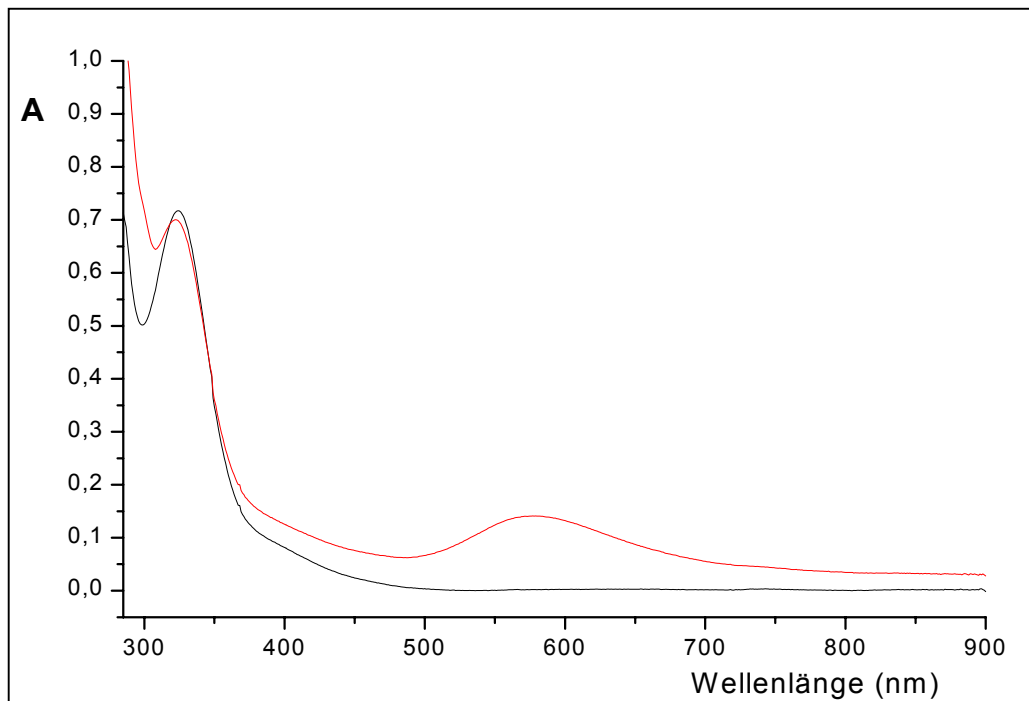


Abb. 4.13: Vergleich der UV-Vis Spektren vor (schwarze Kurve) und nach der Reduktion (rote Kurve). Die breite Plasmonenbande bei 580 nm deutet auf große Au Kolloide hin.

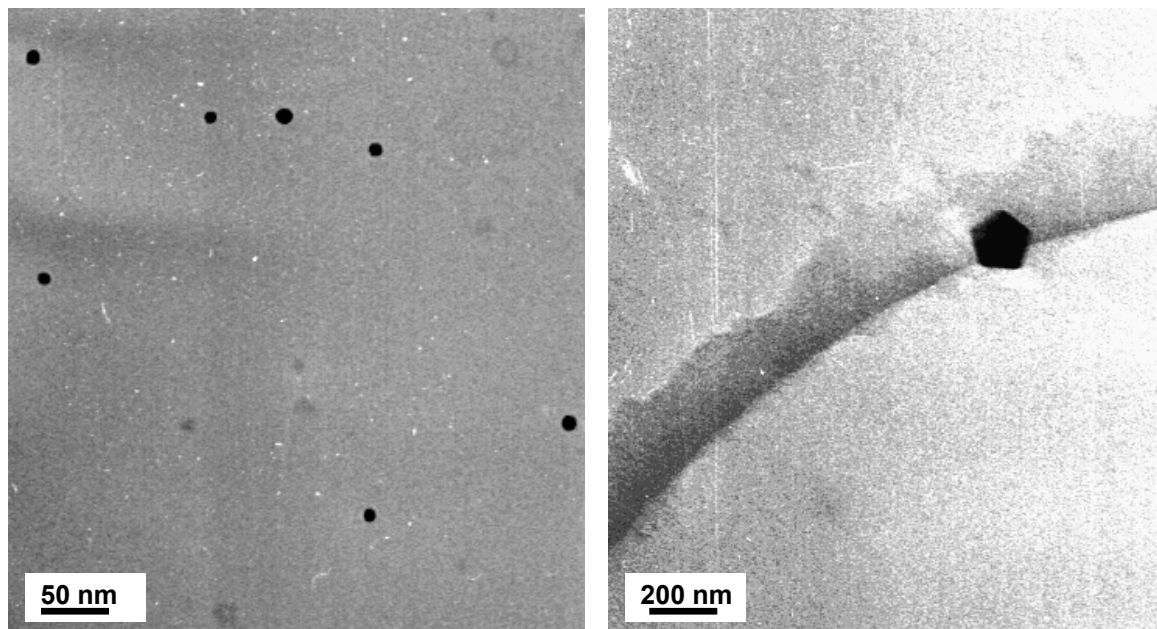


Abb. 4.14: TEM Aufnahmen nach der Reduktion im UV Licht. Bereits nach 2 h Bestrahlung haben sich große Partikel gebildet (rechtes Bild).

Es hat offensichtlich schon nach kurzer Bestrahlungszeit teilweise Aggregation zu großen Gold Teilchen stattgefunden. Im Hinblick auf eine Bildung von Nanodrähten ist dieser Reaktionsverlauf sehr ungünstig. Denn nur wenn die gebildeten Cluster von der PVP Phase im Innenzylinder stabilisiert werden, kann ein weiteres Wachstum zu elongierten Strukturen erfolgen. Damit nicht schon im ersten Reduktionsschritt große Kolloide entstehen, wurde der Beladungsgrad bei den weiteren Versuchen herabgesetzt. Eine klare, gelbe Lösung von 1 g/l PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ in Xylol (B=0,5) wird wiederum in eine Quarzglas Küvette gegeben und diese Reaktionsmischung mit einer UV Lampe bestrahlt. Ein UV-Vis Spektrum nach 8 Stunden Reduktionszeit zeigt, dass der Peak bei 325 nm nur noch als Schulter zu erkennen ist aber keine Plasmonenbande auf die Bildung von Au Clustern größer als 3 nm hindeutet (Abb. 4.15). Die Lösung ist zu diesem Zeitpunkt immer noch klar und gelb. Die Reaktionsmischung wird nun zum zweiten Mal beladen und anschließend bestrahlt, bis der Peak bei 325 nm nur noch als Schulter auftritt. Insgesamt wird viermal beladen und dreimal reduziert. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.15 aufgeführt. Nach der vierten Beladung fällt über Nacht ein beiger Feststoff aus, die überstehende Lösung ist weiterhin gelb. Es fällt auf, dass zu keinem Zeitpunkt eine ausgeprägte Plasmonenbande auftritt. Auch bei einer Vergrößerung der Spektren zwischen 450 bis 800 nm erkennt man nur eine sehr schwache Resonanz (Inset, Abb. 4.15). Einzig der immer steilere Anstieg ab 290 nm lässt auf die Bildung von kleinen Gold Kolloiden schließen. [117,118].

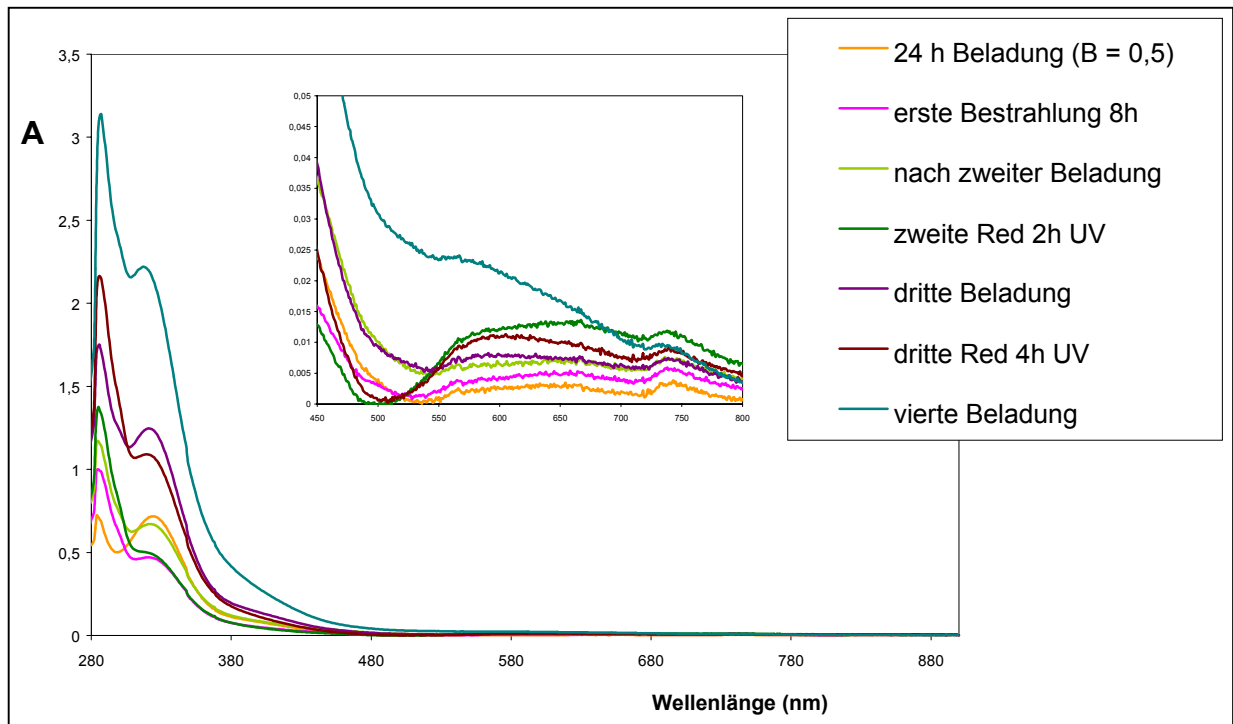


Abb. 4.15: Vergleich der UV-Vis Spektren nach den verschiedenen Beladungs- und Reduktionsintervallen. Der starke Anstieg bei 290 nm deutet auf Au Cluster mit einer Größe im Bereich von 2 bis 3 nm hin. Das Inset von 450 bis 800 nm zeigt praktisch keine Plasmonenbande.

Die Bestimmung der tatsächlichen Größe und Form der entstandenen Gold Teilchen ermöglichen AFM und TEM Untersuchungen. In Abbildung 4.16 ist ein AFM Bild nach der zweiten Reduktion dargestellt. Man findet interessanterweise hauptsächlich kreisrunde Strukturen und nur ganz wenige vereinzelte Bürstenmoleküle. Ein Höhenvergleich mit vereinzelt Polymakromonomeren (Abb. 4.10) zeigt, dass es sich bei den Kreisstrukturen nicht um einzelne Bürstenmoleküle handeln kann. Während unbeladene Proben eine durchschnittliche Höhe von 2,3 nm aufweisen, misst man bei den Strukturen in Abbildung 4.16 Höhen im Bereich von 6 bis 16 nm. Es muss sich somit um übereinander liegende Bürstenmoleküle handeln. Die TEM Aufnahmen geben Aufschluss über die Größe und Lage der Gold Kolloide (Abb. 4.17). Auffallend ist, dass die Au Cluster ebenfalls kreisförmig angeordnet sind. Man kann somit

davon ausgehen, dass sie sich innerhalb der Bürstenmoleküle befinden. Die unbeladene Polymermatrix ist auf diesen Bildern nicht sichtbar, da sie im Elektronenmikroskop keinen Kontrast liefert. Die Goldcluster haben eine Größe zwischen 3 und 5 nm. Das erklärt warum man im UV-Vis Spektrum nur eine sehr schwache Plasmonenbande sieht.

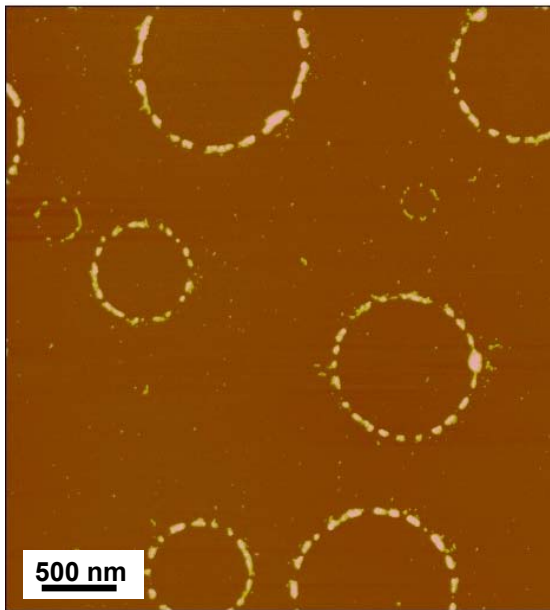


Abb. 4.16: AFM-Aufnahme der Probe nach der Reduktion im UV Licht. Eine 0,03 g/l Lösung wurde auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet.

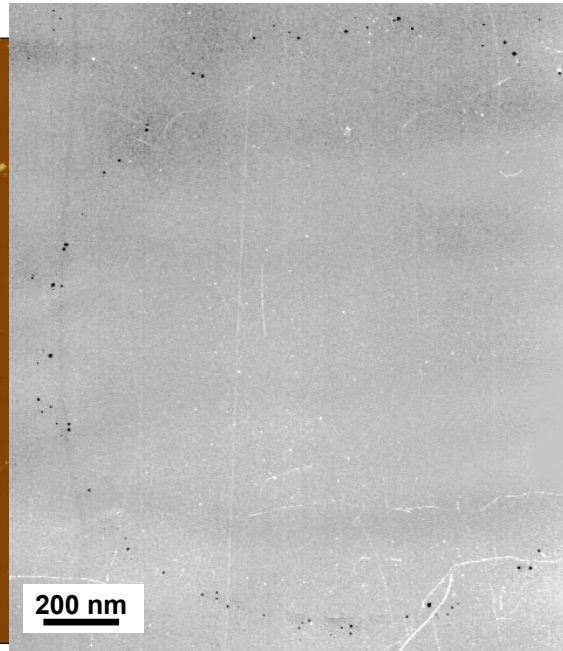


Abb. 4.17: TEM-Aufnahme der Probe nach Reduktion im UV Licht.

Da das Polymer nicht vereinzelt sondern aggregiert vorliegt, kann man nicht beurteilen wie viele Cluster pro Bürstenmolekül entstanden sind. Die TEM Aufnahmen machen jedoch deutlich, dass insgesamt nur wenige Cluster vorliegen. Das Konzept für die Präparation von Nanodrähten beruht aber darauf, dass in allen Segmenten der Bürste Nukleationskeime entstehen. Wenn sich, wie in diesem Experiment, nur wenige Cluster bilden, werden beim Wachstum zwar größere Kolloide aber keine drahtähnlichen Strukturen entstehen. Die größeren Kolloide können nicht mehr von den Polymakromonomeren stabilisiert werden, weshalb in beiden beschriebenen Versuchen eine Fällung auftritt.

Diese beiden Versuche sollen exemplarisch das Problem verdeutlichen, dass bei allen Reduktionen mit UV Licht auftrat. Bei Beladungsgraden $\geq 0,7$ findet Aggregation der Cluster statt. Diese können vom PVP Kern nicht mehr stabilisiert werden und fallen aus. Bei niedrigeren Konzentrationen an HAuCl_4 bilden sich nur wenige Cluster, die nicht für ein Wachstum zu Drähten ausreichen. Wachsen die vorhandenen Cluster zu größeren Kolloiden heran, können sie wiederum nicht mehr von der PVP Matrix stabilisiert werden und fallen aus.

4.5 Reduktion in DMF

Da die Reduktionsversuche im Lösungsmittel Xylol immer zu instabilen Reaktionsmischungen führten, wurde in einem genau entgegengesetzten Ansatz ein Lösungsmittel eingesetzt, das sowohl Polymakromonomer als auch Tetrachlorgoldsäure gut löst. Dieser Lösungsmittelwechsel soll verhindern, dass die mit Clustern beladenen Template zu schnell aus der Lösung ausfallen. Die Beladung der Polymakromonomere wurde wie in Abschnitt 4.4 beschrieben in Xylol durchgeführt. Erst danach wird das Xylol am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbe Rückstand in DMF gelöst. In DMF ist nicht nur das Polymakromonomer sondern auch die Tetrachlorgoldsäure gut löslich. Das in der Bürste gebundene HAuCl_4 wird deshalb teilweise dissoziieren. Im Gegensatz zu den Versuchen in Xylol befindet sich das AuCl_4^- nun nicht nur im Templat, sondern in dissoziierter Form auch in der Reaktionslösung. Es besteht somit die Gefahr, dass die Clusterbildung nicht nur in der Bürste sondern auch in Lösung stattfindet. Um eine Kontrolle über die Beladung zu gewährleisten, wird diese deshalb weiterhin in Xylol durchgeführt und erst anschließend das Lösungsmittel gewechselt. Zunächst ist somit HAuCl_4 nur in der Bürste vorhanden und kein Überschuss an HAuCl_4 in Lösung. Geht man von der Annahme aus, dass trotz Dissoziation in DMF die lokale Konzentration an HAuCl_4 im Templat deutlich größer ist als in der Reaktionslösung, findet die Nukleation bevorzugt in der Bürste statt. Da das Wachstum von bestehenden Keimen bevorzugt ist, wird das

AuCl_4^- aus der Lösung zum weiteren Wachstum der Cluster in die Bürste diffundieren und dort abreagieren. Die PVP Phase im Bürstenkern sorgt für eine Stabilisierung der gebildeten Gold Cluster. Wenn sich innerhalb der Bürste im ersten Schritt die Kolloide gebildet haben, kann zum weiteren Wachstum direkt HAuCl_4 in die Reaktionslösung zugegeben werden.

DMF fungiert nicht nur als Lösungsmittel sondern indirekt auch als Reduktionsmittel [119,120]. DMF zersetzt sich unter Lichteinwirkung oder beim Erwärmen zu Aminen wie Methylamin oder Dimethylamin und Formaldehyd. Formaldehyd ist als Reduktionsmittel für die Tetrachlorgoldsäure bekannt [121]. Zur Reaktion wird wie folgt vorgegangen. Eine Probenlösung von 1 g/l PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ in Xylol wird bis zu einem Beladungsgrad von 0,7 mit HAuCl_4 beladen. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbe Rückstand in DMF aufgenommen. Diese gelbe Reaktionslösung wird nun auf 130°C erhitzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit hat man eine dunkelgelbe Lösung. In Abbildung 4.18 sind die UV-Vis Spektren vor und nach der Reaktion gezeigt.

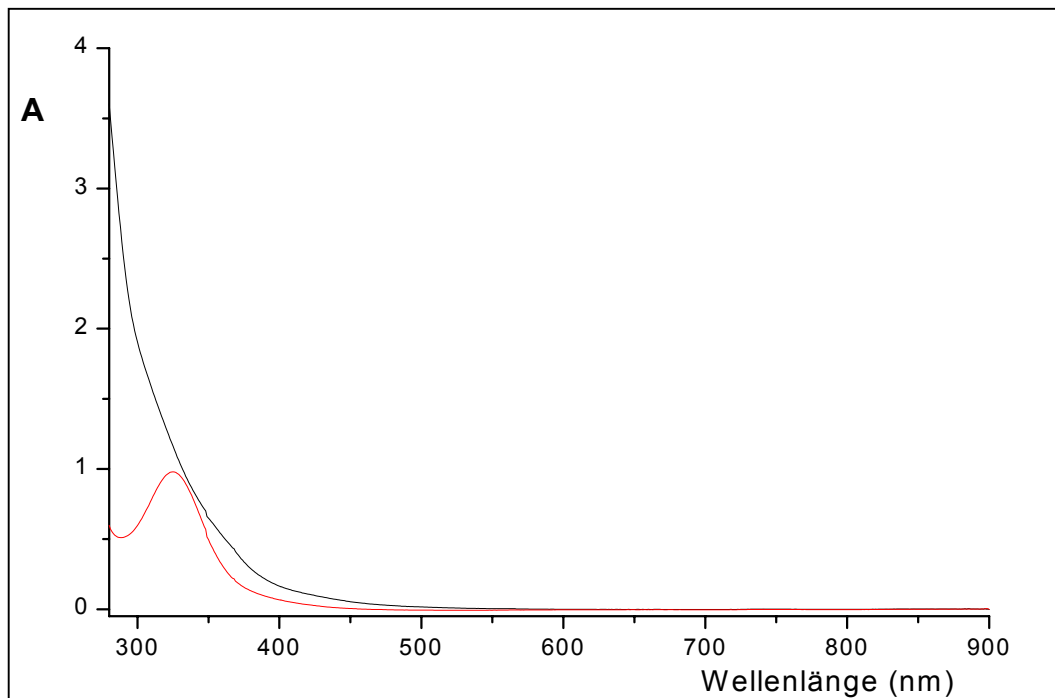


Abb. 4.18: Vergleich der UV-Vis Spektren vor (rote Kurve) und nach der Reduktion (schwarze Kurve) in DMF. Der starke Anstieg bei 290 nm weist auf Au Cluster < 3 nm hin.

Die Bande bei 325 nm des HAuCl_4 ist nach drei Stunden Reaktion verschwunden, allerdings wird noch keine Plasmonenresonanz gemessen. Der starke Absorptionsanstieg bei 290 nm deutet auf sehr kleine Goldcluster hin. Man kann deshalb davon ausgehen, dass Cluster mit einem Durchmesser kleiner 3 nm entstanden sind. Im Elektronenmikroskop wird die Größe der Cluster genauer untersucht und bestätigt. In Abbildung 4.19 ist ein TEM Bild der Probe dargestellt.

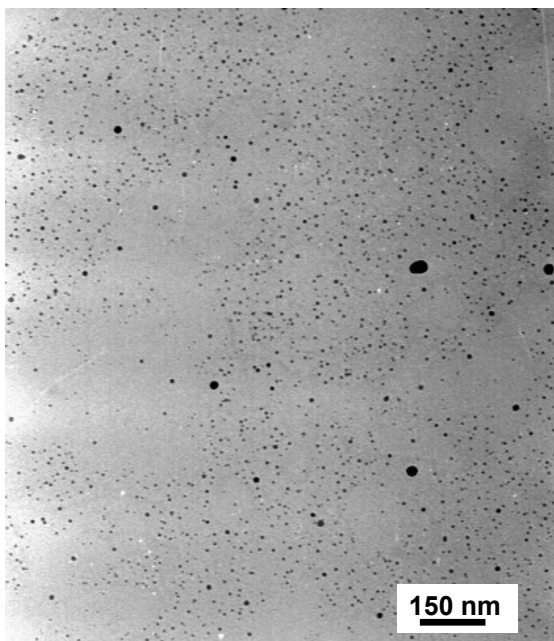


Abb. 4.19: TEM-Aufnahme der Probe nach Reduktion in DMF Lösung.

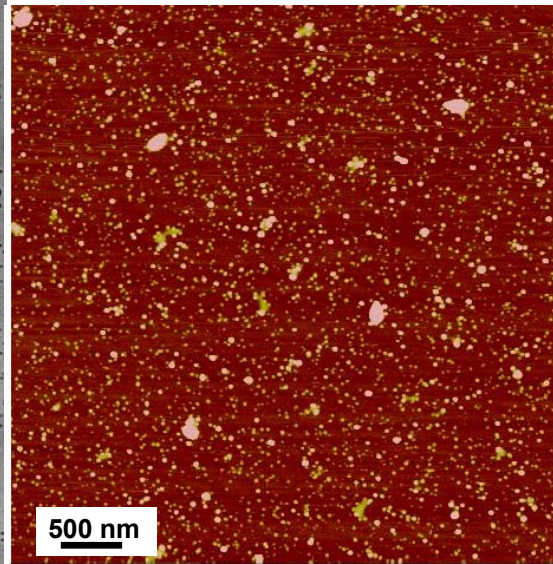


Abb. 4.20: AFM-Aufnahme der Probe nach der Reduktion in DMF Lösung. Eine 0,03 g/l Lösung wurde auf kohlebeschichtetem Mica schleuder-beschichtet.

Neben wenigen großen Partikeln haben die gebildeten Cluster eine Größe zwischen 2 und 3 nm. Da man im Elektronenmikroskop nur den Kontrast von den Goldteilchen erhält kann nicht geklärt werden, ob sich die Cluster vorwiegend in den Bürsten oder außerhalb befinden. Um dieser Frage nachzugehen wird eine AFM Messung durchgeführt (Abb. 4.20). Überraschenderweise kann man im AFM keine eindeutigen Bürstenstrukturen mehr erkennen. Die Große Anzahl an kleinen Punkten und die Abwesenheit an eindeutigen Bürstenstrukturen deutet

darauf hin, dass viele Cluster auch außerhalb der Bürsten liegen. Das Ziel, Cluster nur innerhalb der Bürstenmoleküle herzustellen, konnte somit nicht erreicht werden. Führt man trotzdem noch einen zweiten Wachstumsschritt durch, indem man HAuCl_4 zur Lösung hinzugibt und wiederum erwärmt, erhält man folgende Ergebnisse. In Abbildung 4.21 sind erneut die UV-Vis Spektren vor und nach der Reaktion gezeigt. Das Auftreten der Plasmonenbande zeigt an, dass sich größere Goldteilchen gebildet haben. Da die Plasmonenbande sehr breit ist kann man von einer hohen Polydispersität der gebildeten Teilchen ausgehen. Im Elektronenmikroskop wird der erwartete Verlauf der Reaktion bestätigt (Abb. 4.22). Es haben sich Teilchen mit sehr verschiedenen Größen (5 bis 50 nm) gebildet. Eine eindeutige Aussage ist aufgrund der hohen Polydispersität der Probe deshalb nicht möglich. Neben isolierten Kolloiden fallen Cluster auf, die hintereinander aufgereiht angeordnet sind. An diesen Stellen könnte eine Strukturgebung durch das Polymer stattgefunden haben. Aber auch diese Cluster sind nicht zu elongierten Strukturen verschmolzen, sondern liegen als getrennte Cluster vor. Ein weiterer Wachstumsschritt erscheint aufgrund der Polydispersität der Probe nicht sinnvoll.

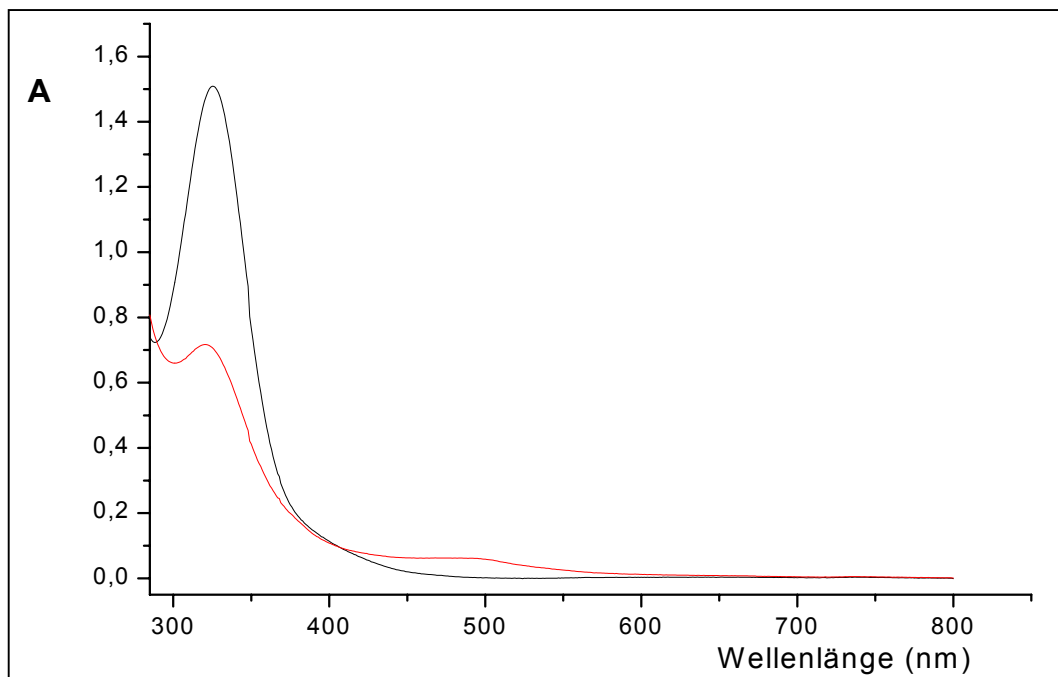


Abb. 4.21: Vergleich der UV-Vis Spektren vor (schwarze Kurve) und nach der zweiten Reduktion (rote Kurve) in DMF. Die sehr breite Plasmonenbande deutet auf eine hohe Polydispersität der Au Cluster hin

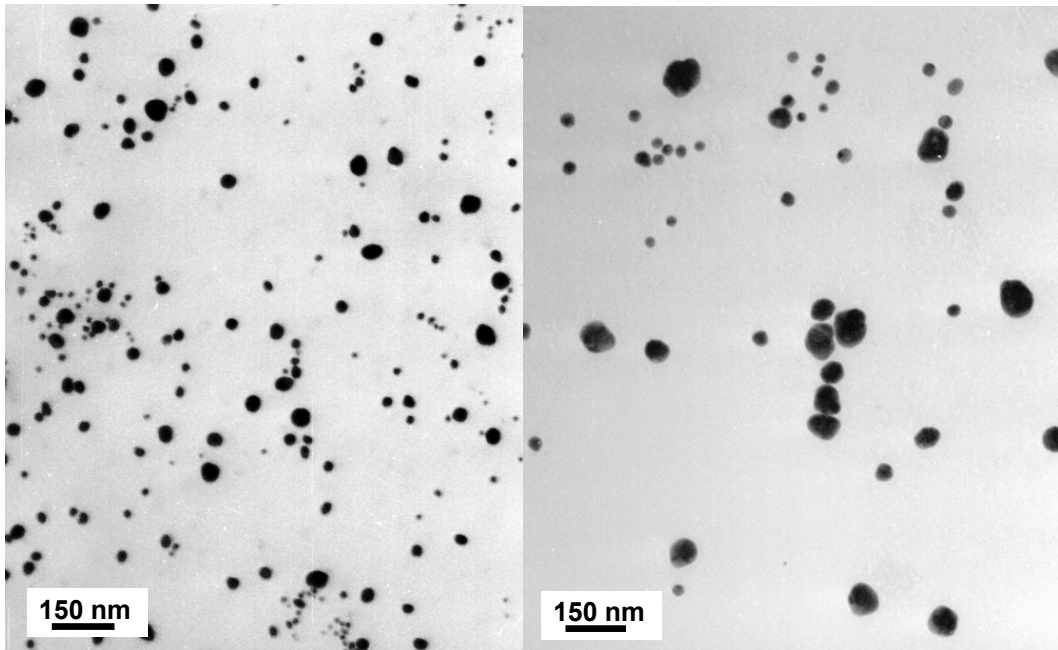


Abb. 4.22: TEM-Aufnahmen der Probe nach der zweiten Reduktion in DMF. Man erkennt die hohe Polydispersität der Probe. Teilweise scheinen sich die Cluster an die Templatstruktur zu halten. Es sind jedoch keine drahtähnlichen Strukturen vorhanden.

4.6 Drei Phasen Reduktion mit chemischen Reduktionsmitteln

Neben den Intervall Beladungen aus Kapitel 4.4 und der Reduktion aus Abschnitt 4.5 wurde als weiterer Ansatz ein drei Phasen Experiment durchgeführt. In diesem System liegen die beladene Polymakromonomerlösung, das Reduktionsmittel und die Tetrachlorgoldsäure in jeweils getrennten Phasen vor. Die Reaktionsführung wird so gewählt, dass Beladung und Reduktion gleichzeitig ablaufen. Das prinzipielle Vorgehen ist in Abbildung 4.23 skizziert.

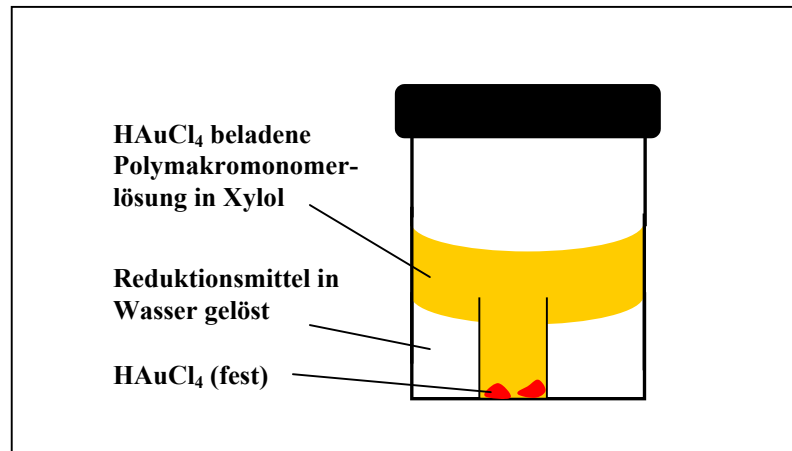


Abb. 4.23: Schematische Darstellung des drei Phasen Experiments.

Das Reduktionsmittel wird in Wasser gelöst und in einem Schnappdeckelglas vorgelegt. In ein zweites Gefäß wird feste Tetrachlorgoldsäure gegeben und ebenfalls in das Schnappdeckelglas gestellt. Die Höhe ist dabei so bemessen, dass kein Kontakt zwischen Reduktionslösung und dem H₂AuCl₄ besteht. Die wässrige Phase wird zum Abschluss mit einer beladenen Polymakromonomer Lösung in Xylol überschichtet und das Reaktionsgefäß auf einen Schütteltisch gestellt. Als Reduktionsmittel wurden THPC, Hydrazin und verschiedene Borhydride verwendet. THPC ist ein Reagenz mit dem die Reduktion von Au(III) nur sehr langsam verläuft [122]. Es wurde mit diesem Reduktionsmittel im drei Phasen Versuch keine Reduktion der Tetrachlorgoldsäure festgestellt. Bei der Verwendung von Hydrazin oder Borhydriden wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumborhydrid (TBAB) findet die Reaktion jeweils an der Grenzschicht zwischen der wässrigen und der Xylol Phase statt und es bildet sich eine graue Schicht zwischen den Phasen aus. Die zunächst gelbe Xylol Phase entfärbt sich bei diesen Versuchen und ist nach kurzer Zeit farblos.

4.7 Zusammenfassung

Die Herstellung von Nanodrähten in Lösung mit Hilfe von amphipolaren Kern-Schale Polymakromonomeren als Template konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht verwirklicht werden. Das Hauptproblem ist hierbei, dass die gebildeten Goldcluster nicht ausreichend von der PVP Phase stabilisiert werden. Im Falle hoher Beladungen kommt es somit zunächst zur Aggregation und dann zur Fällung der gebildeten Cluster. Bei geringer Beladung bilden sich hingegen viel zu wenig Cluster, als dass es zum Wachstum von durchgängigen Strukturen kommen könnte. Auch durch wiederholte Beladung mit HAuCl_4 lässt sich dieses Problem nicht lösen. Die Versuche Beladung und Reduktion gleichzeitig ablaufen zu lassen, lieferten keine besseren Ergebnisse. Wenn ein Überschuss an HAuCl_4 in Lösung vorliegt, kommt es immer zur Nukleation außerhalb der Template. Falls, wie im drei Phasen Versuch, das Reduktionsmittel und HAuCl_4 durch verschiedene Phasen getrennt sind, findet die Reduktion entweder gar nicht oder aber an der Phasengrenze statt. Die Präparation von Nanodrähten in Lösung war deshalb nicht möglich.

Kapitel 5

Polypyrrol

5.1 Einleitung

Leitfähige Polymere waren in den letzten zwei Jahrzehnten ein intensiv beforschtes Gebiet, da sich für diese Klasse von Polymeren neben ihren interessanten Eigenschaften auch eine ganze Reihe von potentiellen Anwendungen ergeben [123-125]. Neben Überzügen von Elektroden oder antistatische Beschichtungen von Stoffen finden diese Polymere auch Verwendung in der Sensortechnik, als Membrane oder in Batterien, Dioden und Solarzellen [126-128]. Dieses breitgefächerte Anwendungsspektrum erklärt, warum auch heute noch intensiv im Bereich der leitfähigen Polymere geforscht wird. Insbesondere Polypyrrol gehört zu den interessanten Vertretern, da es sich durch chemische und thermische Stabilität unter atmosphärischen Bedingungen, eine einfache Herstellung und durch gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnet [129]. Diaz und Kanazawa berichtete 1979 erstmals von der elektrochemischen

Abscheidung von Pyrrol in Acetonitril [130]. Die oxidative Polymerisation von Pyrrol kann aber nicht nur elektrochemisch, sondern auch mit chemischen Oxidationsmitteln, wie z.B. Cu^{2+} oder Fe^{3+} , durchgeführt werden. Mechanistisch geht man von einer α - α' Verknüpfung über radikalische Zwischenstufen aus, wobei es durch β -Verknüpfungen auch zur Vernetzung der einzelnen Ketten kommen kann [141]. Das Polypyrrol gehört zu der Klasse der leitfähigen Polymere mit nichtdegeneriertem Grundzustand, wobei aber schon während der Polymerisationsreaktion die Oxidation der Kette beginnt. Es entstehen dabei Radikal Kationen und Dikationen, die üblicherweise als Polaronen und Bipolaronen bezeichnet werden. Die Ladung wird hierbei durch Anlagerung von Gegenionen kompensiert. Die Oxidation der Polymerkette und die Bildung von Radikalen bezeichnet man oft in Anlehnung an die Halbleiterphysik als Dotierung. Diese begriffliche Übereinstimmung erklärt sich dadurch, dass bei Halbleitern bei zunehmender Dotierung mit Fremdatomen die Leitfähigkeit zunimmt, während bei leitfähigen Polymeren die Leitfähigkeit mit zunehmender Oxidation und Anlagerung von Gegenionen steigt. In Abbildung 5.1 ist die neutrale und die oxidierte Form von Polypyrrol dargestellt.

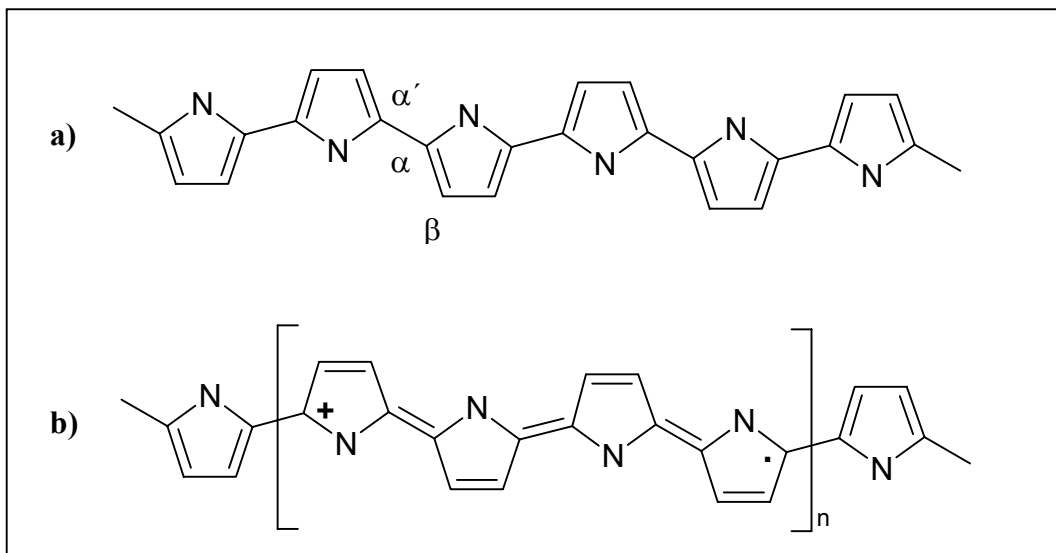


Abb. 5.1: a) Chemische Struktur von neutralem Polypyrrol. b) Chemische Struktur von dotiertem Polypyrrol mit schematischer Darstellung eines Radikal Kations (Polaron)

Im Vergleich zu neutralem Polypyrrol hat das leitfähige Polymer eine quinoide Struktur, bei der die konjugierten π -Bindungen eine Delokalisierung der Elektronen entlang der Kette ermöglichen. Die Leitfähigkeit ist hierbei abhängig von Gegenion und Dotierungsgrad [132,133]. Für Polypyrrol liegt der maximale Dotierungsgrad bei 30%, was ein Polaron oder Bipolaron pro vier Monomereinheiten bedeutet [134,135]. Bei sehr stark dotierten Systemen werden maximale Leitfähigkeiten bis zu 10^3 S/cm berichtet [136]. Polypyrrol ist ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher amorpher Feststoff dessen Kristallinität normalerweise bei ca. 5% liegt. Es sind allerdings auch Arbeiten mit bis zu 50% kristallinem Polypyrrol bekannt [134]. Die Tatsache, dass es sich um ein unlösliches Polymer handelt, verhindert eine direkte Bestimmung der Molmasse. Auf indirektem Wege konnten bei Arbeiten mit Tritium markiertem Monomer der Polymerisationsgrad auf 100 bis 1000 abgeschätzt werden [137]. Die Unlöslichkeit und die schlechten mechanischen Eigenschaften behindern die Handhabung des Polymers und müssen in Hinblick auf mögliche Anwendungen verbessert werden. Eine Veränderung der elektrischen und physikalischen Eigenschaften kann durch Zugabe von Copolymeren, der Variation der Gegenionen oder unter Verwendung einer geeigneten Matrix erreicht werden. Ein Übersichtsartikel über die Herstellung und Verwendung von Polypyrrol Kompositen wurde von Bhattacharya und De veröffentlicht [138]. Polymakromomere mit einer Kern-Schale Architektur bieten sich in diesem Zusammenhang nahezu ideal als Templat für die Synthese von Polypyrrol an. Besonders das Problem der Unlöslichkeit wird effektiv und elegant gelöst. Ein Polymakromonomer mit Kern-Schale Architektur erhält man, wenn Blockcopolymer als Seitenketten verwendet werden, die aus chemisch unverträglichen Blöcken bestehen. In diesem Fall findet eine Mikrophasenseparation statt und es bildet sich eine zylindrische Kern-Schale Struktur aus. In Abbildung 5.2 ist ein solches Polymakromonomer schematisch dargestellt.

Bestehen die Blockcopolymer Seitenketten aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Block entsteht nach der Phasenseparation ein System mit dem

Charakter einer Stäbchenmizelle mit hydrophilem Kern und hydrophober Schale. Der hydrophile Kern bietet sich als Reaktionsraum an, wobei die Schale für die Stabilität des Systems sorgt.

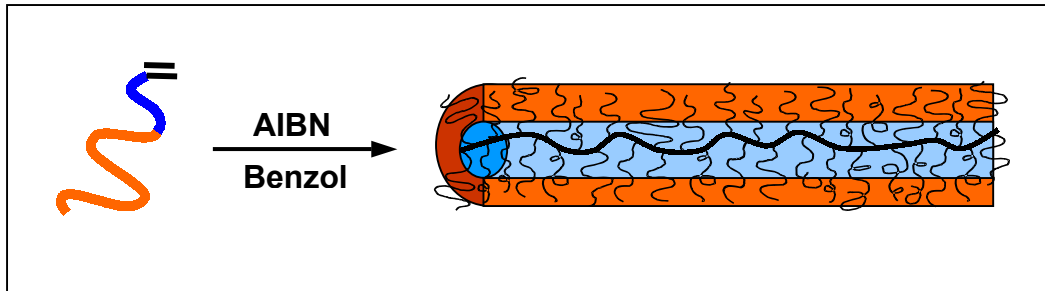


Abb. 5.2: Schematische Darstellung eines Polymakromonomers mit Kern-Schale Architektur

In diesem Kapitel wird demonstriert, wie amphiphile Kern-Schale Polymakromomere als Template für die Herstellung von Polypyrrol mit insbesondere verbesserter Löslichkeit eingesetzt werden können. Außerdem sollte die besondere Templatstruktur Zugang zu Polypyrrol Nanodrähten ermöglichen, die durch die hydrophobe Schale des Templats isoliert werden. Die Entstehung von Polypyrrol konnte mit IR- und UV-Vis Messungen nachgewiesen werden, während die Templatstruktur vor und nach der Reaktion mit TEM- und AFM-Methoden untersucht wurden.

5.2 Methode

Als Templat wird ein Polymakromonomer verwendet das aus Blockcomakromonomeren aufgebaut ist. In Abbildung 5.2 ist die Synthese schematisch dargestellt. Die Blockcomakromomere sind aus einem Polystyrol und einem Poly-2-Vinylpyridin Block aufgebaut, die chemisch nicht miteinander verträglich sind. Diese Unverträglichkeit führt im Polymakromonomer zu einer

Mikrophasenseparation, so dass eine zylindrische Kern-Schale Struktur mit amphiphilen Charakter entsteht. Den Innenzylinder bildet das Poly-2-Vinylpyridin (PVP) und die äußere Schale besteht aus Polystyrol (PS). Die Charakterisierungsdaten zu den verwendeten Polymakromonomeren sind in Tabelle 5.1 aufgeführt

Probenname	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ	n_{Styrol}	n_{PVP}
PMM-(PS) ₂₇ -(PVP) ₉ *	$1,4 \cdot 10^6$	29,1	18,9	1,5	27	9
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇	$8,5 \cdot 10^5$	24	16	1,5	17	7

Tab. 5.1: Charakterisierung der verwendeten Polymakromonomerproben. *Die Probe wurde von R. Djalali zur Verfügung gestellt [58].

Diese Struktur eignet sich ideal als Templat, da im Innern ein Reaktionsraum entsteht, der durch die Polystyrol Schale geschützt, stabilisiert und in Lösung gehalten wird. Der PVP Kern des Systems kann Metallionen komplexieren und auf diese Weise Metallsalze solubilisieren, die in Folgereaktionen weiter reagieren können. Die Templatwirkung besteht somit darin, dass die Reaktion nur im Innenzylinder des Polymakromonomers ablaufen kann. Das prinzipielle Vorgehen zur Synthese von Pyrrol innerhalb der Templatstruktur ist in Abbildung 5.3 verdeutlicht. Zunächst wird das Polymakromonomer in Lösung vorgelegt, wobei man typischerweise mit Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 1 g/l arbeitet. Im zweiten Schritt wird das Templat mit einem chemischen Oxidationsmittel wie z.B. Cu^{2+} oder Fe^{3+} beladen. Dazu ist es ausreichend ein Salz der gewünschten Metallionen in die Lösung zu geben und abzuwarten bis das Templat mit Oxidationsmittel beladen ist. Anschließend muss nur noch das Pyrrol zugegeben werden. Dieses diffundiert in den Kern des Templats, wo die oxidative Polymerisation stattfindet.

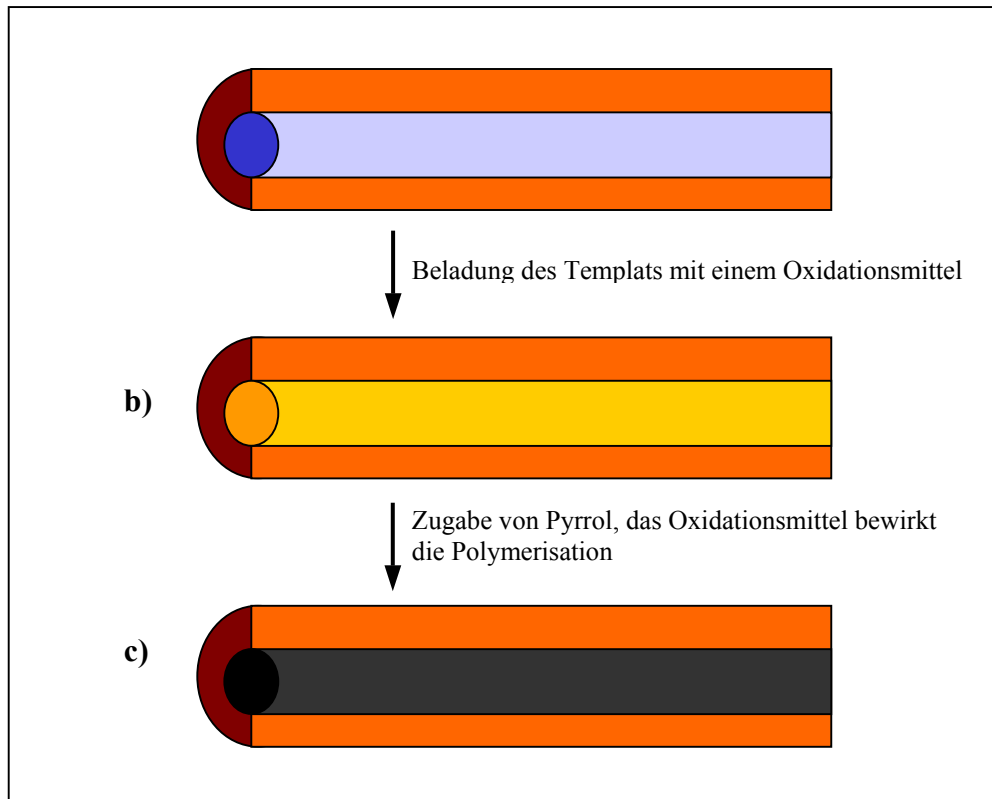


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Vorgehensweise: **a)** Die Kern-Schale Bürste wird in Lösung mit einem Oxidationsmittel beladen. **b)** Der Innenzylinder ist mit Reagenz beladen und fungiert als Reaktionsraum bei der Zugabe des Monomers. **c)** Die Polymerisation hat im Kernbereich des Templats stattgefunden. Das System wird von der Schale stabilisiert und in Lösung gehalten.

Damit die Reaktion auch tatsächlich in der Bürstenstruktur abläuft muss sichergestellt sein, dass sich das Oxidationsmittel nur im Innenzylinder des Templats befindet. Hierfür nutzt man den Effekt, dass Metallsalze in nicht Lösungsmitteln durch Kern-Schale Bürsten solubilisiert werden können, und geht dabei wie in der Abbildung 5.4 skizziert vor. Das Polymakromonomer wird in einem Lösungsmittel vorgelegt, in dem das Metallsalz nicht löslich ist. Dann gibt man etwas Salz hinzu das sich als Bodensatz niederschlägt. Der PVP Kern bietet für die Metallionen eine bevorzugte Umgebung wobei die Komplexbildung durch die PVP Gruppen die Triebkraft für die Solubilisierung darstellt. Mit der

Beladung des Reaktionsraums tritt Farbänderung auf, die mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgt werden kann.

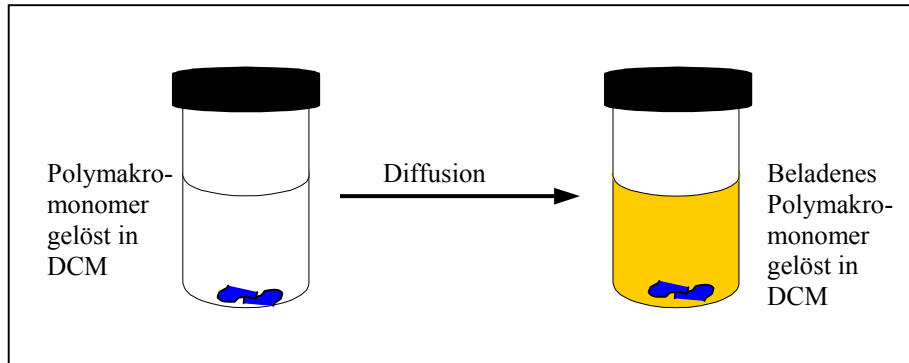


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Beladung

5.3 Kupferchlorid als Oxidationsmittel

Eisen(III) und Kupfer(II)salze sind seit längerem als Oxidationsmittel für die Polymerisation von Pyrrol bekannt. Beide Metallionen bilden mit PVP stabile Komplexe aus. Mohammadi et al und Ishizu et al haben Arbeiten vorgestellt, in denen PVP Filme mit Fe^{3+} oder Cu^{2+} beladen wurden und dann als Matrix für die Polymerisation von Pyrrol dienten [139-142]. Mit der Verwendung von Kern-Schale Polymakromonomeren ist die analoge Reaktion in Lösung möglich. Der PVP Kern wird mit dem Oxidationsmittel beladen und dient als Reaktionsraum für die Polymerisation, während die Polystyrol Schale für die Löslichkeit des Systems sorgt. Als Oxidationsmittel wurde Kupfer(II)chlorid verwendet, da Cu^{2+} im Vergleich zu Fe^{3+} das stärkere Oxidationsmittel darstellt und in dem verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) vollkommen unlöslich ist. Die Beladung erfolgte in einer 1 g/l PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ DCM Lösung. In einem Kolben oder Schnappdeckelgläschen wird die farblose Lösung mit einer Spatelspitze CuCl_2 versetzt, welches sich am Boden des Gefäßes absetzt, und anschließend auf einen Schütteltisch gestellt. Nach zwei Stunden kann man bereits eine schwache Gelbfärbung erkennen. Der Verlauf der Komplexierung

kann mit einem UV-Vis Spektrometer verfolgt werden. In Abbildung 5.5 sind die Spektren zu verschiedenen Zeiten aufgeführt. Mit zunehmender Beladung steigt die Absorption des Peaks bei 263 nm und es bildet sich eine breite Schulter im Bereich zwischen 300 und 450 nm. Die Spektren nach 6 und 7 Tagen Reaktionszeit sind praktisch identisch, was auf eine vollständige Komplexierung hindeutet. Nach beendeter Beladung wird die gelbe Lösung vom festen CuCl_2 abdekantiert. Das Lösungsmittel kann bei Bedarf am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Benzol gefriergetrocknet werden.

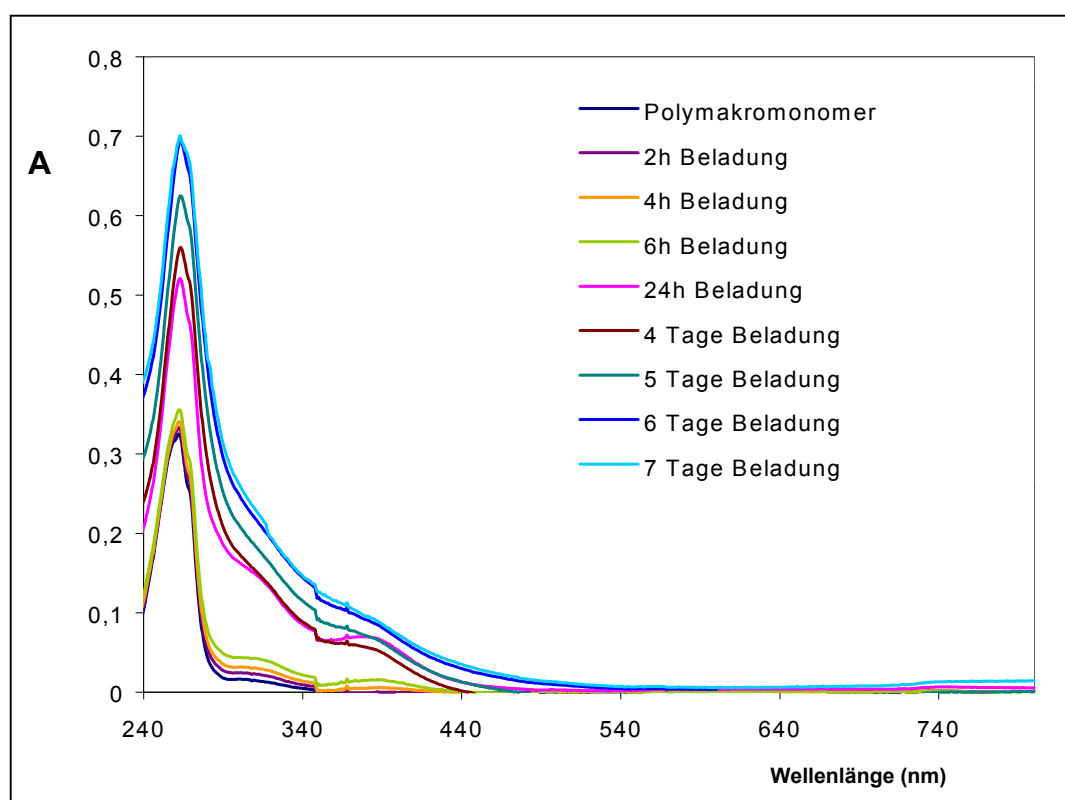


Abb. 5.5: Vergleich von UV-Vis Spektren der Polymakromonomere gelöst in DCM nach verschiedenen Beladungszeiten. Nach 6 Tagen hat die Bande bei 263 nm ihr Maximum erreicht, was auf eine vollständige Beladung hindeutet.

Neben den UV Messungen kann auch mit der IR Spektroskopie die Beladung nachgewiesen werden. In Abbildung 5.6 sind die Spektren der $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$ Probe und der CuCl_2 beladenen Probe abgebildet. Es fällt auf, dass die Bande bei 1590 cm^{-1} bei der beladenen Probe zu höheren Wellenzahlen hin verschoben ist. Diese Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ Valenzschwingung ist auch von

PVP und quaternisiertem PVP her bekannt. M. Beer hat in seiner Dissertation eine Methode zur Bestimmung von PVP Quaternisierungsgraden mit Hilfe von IR Spektren vorgestellt [143]. Dabei wird die Peak Verschiebung ausgenutzt, um aus dem Verhältnis der Absorptionen bei 1590 und 1620 cm^{-1} den Quaternisierungsgrad zu berechnen. Die koordinative Bindung zwischen PVP und Cu^{2+} führt zu einer schwächeren Verschiebung der Bande als es bei den kovalenten Bindungen im quaternisierten PVP der Fall ist. Allerdings ist das Fehlen des Peaks bei 1590 cm^{-1} ein eindeutiger Hinweis auf eine vollständige Komplexierung der PVP Gruppen im Templatkern.

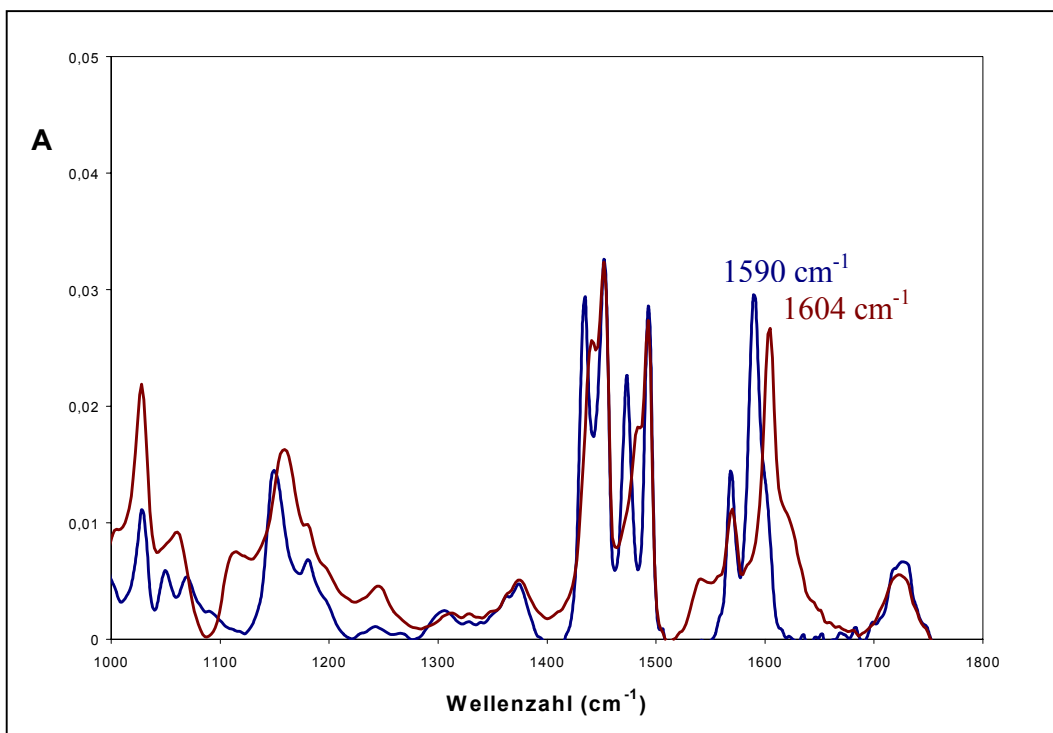


Abb. 5.6: Vergleich der IR Spektren einer unbeladenen und einer beladenen Probe. Die Bandenverschiebung von 1590 nach 1604 cm^{-1} belegt die Komplexierung der VP Gruppen.

Mit Hilfe der TEM und AFM Mikroskopie kann man die tatsächlichen Strukturen der Polymakromomere sichtbar machen. Durch die Beladung mit Kupferchlorid wird die Probe positiv kontrastiert und man kann die Bürstenmoleküle im Elektronenmikroskop gut erkennen. In Abbildung 5.7 ist die TEM Aufnahme

einer Probe gezeigt, die 6 Tage beladen wurde. Das Grid wurde aus einer 0,05 g/l DCM-Cyclopentan (1:2, v:v) Lösung präpariert. Man erkennt deutlich die grau kontrastierten zylindrischen Bürstenmoleküle, die homogen mit Kupferchlorid beladen sind. Der Vergleich mit AFM Aufnahmen bestätigt das aus der TEM erhaltene Bild. Die in Abbildung 5.8 dargestellte Probe wurde was einer 0,02 g/l DCM-Cyclopentan (1:2, v:v) Lösung auf Graphit bei 4000 Umdrehungen pro Minute schleuderbeschichtet. Die Bürstenmoleküle liegen gut vereinzelt vor und die zylindrischen Strukturen sind deutlich sichtbar.

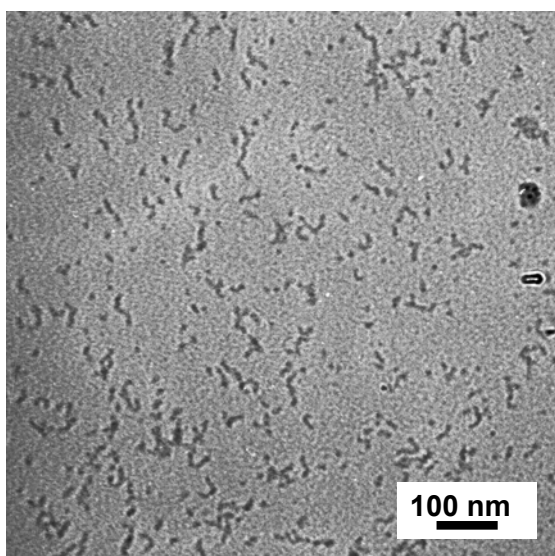


Abb. 5.7: TEM-Aufnahme einer CuCl_2 beladenen Polymakromonomerprobe.

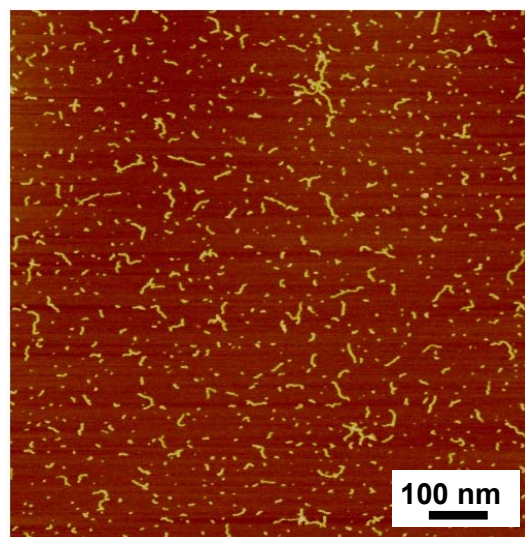
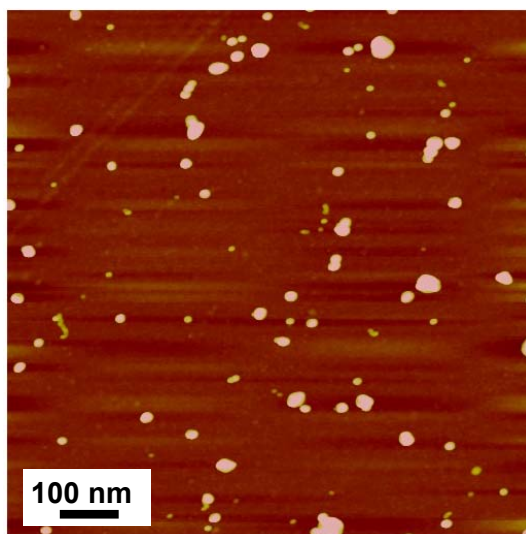


Abb. 5.8: AFM-Aufnahme einer CuCl_2 beladenen Polymakromonomerprobe.

Die oxidative Polymerisation von Pyrrol wurde zunächst unter atmosphärischen Bedingungen in Lösung durchgeführt. Hierzu wurde zu einer CuCl_2 beladenen $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$ Probenlösung in DCM frisch destilliertes Pyrrol, ebenfalls in DCM gelöst, zugegeben. Die eingesetzte Menge an Pyrrol wurde anhand folgender Überlegungen berechnet. Ziel ist es innerhalb des Bürstenkerns eine durchgängige Polypyrrol Phase zu erzeugen, wobei ein Wachstum aus dem Templat heraus unerwünscht ist. Ein großer Überschuss an Pyrrol erscheint daher nicht als sinnvoll. Die Berechnung orientiert sich deshalb an der Größe der PVP Phase im Templat. Die Menge an zugegebenem Monomer wurde so eingestellt,

dass pro Vinylpyridin (VP) Einheit ein Pyrrol (Py) Molekül vorhanden ist. Zur Polymerisation tropft man die Pyrrolösung zu einer CuCl_2 beladenen Probenlösung und stellt das gelbe Reaktionsgemisch auf einen Schütteltisch. Nach 24 Stunden erkennt man eine erste Farbänderung nach hellgrün. Einen Tag später ist die Lösung grünschwarz und nach schließlich 72 Stunden hat man eine schwarze Lösung. Neutrales Polypyrrol ist ein grüner Feststoff, während das Polymer in seiner oxidierten Form schwarz ist [144]. Der farbliche Verlauf der Reaktion entspricht also den Erwartungen, nicht aber die sehr lange Reaktionszeit. Deshalb wurden die zugesetzten Konzentrationen an Pyrrol auf die Verhältnisse VP:Py 1:3, 1:5 und 1:10 erhöht. Bei dem Ansatz 1:3 hat man bereits nach 7 Stunden eine grünschwarze und nach 24 Stunden eine schwarze Lösung. Die Reaktionsmischungen mit noch höheren Pyrrol Konzentrationen sind schon nach 7 Stunden Reaktionszeit schwarz. Mit Hilfe von AFM Messungen wird überprüft, wie die Bürstenmoleküle nach der Reaktion aussehen. Die schwarze Reaktionslösung wird hierfür mit DCM-Cyclopentan (1:2, v:v) auf 0,03 g/l verdünnt und bei 4000 U/min auf Graphit schleuderbeschichtet. Das Ergebnis in Abbildung 5.9 zeigt, dass die Bürsten nicht mehr vereinzelt vorliegen, sondern zu größeren Aggregaten zusammengewachsen sind. Dabei ist es gleichgültig von welchem Reaktionsansatz die Aufnahme gemacht wird, man erhält immer das gleiche Bild. Die schwarzen Lösungen sind ca. 30 Tage stabil, bevor sich langsam ein schwarzer Feststoff an der Gefäßwand absetzt.

Abb. 5.9: AFM-Aufnahme einer schwarzen Lösung. Die Reaktion unter atmosphärischen Bedingungen führt zur Vernetzung der Templat Strukturen.



Die Vernetzung und Aggregation der Bürsten ist ein unerwünschter Effekt, der eigentlich dadurch verhindert werden soll, dass die Polymerisation nur im Innern des Templats stattfindet. Als Voraussetzung dafür darf sich kein Oxidationsmittel außerhalb der Polymakromonome befinden. Kupferchlorid ist in Dichlormethan vollkommen unlöslich und kann als Ursache ausgeschlossen werden, allerdings wurde die Reaktionslösung nicht entgast und unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, sodass Sauerstoff als Oxidationsmittel vorhanden ist. Es wird deshalb ein Kontrollversuch mit entgasten Lösungen unter Stickstoff Inertatmosphäre durchgeführt. Die CuCl_2 beladene $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$ Probenlösung und die Pyrrollösung wird jeweils dreimal entgast, bevor das Monomer (VP:Py, 1:3) zugetropft wird. Nach beendeter Zugabe wird die gelbe Reaktionsmischung auf einen Schütteltisch gestellt. 24 Stunden später ist noch keine Farbänderung zu erkennen, die auf eine Polymerisation hinweisen würde. Deshalb wird der Deckel des Reaktionsgefäßes geöffnet und so die Inertatmosphäre aufgehoben. Nach 20 Stunden ist die Reaktionsmischung nun grün und es wird eine Probe gezogen, die sofort auf 0,03 g/l verdünnt wird. Nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit ist die Lösung komplett schwarz. In Abbildung 5.10 und 5.11 sind AFM Aufnahmen der beiden Proben gezeigt.

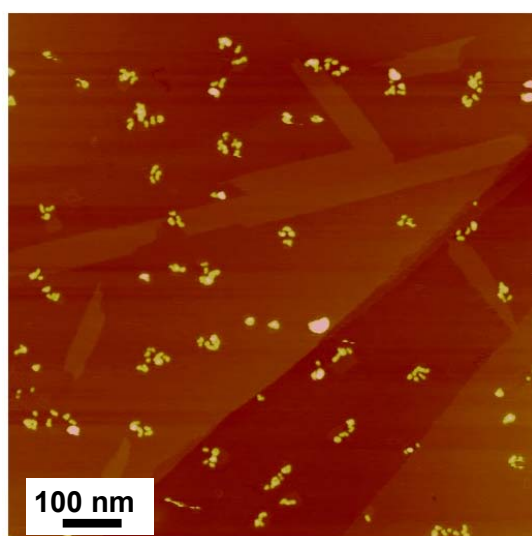


Abb. 5.10: AFM-Aufnahme einer grünen Reaktionslösung. Die Bürstenmoleküle liegen nicht mehr vereinzelt wie in Abb. 5.8. Es haben sich aber noch keine größeren Aggregate gebildet.

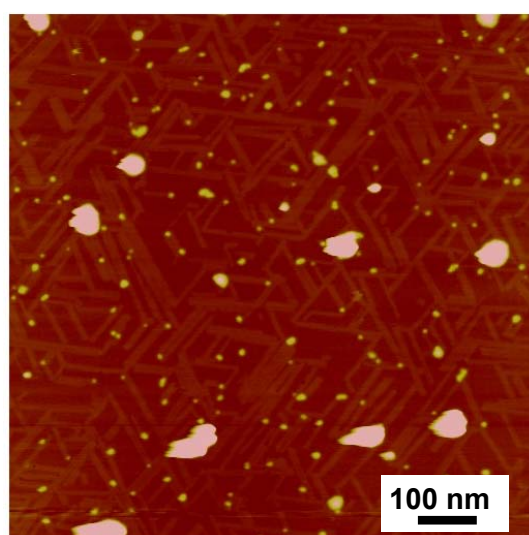


Abb. 5.11: AFM-Aufnahme einer schwarzen Reaktionslösung. Die meisten Templates sind zu größeren Aggregaten verwachsen.

In Abbildung 5.10 sind die Bürsten noch als solche zu erkennen liegen aber immer in kleinen Gruppen zusammen und teilweise sind auch schon erste Aggregate zu sehen. Dagegen hat in Abbildung 5.11 die Vernetzung zwischen den Bürsten durch das Polypyrrol stattgefunden und man sieht deutlich die großen Aggregate.

In Abbildung 5.12 sind die zugehörigen UV-Vis Spektren zu den verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt. Die grüne weist im Gegensatz zur schwarzen Reaktionslösung unterschiedliche Absorptionsbanden auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Absorptionsbanden von Polypyrrol mit zunehmendem Dotierungsgrad verschieben [144]. Neutrales PPy hat Absorptionsbanden bei 590 und 387 nm, die sich mit zunehmender Oxidierung der Kette nach 460 und 344 nm verschieben. Außerdem findet man in hochdotierten PPy Proben eine breite Absorption um 1240 nm. Die grüne Reaktionslösung (Abb. 5.12, grüne Kurve) zeigt einen Peak bei 381 nm und eine schwache sehr breite Bande bei 600 nm. Diese Ergebnis stimmt somit gut mit den Literaturwerten für neutrales Polypyrrol überein. Die schwarze Reaktionslösung (Abb. 5.12, blaue Kurve) zeigt ebenfalls ein Maximum bei 381 nm und eine sehr breite Absorption um 690 nm, die bis in den nahen IR Bereich geht. Nicht nur der Farbumschlag der Reaktionslösung, sondern auch die UV-Vis Spektren belegen die Bildung von Polypyrrol. Die Position der Absorptionen und der Vergleich mit den Spektren in Abschnitt 5.4 lassen darauf schließen, dass nur schwach dotiertes PPy entstanden ist. Die Ergebnisse aus den Experimenten und die UV-Vis Spektren deuten darauf hin, dass die vorhandene Menge an Cu^{2+} nicht als Oxidationsmittel ausreicht. Es wurde deshalb nach anderen Oxidationsmitteln gesucht. Im folgenden Kapitel wird die erfolgreiche Polymerisation mit KMnO_4 als Reagenz beschrieben.

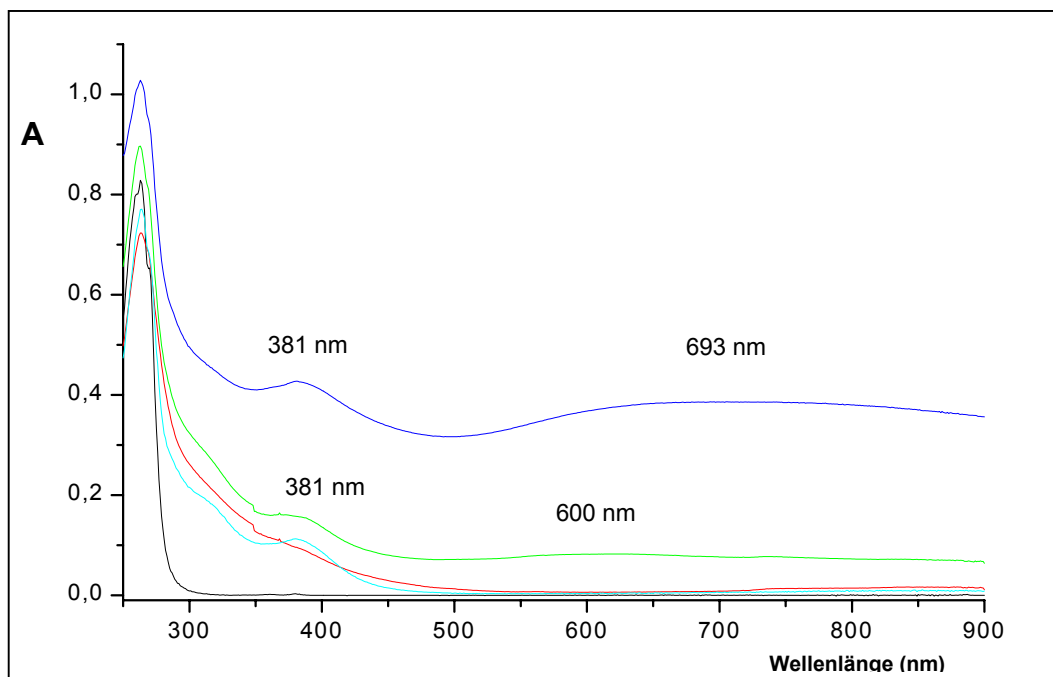


Abb. 5.12: Vergleich der UV-Vis Spektren. Das Spektrum der schwarzen Reaktionslösung zeigt Peaks bei 381 und 693 nm, die eindeutig PPy zugeordnet werden können. Bei der grünen Reaktionslösung sind die PPy Banden erst ansatzweise zu erkennen. Zum Vergleich sind die Spektren der PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ Probe (schwarze Kurve) und der beladenen PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ Probe (rote Kurve) gezeigt.

5.4 Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel

Bei der oxidativen Polymerisation von Pyrrol werden für jede neue Bindung zwei Elektronen, und bei der Formation eines Polarons, ein weiteres Elektron frei [145]. Auf der Suche nach alternativen Oxidationsmitteln wurde deshalb darauf geachtet, dass pro Metallzentrum möglichst viele Elektronen aufgenommen werden. Die Reagenzien Kaliumdichromat, Pyridiniumdichromat (PDC), Kaliumpermanganat und Pyridiniumchlorochromat (PCC) kamen hierbei in die engere Wahl. Aus der Literatur ist KMnO_4 als Reagenz für die Polymerisation von Pyrrol bekannt, wobei unter sauren Bedingungen Mn^{2+} entsteht [146]. Es

werden pro Mn(VII) folglich fünf Elektronen aufgenommen, während zum Vergleich Cu^{2+} nur zu Cu^+ reduziert wird. Es ist jedoch fraglich, ob Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat überhaupt von der Templatbürste in organischen Lösungsmitteln solubilisiert werden können. Im Gegensatz dazu ist bei den Pyridiniumsalzen die recht gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ein Problem. Die Experimente mit PDC und PCC wurden wieder eingestellt, da auch unter Ausschluss von O_2 nur große Aggregate entstanden. Das AFM Bild in Abbildung 5.12 zeigt ein typisches Ergebnis.

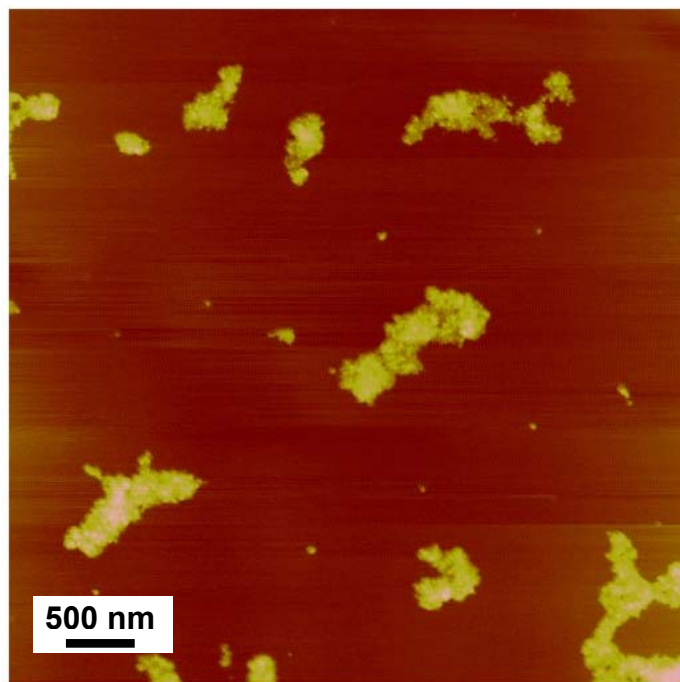


Abb. 5.12: AFM-Aufnahme nach der Polymerisation mit PCC als Oxidationsmittel. Es kommt zur Vernetzung der Templatstrukturen, da freies PCC in der Reaktionsmischung vorhanden ist.

Kaliumdichromat wird nicht von den Polymakromonomeren solubilisiert, während Kaliumpermanganat bei genügend langen Beladungszeiten von der Bürste aufgenommen wird. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu den Beladungen mit CuCl_2 , wie Abschnitt 5.3 beschrieben. Auch hier kann man die Beladung durch Farbänderung beobachten und mit UV Messungen verfolgen. In Abbildung 5.13 ist der zeitliche Verlauf des Beladungsexperimentes aufgeführt.

5.4 Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel

Die Aufnahme von KMnO_4 verursacht eine Verstärkung der Absorption bei 262 nm und es tritt wie schon bei der Beladung mit CuCl_2 eine breite Schulter im Bereich zwischen 300 bis 450 nm auf. Die Spektren nach 13 und 15 Tagen sind praktisch identisch, was mit der vollständigen Beladung gleichgesetzt wird. Führt man mit dieser vollständig beladenen Probe eine IR Messung durch kommt man zu dem Ergebnis, dass die Bande bei 1590 cm^{-1} nicht wie beim Cu^{2+} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist (Abb. 5.14). Es scheint also nicht zu einer Komplexbildung zwischen PVP und K^+ zu kommen. Trotzdem ist die Umgebung im PVP Kern hydrophil genug, damit KMnO_4 solubilisiert werden kann, wenn auch die Beladungszeit im Vergleich zu Kupferchlorid deutlich länger ist.

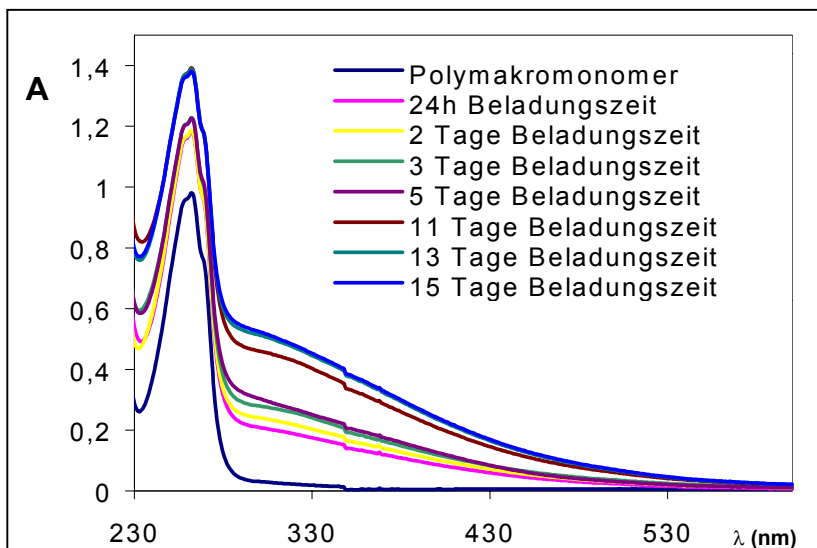


Abb. 5.13: Vergleich der UV-Vis Spektren nach verschiedenen Beladungszeiten. Nach 13 Tagen bleibt das Spektrum praktisch konstant und die Beladung ist abgeschlossen.

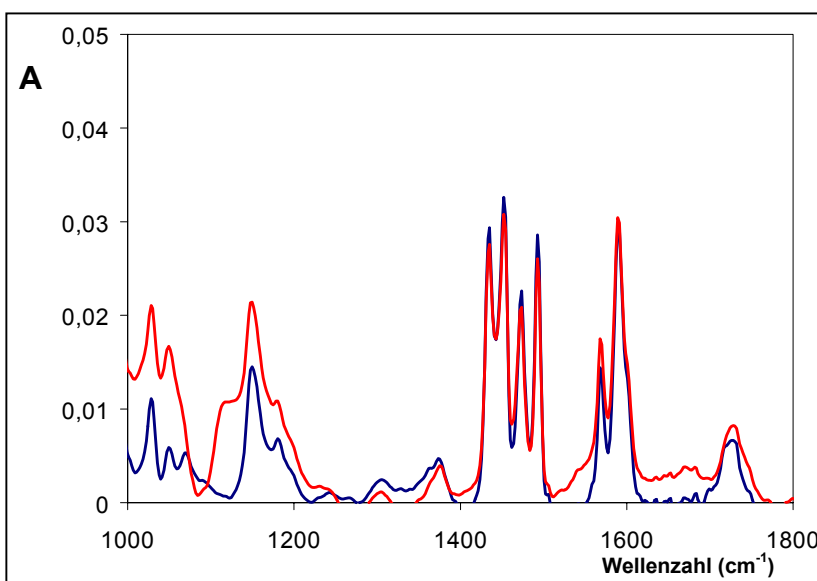


Abb. 5.14: Vergleich der IR Spektren vor und nach Beladung. Es fällt auf, dass die Bande bei 1590 cm^{-1} sich trotz Beladung nicht verschiebt.

Die Charakterisierung mit AFM und TEM Mikroskopie ermöglicht es wiederum das Aussehen der beladenen Strukturen genauer zu bestimmen. In Abbildung 5.15 und 5.16 sind die Aufnahmen gezeigt. Man sieht eindeutig, dass die Bürstenmoleküle auch nach der Beladung gut vereinzelt vorliegen. Das TEM Bild ist im starken Unterfokus aufgenommen, damit die Strukturen besser zu erkennen sind.

Abb. 5.15: AFM-Aufnahme einer KMnO_4 beladenen Probe, auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus einer 0,02 g/l DCM Lösung.

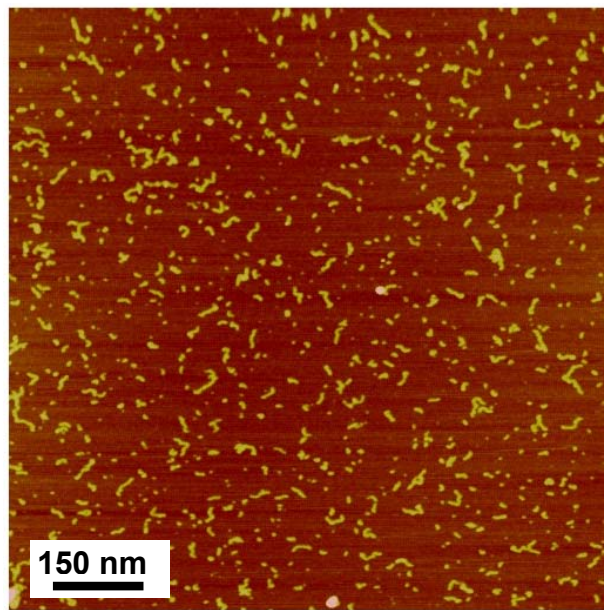
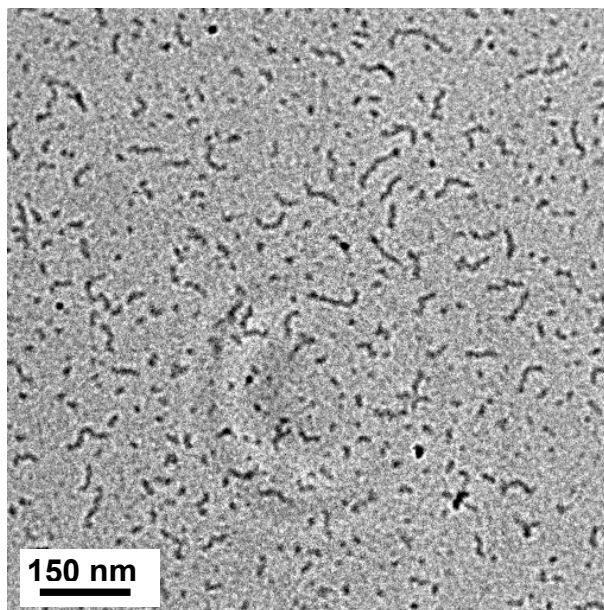


Abb. 5.16: TEM-Aufnahme einer KMnO_4 beladenen Probe, auf Grid aufgetropft aus einer 0,01 g/l DCM Lösung.



Alle Polymerisationen mit KMnO_4 beladenen Proben wurden unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Eine Besonderheit der Reaktion ist, dass die Oxidation und damit die Polymerisation erst mit der Zugabe einer Säure beginnt. Es wird mit Toluolsulfonsäure gearbeitet, da die Reaktion mit starken Säuren schneller verläuft und Toluolsulfonsäure im Lösungsmittel DCM ausreichend gut löslich ist. Außerdem kann das Tosylat zusätzlich als Gegenion fungieren. Zur Reaktion selbst wurde eine KMnO_4 beladene $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$ Probe dreimal gefrierentgast und dann mit einer ebenfalls dreimal entgasten Pyrrol-DCM Lösung versetzt. Die Berechnung der Pyrrol Menge wird analog zu Abschnitt 5.3 durchgeführt, wobei mit einem VP:Py Verhältnis von 1:3 gearbeitet wird. Diese gelbe Reaktionsmischung ist stabil und verändert auch nach 24 h ihre Farbe nicht. Erst unter sauren Bedingungen findet die Polymerisation statt. Sobald die Toluolsulfonsäure zugegeben ist, beobachtet man einen Farbumschlag von gelb nach grün und nach bereits 5 Minuten ist die Lösung grünschwarz. Die Bildung von oxidiertem Polypyrrol wird durch eine Schwarzfärbung der Reaktionsmischung angezeigt, die nach ca. 1 Stunde eintritt. In Abbildung 5.17 ist ein Foto der verschiedenen Färbungen gezeigt. Die schwarze Lösung wird entweder für AFM und TEM Messungen auf 0,05 g/l verdünnt oder in Petrolether gefällt. Nach Gefriertrocknung aus Benzol erhält man einen grauen Feststoff.

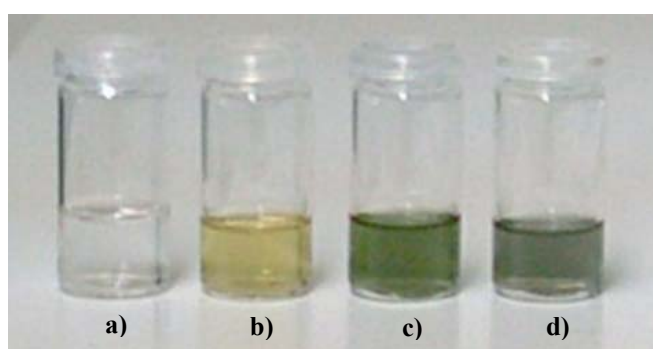


Abb. 5.17: Foto der verschiedenen Reaktionslösungen: **a)** Farblose Lösung einer unbeladenen $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}-(\text{PVP})_7$ Probe in DCM. **b)** Gelbe Lösung einer KMnO_4 beladenen Probe in DCM. **c)** Grüne Reaktionslösung nach Zugabe von Pyrrol und Toluolsulfonsäure. **d)** Schwarze Lösung nach beendeter Polymerisation.

Die schwarze Farbe der Reaktionslösung ist ein Indiz für die Bildung von PPy, kann aber nicht als Nachweis gelten. Mit Hilfe von UV und IR Spektren kann das Vorhandensein von Polypyrrol eindeutig belegt werden. In Abbildung 5.18 sind die UV-Vis Messungen der Lösungen vor und nach der Reaktion dargestellt. Die Peaks bei 340 und 469 nm stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für dotiertes PPy überein [147,148]. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben sind diese Absorptionsbanden für oxidiertes PPy charakteristisch, während neutrales PPy Banden bei 387 und 590 nm zeigt. Die sehr breite Absorption um 860 nm ist ebenfalls typisch für dotiertes PPy und kann der Bildung von Polaronen zugeordnet werden.

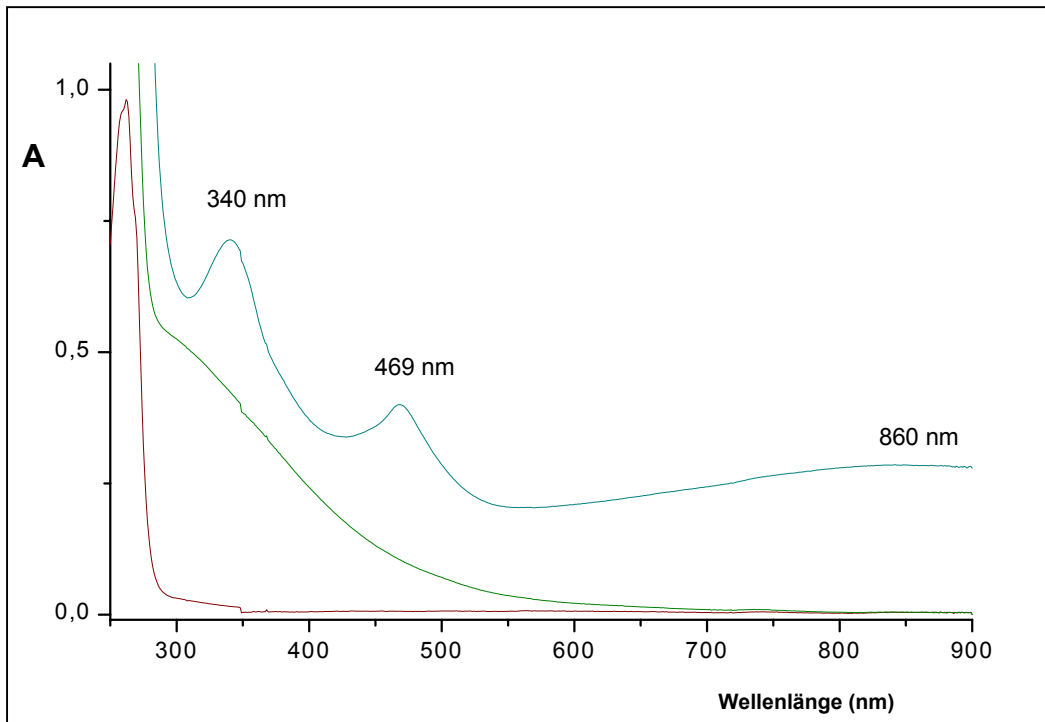


Abb. 5.18: Vergleich der UV-Vis Spektren. Die Banden bei 340, 469 und 860 nm der schwarzen Reaktionslösung belegen eindeutig, dass dotiertes PPy entstanden ist. Zum Vergleich sind die Spektren der unbeladenen PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ Probe (rote Kurve) und der KMnO₄ beladenen PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇ Probe (grüne Kurve) gezeigt.

Als weitere Charakterisierungsmethode wird die IR Spektroskopie eingesetzt. Eine Gegenüberstellung der Spektren vor und nach Reaktion ist in Abbildung 5.19

gezeigt. Die Peaks von PPy lassen sich klar von denen des beladenen Polymakromonomers unterscheiden. Ein Vergleich mit Literaturdaten belegt, dass die Peaks bei 1623 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} , 816 cm^{-1} und 757 cm^{-1} von PPy herrühren [141,144,149]. Mit der UV-Vis und IR Spektroskopie kann somit eindeutig das PPy im System nachgewiesen werden.

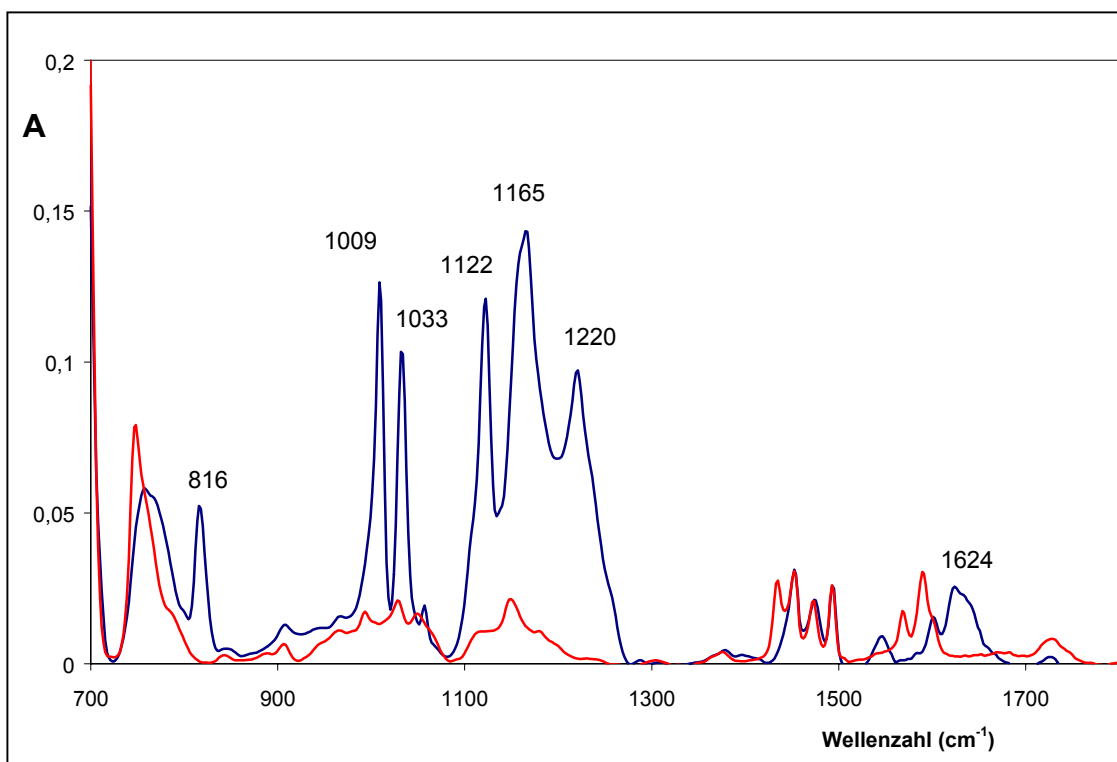


Abb. 5.19: IR Vergleich vor und nach der Polymerisation. Ein Vergleich mit Literaturdaten belegt, dass die Banden bei 1624 , 1220 , 1165 , 1122 , 1033 , 1009 und 816 cm^{-1} auf PPy zurückzuführen sind.

Die AFM Mikroskopie soll zeigen, wie die Polymakromomere nach der Reaktion aussehen. Die entscheidende Frage ist hierbei, ob sich auch bei der Polymerisation mit Kaliumpermanganat Aggregate bilden oder nicht. Abbildung 5.20 zeigt die AFM Aufnahme der gleichen Probe mit der auch die IR und UV Messungen durchgeführt wurden. Zur Präparation wurde die Lösung zunächst mit DCM auf $0,05\text{ g/l}$ verdünnt und anschließend bei 4000 Umdrehungen pro Minute auf einem kohlebedampftem Mica Substrat schleuderbeschichtet. Im Gegensatz

zu den bisherigen Versuchen mit CuCl_2 oder PCC hat hier keine Vernetzung der Polymakromonomere stattgefunden. Die Bürstenmoleküle sind noch genauso gut vereinzelt wie auf dem Bild der beladenen Probe in Abbildung 5.15. Auch das TEM Bild in Abbildung 5.21 belegt dieses Ergebnis.

Abb. 5.20: AFM-Aufnahme einer schwarzen Reaktionslösung nach Verdünnung auf 0,02 g/l. Die Probe wurde auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet.

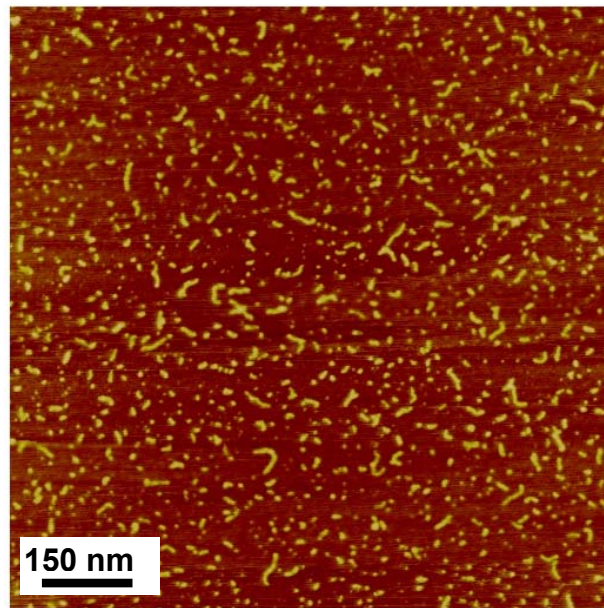
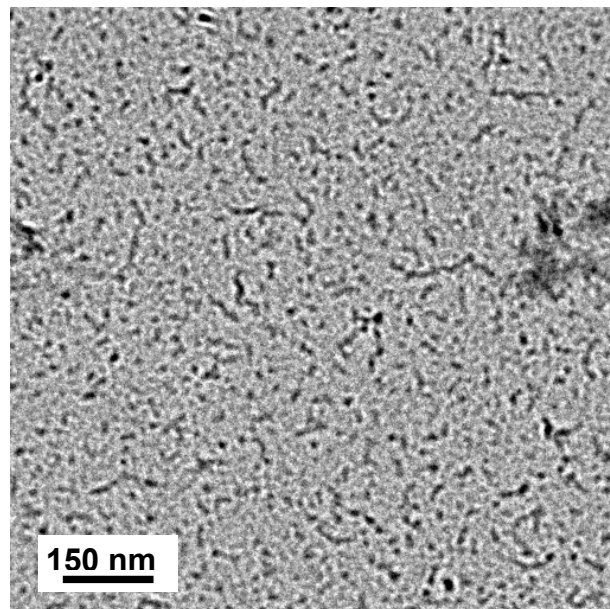


Abb. 5.21: TEM-Aufnahme einer schwarzen Reaktionsmischung nach Verdünnung auf 0,01 g/l.



Mit Kaliumpermanganat hat man somit ein Oxidationsmittel, das stark genug ist um die Polymerisation zu bewirken und im reinen Lösungsmittel unlöslich ist.

Dadurch kann die Reaktion tatsächlich nur innerhalb der Templatbürsten stattfinden. Ein Höhenvergleich durch Querschnittsanalyse zeigt, dass die Bürsten nach der Reaktion höher sind. Die mittlere Höhe von $2,23 \pm 0,16$ nm vor der Reaktion steigt auf einen Wert von $2,54 \pm 0,16$ nm an. Dieser Höhenzuwachs erklärt sich mit dem zusätzlichen PPy im Innern der Polymakromonome und belegt somit die erfolgreiche Reaktion.

Der gemessene Höhenzuwachs dient als Grundlage für eine Abschätzung über die Anzahl an Pyrroleinheiten pro Seitenkette im Polymakromonomer. Man geht dabei von einem ellipsoidalen Querschnitt des Polymakromonomers auf der Substratoberfläche aus. Die Höhenzunahme von 0,3 nm bedeutet einen Zuwachs von 14%, was unter der Annahme gleichbleibender Dichte einem Massenzuwachs pro Seitenkette von 369 g/mol entspricht. Da Polypyrrol mit $1,3 \text{ g/cm}^3$ eine deutlich höhere Dichte als PS und PVP ($1,05 \text{ g/cm}^3$) besitzt, ist es sinnvoll diesen Wert zu korrigieren. Berechnet man also den Massenzuwachs mit der Dichte von Polypyrrol so erhält man einen Wert von 457 g/mol pro Seitenkette. Aus dem Massenzuwachs und der Masse pro Wiederholungseinheit im PPy (MW=64) kann man nun die Anzahl an Pyrroleinheiten pro Seitenkette berechnen. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

	Massenzuwachs (g/mol)	# Pyrroleinheiten pro Seitenkette ohne Dopand	# Pyrroleinheiten pro Seitenkette mit Dopand
Berechnung mit Dichte von PS	369	6	3
Berechnung mit Dichte von PPy	457	7	4

Tab. 5.2: Abschätzung über die Anzahl an Pyrroleinheiten pro Seitenkette auf Grundlage der im AFM gemessenen Höhenzunahme.

Man muss zudem beachten, dass Tosylat (MW=171) als Gegenion (Dopand) an der Polypyrrol Kette gebunden ist und deshalb auch in die Rechnung mit einbezogen werden muss. Rechnet man pro Seitenkette jeweils ein Dopand Molekül ab, so kommt man auf 3 bzw. 4 Pyrroleinheiten pro Seitenkette (Tab. 5.2). Das Verhältnis von einem Gegenion auf 4 Pyrroleinheiten ist sinnvoll und

entspricht einer starken Oxidation der Polypyrrol Kette. Aufgrund dieser Abschätzungen erfolgt die Überlegung, ob eine durchgängige Polypyrrol Phase innerhalb der Bürstenmoleküle entstanden sein kann.

Bei einer homogenen Verteilung des PPy im Polymakromonomer kann man davon ausgehen, dass 4 Pyrroleinheiten pro Seitenkette ausreichen damit eine kontinuierliche PPy Phase entsteht. Eine einheitliche Verteilung an PPy wird man allerdings nur dann erhalten, wenn auch das Oxidationsmittel gleichmäßig verteilt ist. Die homogene Verteilung des Oxidationsmittels bewirkt hierbei ein osmotischer Druck, der sich aufbaut wenn der Kernbereich der Bürstenmoleküle mit polaren Substanzen beladen wird. Die gleichmäßige Verteilung des Oxidationsmittels spricht somit für eine kontinuierliche Polypyrrol Phase. Andererseits reichen bei 4 Pyrroleinheiten pro Seitenkette wenige Fehlstellen aus, um die PPy Phase insgesamt zu unterbrechen. Bei einer leicht inhomogenen Verteilung würden somit nur oligomere PPy Ketten entstehen, was sich auf die angestrebte Leitfähigkeit negativ auswirken würde.

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wurde untersucht, ob sich nach der Reaktion auch in Lösung eine Veränderung des hydrodynamischen Radius ergibt. Hierzu wurden die verschiedenen Proben jeweils als 0,1 g/l Lösung in Dichlormethan gemessen. Die Zugabe von Pyrrol und später die Polymerisation zu Polypyrrol wurde dabei in der Küvette durchgeführt. Die Ergebnisse zu den verschiedenen Proben sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Probe	Farbe der Lösung	R_h [nm]
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇	farblos	15,9
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇ beladen mit KMnO ₄	gelb	20,6
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇ mit KMnO ₄ und Pyrrol	gelb	21,0
PMM-(PS) ₁₇ -(PVP) ₇ nach der Polymerisation	schwarz	38,4

Tab. 5.3: Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung.

Es fällt auf, dass nach der Polymerisation von Pyrrol, der hydrodynamische Radius sich fast verdoppelt. Dieser Zuwachs in R_h kann nicht durch das zusätzliche Polypyrrol im Bürstenkern erklärt werden. In Lösung kommt es demnach zur Ausbildung von kleinen Aggregaten. Da diese Aggregate in AFM Messungen nicht gefunden werden (Abb. 5.20), sollte es sich nicht um vernetzte Bürstenmoleküle handeln, wie sie in Abschnitt 5.3 beschrieben wurden.

5.5 Zusammenfassung

Die Polymerisation von Polypyrrol innerhalb von amphiphilen Kern-Schale Polymakromonomeren konnte mit dem Oxidationsmittel Kaliumpermanganat erfolgreich durchgeführt werden. Die Wahl des Oxidationsmittels entscheidet dabei über den Erfolg der Reaktion. Das im Zylinderkern gebundene Reagenz muss nicht nur die oxidative Polymerisation bewirken, sondern auch für die Oxidation der gebildeten Kette sorgen. Es ist deshalb wichtig, dass das verwendete Oxidationsmittel möglichst viele Elektronen aufnehmen kann. Zudem darf es sich im verwendeten Lösungsmittel nicht lösen. Ansonsten kommt es zur Vernetzung der Templatstrukturen durch die wachsenden Polypyrrol Ketten. Aus dem gleichen Grund werden die Reaktionen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Das verwendete Kaliumpermanganat erfüllt nicht nur die genannten Bedingungen, sondern hat noch einen weiteren Vorteil. Die Polymerisation beginnt erst nach dem Zusatz einer Säure, wodurch man den Beginn der Reaktion gut steuern kann. Die Charakterisierung mittels IR- und UV-Vis Spektroskopie zeigt eindeutig, dass dotiertes Polypyrrol entstanden ist. Eine Leitfähigkeitsmessung an einzelnen Strukturen war aber leider nicht möglich und ist Gegenstand weiterführender Arbeiten. Die Untersuchungen auf Oberflächen mittels AFM belegen zudem, dass keine Vernetzung zwischen den Templaten stattgefunden hat. Zudem deutet auch die Höhenanalyse vor und nach der Reaktion auf eine erfolgreiche Reaktion hin.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Polymakromomere als vielseitige Template zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien eingesetzt werden können. So gelang nicht nur die Herstellung von metallischen Nanodrähten, sondern auch die Präparation von Polypyrrol innerhalb von amphiphilen Kern-Schale Zylindern.

Die Präparation von metallischen Nanodrähten wurde in Kapitel 3 beschrieben. Das Wachstum der eindimensionalen Strukturen wurde dabei durch Reduktion von Metallsalzen erreicht, wobei sowohl kationische als auch anionische Polymakromomere als Template verwendet werden konnten. Mit Standardreduktionsmethoden wie UV Bestrahlung oder chemischen Reduktionsmitteln war dies allerdings nicht zu verwirklichen. Es wurde deshalb ein neuartiges Verfahren entwickelt, bei dem das Prinzip einer galvanischen Zelle ausgenutzt wird. Die Templatwirkung der Polymakromomere zeigte sich dabei besonders eindrucksvoll. Denn obwohl mit überschüssiger Goldsäure gearbeitet wurde, fand die Nukleation und das Wachstum nur innerhalb der Polymerstruktur statt. Mit Hilfe der hochauflösenden TEM konnte gezeigt werden, dass es sich um

durchgängige und kristalline Strukturen handelt. Diese waren zwar dicker als die ursprünglichen Template, hielten sich bei ihrem Wachstum aber genau an die vorgegebene Form. Die Verwendung von Polymakromonomeren mit kürzeren Seitenketten ermöglichte zudem die Herstellung von dünneren Strukturen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Prinzip der elektrochemischen Reduktion auch für andere Metallsalze anwendbar ist. So gelang mit der gleichen Methode auch die Präparation von Kupferstrukturen auf Substraten. Die Leitfähigkeitsmessungen an den gebildeten Nanodrähten konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr durchgeführt werden.

In Kapitel 4 wurde das ehrgeizige Projekt verfolgt Nanodrähte in Lösung herzustellen. Hierbei wurden amphipolare Kern-Schale Polymakromonomere eingesetzt, die aus einem PVP-Kern und einer PS-Schale aufgebaut waren. Es trat dabei das Problem auf, dass die als Nukleationkeime gebildeten Goldcluster nicht ausreichend von der PVP Phase stabilisiert werden konnten. Es kam deshalb immer zur Aggregation und Fällung der gebildeten Kolloide. Dieses Problem konnte auch durch den Einsatz von verschiedenen Reduktions- und Beladungsmethoden nicht beseitigt werden. So wurde die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln durchgeführt. Auch die Beladung in Intervallen oder das Arbeiten mit Mehrphasensystemen erbrachte keine besseren Ergebnisse. Die Präparation von Nanodrähten in Lösung war deshalb nicht möglich.

Dass amphipolare Kern-Schale System sehr wohl als Template eingesetzt werden können, zeigt die Präparation von Polypyrrol im Innern der Template aus Kapitel 5. Hierbei wurde der Kernbereich mit einem Oxidationsmittel beladen und Polypyrrol in einer oxidativen Polymerisation gebildet. Die Wahl des Oxidationsmittels und die Reaktionsbedingungen waren dabei entscheidend für eine erfolgreiche Reaktion. Das im Zylinderkern gebundene Reagenz musste nicht nur die oxidative Polymerisation bewirken, sondern auch für die Oxidation der gebildeten Kette sorgen. Außerdem trat das Problem auf, dass die Template durch die wachsenden Polypyrrol Ketten vernetzt wurden. Es musste deshalb eine Methode entwickelt werden, bei der das Oxidationsmittel die genannten

Anforderungen erfüllt und eine Vernetzung der Template während der Reaktion verhindert wurde. Der Nachweis des gebildeten Polypyrrols war mit Hilfe der IR und UV-Vis Spektroskopie möglich. Zudem konnte mit TEM und AFM Messungen belegt werden, dass nach der entwickelten Methode keine Vernetzung der Template mehr stattfand. Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen Strukturen war auch hier leider nicht möglich und ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.

Anhang A

Synthesevorschriften und Spektren

Synthese von MM-(PS)₁₇-(PVP)₇

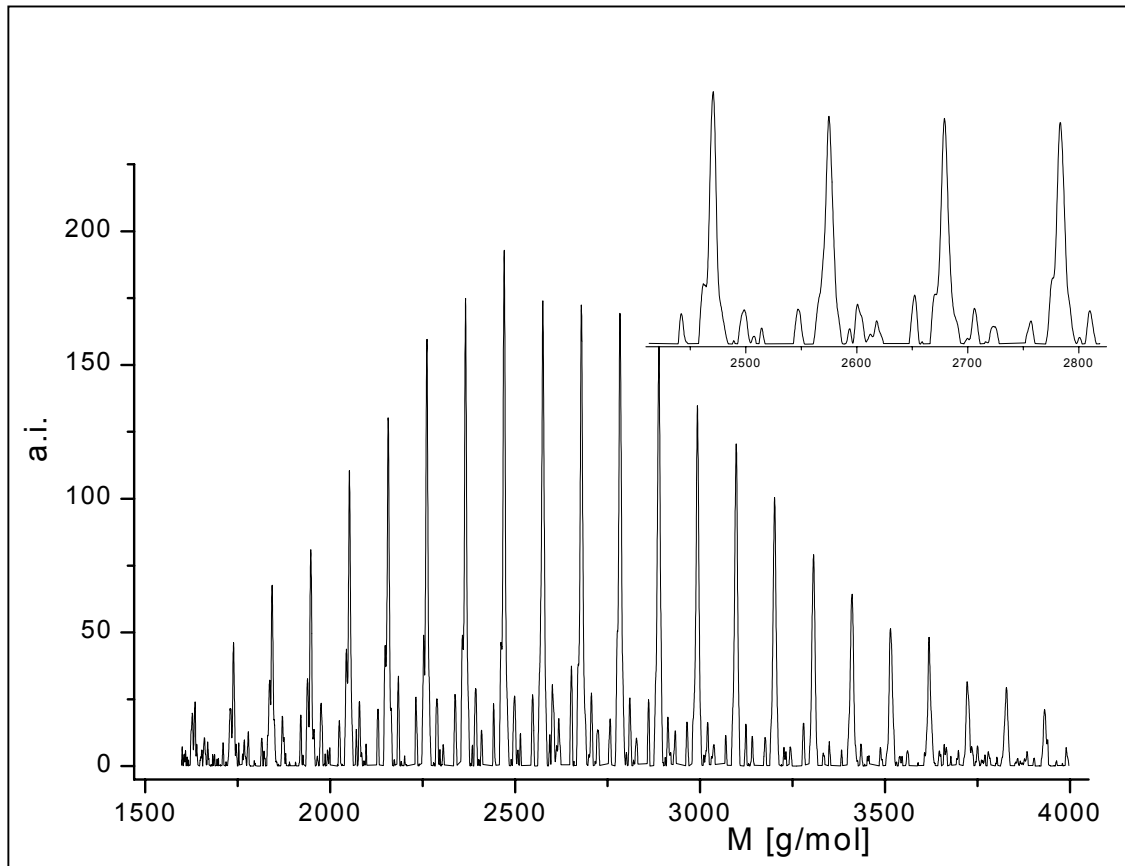
Als Vorbereitung zur Polymerisation müssen die Monomere destabilisiert und gereinigt werden. Hierzu filtriert man Styrol über basisches AlO_x und rührt das Filtrat unter einer Argonatmosphäre 20 Stunden bei Raumtemperatur über Lithiumaluminiumhydrid. 2-Vinylpyridin wird ebenfalls über basischem AlO_x filtriert, danach jedoch über Calciumhydrid 20 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Sowohl Styrol als auch 2-Vinylpyridin werden im Anschluss dreimal unter Stickstoffatmosphäre gefrierentgast und dann in eine Monomerampulle mit Teflonhahn umkondensiert. Das Lösungsmittel THF wird während der Vorbereitungszeit über Lithiumaluminiumhydrid unter Argon Atmosphäre refluxiert und anschließend ca. 650 ml in einen 1 Liter Zweihalskolben abdestilliert. Auch das THF wird dreimal gefrierentgast.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 1 Liter Vierhalskolben, der mit einem Septum, Kondensationsfinger, Monomermischer und Destillationsbrücke versehen ist. Die Reaktionsmischung wird mit einem Magnetrührer und Glasrührfisch gerührt. Am Hochvakuum wird die Apparatur ausgeheizt, unter einer Argonatmosphäre abgekühlt und dann 500 ml THF in den Reaktionskolben destilliert. Die Destillationsbrücke wird im Inertgasgegenstrom gegen einen Tieftemperaturthermometer ausgetauscht und das Lösungsmittel anschließend mit flüssig Stickstoff auf -80°C gekühlt. Die Monomerampullen werden wiederum im Inertgasgegenstrom auf den Mischer aufgesetzt und dieser mit einer Heißluftpistole ausgeheizt. Wenn das Lösungsmittel die gewünschte Temperatur erreicht hat werden 5 Tropfen Diphenylethylen zugegeben und mit sec-Butyllithium titriert bis eine Gelbfärbung eintritt. Nun kann die berechnete Menge

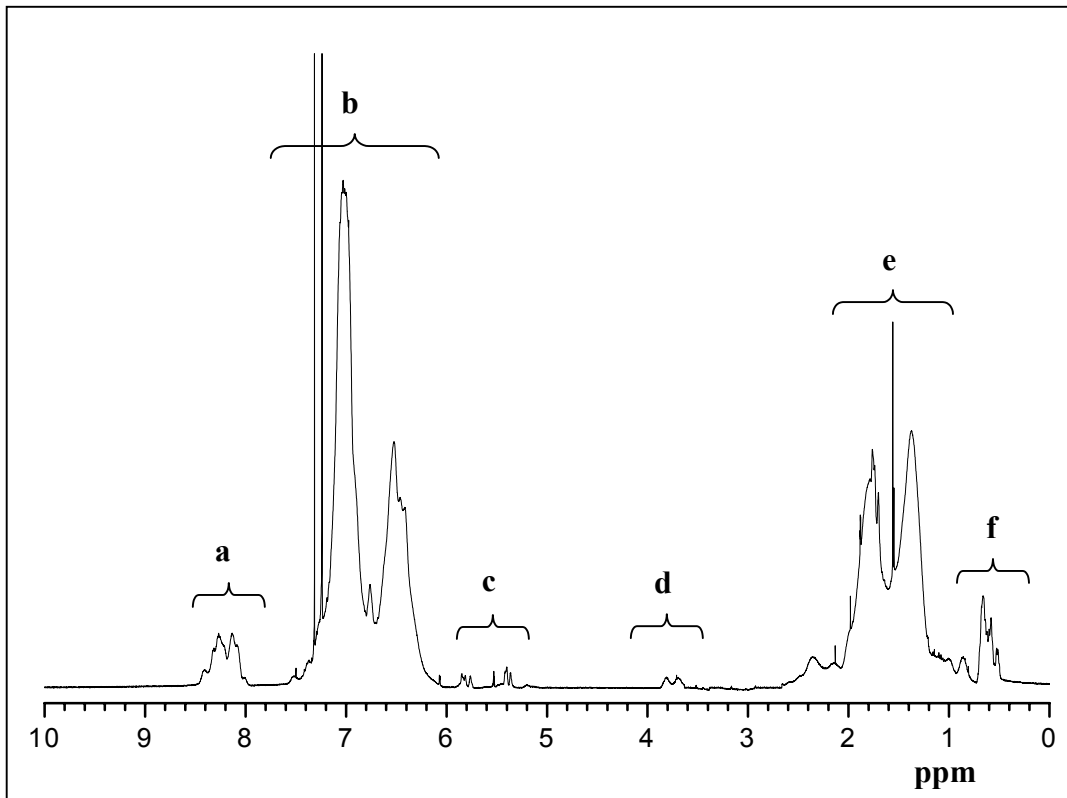
an sec-Butyllithium zugegeben werden (Formel zur Berechnung siehe unten). Der Magnetrührer wird nun auf die höchste Rührstufe eingestellt, bevor die Monomere zugegeben werden. Bei weiterhin -80°C beginnt man mit der Zugabe von Styrol, wobei 5 ml im Schuss und der Rest tropfenweise zugegeben wird. Eine sofortige Verfärbung der Reaktionsmischung nach tiefrot zeigt die Bildung der Styrolanionen an. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 90 min bei -80°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf -90°C gekühlt und die Zugabe von 2-Vinylpyridin vorbereitet. 2 ml des zweiten Monomers werden im Schuss zugegeben und der Rest wiederum zugetropft. Die Reaktionsmischung nimmt sofort eine dunkel blutrote Farbe an, welche die Bildung der Vinylpyridinanionen anzeigt. Nach beendeter Zugabe werden erneut 90 min bei -90°C nachgerührt. Während dieser Zeit schließt man eine Ethylenoxid Flasche (lecture bottle) im Argon Gegenstrom an den Kondensationsfinger an und kühlt diesen mit einer Aceton Trockeneismischung auf -78°C . Nach Beendigung der Nachrührzeit wird das Kältebad entfernt und 10 ml Ethylenoxid einkondensiert. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt so lange bis die Reaktionsmischung eine gelbe Farbe annimmt. Nun werden 10 ml frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid durch das Septum zugespritzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die nun nur noch leicht gelbe Reaktionsmischung wird in 4 l Petroleumbenzin unter Rühren gefällt (gelblicher Niederschlag). Man dekantiert ab, wäscht mit Petroleumbenzin nach und trocknet den Rückstand bei ca. 30°C im Vakuumtrockenschrank. Zur Aufarbeitung wird das Makromonomer noch dreimal aus ca. 200 ml abs. THF in 2,5 l Petroleumbenzin gefällt und dann aus Benzol gefriergetrocknet.

Der gewünschte Polymerisationsgrad P_n wird nach folgender Formel berechnet:

$$P_n = (V_{\text{Styrol}} \cdot \rho_{\text{Styrol}} / M_{\text{Styrol}}) / (V_{\text{Initiator}} \cdot C_{\text{Initiator}})$$

MALDI-ToF Spektrum von MM-(PS)₁₇-(PVP)₇

Makromonomere mit PVP zeigen typischerweise eine zweite Serie, die nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Aufgrund der Differenz von 78 zur Hauptserie gehen wir davon aus, dass es sich um die Abspaltung eines Pyridin Rings (MW=78) handelt.

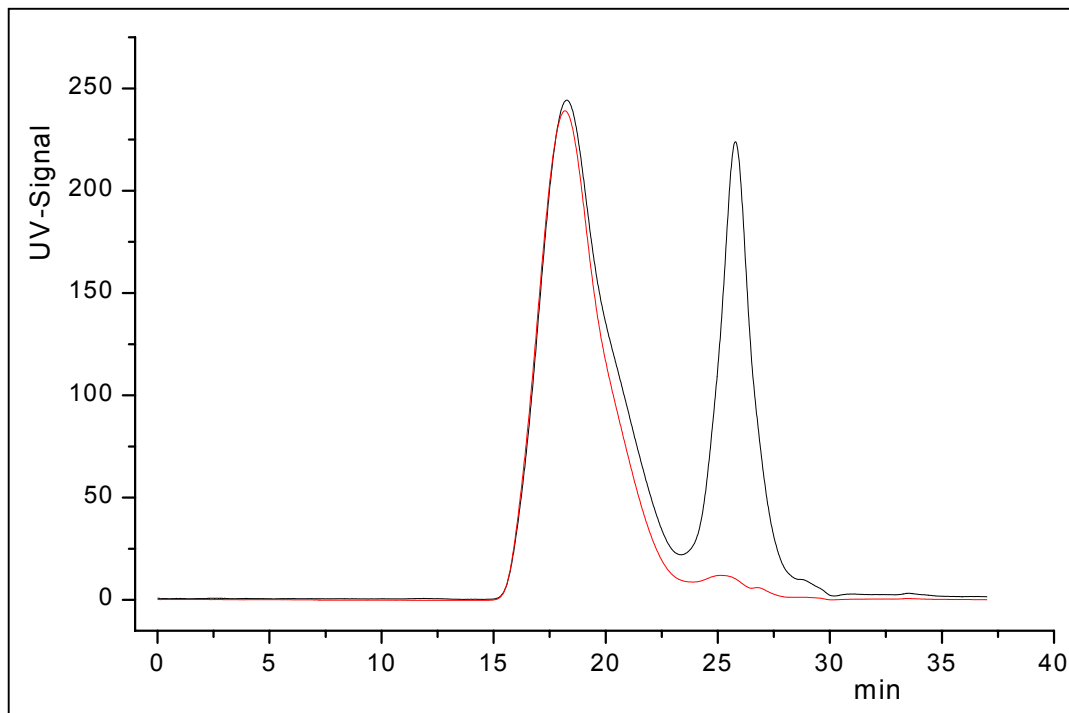
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\text{MM-(PS)}_{17}\text{-(PVP)}_7$ 

Bez. im Spektrum	δ (ppm)	Peakform	Zuordnung
a	8,6 – 8,1	m	7·1H, arom. Proton PVP
b	7,6 – 6,4	m	7·3H, arom. Protonen PVP 17·5H arom. Protonen PS
c	5,9	d	1H, Proton Doppelbindung
c	5,5	d	1H, Proton Doppelbindung
d	3,9	m	2H, CH_2COO
e	2,3 – 1,1	m	aliphatische Protonen der Hauptkette
f	1,0 – 0,6	m	9H, sec-Butyl Gruppe

Synthese von PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇

Aus Methanol umkristallisiertes Azobisisobutyronitril (AIBN) wird unter Argon in frisch destilliertem Benzol gelöst (1 mg AIBN pro ml Benzol). Diese Lösung wird dreimal gefrierentgast und danach mit Argon begast. Anschließend werden 2 g Makromonomer in einen 25 ml Spitzkolben gegeben und ebenfalls dreimal am Hochvakuum entgast und mit Inertgas belüftet. Im Argon Gegenstrom wird dann 1 ml der Initiatorlösung zugegeben und der Kolben luftdicht verschlossen. Damit sich das Makromonomer richtig löst wird dieser Reaktionsansatz über Nacht auf einen Schütteltisch gestellt. Die hochviskose Lösung wird dann 7 Tage bei 60°C polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird das hochviskose Produkt mit 10 ml Benzol verdünnt und gefriergetrocknet.

Zur Aufreinigung des Polymakromonomers muss das nicht umgesetzte Makromonomer vom Produkt abgetrennt werden. Dies geschieht durch Fraktionierung. Hierzu werden 2 g Produktgemisch in 12 ml THF gelöst und anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur in 800 ml Ethanol gefällt. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hat dekantiert man ab und wäscht mit Ethanol nach. Nach Gefriertrocknung aus Benzol erhält man ein weißes Pulver.

GPC von PMM-(PS)₁₇-(PVP)₇

Die Berechnung des Umsatzes und die Kontrolle der Fraktionierung sind mit Hilfe der GPC möglich. Der Umsatz wird hierbei aus den Peakflächen des Produkts und Edukts ermittelt. Die Abbildung zeigt die GPC Kurve ohne Aufarbeitung (schwarze Kurve) und die Messung nach der Fraktionierung (rote Kurve). Der Makromonomeranteil (Peak bei 25,7 min) beträgt nach der fraktionierenden Fällung noch ca. 4 %. Da für Polymakromomere keine Standards zur Verfügung stehen, ist die Bestimmung der Molmassen mit der GPC nicht möglich.

Anhang B

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
CNT	Carbon Nanotubes
Cp	Cyclopentan
DCM	Dichlormethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
MALDI-ToF	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight
MeOH	Methanol
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
PD	Polydispersität
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPy	Polypyrrol
PS	Polystyrol
PVP	Poly-2-Vinylpyridin
R_g	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid
TMAC	Tetramethylammoniumchlorid

Anhang C

Lösungsmittel und Chemikalien

Aluminium-Oxid (basisch), Styrol, 2-Vinylpyridin, 2,2-Azobisisobutyronitril, Benzol, sec-Butyllithium (1,3 M in Hexan), Calciumhydrid, Chloroform, Dimethylformamid, Eisen(III)chlorid, Ethanol, Kaliumpermanganat, Kupfer(II)-chlorid, Lithiumaluminiumhydrid, Methacrylsäurechlorid, Methanol, Pyrrol, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid und Xylol wurden von der Firma Fluka bezogen.

Dichlormethan, Cyclopentan, Hydrazinhydrat, Petrolether, Superhydrid, Tetrachlorogold(III)säuretrihydrat und Toluolsulfonsäure stammen von der Firma Aldrich und THF von Riedel.

Die Lösungsmittel hatten dabei jeweils p.a. Qualität.

Geräte

Atomic Force Microscopy (AFM)

Die AFM Bilder wurden an einem Nanoscope III oder an einem Dimension 3100 der Firma Digital Instruments aufgenommen. Die Messungen wurden dabei alle bei Raumtemperatur im Tapping-Mode mit Silizium Cantilevern (Spitzenradius < 15 nm, Resonanzfrequenz ca. 300 kHz) durchgeführt.

Zur Probenpräparation wurde mit Polymerlösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,03 mg/ml gearbeitet. Dabei wurden 15 µl einer Lösung bei 3500 bis 4000 U/min auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet. Die Stärke des Kohlefilms betrug dabei 5 bis 7 nm.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem PHILIPS EM300 bei einer Beschleunigungsspannung von 80 keV oder an einem PHILIPS EM 420 ST bei 120 keV aufgenommen. Die HRTEM Aufnahmen und die EDX Messungen wurden an einem PHILIPS Tecnai F30 ST bei 300 keV durchgeführt. Alle gezeigten Bilder sind im Hellfeldmodus aufgenommen.

Zur Probenpräparation wurden Kupfer- oder Goldgrids verwendet, die mit Kohlefilmen (3 bis 7 nm) beschichtet waren. Ein 20 µl Tropfen wurde auf ein Grid aufgetropft und anschließend mit einem Filterpapier abgesaugt. Die Konzentration der Polymerlösungen lag dabei im Bereich von 0,01 bis 0,001 mg/ml. Die Kontrastierung der Polymakromomere erfolgte durch positive Kontrastierung mit den jeweiligen Schwermetallsalzen.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die Spektren wurden an einem AC 200 oder an einem AM 400 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Alle Spektren wurden in Chloroform-d bei 25°C durchgeführt, wobei das Lösungsmittelsignal als interner Standard diente. Die Probenkonzentration betrug 20 bis 40 mg pro ml Lösungsmittel.

MALDI-ToF MS

Die MALDI-ToF Massenspektren wurden mit einem ToFSpecE der Firma Micromass im Reflectron-Modus aufgenommen.

Als Matrix für die Makromomere wurde dabei Dithranol verwendet. Zur Ionisierung reichten die Protonen der Matrix aus, so dass man auf den Zusatz von Kationisierungsreagens verzichten konnte.

GPC

Die Makromonomere und Polymakromonomere wurden mittels einer DMF-GPC-Anlage untersucht. Die Anlage wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma Waters betrieben, wobei zur RI Detektion ein Waters RI-Refraktometer 410 und zur UV Detektion ein Waters UV-Absorptions-Detektor 486 verwendet wurde. Die Messungen erfolgten bei 60°C. Als Säulenmaterial wurde vernetztes Polystyrol (Porengröße: 10^6 , 10^4 , 10^3 Å) eingesetzt und zur Kalibrierung PVP Standards der Firma Polymer-Standard-Service (PSS, Mainz) im Molekulargewichtsbereich von 1500 bis 500.000 g/mol verwendet. Dem Flussmittel DMF (HPLC Qualität) wurde bei den Messungen 1 g/l LiBr zugesetzt.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector33 der Firma Bruker aufgenommen. Lösungen wurden zwischen NaCl Platten gemessen, während für Feststoffe eine ATR-Einheit (Abgeschwächte Total Reflexion) eingesetzt wurde. Hierfür wurden meist gefriergetrocknete Proben verwendet. Die Intensitäten sind dabei zwar schwächer als bei durchstrahlten Proben, man erhält aber identische Spektren.

UV-Vis Spektren

Die UV-Vis Spektren wurden mit einem Cary 100 der Firma Varian aufgenommen. Messungen in Dichlormethan wurden dabei in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm durchgeführt, Xylol Lösungen hingegen nur von 280 bis 900 nm aufgenommen. Als Referenz wurde immer das reine Lösungsmittel verwendet.

Lichtstreuung

Statische und dynamische Lichtstremessungen wurden an einer Anlage bestehend aus einem Helium-Neon-Laser ($\lambda=632,8$ nm) der Firma JDS Uniphase, einem Goniometer SP-86 von ALV (Langen) mit Avalanche-Photodiode und einem ALV-3000 Digital Korrelator durchgeführt. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 20°C und bei Winkeln zwischen 30° bis 150°.

Zur Probenvorbereitung wurden die Lösungen am Vortag angesetzt und über Nacht auf einen Schütteltisch gestellt, um vollständiges Lösen zu gewährleisten. Die Polymerlösungen wurden dann einmal über einen Dimex-25 Filter der Firma Millipore mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm in staubfreie Küvetten filtriert. Die verwendeten Lösungsmittel hatten jeweils p.A. Qualität.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Alivisatos, P.F. Barbara, A.W. Castleman, J. Chang, D.A. Dixon, M.L. Kline, G. L. McLendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp, M. I. Thompson, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1297
- [2] Sonderausgabe, *Accounts of Chemical Research*, **1999**, *32(3)*, 191
- [3] Sonderausgabe Nanodrähte, *Advanced Materials*, **2003**, *15(5)*, 341
- [4] Hari Singh Nalwa, *Nanomaterials and magnetic thin films*, Acad. Press 2001
- [5] A. Henglein, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 1562
- [6] K.R. Brown, D.G. Walter, M.J. Natan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306
- [7] N.R. Jana, L.G. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313
- [8] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706
- [9] M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* 1996, *29*, 3800
- [10] J.P. Spatz, A. Roeschner, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, *8(4)*, 337
- [11] N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos, *Physical Reviews B* **1996**, *54(24)*, 17628
- [12] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi, *Science* **2000**, *290*, 314
- [13] J. Phillips, *Journal of Applied Physics* **2002**, *91(7)*, 4590
- [14] J.C. Riboh, A.J. Haes, A.D. McFarland, C. Ranjit Yonzon, R.P. van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1772
- [15] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science*, **1998**, *281*, 2013
- [16] M.C. Schlamp, X. Peng, A.P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82(11)*, 5837

- [17] A.Y. Nazzal, L. Qu, X. Peng, M. Xiao, *Nano Letters* **2003**, 3(6), 819
- [18] J. Hu, T. Wang Odom, C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435
- [19] M. Robertson, C.A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96
- [20] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823
- [21] S. Matsuri, Y. Ochiai, *Nanotechnology*, **1996**, 7, 247
- [22] S.H. Hong, J. Zhu, C.A. Mirkin, *Science* **1999**, 286, 523
- [23] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3564
- [24] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* **2001**, 291, 1947
- [25] X.F. Duan, C.M. Lieber, *Advanced Mater.* **2000**, 12(4), 298
- [26] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Geol, A.M. Viano, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, *Science* **1995**, 270, 1791
- [27] Y.-Y. Yu, S.S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6661
- [28] M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34(4), 257
- [29] E.T.T. Jones, O.M. Chyan, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5526
- [30] R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3339
- [31] C.R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1739
- [32] C.J. Murphy, N.R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80
- [33] J.J. Storhoff, C.A. Mirkin, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1849
- [34] M. Mertig, L. Colombi Ciacchi, R. Seidel, W. Pompe, *Nano Letters* **2002**, 2(8), 841
- [35] W.E. Ford, O. Harnack, A. Yasuda, J.M. Wessels, *Adv. Mater.* **2001**, 13(23), 1793
- [36] K. Besteman, J.-O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker, *Nano Letters* **2003**, 3(6), 727
- [37] S.V. Rotkin, H.E. Ruda, A. Shik, *Appl. Phys. Letters* **2003**, 83(8), 1623
- [38] H.-M. Kim, T.W. Kang, K.S. Chung, *Adv. Mater.* **2003**, 15(7-8), 567

- [39] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, *Nature* 2003, 421, 241
- [40] D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang, C. Zhou, *Applied Physics Letters* **2003**, 83(9), 1845
- [41] G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A.H. Müller, *Macromolecules* **2001**, 34, 6883
- [42] H.G. Börner, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4375
- [43] A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1797
- [44] A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules* **2000**, 33, 7371
- [45] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segaya, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1989**, 22, 1546
- [46] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, 23, 5201
- [47] M. Schmidt, M. Möller, P. Dziezok, S.S. Sheiko, K. Fischer, *Angew. Chemie* **1997**, 109, 2894
- [48] K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 142, 129
- [49] M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, L. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, 32, 2629
- [50] M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules*, **1996**, 29, 978
- [51] M Wintermantel, Dissertation, Universität Bayreuth, 1994
- [52] K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 787
- [53] T. Stephan, Dissertation, Universität Mainz, 2002
- [54] T. Stephan, S. Muth, M. Schmidt, *Macromolecules* **2002**, 35(27), 9857
- [55] R. Djalali, N. Hugenberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 444
- [56] R. Djalali, K. Fischer, M. Schmidt, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2001**, 84, 753
- [57] R. Djalali, S.-Y. Li, M. Schmidt, *Macromolecules* **2002**, 35(11), 4282
- [58] R. Djalali, Dissertation, Universität Mainz, 2002

- [59] J.B. Hunt, S.R. Holding, *Size Exclusion Chromatography*, Chapman and Hill, New York, 1989
- [60] F. Hillenkamp, M. Karas, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2299
- [61] K. Tanaka et al, *Rapid Commun. Mass Spectrom*
- [62] J.W.S. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1899**, 47, 375
- [63] M.V. Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 205
- [64] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275
- [65] P. Debye, *J. Phys. Colloid. Chem.* **1947**, 51, 18
- [66] B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093
- [67] M. Schmidt, Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis in *Dynamic Light Scattering*, Brown, Oxford, 1993, 372
- [68] J. Springer, Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen großer Moleküle, *Applied Research Laboratories*, Düsseldorf, 1970
- [69] P. Kratochvil, Classical Light Scattering from Polymer Solutions in *A. D. Jenkins Polymer Science Library 5*, Elsevier, Amsterdam, 1987
- [70] M. Baumann, Dissertation, Bayreuth, 1995
- [71] S. Flegler, J. Heckmann, K. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum, Oxford, 1995
- [72] K. Kato, *J. Polym. Sci.* **1966**, B4, 35
- [73] H. Hendus, K. Illers, E. Ropte, *Kolloid Z. Polym.* **1967**, 216/7, 110
- [74] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56(9), 930
- [75] G. Markovich, C.P. Collier, S.E. Henrichs, F. Remacle, R.D. Levine, J.R. Heath, *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32(5), 415
- [76] G. Schmid, *Chemical Reviews*, **1992**, 92, 1709
- [77] M. Sundarum, S.A. Chalmers, P.F. Hopkins, A.C. Gossard, *Science*, **1991**, 254, 1326
- [78] U. Kreibig, *Journal Phys F: Metal Phys.* **1974**, 4, 999
- [79] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.-H. Kim, C.M. Lieber,

- Science* **2001**, *294*, 1313
- [80] G.Y. Tseng, J.C. Ellenbogen, *Science*, **2001**, *294*, 1293
- [81] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(22), 5213
- [82] P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, *292*, 706
- [83] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Nano Letters* **2001**, *1*(9), 453
- [84] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*(5), 353
- [85] J.K.N. Mbindyo, B.D. Reiss, B.R. Martin, C.D. Keating, M.J. Natan, T.E. Mallouk, *Adv. Mater.* **2001**, *13*(4), 249
- [86] C.F. Monson, A.T. Woolley, *Nano Letters* **2003**, *3*(3), 359
- [87] D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, **1993**, *9*, 2310
- [88] K.R. Brown, D.G. Walter, M.J. Natan, *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 306
- [89] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 2313
- [90] K. Fauth, U. Kreibig, G. Schmid, *Z. Phys. D*, **1989**, *12*, 515
- [91] S. Chen, K. Kimura, *Langmuir* **1999**, *15*, 1075
- [92] F. Gröhn, B.J. Bauer, Y.A. Akpalu, C.L. Jackson, C.J. Amis, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042
- [93] J.P. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*(12), 1552
- [94] W. Vogel, D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir* **1995**, *11*, 401
- [95] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *Langmuir*, **1993**, *9*, 2301
- [96] D.G. Duff, A. Baiker, I. Gameson, P.P. Edwards, *Langmuir* **1993**, *9*, 2310
- [97] K.R. Brown, D.G. Walter, M.J. Natan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306
- [98] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313
- [99] U. Kreibig, L. Genzel, *Surface Science*, **1985**, *156*, 701
- [100] G.A. Ozin, *Advanced Materials*, **1992**, *4*, 612
- [101] A.P. Alivastos, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 13226
- [102] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber, *Nature*, **2001**, *409*, 66
- [103] Y. Cui, C.M. Lieber, *Science*, **2001**, *291*, 851

- [104] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi, *Science*, **2000**, 290, 314
- [105] P. Dziezok, Dissertation, Universität Mainz, 1999
- [106] N. Hugenberg, Dissertation, Universität Mainz, 2000
- [107] M. Gerle, Dissertation, Universität Mainz, 1998
- [108] M.S. Kunz, K.R. Shull, A.J. Kellock, *J. Coll. Int. Sci.* **1993**, 156, 240
- [109] K.R. Shull, A.J. Kellock, *J. Poly. Sci. Polym. Phys.* **1995**, 33, 240
- [110] G. Mie, *Annalen der Physik*, **1908**, 25(3), 377
- [111] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 668
- [112] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *Langmuir*, **1993**, 9, 2301
- [113] M.M. Alvarez, J.T. Khonry, T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, I. Vezunar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3706
- [114] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8410
- [115] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3073
- [116] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101(34), 6661
- [117] B. Seraphin, *Annalen der Physik*, **1952**, 10 (1-2), 1
- [118] M.M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3706
- [119] I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, *Langmuir*, **2002**, 18, 2888
- [120] M.Y. Han, C.H. Quek, *Langmuir*, **2000**, 16, 362
- [121] R. Zsigmondy, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1906**, 56, 65
- [122] D.G. Duff, A. Baiker, P.P. Edwards, *Langmuir*, **1993**, 9, 2301
- [123] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa, Wiley&Son: New York, 1997
- [124] *Hadbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, M. Dekker, Inc.: New York, 1998
- [125] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339

- [126] T. Komori, T. Nonaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5690
- [127] O. Inganäs, J. Lundström, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1129
- [128] F. Selampinar, U. Akbulut, T. Yalcin, S. Suzer, L. Toppare, *Synth. Met.* **1995**, *68*, 109
- [129] *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, M. Dekker, Inc.: New York, 1986
- [130] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635
- [131] W.K. Ford, W.B. Duke, W.R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 503
- [132] A.F. Diaz, *Chemica Scripta* **1981**, *17*, 145
- [133] M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Krounbi, J. Bargon, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *83*, 265
- [134] R. Turcu, M. Brie, G. Leising, V. Tosa, A. Mihut, A. Niko, A. Bot, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 283
- [135] W. Liang, J. Lei, C. R. Marin, *Synth. Met.* **1992**, *52*, 227
- [136] T.H. Gilani, T. Ishiguro, *Synth. Meth.* **1997**, *84*, 845
- [137] A. Nazzal, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 83
- [138] A. Bhattacharya, A. De, *Prog. Solid St. Chem. Vol. 24*, **1996**, 141-181
- [139] K. Ishizu, K. Tsubaki, S. Uchida, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10193
- [140] K. Ishizu, K. Honda, T. Kanbara, T. Yamamoto, *Polymer* **1994**, *35*(22), 4901
- [141] A. Mohammadi, I. Lundström, O. Inganäs, W.R. Salaneck, *Polymer* **1990**, *31*, 395
- [142] K. Ishizu, H. Tanaka, R. Saito, T. Maruyama, T. Yamamoto, *Polymer* **1996**, *37*(5), 863
- [143] M. Beer, Dissertation, Universität Bayreuth, 1996
- [144] G. B. Street, in: *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*, edited by T. A. Skotheim, M. Dekker, Inc.: New York, 1986, 265
- [145] G.J. Millar, G.F. McCann, C.M. Hobbs, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*(17), 2579
- [146] S.K. Chen, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Materials Science & Engineering B* **1994**, *27*, 103

- [147] G.G. McCann, G.J. Millar, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91(23)*, 4321
- [148] R. Turcu, M. Brie, G. Leising, A. Niko, V. Tosa, A. Mihut, A. Bot, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 825
- [149] R. G. Davidson, T. G. Turner, *Synth. Met.* **1995**, *72*, 121