

Photolumineszenzbasierte Untersuchung der Struktur
und der thermodynamischen Bildungsparameter
mizellar stabilisierter (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren



Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Felix Friedrich Bergler

aus Würzburg

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Kohlenstoffnanoröhren	3
2.1.1 Aufbau und Nomenklatur	3
2.1.2 Exzitonen und Photolumineszenz von SWNTs	4
2.1.3 Abhängigkeit der exzitonischen Übergänge von der dielektrischen Umgebung	6
2.2 SWNT-Rohmaterialaufreinigung	10
2.2.1 Beschallung des SWNT-Rohmaterials	10
2.2.2 Dichtegradientenultrazentrifugation und Dialyse	12
2.3 Dispergierungsreagenzien für Kohlenstoffnanoröhren	14
2.3.1 Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Tenside	14
2.3.2 Kooperativität	16
2.3.3 Mizellenbildung	22
2.4 Wechselwirkungen von Tensid und SWNT-Oberfläche	32
2.5 Mikrofluidik	41
2.5.1 Mikrofluidische Systeme für die Analyse von Tensid-SWNT-Systemen	42
2.5.2 Charakterisierung des Flusses	42
3 Probenpräparation, verwendete Chemikalien, Geräte und Anwendungssoftware	45
4 Tensidaustausch auf der SWNT-Oberfläche	49
4.1 Stand der Forschung	50
4.2 Experimenteller Ansatz	53
4.2.1 Charakterisierung der Agarosegelmatrix	54
4.2.2 Herstellung der Mikrofluidikchips für den Tensidaustausch	56
4.2.3 Versuchsaufbau und Durchführung des Experiments	59
4.3 Herstellung und spektroskopische Charakterisierung der SWNT-Agarosegelmatrix	60
4.4 Austausch von Tensid gegen Wasser	64
4.5 Wechsel zwischen verschiedenen Dispergiermitteln	76
4.6 Diskussion der Resultate	80

5	Bestimmung der Desorptionskinetik an der SWNT-Oberfläche	87
5.1	Theorie zu den Relaxationsmethoden	88
5.2	Herstellung des Mikrofluidikchips und experimenteller Aufbau	89
5.2.1	Temperaturkontrolle in mikrofluidischen Kanälen	90
5.2.2	Entwurf der Mikrofluidikkanalgeometrie	92
5.2.3	Herstellung der Photolithographiefolien	93
5.2.4	Erzeugung mikrofluidischer Strukturen mit Photolack auf Siliziumsub- straten	93
5.2.5	Abformung der Strukturen mit Polydimethylsiloxan	94
5.2.6	Experimenteller Aufbau für den Temperatursprung	95
5.3	Temperaturentwicklung im Mikrofluidikanal	97
5.4	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz tensidstabilisierter SWNTs	101
5.5	Der Temperatursprung von Tensid-SWNT-Suspensionen in Experiment und Si- mulation	106
5.6	Diskussion der Resultate	110
6	Die Freie Enthalpie der Tensid-SWNT-Mizellenbildung	115
6.1	Stand der Forschung	116
6.2	Experimentelles Vorgehen	118
6.3	Verdünnung von mizellaren SC-SWNT-Suspensionen	119
6.4	Thermodynamische Analyse der SC-SWNT-Verdünnung	128
6.5	Thermodynamische Analyse der DOC-SWNT-Verdünnung	137
6.6	Thermodynamische Analyse der SDS-SWNT-Verdünnung	139
6.7	Diskussion der Resultate	144
7	Zusammenfassung und Ausblick	149
8	Summary and outlook	153
	Literaturverzeichnis	157
	Danksagung	171

Abkürzungsverzeichnis

AUC	analytische Ultrazentrifugation
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil
CFD	numerische Strömungsmechanik
CMC	kritische Mizellenkonzentration
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DOC	Natriumdesoxycholat
FMN	Flavinmononukleotid
G	Guanin
IC	innere Konversion
IR	Infrarot
LED	Leuchtdiode
MWNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
OD	optische Dichte
PDMS	Polydimethylsiloxan
PGMEA	Propylenglycolmonomethyletheracetat
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregung
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SC	Natriumcholat
SDS	Natriumdodecylsulfat

SDBS Natriumdodecylbenzolsulfonat

ssDNA einzelsträngige Desoxyribonukleinsäure

SWNT einwandige Kohlenstoffnanoröhre

T Thymin

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

UV Ultraviolett

1 Einleitung

Die Wirkungsweise von Waschmitteln und Seifen beruht darauf, dass Fette, Öle oder andere lipophile Schmutzpartikel hydrophil gemacht werden und so mit Wasser von Oberflächen wie Kleidung oder Glas entfernt werden können [1]. Je nach Material, Farbe der Textilien oder Verschmutzung gibt es spezielle Waschmittel, in denen kationische, nichtionische, zwitterionische, anionische Tenside oder Kombinationen dieser verwendet werden. Um die passende Waschmittelzusammensetzung für einen speziellen Einsatzzweck zu erhalten, muss die Solubilisierung der Schmutzpartikel auf molekularer Ebene betrachtet werden. Die Tenside lagern sich bei der Solubilisierung mit ihren lipophilen Segmenten an die Partikel an und richten sich mit den hydrophilen Segmenten zum wässrigen Medium hin aus. Dabei lagern sich so viele Tensidmoleküle an die Partikeloberfläche an, dass diese vollständig bedeckt ist und nach außen hin nur eine wasserlösliche, hydrophile Oberfläche übrig bleibt. Je nach Partikelgröße und verwendetem Tensid kann sich so eine Mizelle ausbilden, deren Kern der Schmutzpartikel ist. Da aber nicht alle Tenside die gleiche Affinität zu unterschiedlichen Schmutzpartikeln besitzen, ist es nötig z. B. die Zusammensetzung eines Vollwaschmittels so zu wählen, dass möglichst viele verschiedene Schmutzpartikel mit einem Waschgang entfernt werden können.

Diese spezifische Wirkungsweise der Tenside, welche durch die unterschiedliche Affinität zu verschiedenen Oberflächen bedingt ist, lässt sich auch bei der Aufreinigung von Nanopartikeln einsetzen. Bonnard *et al.* verwendeten 1997 zunächst Tenside, um Kohlenstoffnanoröhren kolloidal in Wasser zu stabilisieren und von anderen Nanopartikeln zu trennen [2]. Nach diesem ersten Schritt auf dem Weg zur Aufreinigung von Kohlenstoffnanoröhren wurde die Methode weiterentwickelt, um einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) chiral anzureichern. Die Tenside sind dabei essenziell, da sie eine Doppelfunktion ausüben. Durch die Anlagerung an die SWNT-Oberfläche stabilisieren sie selbige nicht nur kolloidal im Wasser, sondern verändern gleichzeitig auch die Schwimmdichte der Nanoröhren. Die prominenteste Aufreinigungsmethode ist die Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU), bei der die chirale Auftrennung auf den unterschiedlichen Schwimmdichten der Nanoröhren beruht [3–6]. Dabei kommen je nach gewünschter SWNT-Chiralität spezifische Tensidmischungen oder andere Dispergierungsmittel zum Einsatz, da diese unterschiedlich stark mit den einzelnen SWNT-Oberflächen wechselwirken. Die Tenside fungieren aber nicht nur als Dispergierungsreagenzien bei der kolloidalen Stabilisierung in einer wässrigen Suspension oder ermöglichen die chirale Anreicherung, sondern beeinflussen auch die exzitonischen Eigenschaften der Nanoröhren. Je nach verwendetem Dispergierungsreagenz, werden unterschiedliche Exzitonenergien einer SWNT-Chiralität gemessen, welche als Energie des Emissionslichts detektiert werden können [7, 8]. Aus diesen

Gründen stehen die Tensidstrukturen und die daraus resultierenden Wechselwirkungen im Fokus der SWNT-Forschung. Deshalb wird sowohl mit experimentellen als auch mit theoretischen Methoden die Geometrie der Anlagerung der einzelnen Tensidmoleküle untersucht [9–13]. Zusätzlich dazu werden Verdrängungsexperimente durchgeführt, um die thermodynamischen Parameter bei der Anlagerung von Dispergierungsreagenzien an SWNTs zu bestimmen [14, 15].

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welche Auswirkungen der Austausch der Dispergierungsreagenzien an einem definierten, wässrigen (6,5)-SWNT-Ensemble, in dem SWNT-Diffusion nicht mehr möglich ist, auf die exzitonischen Eigenschaften ausübt. Mit diesem SWNT-Ensemble wird zudem bestimmt, ob es möglich ist, die Dispergierungsreagenzien vollständig von der SWNT-Oberfläche zu entfernen und ob sich daraus ableiten lässt, welche Reagenzien besonders gut auf der SWNT-Oberfläche haften. Als detektierbare Größe dienen dabei die Intensität und die Energie der Photolumineszenz (PL)-Emission. Anhand der PL wird überprüft, welche Rückschlüsse sich daraus auf die Tensidstruktur auf der SWNT-Oberfläche ziehen lassen. Insbesondere soll dabei ermittelt werden, ob sich Mizellare Strukturen ausbilden, wie sie für viele Tenside bekannt sind.

Die Anlagerung der Tenside an die SWNT-Oberfläche soll zudem kinetisch untersucht werden, um Adsorptions- und Desorptionsraten zu ermitteln. Deshalb werden die Tensid-SWNT-Suspensionen in einem Temperatursprungexperiment untersucht, für das die Kenntnis über die Korrelation der exzitonischen Eigenschaften mit der Temperatur essenziell ist. Die Temperaturabhängigkeit der PL wird daher in einem separaten Kalibrierexperiment in wässriger Suspension bestimmt.

Die Untersuchung der Desorption und Adsorption der Tensidmoleküle von der SWNT-Oberfläche führt zu der Fragestellung, ob sich die Tensidstruktur während dieses Prozesses so verändert, dass dadurch die exzitonischen Eigenschaften signifikant beeinflusst werden. Auftretende Veränderungen werden einer Mizellenbildung zugeordnet. Aus dieser werden im Anschluss die thermodynamischen Größen für die Bildung und die entsprechenden energetischen Beiträge berechnet.

In allen diesen Untersuchungen wird die PL gemessen, um die Änderung der Nanorohrumgebung verfolgen zu können. Diese ist jedoch nicht nur von den umgebenden Tensiden abhängig, sondern auch spezifisch für jede SWNT-Chiralität, welche durch die Ausrichtung der Kohlenstoffsechsringe festgelegt wird.

2 Grundlagen

2.1 Kohlenstoffnanoröhren

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Die Experimente beschränken sich auf SWNTs der (6,5)-Chiralität. Die strukturellen Eigenschaften und die namensgebende Nomenklatur werden im Folgenden erklärt.

2.1.1 Aufbau und Nomenklatur

Der Aufbau einer einwandigen Kohlenstoffnanoröhre lässt sich anschaulich in einem Gedankenexperiment darstellen [16, 17]. In diesem wird eine Graphenschicht verwendet, die in Abbildung 2.1 als hexagonales Gitter gezeigt ist. Graphen besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in aneinandergereihten Sechsringen angeordnet sind. Wird diese Graphenschicht im Gedankenexperiment entlang des Aufrollvektors \vec{C} aufgerollt, bis C1 wieder auf einer Gitterposition liegt, entsteht durch die Ausbildung konjugierter C=C-Bindungen ein Zylinder. Dieser Zylinder stellt eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre mit offenen Enden dar. Das Aufrollen dieser Schicht kann nicht nur senkrecht zu den Kohlenstoffbindungen, sondern auch in anderen Winkeln erfolgen. Mit der Variation dieses Winkels verändert sich sowohl die Größe der Elementarzelle als auch der Röhrendurchmesser. Dieser Winkel wird durch die Linearkombination der Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 definiert, die auch den Aufrollvektor \vec{C} bestimmt. Die Namensgebung der einzelnen Röhren erfolgt anhand der Deskriptoren n und m der jeweiligen Gittervektoren. Der Aufrollvektor der (6,5)-Nanoröhre ist in Abbildung 2.1 die Linearkombination aus $(n = 6) \cdot \vec{a}_1$ und $(m = 5) \cdot \vec{a}_2$.

Die Deskriptoren n und m legen neben dem Durchmesser der Röhre auch die stereochemischen und elektronischen Eigenschaften fest. Im Falle der (6,5)-Nanoröhre handelt es sich um eine chirale, halbleitende SWNT. Für andere Deskriptorenpaare finden sich achirale und/oder metallische Röhren, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden [16, 17]. Da die Oberflächenprozesse von (6,5)-SWNTs aufgrund ihres geringen Durchmessers von 0.756 nm mit herkömmlichen optischen Methoden wie Lichtmikroskopie nicht direkt zu verfolgen sind, wird im Rahmen dieser Arbeit die PL der halbleitenden SWNTs als Sensor verwendet.

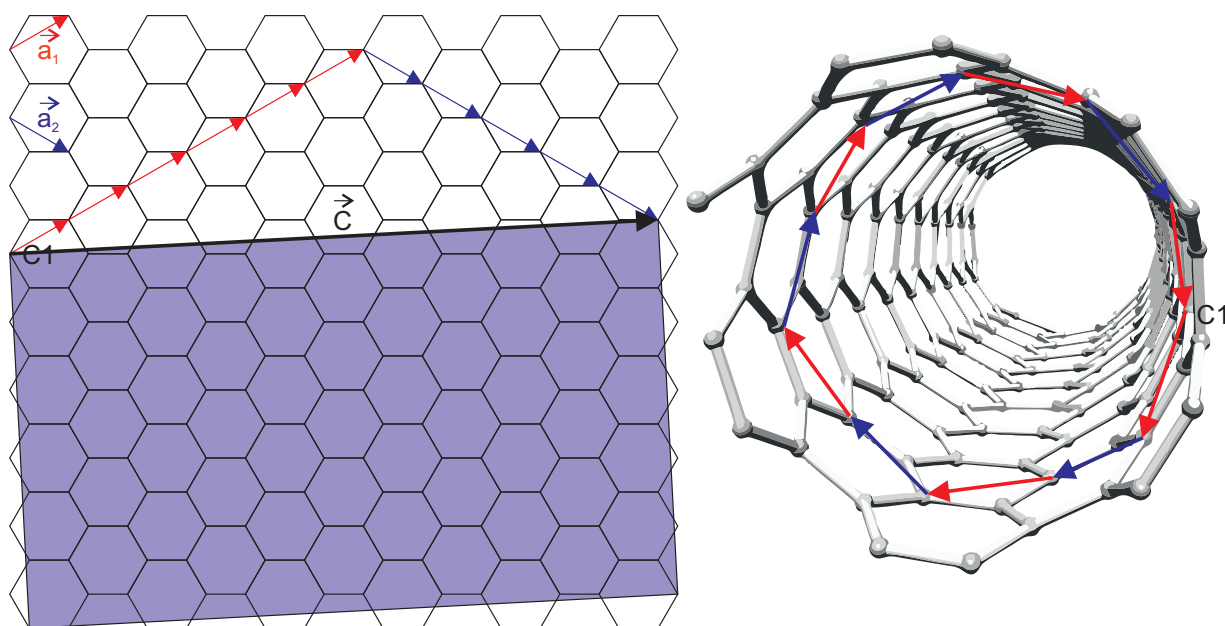


Abbildung 2.1: Die Zusammensetzung des Aufrollvektors \vec{C} aus den Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 einer (6,5)-Nanoröhre auf einer Graphenschicht ist auf der linken Seite mit der zugehörigen violetten Elementarzelle zweidimensional dargestellt. Rechts davon ist die offene (6,5)-SWNT dreidimensional gezeigt und mit den Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 versehen.

2.1.2 Exzitonen und Photolumineszenz von SWNTs

In halbleitenden, einwandigen Nanoröhren ist wie in anderen halbleitenden Materialien eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband vorhanden [9, 18–20]. Durch thermische, elektrische oder optische Anregung können die Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband angehoben werden. In mehrdimensionalen Materialien entsteht dadurch ein freies Elektron im Leitungs- und ein Loch im Valenzband. Diese können unabhängig voneinander auf der Fläche oder im Körper diffundieren. Nanoröhren unterscheiden sich von diesen klassischen Halbleitern. Sie besitzen ein hohes Aspektverhältnis von Länge zu Durchmesser, das heißt der Röhrendurchmesser ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die Röhrenlänge [16, 17]. So besitzt die (6,5)-SWNTs beispielsweise einen Durchmesser von 0.756 nm und die Länge der Röhren kann bis zu mehrere Hundert μm betragen.

Als Folge ist die Wellenfunktion der angeregten Elektronen und der zugehörigen Löcher größer als der Röhrendurchmesser, wodurch diese nicht unabhängig voneinander, wie in mehrdimensionalen Halbleitern diffundieren. Dadurch werden die SWNTs als quasi-eindimensional betrachtet. Zudem weisen die Ladungen aufgrund des geringen Röhrendurchmessers anziehende Coulomb-Wechselwirkungen auf, wodurch Elektron und Loch aneinander gebunden werden. Diese Elektron-Loch-Paare werden als Exzitonen bezeichnet [20–23]. Die Energie der Exzitonen E_{ex} ist dabei zum Durchmesser der Nanoröhren indirekt proportional und nimmt mit der Stärke der Coulomb-Wechselwirkungen zu [19, 21, 24–26]. Je weniger mehrdimensionaler Charakter in einem Halbleiter vorhanden ist, desto stärker sind die Exzitonen lokalisiert.

Deshalb wachsen die Coulomb-Wechselwirkungen, welche auf die getrennten Ladungen wirken, bei geringerem Durchmesser an. Die Energiedifferenz zwischen Leitungsband und Exziton, welche durch steigende Coulomb-Wechselwirkungen entsteht, wird Exzitonенbindungsenergie E_b genannt und senkt die Energie der Exzitonен im Vergleich zum Leitungsband ab. Mit zunehmenden Coulomb-Wechselwirkungen steigt E_b langsamer an als die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband. Dadurch ergibt sich ein Nettoanstieg der Exzitonенenergie [24, 26]. Die Exzitonенbindungsenergie E_b , die Energiedifferenz E_g zwischen Valenz- und Leitungsband und die Exzitonенenergie $E_{ex} = E_g - E_b$ sind in Abbildung 2.2 qualitativ als Funktion der Coulomb-Wechselwirkungen dargestellt.

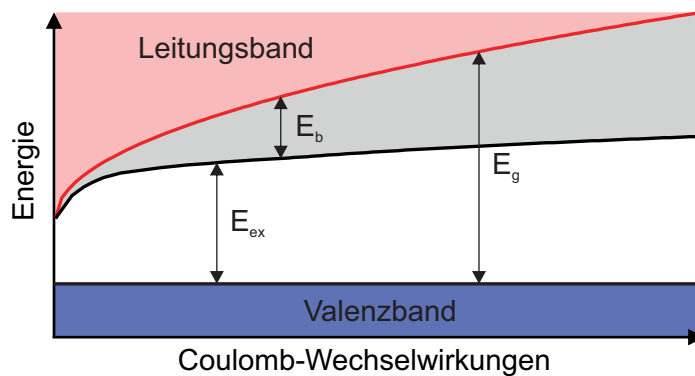


Abbildung 2.2: Die Exzitonенbindungsenergie E_b , die Energiedifferenz E_g von Leitungs- zu Valenzband und die Exzitonенenergie E_{ex} sind gegen die Coulomb-Wechselwirkungen aufgetragen.

Die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in exzitonische Zustände ist z.B. durch die Symmetrie der entsprechenden Wellenfunktionen beschränkt [26]. Mit einem Photon kann ein Elektron dabei aus dem ersten Subband in das erste Leitungsband angeregt werden. Ebenso ist eine Anregung aus dem zweiten Subband in das zweite Leitungsband mit einem Einphotonenprozess möglich. Diese Übergänge werden bei Halbleitern als E_{11} - und E_{22} -Übergänge bezeichnet. Um eine Verwechslung der Exzitonен mit angeregten Zuständen herkömmlicher Halbleiter zu vermeiden, wird bei exzitonischen Übergängen eine andere Nomenklatur verwendet. Der E_{11} -Übergang wird auch als S_1 und der E_{22} -Übergang als S_2 bezeichnet, weshalb die Exzitonен S_1 - oder S_2 -Exziton genannt werden.

Mit dem Wechsel von mehrdimensionalen zu eindimensionalen Halbleitern geht auch eine Änderung der Oszillatorstärke der Absorption f_{ab} einher. Die Oszillatorstärke für die Absorption des Leitungsbandes wird verringert und die des exzitonischen Zustands erhöht [18, 27].

Entsteht durch die optische Anregung einer SWNT ein exzitonischer Zustand, kann dieser durch Rekombination des Exzitonен wieder in den Grundzustand zurückkehren. Diese Rekombination kann sowohl strahlend als auch nichtstrahlend erfolgen. Die nichtstrahlende Rekombination ist Teil der spontanen Rekombination. Sie kann aber auch durch die Diffusion des Exzitonен auf der Röhre und den Kontakt mit Löschzentren induziert werden [28, 29]. Die strahlenden und nichtstrahlenden Desaktivierungsmöglichkeiten von Exzitonен sind in einem

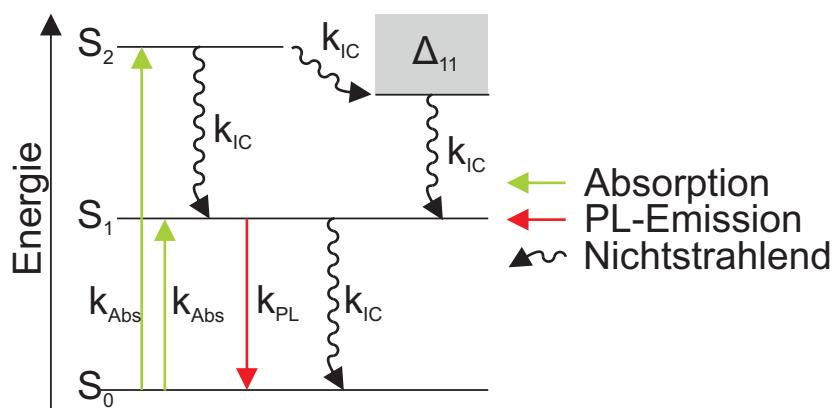


Abbildung 2.3: Im Jablonski-Diagramm werden sowohl die Absorption als auch die strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge zwischen dem Grundzustand S_0 und den exzitonischen Zuständen (S_1 und S_2) sowie dem Leitungsband Δ_{11} einer halbleitenden Nanoröhre veranschaulicht.

Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

So kann aus dem Grundzustand S_0 durch die Absorption von Licht ein entsprechendes Exziton (S_1 oder S_2) gebildet werden. Die strahlende Desaktivierung erfolgt laut Kasha aber nur aus dem niedrigsten angeregten elektronischen Zustand [30]. Deshalb kann das S_2 -Exziton nur nichtstrahlend in energetisch niedrigere Zustände übergehen. Durch innere Konversion (IC) kann das S_2 -Exziton in das Leitungsband Δ_{11} oder in den S_1 -Zustand relaxieren [26, 27]. Der S_1 -Zustand wird entweder nichtstrahlend per IC-Prozess oder durch die strahlende PL-Emission in den Grundzustand S_0 desaktiviert.

Die PL-Emission wird in dieser Arbeit als Sensor für die Energie der SWNT-Exzitonen verwendet. Aus experimentellen Gründen werden aber ausschließlich die S_2 -Exzitonen der (6,5)-SWNTs mit einem Diodenlaser der Wellenlänge 568 nm angeregt. Die direkte Anregung in den S_1 -Zustand wird nicht durchgeführt, da hierfür ein Infrarotlaser nötig wäre. Schwerer wiegt jedoch, dass die Absorption des Anregungslichts und die Emission der PL des S_1 -exzitonischen Zustands energetisch nur wenige meV voneinander getrennt sind, so dass das Anregungssignal zusammen mit dem Emissionssignal detektiert würde [26].

Die Energie der Photolumineszenzemission ist spezifisch für jede Röhrenchiralität und wird deshalb ebenso zur Identifizierung der Röhrenchiralitäten verwendet wie die Absorptionsenergie [22]. Aber auch bei der Identifizierung der Röhrenchiralität muss auf die Umgebungsvariablen geachtet werden, da die Energiedifferenz zwischen Exziton und Grundzustand durch die Umgebung ebenfalls beeinflusst werden kann.

2.1.3 Abhängigkeit der exzitonischen Übergänge von der dielektrischen Umgebung

Die Energiedifferenz zwischen Absorption und Emission von exzitonischen Zuständen wird durch den Solvations-Stark-Effekt hervorgerufen [31]. Dieser wird durch die Anregung eines photoaktiven Moleküls und die damit einhergehende Änderung des Moleküldipolmoments

verursacht. Die Änderung der Ladungsverteilung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand induziert eine Neuausrichtung der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des angeregten Moleküls, wodurch eine Änderung der Solvatationsenergie bewirkt wird. Aufgrund der veränderten Solvatationsenergie verschiebt sich die Energie der Emission im Vergleich zur Absorption. Die Größe des Solvatations-Stark-Effektes ΔS_i lässt sich in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha_i$ des exzitonischen Zustands, der dielektrischen Konstante ϵ des Lösungsmittels und seiner Viskosität η wie folgt berechnen [31]:

$$\Delta S_i = -L \frac{\Delta\alpha_i}{R^3} \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(\eta^2 - 1)}{2\eta^2 + 1} \right] \quad (2.1)$$

R ist der Radius der Nanoröhre und L ein Proportionalitätsfaktor. Aus diesem Zusammenhang lässt sich folgern, dass die Größe des Solvatations-Stark-Effektes durch die dielektrische Konstante der Umgebung beeinflussbar ist. Da ϵ für jedes Medium einen spezifischen Wert besitzt, unterscheidet sich die dielektrische Konstante im Vakuum von der in Luft oder in Lösungsmitteln. Somit ist auch die Exzitonenergie bei der Untersuchung im Vakuum im Vergleich zu anderen Medien verschieden.

Im Vakuum ist es zudem möglich die intrinsischen Exzitoneneigenschaften zu erforschen. So besitzen die im Vakuum untersuchten Nanoröhren im Grundzustand kein resultierendes Dipolmoment, da die Röhren ausschließlich aus C=C-Bindungen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome aufgebaut sind [31]. Die Anregung der SWNT führt zu einer Ladungsverteilung, die im Vakuum aber keine Auswirkung auf die Umgebung hat. Folglich werden die exzitonischen Energien nur durch die Coulomb-Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Röhrenradius und der Exzitonengröße beeinflusst. Da in dieser Arbeit nur die (6,5)-SWNTs verwendet werden, entfällt der Radius als Variable für die folgenden Betrachtungen und die Variation der dielektrischen Umgebung rückt in den Mittelpunkt.

Wird die dielektrische Umgebung der SWNT verändert, ist es möglich im elektronischen Grundzustand ein Dipolmoment in diese zu induzieren [31]. Dabei sind die Energien der exzitonischen Übergänge abhängig von der dielektrischen Konstante ϵ des umgebenden Mediums. Wird diese in theoretischen Berechnungen auf $\epsilon \rightarrow \infty$ erhöht, nähert man sich in Abbildung 2.2 dem Ursprung an. In diesem Bereich gibt es keine Wechselwirkung mehr zwischen Elektron und Loch [27]. Die Nanoröhre verhält sich für $\epsilon \rightarrow \infty$ somit wie ein klassischer Halbleiter und die Oszillatorstärke des Exzitons geht vollständig in die Anregung freier Elektron-Loch-Paare über, weshalb keine exzitonischen Zustände mehr beobachtet werden. Verringert sich ϵ , wird die Oszillatorstärke vom Kontinuum des Leitungsbands zu den Exzitonen transferiert. Dieser Transfer von Oszillatorstärke wirkt sich direkt auf die Intensität der Photolumineszenzemission aus. Der Zusammenhang zwischen ϵ und der PL-Intensität wird in Abbildung 2.4 a) gezeigt.

Aus Abbildung 2.4 wird ersichtlich, dass je größer die Oszillatorstärke des exzitonischen Übergangs mit geringer werdendem ϵ der Umgebung ist, desto höhere PL-Intensitäten sind für die PL-Emission einer (6,5)-SWNT zu beobachten. Dabei wird eine Steigerung der PL-Intensität um 35 % durch die Verringerung der dielektrischen Konstante ϵ von 10 auf 1.89

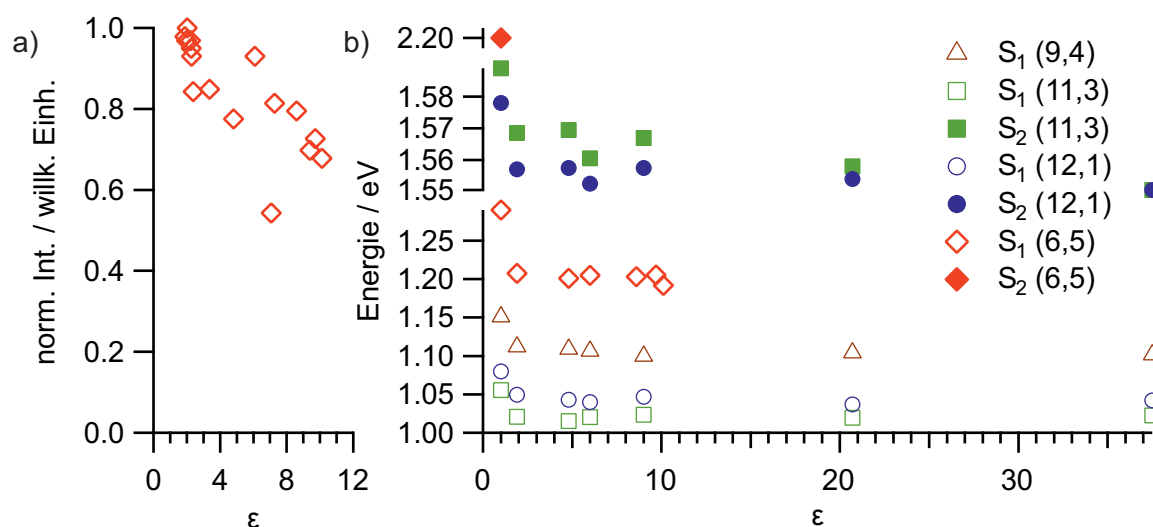


Abbildung 2.4: Die normierte PL-Intensität einer (6,5)-SWNT ist in a) und die Energie der S_1 - und S_2 -Exzitonen verschiedener SWNT-Chiralitäten in b) gegen die dielektrische Konstante der Umgebung ϵ aufgetragen. Die Werte der (6,5)-SWNT stammen aus Silvera-Batista *et al.* und Liu *et al.* ($\epsilon \approx 1$), die der übrigen SWNTs aus Ohno *et al.* [32–34].

gemessen [32]. Der Einfluss der Umgebung spiegelt sich ebenso im Anwachsen der Exzitonenergie mit geringer werdender dielektrischer Konstante der Umgebung in Abbildung 2.4 b) wider. Der Austausch des umgebenden Mediums von *ortho*-Dichlorbenzol ($\epsilon = 10$) bis hin zu Luft ($\epsilon \approx 1$) resultiert für die (6,5)-SWNT in einer hypsochromen Verschiebung des S_1 -Exzitons von $\Delta E = 98$ meV [34–36]. Die Erhöhung der Exzitonenergie wird bei anderen Röhrenchiralitäten sowohl für den S_1 - als auch für den S_2 -Zustand beobachtet, ist für den S_2 -Zustand der (6,5)-SWNT jedoch nicht dokumentiert. Die Energie der S_1 -Exzitonen ist für verschiedene dielektrische Umgebungen in Tabelle 2.1 beispielhaft für die halbleitenden (6,5)- und (8,7)-Chiralitäten zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Angegeben sind die Energien der S_1 -Exzitonen der (6,5)- und (8,7)-SWNTs in Abhängigkeit vom umgebenden Medium.

Umgebung	ϵ	S_1 (6,5) / eV	S_1 (8,7) / eV
Vakuum	1	1.306* [8]	1.032 [36]
Luft	≈ 1	1.29 [33]	1.003 [35]
Hexan	1.89	1.21 [32]	0,987 [34]
Chloroform	4.81	1.20 [32]	0.980 [34]
wässrige SDS-Lösung	-	1.271 [8]	0.979 [22]
wässrige (GT) ₁₅ -Lösung	-	1.25 [7]	-

*: Die (6,5)-SWNTs sind im getemperten Aerogel immobilisiert [8].

Der Wechsel vom Vakuum zu verschiedenen Lösungsmitteln mit größeren dielektrischen Konstanten wie Hexan und Chloroform zeigt eine bathochrome Verschiebung der S_1 -Übergänge verschiedener halbleitender SWNTs [34]. Weitere Beispiele für eine Verringerung der Exzitonenergie sind der Austausch von Luft gegen wässrige einzelsträngige Desoxyribonukleinsäure (ssDNA)- oder Tensidlösungen [31, 35]. In wässrigen Umgebungen würde, aufgrund der großen dielektrischen Konstante von Wasser ($\epsilon = 80$), eine größere bathochrome Verschiebung als für die organischen Lösungsmittel erwartet werden. Im Experiment zeigt sich jedoch, dass die Emissionsenergien in wässrigen ssDNA- oder Natriumdodecylsulfat (SDS)-Umgebungen größer sind. Das effektiv auf die Ladungen des Exzitons wirkende ϵ und die Exzitonenergie sind somit nicht nur vom Lösemittel, sondern auch von den Wechselwirkungen zwischen SWNT und den verwendeten Dispergierungsreagenzien abhängig. In den Experimenten von Haggemueller *et al.* besteht die ssDNA aus je 15 Guanin (G)- und Thymin (T)-Basen, was zu der Bezeichnung $(GT)_{15}$ führt [7]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten $(GT)_{16}$ -ssDNA-Oligomere sind analog zu diesen aufgebaut. Der Bedeckungsgrad und die Struktur des Dispergierungsmittels auf der SWNT bestimmen die Distanz zwischen SWNT-Oberfläche und den Wassermolekülen. Durch die im Verhältnis zu Dispergierungsreagenzien hohe dielektrische Konstante von Wasser und zusätzliche Wechselwirkungen der exzitonischen Ladungen mit dem permanenten Dipolmoment des Wassers wird die Exzitonenergie verringert. Die attraktiven und abstoßenden Wechselwirkungen V können mit dem Lennard-Jones-Potenzial in Abhängigkeit von den spezifischen Parametern C und C_n sowie dem Abstand der Ladungen r berechnet werden [37].

$$V = \frac{C_n}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (2.2)$$

Mit einer Verringerung des Abstands r steigen sowohl die attraktiven als auch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Dipolmoment und exzitonischer Ladung an. Zunächst dominieren bei der Ladungsannäherung die attraktiven Wechselwirkungen, während bei noch geringeren Abständen der repulsive Term das Potenzial bestimmt. Daher ist der Einfluss des Dipolmoments der Wassermoleküle auf die Abschirmung der Ladungen im Exziton umso geringer, je größer der Abstand zwischen den Wassermolekülen und der SWNT ist. Der Einfluss von Tensiden als Dispergierungsreagenzien auf die Eigenschaften der SWNTs soll in Abschnitt 2.4 näher diskutiert werden.

Unbeeinflusst von den Dispergierungsreagenzien ist das Innere der Nanoröhre. Nicht verschlossene SWNTs können mit Wasser gefüllt werden und es ist eine bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie zu beobachten [38]. Dieser Effekt wurde experimentell für Röhren mit einem Durchmesser ab 0.68 nm festgestellt. Damit fundierte Aussagen über die Exzitonenergie der (6,5)-SWNTs getroffen werden können, müssen diese zuerst von Röhren anderer Chiralitäten und weiteren Verunreinigungen abgetrennt und angereichert werden.

2.2 SWNT-Rohmaterialaufreinigung

Die photophysikalischen Eigenschaften einer SWNT-Probe sind von deren Zusammensetzung abhängig. Besteht das Interesse an den Eigenschaften einer bestimmten SWNT-Chiralität, sollte diese als einzige Spezies vorliegen. Befinden sich SWNTs verschiedener Chiralitäten mit zueinander passender Exzitonenergie in der zu untersuchenden Probe, können unerwünschte Effekte wie Energietransferprozesse zwischen diesen auftreten [39–42]. Als Folge dessen kann die PL-Quantenausbeute nicht mehr zuverlässig für die angeregte Chiralität bestimmt werden. Ein weiteres Problem bei der Untersuchung von nicht-aufgereinigten Proben sind Nanoröhrenaggregate, da sich in diesen die Exzitonen sowohl an den eigenen als auch an den Löschzentren der benachbarten Röhren löschen, wodurch die Quantenausbeute drastisch absinkt [43]. Dies beeinträchtigt die Durchführung von spektroskopischen Experimenten negativ, da nicht mehr genügend Intensität detektiert werden kann. Zusätzlich zu der verringerten Intensität ist die Exzitonenergie der Emission für SWNT-Bündel durch die Veränderung der dielektrischen Umgebung im Vergleich zu individualisierten Nanoröhren um wenige Millielektronenvolt bathochrom verschoben. Sind nun sowohl Bündel als auch einzelne SWNTs einer Chiralität in einer Suspension vorhanden, können sich die Emissionssignale überlagern, wodurch die Analyse der Signale erschwert wird. Für die hier angestrebte Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften einzelner (6,5)-SWNTs ist es deshalb notwendig, das SWNT-Rohmaterial erst zu entbündeln und anschließend chiral selektiv mit der (6,5)-Spezies anzureichern.

2.2.1 Beschallung des SWNT-Rohmaterials

Die Entbündelung von SWNT-Rohmaterial zu einer kolloidal stabilisierten SWNT-Suspension ist aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den lipophilen SWNTs und Wasser als Lösungsmittel nicht unmittelbar zu bewerkstelligen. Einerseits sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den aggregierten SWNTs im Bündel durch π - π -Wechselwirkungen groß. Andererseits verhindert die lipophile Oberfläche der SWNTs und SWNT-Aggregate die Herstellung einer kolloidal stabilen, wässrigen SWNT-Suspension.

Bevor einzelne SWNTs kolloidal stabilisiert werden können, müssen die Bündel aufgebrochen werden. Hierfür sind große Kräfte nötig, die auf kleinem Raum zwischen den aggregierten SWNTs ansetzen. Geeignete Methoden für die Entbündelung der Nanoröhren in wässriger Umgebung sind das Schermischen und die Behandlung mit Ultraschall [9, 44]. Da in dieser Arbeit die Entbündelung der Nanoröhren nur durch das Beschallen erfolgt, wird die Funktionsweise des Schermischens, die in der Dissertation von Hefner behandelt wird, nicht weiter erläutert [44]. Der Ablauf und die Funktionsweise der Röhrenentbündelung mit der Ultraschallmethode sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Bei der Ultraschallbehandlung des SWNT-Rohmaterials in Wasser verändert sich das Vorzeichen des Schalldrucks periodisch. Durch diese periodische Veränderung in μ s-Intervallen werden μ m-große Kavitationsbläschen in der Lösung gebildet. Ist das Vorzeichen des Schalldrucks negativ, wachsen die Bläschen an. Wechselt das Vorzeichen, komprimieren sich die Bläschen

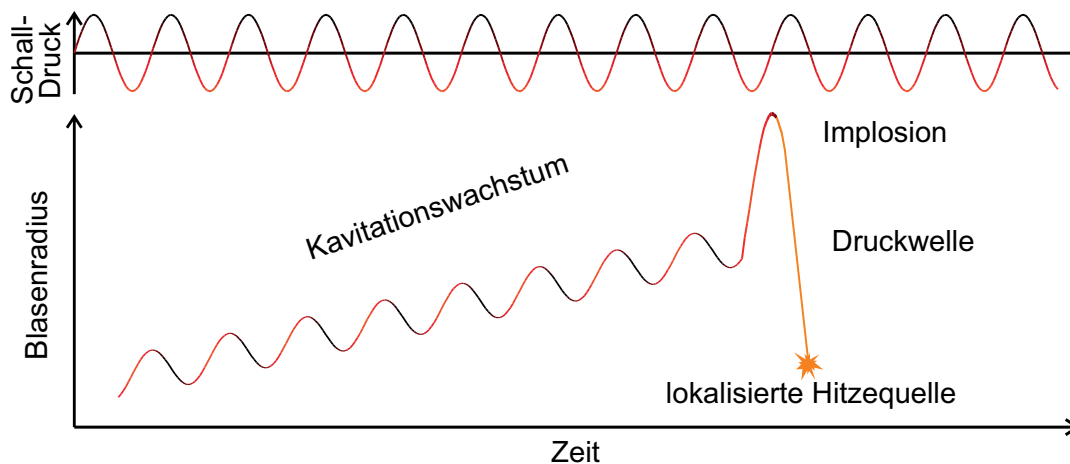


Abbildung 2.5: Das Schema zeigt die Ausbildung, das Wachstum und die Implosion von Kavitationsbläschen in Abhängigkeit von Zeit und Schalldruck. Die Implosion setzt Energie in Form von Wärme und einer Druckwelle frei. Gezeichnet nach Bang *et al.* [45].

fast auf die ursprüngliche Größe. Dieser Vorgang wiederholt sich in μs -Intervallen, bis die Bläschen ihre maximale Ausdehnung erreicht haben. Im nächsten Ultraschallzyklus dehnen sich die Bläschen über ihre stabile Grenze hinweg aus und implodieren am Maximum. Die Implosion gibt dabei die, während des Wachstums aufgenommene, Energie innerhalb weniger μs an ihre direkte Umgebung ab. Dabei entsteht eine Druckwelle und durch die Ausbildung einer lokalisierten Hitzequelle werden energiereiche ultraviolette UV-Photonen freigesetzt. Diese Druckwelle entwickelt Kräfte, die groß genug sind einzelne SWNTs vom Aggregat abzuspalten. Bei längerer Anwendungsdauer werden sukzessive einzelne SWNTs von den Aggregaten abgetrennt und in der Lösung kolloidal von Dispergierungsreagenzien wie Tensiden als individualisierte SWNTs stabilisiert. Als Nebeneffekt wird das Brechen von Nanoröhren und die Induktion von Defektstellen bei längerer Beschallungsdauer beobachtet. Dies führt dazu, dass die PL-Intensität abnehmen kann. Die Gründe hierfür sind, dass sich eine vorher verschlossene Röhre mit Wasser füllen kann oder durch die Defekte zusätzliche Löschzentren eingeführt werden und die Löschzentren durch das Brechen der Röhren als Löschzentren an Bedeutung gewinnen [9, 29, 38].

Die individualisierten SWNTs sind in wässriger Lösung aufgrund ihrer lipophilen Oberfläche nicht stabil und aggregieren ohne die Stabilisierung durch Dispergierungsreagenzien bei Aufeinandertreffen zweier SWNTs wieder. Daher wird während der Beschallung beispielsweise Natriumdesoxycholat und Natriumdodecylsulfat zugesetzt. Diese Amphiphile adsorbieren auf der SWNT-Oberfläche und schirmen sie so vor der hydrophilen Umgebung ab. Wie diese Tenside mit den Nanoröhren wechselwirken, soll jedoch erst in Abschnitt 2.4 genauer erläutert werden. Mit der Ultraschallbehandlung wird anstatt einer homogenen Suspension von individualisierten, chiralitätsreinen (6,5)-SWNTs eine Mischung aus mehreren Chiralitäten erhalten, in der teilweise noch Aggregate oder Katalysatorreste der Synthese vorhanden sind [3, 4, 44]. Die Auftrennung dieser Bestandteile erfolgt durch die Dichtegradientenultrazentrifugation.

2.2.2 Dichtegradientenultrazentrifugation und Dialyse

Die DGU ist eine Methode, bei der die Sortierung von Partikeln anhand ihrer Schwimmdichte unter der Einwirkung von großen Zentrifugalkräften erfolgt [3–5, 46]. Die Dichte $\rho_{(n,m)}$ der Nanoröhren im Vakuum kann anhand ihrer geometrischen Struktur bestimmt werden. SWNTs sind ausgehöhlte Zylinder mit dem Volumen V und der Masse m .

$$\rho_{(n,m)} = \frac{m}{V} \quad (2.3)$$

Die Masse ist vollständig in der Röhrenoberfläche A , welche ausschließlich aus Kohlenstoffatomen besteht, lokalisiert, wodurch $m \propto A$ gilt. Wird dieser Zusammenhang in die obige Gleichung eingesetzt, ist die Dichte proportional zum Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und indirekt proportional zum Radius r .

$$\rho_{(n,m)} \propto \frac{A}{V} = \frac{2\pi r \cdot h}{\pi r^2 \cdot h} = \frac{2}{r} \quad (2.4)$$

Nanoröhren mit größerem Radius besitzen somit im Vakuum eine geringere Dichte als kleinere [5]. Die relativen Dichten $\rho_{(n,m)}$ sind für verschiedene SWNT-Spezies in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2: Für einzelne SWNT-Chiralitäten sind der Durchmesser und die entsprechende Dichte angegeben. Die Dichte ist auf die der (6,5)-Chiralität normiert.

n	m	d / nm	C-Atome / 25 nm SWNT	$\rho_{(n,m)}$ / willk. Einh.
6	4	0.683	208	1.09
6	5	0.756	227	1.00
7	5	0.817	248	0.912
8	4	0.829	252	0.902
9	7	1.088	330	0.685

Wie schon aus Abschnitt 2.2.1 bekannt ist, müssen für die Stabilisierung der SWNTs in wässriger Umgebung amphiphile Tenside wie Natriumcholat (SC) oder SDS zugesetzt werden, die auf der SWNT-Oberfläche adsorbieren. Diese Modifikation der Oberfläche und die Füllung des Röhreninneren mit Wasser verändert die Abhängigkeit der Schwimmdichte vom Radius so, dass Nanoröhren mit kleinerem Radius eine geringere Schwimmdichte aufweisen können als größere [3, 4, 46]. Des Weiteren kann die Schwimmdichte von Röhren unterschiedlicher elektronischer Struktur so mit einer Kombination aus Tensiden modifiziert werden, dass die Röhren nach diesem Kriterium aufgetrennt werden. Die Tensidkombination muss dafür so gewählt werden, dass sie anhand der elektronischen Eigenschaften der SWNTs die Schwimmdichte von metallischen oder halbleitenden Röhren verändert [4].

In der Praxis wird in einem Zentrifugenröhrchen ein Dichtegradient aus wässrigen Tensidlösungen und Iodixanol hergestellt, von dem die Dichten der einzelnen Schichten des Gradienten bekannt sind. In einer dieser Schichten mit der Dichte in der Nähe des isopyknischen Punk-

tes der tensidstabilisierten SWNTs befindet sich das beschallte SWNT-Material. Die SWNTs können dann innerhalb einer gewissen Zeitspanne entsprechend ihrer Dichte in die einzelnen Schichten diffundieren. Gleichzeitig stellt sich ein linearer Dichtegradient durch die Durchmischung an den Grenzflächen ein. Die chirale Auftrennung der SWNTs erfolgt dann in einer Ultrazentrifuge [5]. In dieser wird der Dichtegradient mehrere Stunden zentrifugiert. Auf die SWNTs wirkt dabei eine Zentrifugalkraft in Höhe von $\approx 3 \cdot 10^5$ g. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

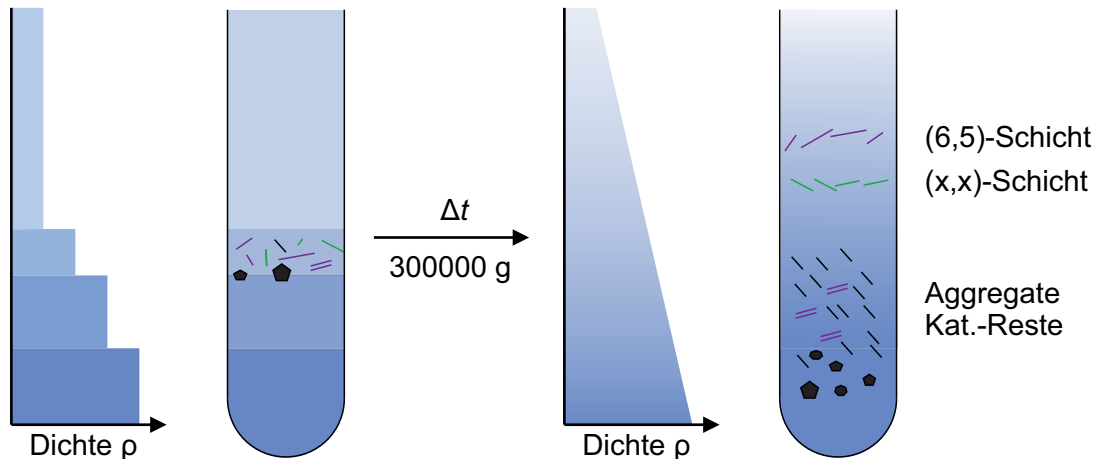


Abbildung 2.6: Zu sehen ist das geschichtete Zentrifugenröhrchen vor der Diffusion mit abgestuften Dichtegradienten und SWNT-Material in einer der Schichten und nach Diffusion mit anschließender Ultrazentrifugation. Gezeichnet nach Green *et al.* [5].

Die SWNTs befinden sich nach der DGU am jeweiligen isopyknischen Punkt in unterschiedlichen Schichten entsprechend ihrer Schwimmdichte. Die Kohlenstoffnanoröhren mit gleicher Schwimmdichte können nun fraktioniert und mittels Absorptionsspektroskopie auf ihre Chiralität und Verunreinigungen hin untersucht werden. Um ein möglichst großes Probenvolumen zu erhalten, wird dieser Vorgang nicht nur für ein Zentrifugenröhrchen durchgeführt, sondern parallel mit bis zu sechs. Die Fraktionen ähnlicher Reinheit werden anschließend vereinigt. Da in dieser Arbeit die Wechselwirkungen von verschiedenen Tensiden mit der SWNT-Oberfläche untersucht werden sollen, muss zunächst eine Umgebung geschaffen werden, die frei von Stoffen wie Iodixanol ist. Zusätzlich soll in der im Weiteren zu verwendenden Ausgangslösung kein Tensidgemisch mehr vorhanden sein.

Um diese Voraussetzungen zu schaffen, ist die Dialyse eine geeignete Methode. Hierbei wird der Effekt des Konzentrationsausgleichs zwischen der zu dialysierenden Lösung und dem Dialysemedium genutzt, welche durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind. Die Membran ermöglicht es nur Partikeln und Molekülen hindurch zu diffundieren, deren Masse kleiner ist als die für die Membran spezifizierte.

Als Dialysemedium wird ein in Wasser gelöstes Tensid mit bestimmter Konzentration gewählt und das Medium wird in festen Intervallen ausgetauscht. Das Entfernen der Fremdstoffe erfolgt somit kontinuierlich durch das Einstellen des Konzentrationsgleichgewichts zwischen

SWNT-Suspension und Medium. Das Austauschen des Dispergierungstensids ist bei dieser Methode nur innerhalb gewisser Einschränkungen möglich. Eine andere Methode, die für die Untersuchung des Tensidaustausches eines definierten SWNT-Ensembles besser geeignet ist, wird in Kapitel 4 vorgestellt. Zunächst sind aber die Eigenschaften der Tenside, die für diese Experimente verwendet werden, von Interesse.

2.3 Dispergierungsreagenzien für Kohlenstoffnanoröhren

Schon bei der Herstellung von Suspensionen mit entbündelten, chiral aufgetrennten Kohlenstoffnanoröhren sind die Chemisorption und die Physisorption von Dispergierungsreagenzien auf der Kohlenstoffoberfläche von zentraler Bedeutung. Die Effizienz und die Selektivität der Auftrennung sind abhängig von den verwendeten Dispergierungsreagenzien [3, 4, 47–51]. Eine kolloidale Stabilisierung der Nanoröhren ist durch die Verwendung von ssDNA oder durch Aminosäuren möglich [6, 52, 53]. Häufiger werden für die kolloidale Stabilisierung einzelner SWNTs in wässriger Umgebung jedoch Tenside verwendet.

Gemein ist dieser Stoffklasse, dass die einzelnen Stoffe Amphiphile sind, die sowohl hydrophile als auch lipophile Struktursegmente besitzen. Diese können sich dabei deutlich in ihrer Struktur und ihrer Ladung unterscheiden. Die Zusammensetzung der lipophilen Segmente reicht hierbei von einfachen Kohlenwasserstoffketten bis hin zu verknüpften Kohlenstoffringen und deren Mischformen. Wird die Ladung der Tenside untersucht, lassen sie sich in kationische, zwitterionische, ungeladene und anionische Tenside unterteilen. Da in dieser Arbeit überwiegend die Wechselwirkungen zwischen anionischen Tensiden und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren der (6,5)-Chiralität untersucht werden, sollen die zugehörigen Tenside Natriumcholat (SC), Natriumdesoxycholat (DOC) und Natriumdodecylsulfat (SDS) und deren Eigenschaften hier vorgestellt werden.

2.3.1 Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Tenside

Natriumdodecylsulfat ist ein amphiphiler Schwefelsäureester der Summenformel $C_{12}H_{25}NaO_4S$. Das Molekülanion besteht aus einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette, an die als hydrophile Kopfgruppe eine einfach negativ geladene Sulfatgruppe gebunden ist. Die Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen ermöglichen eine Drehung um die Bindungsachse, wodurch die Alkylkette mobil ist. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.7 ohne das positiv geladene Natriumgegenion dargestellt. Dieses ist hydratisiert und befindet sich aufgrund von elektronischen Anziehungskräften in der Nähe der negativ geladenen Sulfatgruppe.

Die amphiphile Struktur von SDS mit der langen lipophilen Kohlenwasserstoffkette lässt vermuten, dass dieses in Wasser schwer löslich ist. Trotzdem besitzt SDS mit $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine gute Löslichkeit in Wasser [54]. Dies ist durch die Bildung von Tensidaggregaten, den sogenannten Mizellen, erklärbar. Deren Zusammensetzung und die Struktur für die hier vorgestellten Tenside werden, nach der für das Verständnis nötigen Herleitung des Bil-

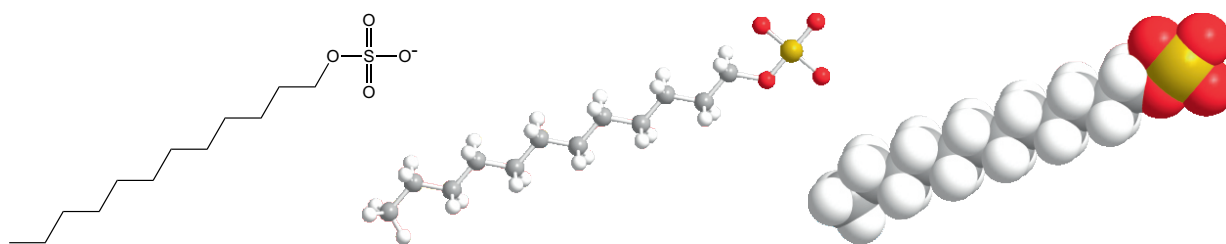


Abbildung 2.7: Links ist die Strukturformel von Dodecylsulfat dargestellt. Die dreidimensionale Struktur ist mittig als Kugelstab-Modell und auf der rechten Seite als Kalottenmodell dargestellt. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß, Sauerstoffatome rot und Schwefelatome gelb eingefärbt.

dungsmechanismus und der Diskussion von thermodynamischen Parametern, in Abschnitt 2.3.3 erläutert. Anschließend werden die Wechselwirkungen von Tensiden mit der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren in 2.4 diskutiert.

Nicht nur linear aufgebaute Tenside wie SDS wechselwirken mit der Oberfläche von SWNTs, sondern auch komplexer aufgebaute Moleküle. Zwei Beispiele hierfür sind Natriumcholat und Natriumdesoxycholat. Die Struktur von Natriumcholat basiert auf einem starren Steroidgrundgerüst, das aus annelierten Kohlenstoffsechsringen und einem Fünfring besteht [55]. An diese Kohlenstoffringe mit insgesamt zehn Stereozentren sind drei Hydroxygruppen gebunden. Wird die Strukturformel auf der linken Seite in Abbildung 2.8 betrachtet, ist zu erkennen, dass alle Hydroxyfunktionen nach hinten gerichtet sind. Diese funktionellen Gruppen sind im Gegensatz zum Kohlenstoffgrundgerüst polar und hydrophil. Die deprotonierte Carboxylgruppe ist ebenso polar und durch die sterischen Effekte einer Methylgruppe auf derselben Seite verankert wie die Hydroxygruppen [56]. Das hydratisierte Natriumgegenion ist der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung 2.8 weggelassen.

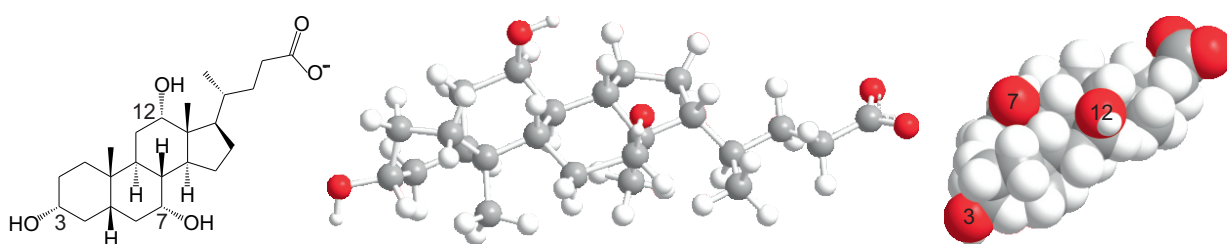


Abbildung 2.8: Links ist die Strukturformel von Cholat zweidimensional, mittig dreidimensional als Kugelstab-Modell und auf der rechten Seite raumausfüllend dargestellt. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß und Sauerstoffatome rot.

Die dreidimensionale Ansicht dieses Molekülanions ist in Abbildung 2.8 mittig und rechts dargestellt. Auf der rechten Seite ist die konkave, polare Oberfläche des Moleküls dem Betrachter zugewandt, die durch die drei α -ständigen Hydroxygruppen in den Positionen 3, 7, 12 und die deprotonierte Säurefunktion definiert wird. [56]. Dementsprechend befinden sich auf der vom Betrachter abgewandten konvexen β -Seite ausschließlich die unpolaren C–H- und

C–C-Bindungen. Diese Molekülseite besitzt somit eine lipophile Oberfläche. Der amphiphile Charakter von SC resultiert also nicht aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette, sondern aus einer hydrophilen und einer lipophilen Seite des Moleküls [57].

Dem SC sehr ähnlich ist Natriumdesoxycholat. Die DOC-Strukturformel besitzt das selbe Steroidgrundgerüst aus Kohlenstoffringen wie SC. Der Unterschied zwischen beiden Tensiden ist durch das Fehlen einer Hydroxyfunktion im Vergleich zu SC begründet. In Abbildung 2.9 links ist die Substitution der α -ständigen Hydroxygruppe in Position 7 durch ein Wasserstoffatom zu erkennen. Das Natriumion wird der negativ geladenen Säuregruppe zugeordnet und ist in der Abbildung nicht dargestellt. Trotz einer fehlenden Hydroxyfunktion ist auch hier die Geometrie des Moleküls durch die vielen, im Molekül vorhandenen Stereozentren und die rigiden Kohlenstoffringe eindeutig definiert [56].

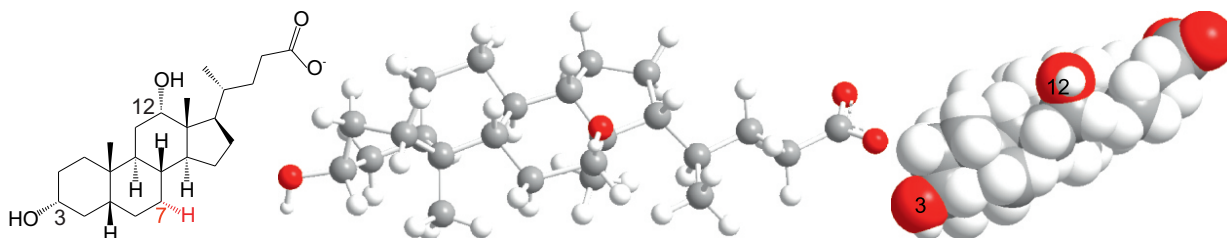


Abbildung 2.9: Links ist die Strukturformel von Desoxycholat zweidimensional dargestellt. Die dreidimensionale Struktur ist mittig als Kugelstab-Modell und auf der rechten Seite raumausfüllend dargestellt. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß und Sauerstoffatome rot markiert.

Durch die fehlende Hydroxygruppe verkleinert sich die hydrophile Oberfläche von DOC im Vergleich zu SC. Diese ist bei DOC ebenfalls durch die konkave Oberfläche mit den zwei α -ständigen Hydroxygruppen in den Positionen 3 und 12 sowie die deprotonierte Säurefunktion definiert. Trotz einer fehlenden Hydroxyfunktion beruht der amphiphile Charakter von DOC analog zu SC auf zwei Molekülseiten mit unterschiedlichen Eigenschaften [56, 57]. Da sich die hydrophile Oberfläche verringert, zeigt sich im Umkehrschluss die lipophile Oberfläche im Vergleich zu SC vergrößert. Diese Änderung des Flächenverhältnisses wirkt sich auf die Mizellenbildung und die Wechselwirkungen des Tensids mit den SWNTs aus. Die entsprechenden Größen werden in Abschnitt 2.3.3 verglichen.

Generell gilt jedoch für Tenside, dass sie mit den lipophilen Flächen und Struktursegmenten in wässriger Umgebung an die lipophile SWNT-Oberfläche adsorbieren oder Mizellen ausbilden. Die sukzessive Mizellenbildung erfolgt dabei aber nicht kinetisch unabhängig voneinander, sondern kooperativ [58].

2.3.2 Kooperativität

Kooperativität ist bei vielen Reaktionsarten mit mehreren Reaktions- oder Adsorptionsstufen zu finden und beschreibt, ob das Erreichen der nächsten Stufe eines Systems bevorzugt im

Vergleich zur vorherigen ist [59–62]. In vielen Fällen erfolgt die Mizellenbildung von Tensiden kooperativ, weshalb es nötig ist, zuerst die Eigenschaften von kooperativen Systemen zu erläutern.

Die kooperativen Eigenschaften werden an einem allosterischen Modellsystem erläutert. Im alltäglichen Leben ist dieses bei der Bindung von Sauerstoff an Hämoglobin zu finden [59, 60, 63]. Das einfachste System, in dem Kooperativität auftreten kann, besteht aus Akzeptoren mit zwei aktiven Bindungszentren A–A und einzähnigen Liganden B [62, 64]. Die beiden Liganden B können jeweils mit den Akzeptorstellen von A–A eine Bindung ausbilden. Zuerst wird in Abbildung 2.10 ein Äquivalent B angelagert und in dem anschließenden Schritt der Akzeptor abgesättigt. Aufgrund der Entartung von A–A · B findet sich nach Gleichung 2.5 für das erste Gleichgewicht ein Vorfaktor von 2 und für das zweite Gleichgewicht einer von 0.5 [65].

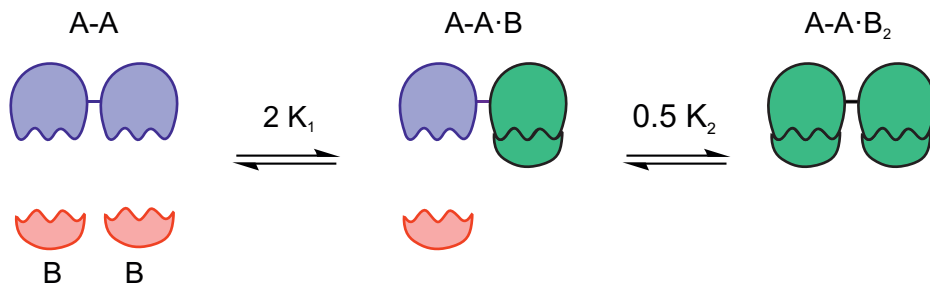


Abbildung 2.10: Gezeigt ist die schrittweise Anlagerung von Ligand B an ein Akzeptorsystem A–A mit zwei Akzeptorpositionen.

In diesem System stehen drei Zustände miteinander im Gleichgewicht. Der Akzeptor kann durch Bindung von einem Liganden an eine beliebige Akzeptorposition in den teilweise gebundenen Zustand überführt werden. Bindet ein weiterer Ligand an den Akzeptor, sind alle Positionen belegt. Die Gleichgewichte für diese Reaktionen sind [62]:

$$\begin{aligned}
 2K_1 &= \frac{[A-A \cdot B]}{[A-A] \cdot [B]} \\
 0.5K_2 &= \frac{[A-A \cdot B_2]}{[A-A \cdot B] \cdot [B]}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Die Analyse der Reaktion anhand der Gleichgewichte steht für eine mikroskopische Betrachtungsweise. Ist die Bindungsreaktion nicht kooperativ, erreicht das System den nächsten Zustand unabhängig davon, welche Ausgangssituation vorliegt. Eine Teilbesetzung des Akzeptors ist damit genauso wahrscheinlich wie die Besetzung der zweiten Akzeptorstelle und es gilt $K_1 = K_2$. Ob ein Vorgang kooperativ ist, wird anhand des Verhältnisses α von K_2 zu K_1 beurteilt [64].

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1}
 \tag{2.6}$$

$\alpha = 1$ steht somit für nicht-kooperative Vorgänge. Die Untersuchung mikroskopischer Zustände zur Bestimmung der Kooperativitätsausprägung ist jedoch nicht immer praktikabel, deshalb

wird der Einfluss von α auf das makroskopische System betrachtet. Eine geeignete Größe ist bei allosterischer Kooperativität der Besetzungsgrad θ_A [62]. Dieser gibt an, welcher Anteil aller Akzeptorstellen mit Liganden besetzt ist. Im Falle des Modellsystems ist der Besetzungsgrad:

$$\theta_A = \frac{0.5 \cdot [A-A \cdot B] + [A-A \cdot B_2]}{[A-A]} \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.11 sind sowohl die Anteile an mikroskopischen Spezies als auch der makroskopisch messbare Besetzungsgrad θ_A für das Modellsystem in Abhängigkeit von der normierten Ligandenkonzentration $B_{0.5}^{-1} \cdot [B]$ dargestellt. Der Normierungsfaktor $B_{0.5}^{-1}$ ist die inverse Konzentration von $[B]$ bei einem Besetzungsgrad von $\theta_A = 0.5$. Die Häufigkeit des Intermediats wird durch eine Gauß-Kurve beschrieben, die des vollständig abgesättigten Systems durch eine sigmoide Kurve und der Besetzungsgrad ist die Superposition beider Kurven.

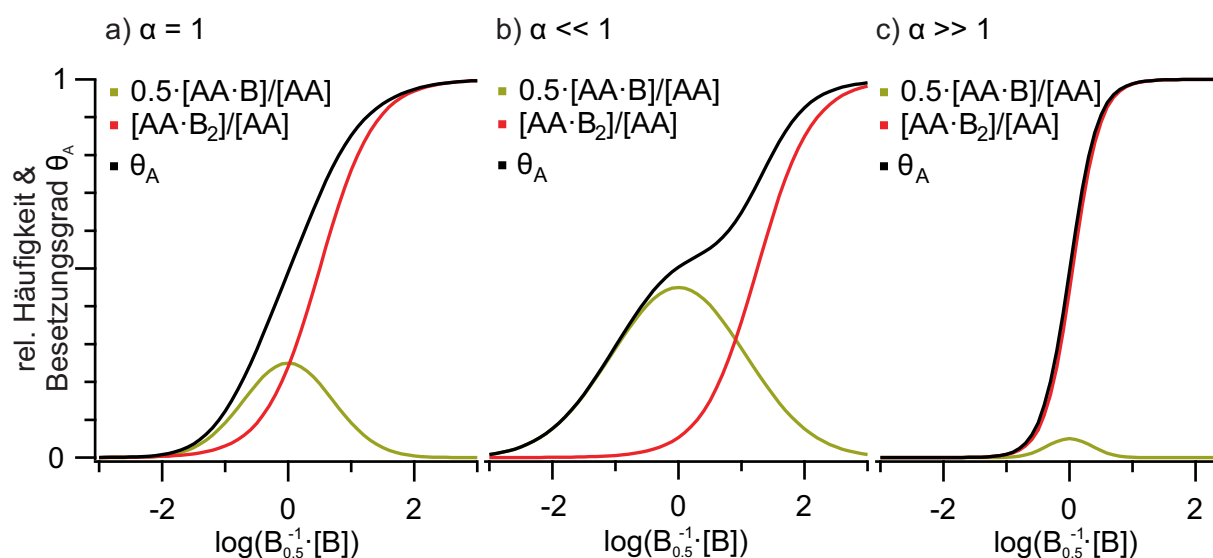


Abbildung 2.11: Aufgetragen sind jeweils die relative Häufigkeit der einzelnen Spezies und der Besetzungsgrad der Akzeptorstellen θ_A in Abhängigkeit von der mit $B_{0.5}^{-1} = 1/[B]_{(\theta_A=0.5)}$ normierten Ligandenkonzentration $[B]$. In a) ist das Modellsystem ohne, in b) mit stark negativ ausgeprägter ($\alpha \ll 1$) und in c) mit stark positiv ausgeprägter Kooperativität ($\alpha \gg 1$) zu sehen.

Der Besetzungsgrad des nicht-kooperativen Modells ($\alpha = 1$) in Abbildung 2.11 a) zeigt sigmoides Verhalten und das Intermediat ist über einen großen Bereich von $[B]$ vorhanden [62]. Daher ist bei kleinen Ligandenkonzentrationen das Intermediat die Majoritätsspezies und wird erst bei größeren Konzentrationen von $[B]$ vom vollbesetzten Akzeptor als solche abgelöst. Ist nach der ersten Ligandenbindung die zweite Akzeptorstelle sterisch blockiert, hemmt der bereits gebundene Ligand die Absättigung des Systems. Der teilweise besetzte Akzeptor nimmt somit keinen weiteren Liganden auf. Dadurch ist K_1 größer als K_2 und es gilt $\alpha \ll 1$. Wie in Abbildung 2.11 b) zu erkennen ist, bleibt $A-A \cdot B$ über weite Konzentrationsbereiche von B die Majoritätsspezies.

Die Bindung eines Liganden kann den Akzeptor andererseits so beeinflussen, dass die Bindung eines weiteren Liganden gegenüber dem ersten Bindungsvorgang energetisch begünstigt ist. In der Natur verläuft beispielsweise die Bindung von Sauerstoff an Hämoglobin positiv kooperativ [63]. Als Ursache für Kooperativität wird die Veränderung der geometrischen oder elektronischen Struktur des Akzeptors diskutiert, wodurch entweder sterische Hinderung entfällt oder das System einen energetisch günstigeren Zustand erreicht [60, 66, 67]. Das Intermediat $A-A \cdot B$ ist im kooperativen Modellsystem ($\alpha \gg 1$) in Abbildung 2.11 c) immer die Minoritätsspezies und es findet sich bei der Reaktion als Majoritätsspezies entweder der unbesetzte Akzeptor $A-A$ oder für größere Ligandenkonzentrationen $A-A \cdot B_2$. Das Umschalten zwischen zwei Spezies bei kooperativen Systemen ist ähnlich zu der Funktion von Transistoren, die selbst bei kleinsten Strömen von „aus“ auf „ein“ schalten. Besonders im positiv kooperativen Modellsystem ist die Änderung des Besetzungsgrads von $\theta_A = 0$ zu $\theta_A = 1$ innerhalb eines vergleichsweise geringen Konzentrationsfensters als steiler sigmoider Kurvenverlauf zu beobachten.

Die Analyse der Kooperativität erfolgt mit einer Hill-Auftragung [62, 68]. In dieser wird der Logarithmus aus dem Verhältnis der besetzten (θ_A) zu den unbesetzten ($1 - \theta_A$) Akzeptorstellen gegen den Logarithmus der Ligandenkonzentration $[B]$ aufgetragen, welche mit der inversen Konzentration von $[B]$ bei der Hälfte aller besetzten Akzeptorstellen $B_{0.5}^{-1} = 1/[B]_{(\theta_A=0.5)}$ normiert wird. Bei einem Bedeckungsgrad von 0.5 gilt damit:

$$\log(\theta_A/(1 - \theta_A)) = 0 \text{ und } \log(B_{0.5}^{-1} \cdot [B]) = 0 \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.12 sind die Wertepaare der Modellsysteme für die ausgeprägte positive ($\alpha \gg 1$), negative ($\alpha \ll 1$) und keine Kooperativität ($\alpha = 1$) in einer Hill-Auftragung dargestellt.

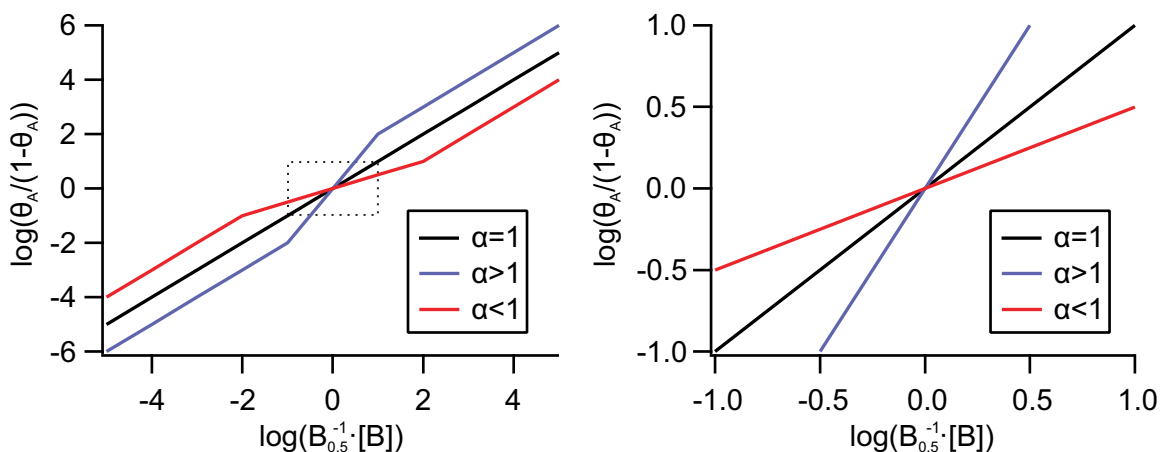


Abbildung 2.12: Die Hill-Darstellung zeigt in einer doppellogarithmischen Auftragung die Abhängigkeit des relativen Besetzungsgrades des Modellsystems von der normierten Ligandenkonzentration. Die schwarze Kurve beschreibt das System ohne kooperativen Einfluss, die rote Kurve negative Kooperativität und die blaue die positive Kooperativität bei der Ligandenbindung. Rechts ist der markierte Bereich um den Ursprung vergrößert dargestellt.

Ein System ohne Kooperativität weist für eine Erhöhung der Konzentration $[B]$ über den gesamten Konzentrationsbereich eine lineare Zunahme des logarithmierten Verhältnisses von besetzten zu unbesetzten Akzeptorstellen mit der Steigung 1 auf [62]. Dies gilt auch für den Fall mit positiver und negativer Kooperativität für sehr große und sehr geringe Ligandenkonzentrationen, da die Steigung hier nur durch die Erstbesetzungen des Akzeptors oder die Besetzung der letzten Akzeptorstelle beeinflusst wird. Deshalb wird die Steigung am Ursprung in der Hill-Auftragung bestimmt, da hier die Hälfte aller Akzeptorstellen besetzt sind. Die Steigung wird als Hill-Koeffizient n_H bezeichnet. n_H ist für negative Kooperativität kleiner und für positive größer als 1.

Da in dieser Arbeit Akzeptor-Ligandensysteme mit einer deutlich größeren Anzahl an Akzeptorpositionen behandelt werden, wird das Modellsystem in Abbildung 2.13 auf N Akzeptorstellen erweitert [62].

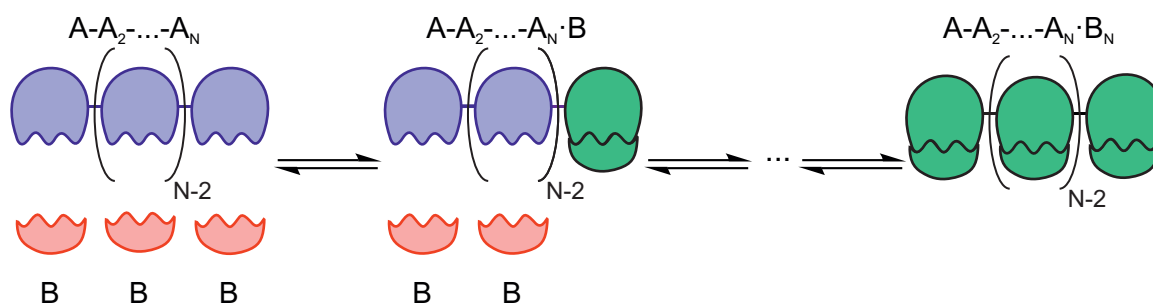


Abbildung 2.13: Das allosterische Modellsystem ist auf N Akzeptorstellen mit $N + 1$ Gleichgewichtszuständen erweitert.

Im allosterischen Modellsystem mit N Akzeptorstellen stehen $N + 1$ Zustände miteinander im Gleichgewicht. Bei negativer Kooperativität dominiert das Intermediat mit einer besetzten Akzeptorposition die relative Häufigkeit über einen großen Konzentrationsbereich, weil die Anlagerung von weiteren Liganden nach dem ersten Schritt gehemmt ist [62]. Dabei wird eine Aufweitung der Gauß-Kurve aus Abbildung 2.11 b) und das Auftreten weiterer Intermediate mit ansteigender Konzentration beobachtet. Somit nimmt mit anwachsendem $[B]$ die Häufigkeit der mehrfach besetzten Akzeptormoleküle zu. Gibt es im Modell keine Kooperativität, treten die Intermediate bei geringeren Ligandenkonzentrationen auf. Umso mehr Akzeptorstellen N pro Akzeptormolekül bereitstehen, desto mehr Intermediate sind auch nachweisbar.

Bei Systemen mit positiver Kooperativität ($\alpha \gg 1$) liegen der einfach besetzte Akzeptor und die mehrfach besetzten Intermediate wie im Modellsystem mit zwei Akzeptorstellen als Minoritätsspezies vor [62]. Die Majoritätsspezies sind der unbesetzte und der vollständig besetzte Akzeptor. Die Änderung des Besetzungsgrades in Abhängigkeit von N ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

Der Besetzungsgrad weist für alle N in kooperativen Systemen ($\alpha \gg 1$) einen sigmoiden Kurvenverlauf auf. Die Steigung bei $\theta_A = 0.5$ nimmt mit steigender Akzeptorstellenanzahl zu. Um vergleichbare Werte für den Übergang von unbesetzten zu vollständig besetzten Akzep-

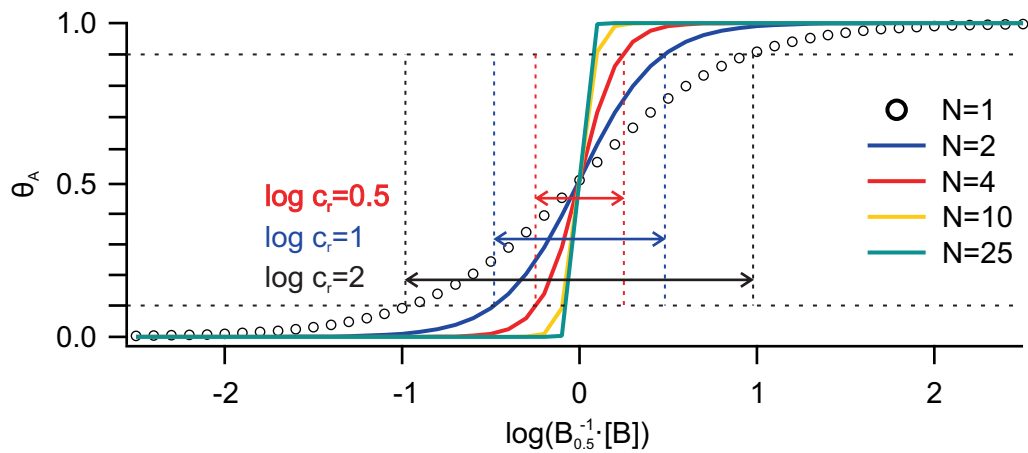


Abbildung 2.14: Der Besetzungsgrad kooperativer Akzeptorsysteme $2 \leq N \leq 25$ ist gegen die normierte, logarithmierte Ligandenkonzentration $[B]$ aufgetragen. $N = 1$ ist die Referenzkurve eines Systems ohne Kooperativität. Zusätzlich ist der logarithmierte Wert des Umschaltfensters $\log(c_r)$ dargestellt und angegeben.

torstellen zu erhalten, wird das Umschaltfenster c_r eingeführt [69]. Innerhalb dessen ändert sich das Verhältnis von unbesetzten zu besetzten Akzeptorstellen von 9:1 zu 1:9, wodurch der Besetzungsgrad θ_A von 0.1 auf 0.9 ansteigt. Das Umschaltfenster ist als das Verhältnis der Ligandenkonzentrationen bei diesen beiden Werten definiert.

$$c_r = \frac{[B]_{(\theta_A=0.9)}}{[B]_{(\theta_A=0.1)}} \quad (2.9)$$

Wird der Besetzungsgrad gegen eine logarithmierte Ligandenkonzentration aufgetragen, muss der Logarithmus ebenfalls auf das Umschaltfenster angewendet werden.

$$\log(c_r) = \log([B]_{(\theta_A=0.9)}) - \log([B]_{(\theta_A=0.1)}) \quad (2.10)$$

Die logarithmierten Umschaltfenster $\log(c_r)$ sind in Abbildung 2.14 durch die waagrechten Pfeile gekennzeichnet. Mit steigendem N wird das Konzentrationsfenster, in dem $\theta_A = 0.1$ zu $\theta_A = 0.9$ ansteigt, kleiner. Makroskopische Systeme werden als positiv kooperativ bezeichnet, wenn $\log(c_r) < 2$ gilt [62].

Ab $N = 25$ wird innerhalb eines kleinen Konzentrationsfensters ein großer Sprung des Besetzungsgrades beobachtet. Dieser ist charakteristisch für das „alles oder nichts“-Verhalten von kooperativen Vorgängen.

Die Analyse von kooperativen Systemen mit großen N und $\alpha \gg 1$ zeigt, dass sich c_r dem Wert $2/N$ annähert und n_H in der Hill-Auftragung ungefähr dem Wert von N [62]. Diese Hill-Auftragung ist für $N = 25$ in Abbildung 2.15 gezeigt.

Der Hill-Koeffizient n_H errechnet sich aus der Steigung $\Delta y / \Delta x = 10 / 0.4 = 25$. Dieser Zusammenhang kann in Systemen mit allosterischer Kooperativität genutzt werden, um aus der Steigung der Hill-Auftragung die Anzahl an Liganden zu berechnen.

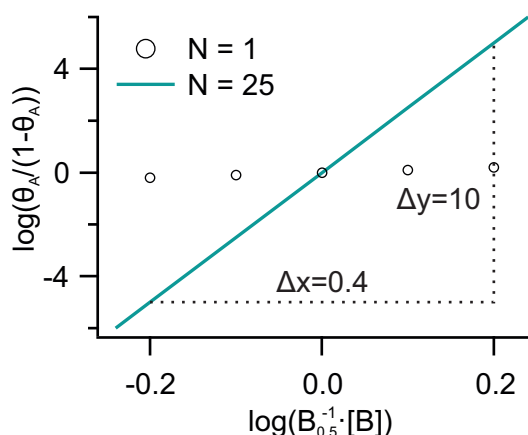


Abbildung 2.15: Die Hill-Auftragung eines allosterisch kooperativen Systems erlaubt es über die Steigung n_H die Akzeptorstellenanzahl N zu bestimmen.

Anwendung findet dieses Modell in dieser Arbeit bei der Anlagerung von SC-Molekülen an (6,5)-SWNTs in Kapitel 6. Die SWNTs agieren als Akzeptoren mit N Bindungspositionen und die Tenside als einzähnige Liganden, die diese Positionen besetzen. Die Konkurrenzreaktion der Tenside in wässrigem Medium ist die Aggregation zu Tensidmizellen. Die Bildung der Mizellen verläuft häufig kooperativ [58, 70]. Im nächsten Abschnitt werden die thermodynamischen Größen für die Mizellenbildung hergeleitet.

Auf makroskopischer Ebene weisen diese Modelle bei der Analyse der Kooperativität ähnliche Eigenschaften wie das allosterische Modell auf, weshalb die in diesem Kapitel hergeleiteten Zusammenhänge für die spätere Analyse verwendet werden [62].

2.3.3 Mizellenbildung

Tenside neigen wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben aufgrund ihres amphiphilen Charakters dazu die Tensidmizellen kooperativ auszubilden. In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Parameter bei der Mizellenbildung und die Gründe der Ausbildung der Mizellen mit einer bevorzugten Monomeranzahl hergeleitet [70].

In wässriger Lösung orientieren sich die Tensidmoleküle so, dass sich lipophile Segmente eines Moleküls an die lipophilen Segmente eines anderen Tensidmoleküls anlagern und sich die hydrophilen Molekülteile zum Wasser hin ausrichten. Diese Anlagerung erfolgt sukzessiv nicht nur an Monomere, sondern auch an Dimere, Trimere etc. und schließlich n-mere.



Hierbei wird die lipophile Oberfläche eines Aggregates, die mit Wasser in Berührung ist, schrittweise minimiert, bis nur noch die polaren, hydrophilen Kopfgruppen mit Wasser in Kontakt sind. Im Inneren des Aggregates entsteht so eine organische Phase.

Damit eine Aggregation von Monomeren an n-mere stattfinden kann, muss das Tensid als

Monomer in Lösung vorliegen. Die Tensidkonzentration $[S]_T$ und die Temperatur ϑ spannen die Fläche des Phasendiagramms von wässrigen Tensidlösungen auf. In Abbildung 2.16 ist schematisch ein Phasendiagramm eines typischen Tensids gezeigt.

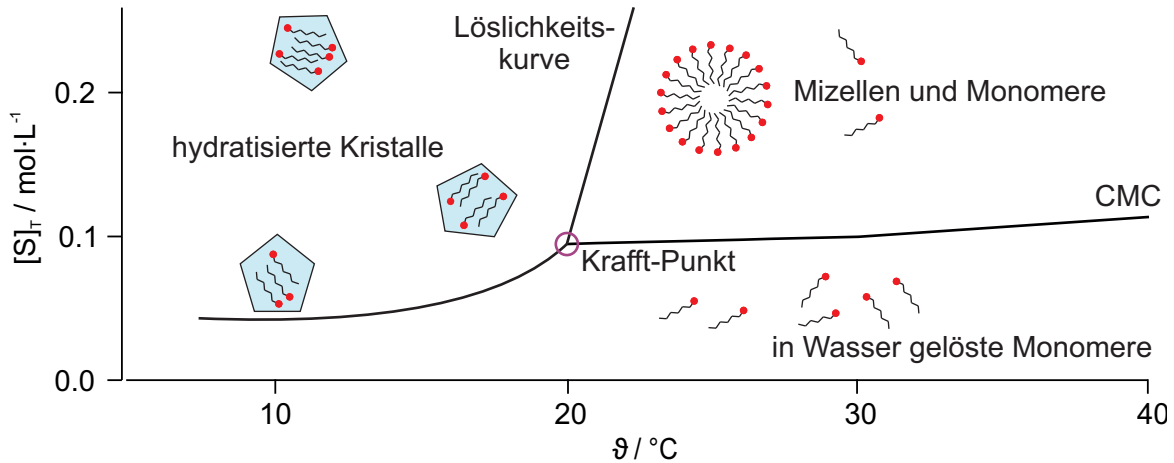


Abbildung 2.16: Gezeigt ist das Phasendiagramm eines Tensids mit Löslichkeitskurve, kritischer Mizellenkonzentration CMC, Krafft-Punkt und den einzelnen Phasen in Abhängigkeit von Tensidkonzentration $[S]_T$ und Temperatur ϑ . [70]

Die Konzentration und Temperatur legen fest, ob das gelöste Tensid entweder als Monomer, mizellar oder als hydratisierter Kristall vorliegt. Die Löslichkeitskurve und die kritische Mizellenkonzentration (CMC) definieren an ihrem Schnittpunkt einen Tripelpunkt (Krafft-Punkt) an dem sowohl Monomer, Mizelle und hydratisierter Kristall in Lösung vorliegen [71]. Ist die Konzentration des Tensids $[S]_T$ größer als der Wert der Löslichkeitskurve bei einer bestimmten Temperatur, liegen in der Lösung hydratisierte Kristalle vor. In diesen sind die Monomere fest gebunden und stehen weder für die Mizellenbildung noch Tensidadsorptionsvorgänge zur Verfügung. Monomere als Majoritätsspezies liegen vor, wenn die Tensidkonzentration sowohl unterhalb der Löslichkeitskurve als auch unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration liegt. Die Konzentrationen dieser beiden Phasengrenzen sind temperaturabhängig [70, 72].

Der Beginn der Mizellenbildung ist durch zwei Kenngrößen reglementiert. Die Temperatur des tensidspezifischen Tripelpunkts, an dem das Tensid sowohl in Form von hydratisierten Kristallen, als Monomer und in Mizellen vorliegt, wird Krafft-Temperatur genannt. Diese ist ein Maß für die nötige Mindesttemperatur der Lösung, ab der Mizellen gebildet werden können. Die CMC ist die Tensidschwellenkonzentration, ab der die Mizellenbildung stattfinden kann. Soll also die Bildung der Mizellen forciert werden, muss die Temperatur oberhalb der Krafft-Temperatur liegen und die Konzentration muss größer sein als die kritische Mizellenkonzentration bei dieser Temperatur.

Die Bildung einer Mizelle beginnt mit der Bildung eines Dimers, an das sich schrittweise weiteres Tensid anlagert. Unterhalb der CMC erhöht die Zugabe von Tensid zur Lösung dabei nur die Monomerkonzentration. Wird die CMC überschritten, wird das zugegebene Tensid bei der Bildung von Mizellen verbraucht und die Monomerkonzentration in der Lösung verändert

sich nur noch marginal [73, 74]. Die Mizellen unterscheiden sich je nach Tensid in Struktur und der Mizellengröße N , die die Anzahl der Monomere angibt, aus der eine Mizelle gebildet wird. Da es je nach Mizellengröße unterschiedlich viele Anlagerungsvorgänge gibt, muss in einem isodesmischen Bildungsmodell für jeden dieser das entsprechende Gleichgewicht betrachtet werden [70].

$$K_n = \frac{[S_n]}{[S][S_{n-1}]} \quad (2.12)$$

Da diese Vorgehensweise bei Mizellen mit großem N unpraktikabel ist, werden anstelle des isodesmischen Modells andere, wie beispielsweise das Phasentrennungsmodell, verwendet.

Die Randbedingungen des Phasentrennungsmodells sind, dass im Gleichgewicht nur eine bevorzugte Mizellengröße und das Monomer in relevanten Konzentrationen vorliegen [70]. Weiterhin ist die Bildung einer Phase im Inneren der Mizelle begünstigt, da hierdurch energetisch ungünstige Wechselwirkungen von lipophilen Oberflächen mit der hydrophilen Umgebung minimiert werden. Die Anlagerung von Monomer an, noch nicht vollständig ausgebildete, Mizellen verläuft kooperativ.

Das chemische Potenzial des Tensids in der entstehenden Mizelle $\mu^0(\text{Mizelle})$ ist die Summe aus dem chemischen Potenzial des Tensids als Monomer im Lösungsmittel $\mu^0(\text{LM})$ und $R \cdot T \cdot \ln[S]_{\text{CMC}}$, wobei $[S]_{\text{CMC}} = \text{CMC}$ gilt [70].

$$\mu^0(\text{Mizelle}) = \mu^0(\text{LM}) + R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (2.13)$$

Durch das Umformen der obigen Gleichung kann die freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 für das Tensid berechnet werden [70, 75].

$$\Delta G_{\text{Miz}}^0 \equiv \mu^0(\text{Mizelle}) - \mu^0(\text{LM}) = R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (2.14)$$

Die obige Gleichung ist im Phasentrennungsmodell dazu geeignet näherungsweise ΔG_{Miz}^0 und damit die Tendenz zur Mizellenbildung zu bestimmen. Das Modell berücksichtigt jedoch nicht alle Eigenschaften bei der Bildung einer Mizelle. Der Beginn der Bildung wird in diesem Modell hinreichend gut beschrieben, der finale Schritt kann mit diesem Modell nicht dargestellt werden. Monomere würden somit immer weiter an eine Mizelle angelagert werden, die schon die maximale Mizellengröße mit N Monomeren erreicht hat [70].

In der Realität erfolgt die Anlagerung von Tensid aber so lange kooperativ an das Mizellenintermediat, bis die dominierende Mizellengröße erreicht ist. Danach findet keine weitere Anlagerung mehr statt. Um auch diesen Aspekt bei der Bildung einer Mizelle beleuchten zu können, wird das geschlossene Assoziationsmodell verwendet. Hier wird außer dem Start auch das Ende der Mizellenbildung berücksichtigt. In diesem Modell sind Mizellen mit $n < N$ und $n > N$ nur als Minoritäten vorhanden. Außer Mizellen der Größe N ist somit nur noch das Monomer des Tensids mit konstanter Konzentration in der Lösung existent. Auch hier liegt das „alles oder nichts“-Schema aus Abschnitt 2.3.2 vor. Die Mizellenbildung kann somit durch

die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden [57, 70]:



Das entsprechende Gleichgewicht K_N ist somit:

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \Leftrightarrow [S_N] = K_N \cdot [S]^N \quad (2.16)$$

Da die Gesamtkonzentration des Tensids $[S]_T$ bei der kritischen Mizellenkonzentration von Belang ist, wird auch die Konzentration der Tensidmoleküle in der Mizelle als Monomerkonzentration ausgedrückt [70].

$$[S]_T = N \cdot [S_N] + [S] = N \cdot K_N [S]^N + [S] \quad (2.17)$$

Wenn die kritische Mizellenkonzentration erreicht ist, ist es genauso wahrscheinlich, dass ein Tensidmolekül sich an eine Mizelle anlagert oder als Monomer in der Lösung bleibt. Somit ist die Änderung der beiden Konzentrationen bei der Zugabe von Tensid an der kritischen Mizellenkonzentration gleich [70].

$$\left(\frac{\partial\{N \cdot [S_N]\}}{\partial[S]_T} \right)_{CMC} = \left(\frac{\partial[S]}{\partial[S]_T} \right)_{CMC} = 0.5 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial[S]_T}{\partial[S]} \right)_{CMC} = 2 \quad (2.18)$$

Wird der Kehrwert dieses Zusammenhangs gebildet und die Gesamtkonzentration an Tensid $[S]_T$ nach der Monomerkonzentration $[S]$ abgeleitet, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Monomerkonzentration an der kritischen Mizellenkonzentration $[S]_{CMC}$ und der Gleichgewichtskonstante K_N .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial[S]_{T|CMC}}{\partial[S]_{CMC}} [S]_{CMC} \right)_{CMC} &= N^2 K_N [S]_{CMC}^{N-1} + 1 = 2 \\ \Rightarrow [S]_{T|CMC}^{N-1} &= (N^2 K_N)^{-1} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Dieser Zusammenhang wird nun in Gleichung 2.17 eingesetzt und es ergibt sich die Abhängigkeit der kritischen Mizellenkonzentration von der Monomerkonzentration und der Gleichgewichtskonstante K_N für die Mizellenbildung aus N Monomeren [70].

$$\begin{aligned} [S]_{T|CMC} &= [CMC] \\ [CMC] &= [S]_{CMC} (N \cdot K_N [S]_{CMC}^{N-1} + 1) \\ [CMC] &= [S]_{CMC} \left(\frac{N \cdot K_N}{N^2 K_N} + 1 \right) \\ [CMC] &= [S]_{CMC} (N^{-1} + 1) = (N^2 K_N)^{-1/(N-1)} (N^{-1} + 1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für große N wird der Beitrag von $[S]_{CMC}/N$ vernachlässigbar klein. Somit ist $CMC \approx [S]_{CMC} =$

$(N^2 K_N)^{-1/(N-1)}$. Die freie Reaktionsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktion der Bildung von Mizellen der Monomeranzahl N ist mit Gleichung 2.14 [70]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_N) = N(\mu^0(\text{Mizelle}) - \mu^0(\text{LM})) = N \cdot \Delta G_{\text{Miz}}^0 \quad (2.21)$$

Damit ΔG_{Miz}^0 berechnet werden kann, wird $\text{CMC} \approx [S]_{\text{CMC}}$ in Gleichung 2.14 eingesetzt [70].

$$\begin{aligned} R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC}) &\approx R \cdot T \cdot \ln[S]_{\text{CMC}} = -\frac{R \cdot T}{N-1} \ln(K_N N^2) \\ -\frac{R \cdot T}{N-1} \ln(K_N N^2) &= \frac{1}{N-1} (N \cdot \Delta G_{\text{Miz}}^0 - 2R \cdot T \cdot \ln(N)) \approx \Delta G_{\text{Miz}}^0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Auch hier wird die Näherung für große N verwendet. Damit ist

$$N/(N-1) \approx 1 \quad (2.23)$$

und es gilt

$$-2R \cdot T \cdot \ln(N)/(N-1) \approx 1 \quad (2.24)$$

Anhand der kritischen Mizellenkonzentration kann abgeschätzt werden, ob das Tensidmonomer bevorzugt in Lösung geht, oder Teil einer Mizelle wird. $\Delta G_{\text{Miz}}^0 = R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC})$ gilt für Mizellen mit $N \geq 30$ [70]. Für große N wird somit der gleiche Zusammenhang zwischen freier Mizellierungsenthalpie und kritischer Mizellenkonzentration erhalten, wie im weniger komplexen Phasentrennungsmodell. Dieser Zusammenhang wird im geschlossenen Assoziationsmodell bei geladenen Molekülen und hohen CMCs zudem um den Grad der Mizellenionisierung α erweitert, der das Verhältnis von Mizellenladung zu Molekülen in der Mizelle angibt [76]. Damit ergibt sich ΔG_{Miz}^0 zu:

$$\Delta G_{\text{Miz}}^0 = R \cdot T \cdot (2 - \alpha) \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (2.25)$$

α ist temperaturabhängig und wird mit Leitfähigkeitsmessungen sowie der Kenntnis der Mizellengröße berechnet, welche für die später untersuchten Systeme nicht bekannt ist [76]. Deshalb wird in dieser Arbeit näherungsweise $\alpha = 0.2$ verwendet, da dieser Wert sowohl für reine SDS-Lösungen als auch für reine SC-Lösungen nur marginal von den Literaturdaten abweicht [76, 77]. Damit kann die Ermittlung der freien Mizellierungsenthalpie und die Bestimmung der Anzahl der beteiligten Tensidmoleküle für kooperative Systeme mit der Hill-Analyse aus Abschnitt 2.3.2 für $N \geq 30$ durchgeführt werden.

In der Realität bilden viele Tenside Mizellen mit Aggregatgrößen von 30 bis 100 Monomeren aus. Damit liefert der Zusammenhang $\Delta G_{\text{Miz}}^0 = 1.8 \cdot R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC})$ dort ausreichend gute Ergebnisse. Das Phasentrennungsmodell beschreibt auch hinreichend gut, wie sich das Kooperativitätsverhalten bei Erreichen der Mizellengröße mit N Monomeren ändert. Bis zu diesem Zeitpunkt verläuft die Aggregation kooperativ und danach wird die Bildung einer neuen Mizelle einer Anlagerung an eine vollständige Mizelle vorgezogen [70].

Aber weshalb wird bei Mizellen nun eine Größenverteilung mit geringem Radius um eine Mizellengröße N beobachtet? Die Antwort hierfür liefert der Vergleich mit einem ähnlichen System. In diesem wird eine lipophile Substanz sukzessiv in Wasser gelöst. Die lipophile Substanz entspricht dem Tensid mit dem lipophilen Struktursegment und der dem Wasser zugewandten hydrophilen Kopfgruppe. Für jede Zugabe von Monomer kann die Änderung der freien Enthalpie berechnet werden. Die freie Enthalpie setzt sich aus der Änderung des chemischen Potentials für die Bildung der Mizelle und der Änderung des Oberflächenpotentials zwischen Wasser und Tensid zusammen [70].

Das chemische Potential für ein Aggregat der Größe n ist $n \cdot \mu^0(\infty)$. Die Änderung des chemischen Potentials $\mu_{(n \rightarrow n+1)}^0(\infty)$ ist die Differenz des Potentials des größeren Aggregats $(n+1)\mu^0(\infty)$ abzüglich des ursprünglichen Potentials $n \cdot \mu^0(\infty)$ und des Potentials der Lösung des Tensidmoleküls als Monomer im Lösemittel $\mu^0(\text{LM})$ [70].

$$\mu_{(n \rightarrow n+1)}^0(\infty) = (n+1)\mu^0(\infty) - n \cdot \mu^0(\infty) - \mu(\text{LM}) = \mu^0(\infty) - \mu(\text{LM}) \quad (2.26)$$

Die Änderung des chemischen Potentials ist damit für ein Tensidmonomer aufgrund der Kooperativität des Vorgangs konstant. Analog verändert sich das Oberflächenpotential $\gamma \cdot A_{(n \rightarrow n+1)}(\infty)$ [70].

$$\gamma \cdot A_{(n \rightarrow n+1)}(\infty) = \gamma \cdot A_{n+1} - \gamma \cdot A_n = -\gamma \frac{\partial A}{\partial n} \quad (2.27)$$

Das absolute Oberflächenpotential nimmt mit steigender Aggregatgröße und der damit einhergehenden Vergrößerung der Oberfläche bis hin zur fertigen Mizelle zu. Wird das effektive Oberflächenpotential pro Tensidmolekül betrachtet, so wird dieses geringer, da die apolaren Segmente des Tensids im Aggregat immer weniger Kontaktfläche mit Wasser besitzen, sondern an die unpolaren Segmente anderer Moleküle angelagert sind. Damit ergibt sich die Enthalpie für die Addition eines Monomers zu [70]:

$$\Delta G_{(n \rightarrow n+1)} = \mu^0(\infty) - \mu(\text{LM}) - \gamma \frac{\partial A}{\partial n} \quad (2.28)$$

Diese Gleichung wird nun auf sphärische Mizellen angewandt, wodurch sich das Oberflächenpotential durch das Volumen pro Molekül V_s und den Radius der Sphäre R_n ausdrücken lässt [70].

$$\Delta G_{(n \rightarrow n+1)} = \mu^0(\infty) - \mu(\text{LM}) + \frac{2\gamma \cdot V_s}{R_n} \quad (2.29)$$

Bei der Anlagerung von weiterem Monomer an das vorhandene Aggregat wächst R_n an, wodurch der letzte Term und damit auch $\Delta G_{(n \rightarrow n+1)}$ kleiner werden. Somit wird jeder folgende Anlagerungsvorgang gegenüber dem vorangehenden favorisiert und die, in der Realität beobachtete, Kooperativität der Mizellenbildung zeigt sich hier im Modell erneut. Bei der auf ihr ideales Oberflächen-zu-Volumenverhältnis angewachsenen Mizelle befinden sich die lipophilen Teile des Tensids im Inneren und bilden dort eine separate Phase aus. Dies bedingt bei großen

n bzw. N, dass sich die effektive Grenzflächenspannung γ zusätzlich verringert.

Das Ende des Mizellenwachstums ist dagegen sterisch und durch Ladungswechselwirkungen begründet [70]. Die hydrophilen, meist geladenen Kopfgruppen befinden sich an der Oberfläche der Mizelle und stoßen sich aufgrund ihrer Ladung gegenseitig ab. Gleichzeitig wechselwirken die hydrophilen Kopfgruppen mit der hydrophilen Umgebung. Bei einer Mizelle mit der idealen Mizellengröße N sind die Abstände, zwischen den Kopfgruppen dabei so groß, dass die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen minimiert sind und sich eine lipophile Phase im Mizelleninneren ausbildet. Diese lipophile Phase gewährleistet, dass die repulsiven Kräfte zwischen lipophilen Segmenten und hydrophiler Umgebung auf ein Minimum reduziert sind. Die Einbringung eines weiteren Tensids ist durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der geladenen Kopfgruppe mit den anderen energetisch ungünstig. Auch sterisch ist die Anlagerung gehemmt, da das Monomer mit dem lipophilen Segment die hydrophile Mizelloberfläche in der passenden Orientierung penetrieren muss, um ein Teil der lipophilen Phase zu werden. Damit wird es sterisch und elektrostatisch erschwert, dass ein Monomer mit dem lipophilen Struktursegment voran durch die hydrophile, geladene Schicht den Weg in das Innere der Mizelle findet.

Aufgrund der kooperativen Anlagerung und eines idealen Oberflächenverhältnisses als Grenze wird deutlich, weshalb sich Mizellen bevorzugt mit einer bestimmten Anzahl N an Monomeren ausbilden. Mizellen mit kleinerem N sind durch die Kooperativität der Anlagerung bis hin zum Optimum vernachlässigbar. Die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen oberhalb von N verhindern die weitere Anlagerung von Monomeren an die Mizelle [70].

SDS zeigt ein Verhalten, wie es durch dieses Modell gut beschrieben werden kann. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die dominierenden Mizellengrößen von SDS und dessen Verwandten mit den zugehörigen Standardabweichungen σ [78].

Tabelle 2.3: Änderung der kritischen Mizellenkonzentration CMC, der Hauptaggregationszahl N und der Standardabweichung σ von Natriumalkylsulfaten mit variabler Kettenlänge. Die Werte wurden anhand kinetischer Messungen bestimmt [78].

Alkylsulfat	Temperatur / °C	CMC / mol · L ⁻¹	N	σ
NaC ₆ H ₁₃ SO ₄	25	0.42	17	6
NaC ₇ H ₁₅ SO ₄	25	0.22	22	10
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (SDS)	25	$8.2 \cdot 10^{-3}$	64	13
NaC ₁₄ H ₂₉ SO ₄	40	$2.05 \cdot 10^{-3}$	80	16.5

SDS und seine Verwandten bilden sphärische Mizellen aus, bei denen die lipophile Kette nach innen gerichtet ist. Die Oberfläche dieser Mizelle wird durch die polaren Sulfatgruppen definiert. Es ist zu erkennen, dass die Hauptaggregationszahl N maßgeblich durch die Kettenlänge beeinflusst wird. Je größer die Kettenlänge ist, umso mehr Monomeren bildet sich die Mizelle. Die längeren Ketten bedingen ein Anwachsen des Kugelradius. Dadurch würde bei gleichem N die lipophile Phase der Mizelle weniger effektiv abgeschirmt, da die Anzahl

an Sulfatgruppen bei vergrößerter Kugelgröße gleich bliebe. Damit die Sulfatgruppen das Mizelleninnere noch effektiv vor der hydrophilen Umgebung abschirmen können, müssen somit mehr Monomere angelagert werden. Ein schematischer Querschnitt durch die sphärische SDS-Mizelle ist in Abbildung 2.17 a) abgebildet.

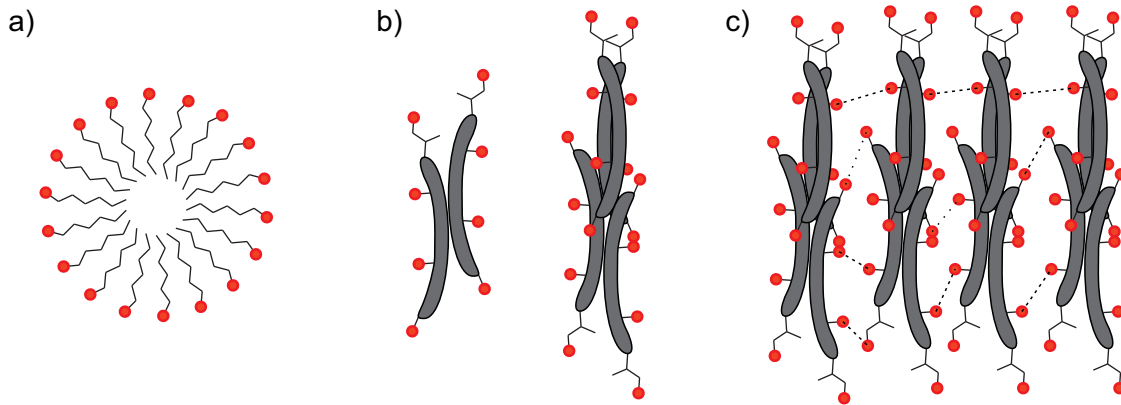


Abbildung 2.17: Schematisch gezeigt sind: a) der Querschnitt durch eine sphärische SDS-Mizelle, b) die Ausbildung der Primärmizellen und c) die Ausbildung der Sekundärmizellen von SC und DOC. Die roten Kreise stehen für die hydrophilen Gruppen der Moleküle (SO_4^- , OH und COO^-), die schwarzen Linien für Kohlenwasserstoffketten und die graue, gewölbte Scheibe für das konvex/konkave Steroidgerüst von SC und DOC. Gestrichelte Linien symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen.

Ebenso wie SDS werden die untereinander strukturell verwandten Tenside SC und DOC für die kolloidale Stabilisierung von SWNTs verwendet. Im Vergleich zu SDS weisen sie eine andere Mizellenstruktur auf. Die SC- und DOC-Moleküle sind jeweils durch eine konkave, hydrophile und eine konvexe, lipophile Seite definiert [56, 77]. Bei der Bildung einer sphärischen Mizellenstruktur würden die repulsiven Wechselwirkungen zwischen lipophilen und hydrophilen Molekülseiten nicht minimiert werden. Dieses gelingt dennoch, indem sich die Tenside mit den konvexen β -Seiten aneinander zu primären Mizellen wie in Abbildung 2.17 b) anlagern. Wird die Tensidkonzentration nach der Bildung der primären Mizellen weiter erhöht, bilden sich sekundäre Mizellen. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen der Primärmizellen stabilisieren diese Strukturen.

Im Vergleich zu SDS sind die Aggregationszahlen N bei SC und DOC kleiner. N weist für die Primärmizellen einen Wert von 2 – 9 und für die Sekundärmizellen 9 – 60 auf [79–81]. Die genaue Bestimmung der Hauptaggregationszahlen unterliegt dabei je nach Artikel und entsprechender Analyseverfahren (Kleinwinkelröntgenstreuung, Fluoreszenzeinschlussspektroskopie von Pyren, Titrationsmikrokalorimetrie oder statische Lichtstreuung) teils starken Schwankungen [55, 57, 79–83].

Dabei verändert sich die Aggregationszahl N der Tenside SDS, SC und DOC, da sie eine Funktion der Tensidkonzentration ist. Dieser Zusammenhang wird für SDS in Abbildung 2.18 und für SC in Abbildung 2.19 dargestellt.

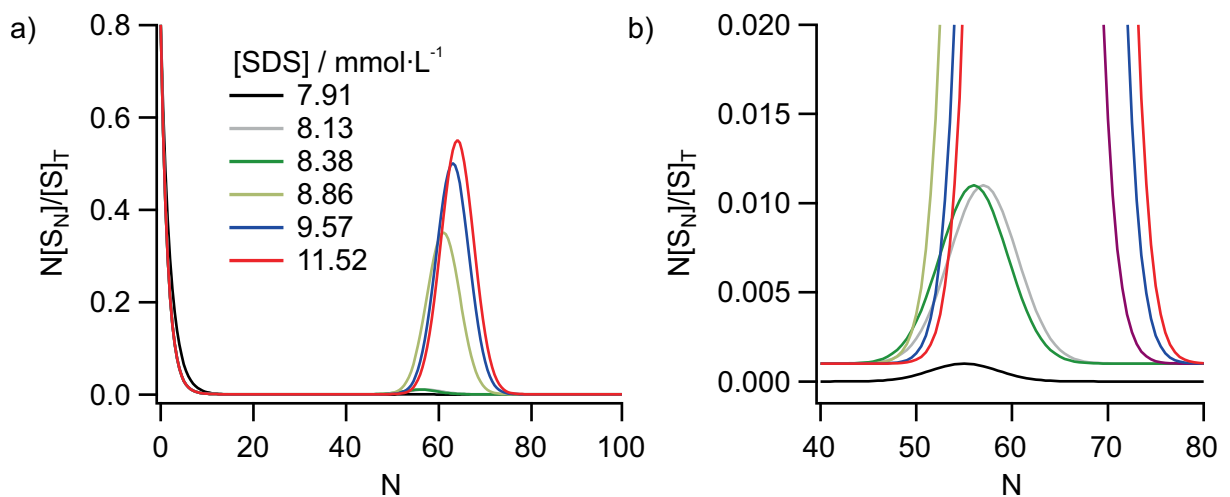


Abbildung 2.18: In a) und b) sind der Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Anteil $N[S_N]$ einer SDS-Mizelle an der Gesamtkonzentration $[S]_T$ von der Aggregationszahl N qualitativ dargestellt. In b) sind die Kurven unterhalb der CMC vergrößert [70].

In Abbildung 2.18 a) und b) ist zu erkennen, dass bei SDS im Bereich der CMC auch Mizellen mit von $N = 64$ abweichenden Werten existieren. SDS-Aggregate werden in Spuren schon unterhalb der CMC von $8.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gebildet [70]. Die Bildung dieser Aggregate erfolgt wie die Ausbildung von Mizellen mit $N = 55$ schon ab einer Konzentration von $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [84]. Je größer die SDS-Konzentration wird, aus desto mehr Monomerbausteinen werden die Mizellen aufgebaut und desto größer wird der Anteil der Mizellen an der Gesamtkonzentration [70]. Der Mizellenanteil nimmt ab der CMC sprunghaft zu. Die Definition einer kritischen Mizellenkonzentration gestaltet sich im Fall von SC, wie in Abbildung 2.19 zu erkennen ist, aufgrund des großen Konzentrationsfensters und der großen prozentualen Änderung der Hauptaggregationszahl N schwieriger.

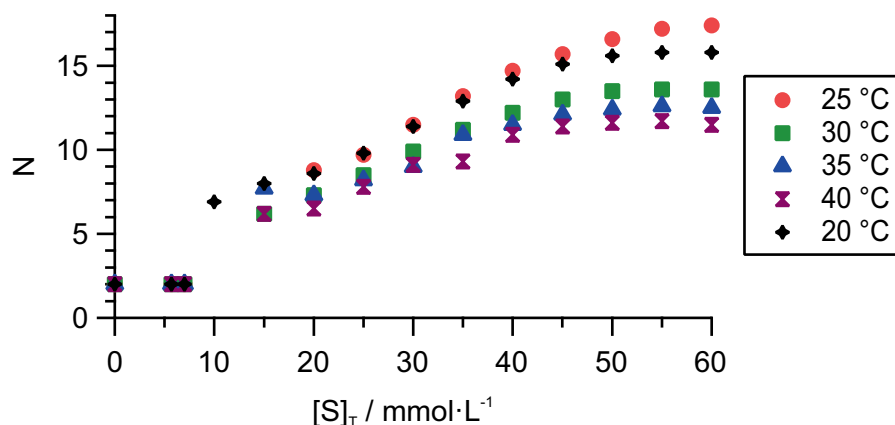


Abbildung 2.19: Die Hauptaggregationszahl von SC ist als Funktion der Gesamttensidkonzentration $[S]_T$ aufgetragen. Die Konzentrationsabhängigkeit von N ist dabei temperaturabhängig dargestellt. Die Werte sind Sugioka *et al.* entnommen [55].

Die Aggregationszahl der SC-Mizellen vergrößert sich in Abbildung 2.19 kontinuierlich über einen weiten Konzentrationsbereich. Die Mizellen reichen dabei vom Dimer bis hin zu 12 – 18 Mizellenbausteinen in den sekundären Mizellen bei großen Tensidkonzentrationen $[S]_T$ [55].

Die Temperatur als relevanter Einfluss wurde bisher noch nicht näher beleuchtet, ist aber bereits in Abbildung 2.19 als solcher zu erkennen. Schon als Krafft-Temperatur ϑ_K stellt sie eine Schwelle für den Beginn der Mizellenbildung dar. Deshalb sollen auch die temperaturabhängigen Eigenschaften der Mizellen vorgestellt werden. Matsuoka *et al.* bestimmen N von SC bei 25 °C zu 2.7 und von DOC zu 3.1 [77]. Wie sich N und die weiteren Größen mit der Temperatur ändern, ist der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Aufgeführt sind die temperaturabhängigen kritischen Mizellenkonzentrationen, die Aggregationszahl $N_{\text{pri.}}$ und die Krafft-Temperatur ϑ_K bei der Lösung der Tenside SC, DOC und SDS in Wasser. Die kritische Mizellenkonzentration für primäre Mizellen entspricht bei SDS der allgemeinen CMC für dieses Tensid.

Tensid	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\text{CMC}_{\text{pri.}} / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{CMC}_{\text{sek.}} / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$N_{\text{pri.}}$	$\vartheta_K / ^\circ\text{C}$
SC [77]	15	6.1	12.3	3.5	<0 [85]
	25	6.2	12.8	2.7	
	35	6.3	14.1	2.7	
	45	6.7	16.0	2.9	
DOC [77]	15	2.3	6.1	3.7	-
	25	2.4	6.5	3.1	
	35	3.4	6.9	3.4	
	45	3.8	7.9	3.3	
SDS [72]	20	7.94	-	69	18 [70]
	25	8.05	-	64.10	
	30	8.50	-	54.25	
	35	8.97	-	47.62	
	40	9.57	-	40.12	

Für SC, DOC und SDS gilt, dass die kritische Mizellenkonzentration mit zunehmender Temperatur ansteigt und die Mizellen gleichzeitig aus weniger Monomeren aufgebaut werden. Zusätzlich ist die Mizellenbildung bei SC und DOC durch die Anzahl der Hydroxygruppen beeinflusst. Die fehlende Hydroxygruppe von DOC vergrößert die lipophile Oberfläche im Vergleich zu SC. Dadurch können sich mehr Monomere mit den konvexen Seiten aneinander anlagern. Bei SC ist die hydrophile Oberfläche größer, wodurch hauptsächlich „Rücken an Rücken“-Mizellen aus zwei Monomeren ausgebildet werden [56]. Im Gegensatz dazu ist die kritische Mizellenkonzentration bei DOC kleiner als bei SC. Die zusätzliche Hydroxygruppe von SC erhöht die Löslichkeit in Wasser und macht das Molekül insgesamt hydrophiler, wodurch die Neigung zur Aggregation, aufgrund der schwächeren hydrophil/lipophil-Wechselwirkungen geringer ist als bei DOC. Daher wird über alle Temperaturbereiche hinweg sowohl für die pri-

mären als auch für die sekundären SC-Mizellen eine größere kritische Mizellenkonzentration gemessen.

Die Mizellenbildung kann aber auch durch die Zugabe von Fremdstoffen zum System beeinflusst werden. N von aliphatischen Tensiden wie SDS kann durch die Zugabe von Natriumchlorid von 64 auf 95 anwachsen, während bei Cholaten wie SC und DOC durch die Zugabe von Natriumchlorid und Absenkung des pH-Wertes eine Aggregationszahl $N > 500$ unter Gelbildung erreicht werden kann [86–89]. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Bestimmung der CMC mittels Fluoreszenzeinschlussspektroskopie von Pyren beobachtet. Bei dieser werden im Vergleich zu anderen Methoden niedrigere kritische Mizellenkonzentrationen gemessen [55].

2.4 Wechselwirkungen von Tensid und SWNT-Oberfläche

Tenside sind bei der Probenpräparation von kolloidal stabilisierten, individualisierten SWNTs von Bedeutung [2, 3]. Ebenso ist der Einfluss der Umgebung auf die spektroskopischen Eigenschaften der Nanoröhren bekannt [35]. Daher ist es naheliegend, dass Tenside die PL-Eigenschaften von SWNTs beeinflussen. Dieser Einfluss soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Als erste Frage muss in diesem Kontext beantwortet werden, wie die Solubilisierung der SWNTs in wässrigem Medium ermöglicht wird. Wie bereits aus den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.3 bekannt ist, sind die in dieser Arbeit verwendeten Tenside SDS, SC und DOC anionische Amphiphile. Die Tenside bilden oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration Mizellen aus, in denen sich die lipophilen Gruppen aneinander lagern und sich die hydrophilen Gruppen zur wässrigen Umgebung hin ausrichten. Für die Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration von Tensiden kann die Fluoreszenzeinschlussspektroskopie verwendet werden. Bei dieser wird ein Fluorophor in Wasser vorgelegt und die Tensidkonzentration schrittweise erhöht.

Das, in Abbildung 2.20 a) gezeigte, Pyren soll in diesem Unterkapitel für viele Fragestellungen als einfaches Modellbeispiel für die Herleitung der SWNT-Tensid-Wechselwirkungen dienen.

Pyren ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der aus vier aneinandergereihten, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffsechsringen besteht. Dadurch besitzt es zwei lipophile Oberflächen, ist in Wasser kaum löslich ($0.135 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) und weist bei optischer Anregung zwei PL-Intensitätsmaxima auf [55, 90]. Die Grundstruktur der SWNTs ist ebenfalls aus aneinandergereihten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffsechsringen aufgebaut und die halbleitenden Chiralitäten emittieren nach optischer Anregung Photolumineszenz. Unterschiede bestehen jedoch im Aspektverhältnis und im Größenverhältnis der Tenside zu Pyren oder den SWNTs.

Die SWNTs sind aus Sicht der Tensidmoleküle im Vergleich zum flachen zweidimensionalen Pyren eine dreidimensionale zylindrische Struktur mit gewölbter Oberfläche. Bei der Zugabe des Amphiphils SC zu einer Pyren-Lösung lagert es sich schon als Monomer an Pyren an. Die Bindung erfolgt dabei wie in Abbildung 2.20 b) zu sehen ist so, dass sich die lipophile, konvexe Fläche über einer der zwei lipophilen Seiten anordnet. Damit wird die Kontaktfläche

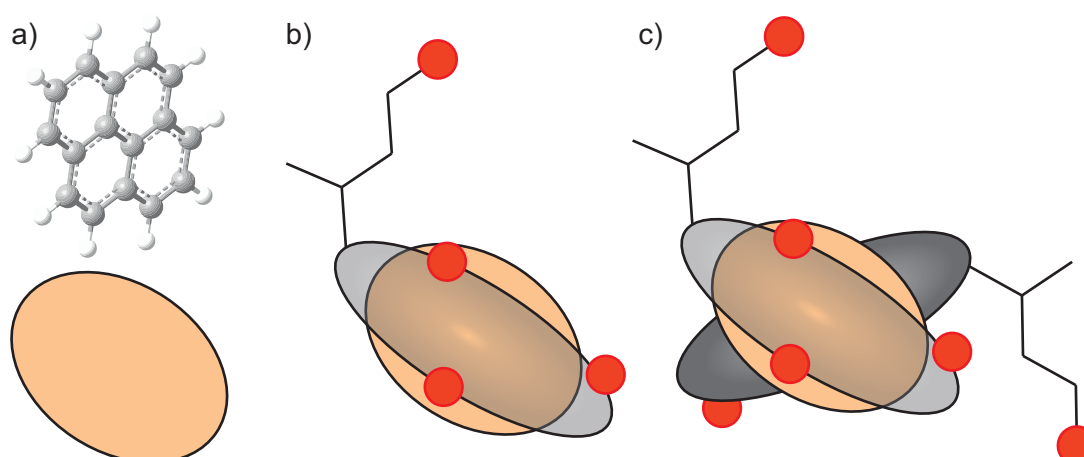


Abbildung 2.20: In a) ist Pyren sowohl als Kugelstabmodell als auch als stark vereinfachtes planares Molekül abgebildet. b) zeigt das Addukt aus Pyren und einem SC-Molekül, bei dem die hydrophilen Gruppen rot markiert sind und c) veranschaulicht die Wechselwirkung von Pyren mit SC bei erhöhter Tensidkonzentration.

zwischen Wasser und Pyren auf dieser Seite minimiert und die Kontaktfläche zwischen lipophiler β -Seite von SC und der von Pyren maximiert. Wird die SC-Konzentration weiter erhöht, lagern sich SC-Moleküle auch an die noch frei zugängliche Seite von Pyren an, bis sich Mizellen ausbilden, deren Zentralmolekül das Pyren ist. Die Einkapselung von Pyren stellt dabei eine Konkurrenzreaktion zur Mizellenbildung des Tensids ohne Pyren dar. SC wird vorrangig an Pyren gebunden, da bei diesem Vorgang nicht nur die lipophile SC-Oberfläche energetisch stabilisiert wird, sondern auch die von Pyren. Dadurch wird die CMC schon unterhalb des mit anderen Methoden bestimmten Werts beobachtet [55]. Diese Einlagerung in eine Mizelle ist schematisch in Abbildung 2.20 c) dargestellt. Auch andere Tenside wie SDS und DOC sind zu der mizellaren Einkapselung von unpolaren Stoffen in wässrigen Lösungen mit ähnlichem Mechanismus fähig und stabilisieren diese, wenn auch mit anderen Strukturen, schon unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration kolloidal [47, 91, 92].

Bei SWNTs muss im Vergleich zu Pyren ein anderes Oberflächenverhältnis von Molekül bzw. Partikel zu Tensid beachtet werden. Die Nanoröhre besitzt sowohl aufgrund ihrer Länge als auch ihres Durchmessers pro Partikel eine viel größere Oberfläche. Daher wird in diesem Fall nicht die Einkapselung des Partikels durch Tenside angenommen, sondern das Anlagern von Tensidmolekülen auf der Nanoröhroberfläche. Von besonderem Interesse sind die Strukturen, die die Tenside auf der Nanoröhre ausbilden. Das Größenverhältnis von Pyren zu den Tensiden und einer (6,5)-SWNT ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

Eine der ersten Untersuchungen zur Oberflächenstruktur von Tensiden auf Nanoröhren stammt von Richard *et al.* [10]. In transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) von SDS-stabilisierten, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) wird die Tensidstruktur auf den Röhren bestimmt. Hierfür wird MWNT-Material in 1 %-iger SDS-Lösung beschallt und anschließend für die TEM-Untersuchung als Film getrocknet. Die Tensidmoleküle la-

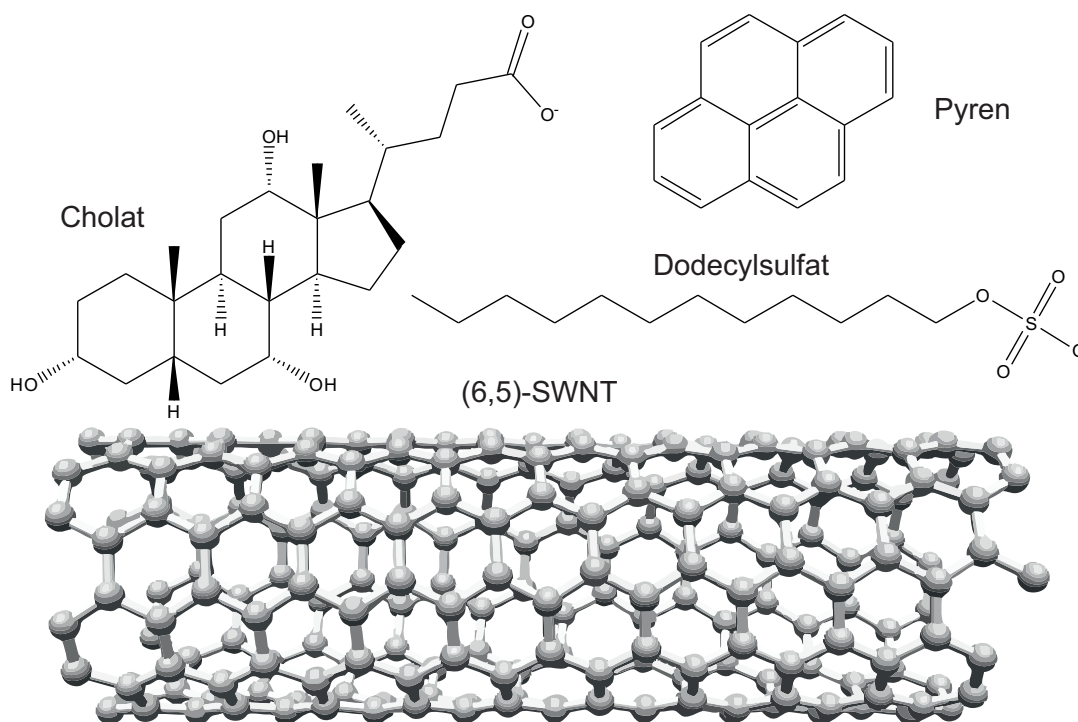


Abbildung 2.21: Die Tenside Cholat und SDS sind für die Veranschaulichung des Größenverhältnisses mit Pyren und einer 25 nm langen (6,5)-SWNT gezeigt.

gern sich bei dieser SDS-Konzentration, die mit $34.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ deutlich über der CMC von $8.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt, auf den Röhren in regelmäßigen Mustern an. Sie bestehen aus Halbzylindern, die dem halben Querschnitt einer SDS-Mizelle entsprechen. Diese Hemimizellen bilden sich senkrecht zur Röhrenachse aus und winden sich um die Röhre wie ein Band, so dass die ganze MWNT-Oberfläche bedeckt ist. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der Hemimizellen zu einer reinen SDS-Mizelle ist von einem verwandten Bildungsmechanismus auszugehen, bei dem die Anlagerung der SDS-Moleküle kooperativ erfolgt. In Abhängigkeit von der Chiralität der Röhren weichen die ausgebildeten Hemimizellen um bis zu 30° von der rechtwinkligen Anordnung zur Röhrenachse ab. Die Hemimizellen auf den MWNTs sind in Abbildung 2.22 a) schematisch dargestellt [10].

Um zu untersuchen, ob die Tensidstruktur beim Trocknungsprozesses von der Lösung zum Film ausgebildet wird, schockgefrieren Richard *et al.* die Lösung und untersuchen diese wieder in TEM-Experimenten [10]. Auch hier wird die Ausbildung von periodischen SDS-Mustern festgestellt. Dies ist ein Indiz dafür, dass diese Strukturen auch in Lösung vorhanden sind.

Unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration werden diese Muster in TEM-Untersuchungen nicht beobachtet. Xu *et al.* berechnen in molekulardynamischen Simulationen die Bedeckungsgeometrie von SDS auf Kohlenstoffnanoröhren in Abhängigkeit von Röhrendurchmesser und Tensidkonzentration [11]. Bei hohen Konzentrationen finden sie ebenfalls die Ausbildung von SDS-Halbzylindern auf SWNTs mit großem Durchmesser ($d = 2.44 \text{ nm}$ und $d = 4.06 \text{ nm}$), wie sie aus den TEM-Untersuchungen für MWNTs bekannt sind. Für SDS-

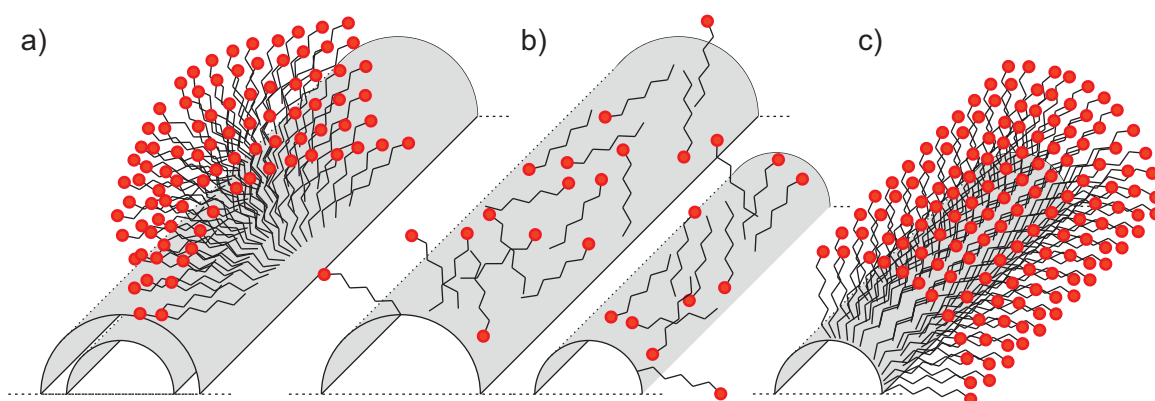


Abbildung 2.22: In a) ist eine von SDS-Hemimizellen bedeckte MWNT gezeigt. Die Oberflächenstruktur der SDS-Moleküle unterhalb der CMC ist auf SWNTs mit großem und kleinem Durchmesser in b) dargestellt. In c) ist die Mizellenstruktur von SDS auf SWNTs mit $d \approx 1$ nm für hohe Tensidkonzentrationen dargestellt.

Konzentrationen unterhalb der CMC wird die flache, unregelmäßige Anlagerung der SDS-Moleküle auf der SWNT-Oberfläche berechnet, wie sie in Abbildung 2.22 b) zu sehen ist [11]. Diese Anordnung wird unterhalb der CMC auch für die (6,6)-SWNT erhalten. Diese besitzt mit $d = 0.81$ nm einen ähnlichen Durchmesser wie die (6,5)-SWNT mit $d = 0.756$ nm. Zu beachten ist, dass die jeweiligen SDS-Strukturen in Abbildung 2.22 a), b) und c) der Übersichtlichkeit halber idealisiert dargestellt sind. In der Realität richten sich auch SDS-Moleküle mit der hydrophilen Kopfgruppe zur SWNT hin aus oder sie liegen flach auf der SWNT-Oberfläche auf [11, 13]

Eine weitere mögliche Geometrie der SDS-Moleküle auf einer SWNT-Oberfläche ist in Abbildung 2.22 c) gezeigt. Sie entstammt einem Bericht von O'Connell *et al.* und wurde durch Xu *et al.* für (6,6)-SWNTs bestätigt [9, 11]. O'Connell *et al.* führen eine molekulardynamische Simulation für eine SDS-Konzentration von $34.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ durch, deren Ergebnis die Ausbildung einer SDS-Mizelle ist, in der die SWNT als Mizellenkern eingeschlossen wird. Die Kohlenwasserstoffketten von SDS richten sich zur Nanoröhre hin aus. Dadurch bildet sich um diese organische Phase eine kreisförmige Schicht aus Sulfatgruppen, die das Mizelleninnere von Wasser abschirmt.

Diese zu einer herkömmlichen SDS-Mizelle analoge Struktur wird durch die Arbeit von Angelikopoulos *et al.* bestätigt [13]. Sie führen eine ähnliche Simulation auf der Mesoskala aus. Hierbei werden die SDS-Moleküle auf ihre Grundeigenschaften reduziert, indem die Kohlenwasserstoffkette abstrakt als lipophiles Segment und die Sulfatgruppe als hydrophiler Kopf ohne individuelle Atome betrachtet werden. Die Tenside werden in drei Untergruppen eingeteilt, wobei SDS in die Gruppe der starken Amphiphile eingeordnet wird, die von sich aus in Lösung sphärische Mizellen bilden. Auch in dieser Simulation erzeugt SDS kooperativ eine Mizellenstruktur mit der Röhre im Mizellenzentrum. Die Tensidschicht weist beim Einschluss der SWNT Inhomogenitäten auf. Diese Schwachstellen in der Tensidschicht sind potenzielle

Angriffspunkte für andere Tenside. In Lösungen mit mehreren Tensiden können so diejenigen Tenside mit höherer Bindungsaffinität die Schwachstellen der Schicht dafür ausnutzen, um mit SDS um die Bindungspositionen zu konkurrieren. Den vorgestellten Experimenten und Simulationen ist dabei die nahezu vollständige Bedeckung ($\theta \approx 1$) der SWNT-Oberfläche mit SDS oberhalb der CMC gemein, die sowohl auf den TEM-Bildern als auch in den Simulationen zu erkennen ist [9–11, 13].

Die Tensidstruktur auf den SWNTs des, ebenfalls in der Probenpräparation verwendeten und zur kolloidalen Stabilisierung von SWNTs genutzten Natriumcholats stößt auf ähnlich großes Interesse. Schon die Struktur des Monomers und der Mizelle von SC unterscheidet sich grundsätzlich von der von SDS. Welche Auswirkungen das auf den Bedeckungsgrad θ der SWNT-Oberfläche hat, wird im Folgenden erläutert.

Arnold *et al.* ermitteln den Bedeckungsgrad experimentell mit der analytischen Ultrazentrifugation (AUC) [46]. Bei dieser werden die Schwimmdichten der in $46.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SC stabilisierten (6,5)-SWNTs sowohl in H_2O als auch in D_2O bestimmt. Aus der Differenz wird das wasserfreie, spezifische Volumen der SC-bedeckten Röhren erhalten. Der hydrodynamische Radius ist durch die Bindung von Wassermolekülen an die Tenside größer als der Radius der SC-Schicht auf der SWNT-Oberfläche. Pro SC-Molekül sind 20 Wassermoleküle für hydrodynamische Reibung verantwortlich und noch mehr tragen zu der Schwimmdichte der SC-SWNTs bei.

Dieses Resultat veranschaulicht die Bedeutung des Tensids auf der SWNT-Oberfläche für die DGU. Bei der DGU wird, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, beobachtet, dass die tensidstabilisierten SWNTs mit geringerem Durchmesser auch eine geringere Schwimmdichte aufweisen. Diese Umkehrung von den berechneten Schwimmdichten im Vakuum zum Experiment wird durch die Tensidanlagerung in supramolekularen Strukturen auf der Röhre, den zugehörigen Bedeckungsgrad und die mit den einzelnen Tensidmolekülen assoziierten Wassermoleküle bedingt. Für (6,5)-SWNTs ist das wasserfreie spezifische Volumen mit $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ nur etwa halb so groß wie das hydratisierte spezifische Volumen, welches $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt. Die Hydrathülle um die Tensidschicht auf den Nanoröhren ist somit für die Unterschiede in der Schwimmdichte der einzelnen Chiralitäten verantwortlich [46].

Das Massenverhältnis von SC zu (6,5)-SWNTs bestimmen Arnold *et al.* zu 1.5 ± 0.3 , welches mit dem von Grossiord *et al.* in thermogravimetrischen Messungen bestimmten Verhältnis von SDS zu SWNTs (1.7) übereinstimmt [46, 93]. Daraus resultiert ein Bedeckungsgrad θ der SWNT-Oberfläche mit SC-Molekülen von 0.72 ± 0.16 . Die Struktur der Tensidmoleküle auf der SWNT-Oberfläche lässt sich mit der AUC-Methode nicht bestimmen, weshalb theoretische Berechnungen zum Einsatz kommen. Der Bedeckungsgrad und die Struktur der SC-Moleküle auf einer (6,6)-SWNT werden von Lin *et al.* in einer molekulardynamischen Simulation für höhere SC-Konzentrationen (75 und $125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) berechnet [12]. Die SC-Moleküle lagern sich wie bei Pyren mit der lipophilen, konvexen Seite an die gekrümmte, lipophile SWNT-Oberfläche an. Dadurch werden die energetisch ungünstigen hydrophil-lipophil-Wechselwirkungen zwischen den lipophilen Oberflächen und Wasser minimiert. Die schematische Anordnung von

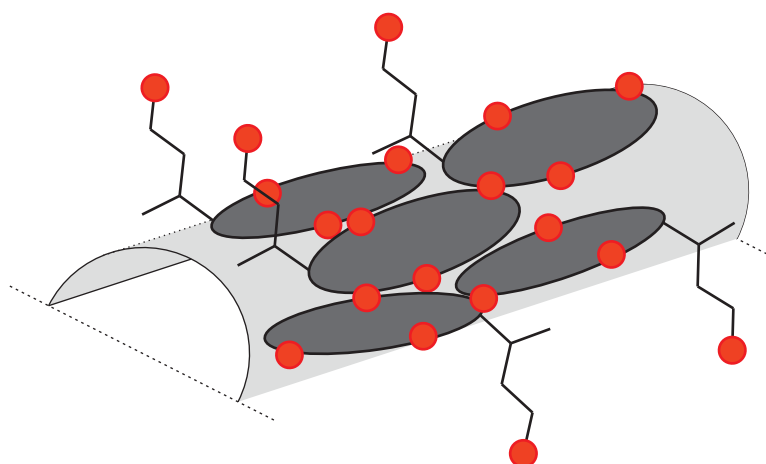


Abbildung 2.23: Die Struktur der SC-Moleküle auf einer SWNT ($d \approx 0.8 \text{ nm}$) ist schematisch dargestellt. Die Ausrichtung der SC-Moleküle richtet sich nach Lin *et al.* [12].

SC-Molekülen auf einer SWNT ist in Abbildung 2.23 gezeigt.

Die SC-Moleküle lagern sich Seite an Seite auf der SWNT-Oberfläche an, um die destabilisierenden Wechselwirkungen an den Grenzen zwischen den lipophilen und hydrophilen Oberflächen zu minimieren. Die Molekülachse ist vorzugsweise parallel zu der SWNT-Achse ausgerichtet. Durch diese supramolekulare Ausrichtung der Tenside wird ein Bedeckungsgrad von 70% bei einer Konzentration von $125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ berechnet [12]. Für die niedrigere Konzentration findet sich ebenfalls die Anlagerung der SC Moleküle in diesem Muster, wobei sich der Bedeckungsgrad verringert. Das Ergebnis ist die Bedeckung der SWNT-Oberfläche durch Inseln von SC-Molekülen und freiliegende Nanoröhrenoberfläche, wodurch die Röhre gegenüber Wasser und reaktiven Spezies weniger abgeschirmt ist.

In neueren Untersuchungen mit der AUC-Methode von Fagan *et al.* stimmt die Schwimmdichte der SWNTs mit der von Arnold *et al.* ermittelten überein, aber der Bedeckungsgrad der SC-Moleküle bei einer Konzentration von $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ wird zu 0.93 ± 0.15 ermittelt [46, 51]. Eine Übersicht der weiteren mit dem Bedeckungsgrad θ verknüpften Größen ist in Tabelle 2.5 für verschiedene Tenside aufgeführt.

SDS ist aufgrund seiner Struktur in der Lage die SWNT-Oberfläche vollständig wie in Abbildung 2.22 c) zu bedecken. Im Vergleich dazu verhindern die rigide Molekülstruktur und die unterschiedliche Bedeckungsgeometrie von SC und DOC dies. Dennoch erreichen die Cholate eine nahezu vollständige Bedeckung bei allen untersuchten Kohlenstoffmaterialien. Dabei spielt es keine Rolle, ob eine SWNT mit stark gekrümmter Oberfläche oder eine flache Graphenoberfläche untersucht wird. Der Platzbedarf von SC und DOC auf der Oberfläche unterscheidet sich nur marginal, wodurch sich auch der ähnliche Bedeckungsgrad von beiden Tensiden in Tabelle 2.5 erklären lässt. SDS benötigt im Vergleich zu den Cholaten pro Molekül eine halb so große Fläche, wodurch deutlich mehr SDS-Moleküle an die SWNT-Oberfläche adsorbieren können.

Tabelle 2.5: Die Oberflächenbedeckung θ von Kohlenstoffmaterialien ist in Abhängigkeit von verschiedenen Tensiden tabellarisch aufgelistet. θ_{linear} gibt die Anzahl an Tensidmolekülen pro nm SWNT, $\theta_{\text{Fläche}}$ die Anzahl an Molekülen pro nm^2 , A_T die belegte Fläche pro Tensidmolekül und m_{Tensid}/m_C das Massenverhältnis von Tensid zu Kohlenstoffmaterial an.

Tensid	(6,5)-SWNT		SWNTs	Graphen
	SC	DOC	SDS	SC
θ	0.93 ± 0.15 [51]	0.93^*	1.00 [9, 11]	0.94 [94]
$\theta_{\text{linear}} / n_{\text{Tensid}} \cdot \text{nm}^{-1}$	4.64 ± 0.76 [51]	4.46 ± 0.54 [51]	8.6^{**}	-
$\theta_{\text{Fläche}} / n_{\text{Tensid}} \cdot \text{nm}^{-2}$	1.35^*	1.30^*	$2-3$ [93]	1.35 [94]
A_T / nm^2	0.74^*	0.77^*	$0.33-0.50^{**}$	0.7 [46, 94]
m_{Tensid}/m_C	1.5 ± 0.2 [46]	-	1.7 [93]	-

*: Die Werte wurden unter Verwendung der Literaturdaten von Fagan *et al.* durch Extrapolation ermittelt [51].

** : Der Wert wurde unter Verwendung der Literaturdaten von Grossiord *et al.* durch Extrapolation ermittelt [93].

Die Gesamtzahl der an der kolloidalen Stabilisierung beteiligten Tenside berechnet sich aus der Anzahl der Tensidmoleküle auf einem Quadratnanometer $\theta_{\text{Fläche}}$, dem Umfang U und der Länge l der Nanoröhre. Der Umfang ist die Summe des Röhrendurchmessers und des Van-der-Waals-Radius der Kohlenstoffatome der Nanoröhren [51].

$$U = \pi(0.756 + 0.34) \text{ nm} = 3.45 \text{ nm} \quad (2.30)$$

Die durchschnittliche (6,5)-SWNT, wie sie bei der Probenpräparation in dieser Arbeit erhalten wird, besitzt eine Länge von 260 nm und eine Oberfläche von 897 nm^2 [29]. Die Anzahlen der jeweiligen Tensidmoleküle auf einer solchen Nanoröhre sind in Tabelle 2.6 aufgelistet.

Tabelle 2.6: Die Anzahlen der Tensidmoleküle auf einer (6,5)-SWNT der Länge 260 nm sind für SC, DOC und SDS angegeben.

	SC	DOC	SDS
N_{Tensid}	1210	1165	2240

Die Zahl der stabilisierenden Tensidmoleküle überschreitet die Forderung der Herleitung für die thermodynamischen Parameter der Mizellenbildung ($N > 30$) deutlich. Dadurch, dass die SWNTs fast vollständig mit lipophilen Segmenten von SC oder DOC bedeckt sind, kann das Innere der Tensidschicht als organische Phase wie bei einer Mizelle nach dem Phasentrennungsmodell betrachtet werden. Der Einschluss der SWNT in eine verlängerte SDS-Mizelle kann durch das geschlossene Assoziationsmodell beschrieben werden. Beiden Modellen ist dabei die Bestimmung der thermodynamischen Größen über $\Delta G_{\text{Miz}}^0 = 1.8 \cdot R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC})$ gemein. Die Nanoröhre kann nach dieser Analyse der Oberflächenstruktur als Akzeptor mit einer großen Anzahl an Akzeptorstellen für die Liganden betrachtet werden. Die vorgestellten

Tenside werden aufgrund ihrer Struktur und Bindungscharakteristik als einzähnige Liganden angesehen.

Auch die beanspruchte Fläche pro Tensid hat direkten Einfluss auf ihre Verwendung zum Beispiel in der DGU. Aufgrund des geringeren Platzbedarfes von SDS im Vergleich zu DOC und SC ist es möglich durch eine Mischung aus den beiden Tensidtypen die Schwimmdichten spezifischer SWNT-Chiralitäten so zu modifizieren, dass diese in einer DGU von anderen Chiralitäten isoliert werden können. Die Grundstruktur kann so aus SC- oder DOC- Molekülen auf der Röhrenoberfläche aufgebaut werden und die freien Positionen können durch SDS-Moleküle aufgefüllt werden. Natriumcholat wird dabei aufgrund seiner höheren Bindungsaffinität an die SWNTs als Grundbaustein betrachtet. Die ansteigende Affinität der Tenside für die Röhrenoberfläche in der Reihenfolge $\text{SDS} < \text{SC} < \text{DOC}$ ist durch die Struktur der Tenside zu erklären [15, 47, 95]. SC und DOC lagern sich flach auf den Röhren an, weshalb größere Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der lipophilen Seite der Tenside und den SWNTs vorhanden sind als bei SDS, bei welchem, wie in Abbildung 2.22 zu sehen ist, nur ein geringer Anteil der Kohlenwasserstoffkette mit der lipophilen Kohlenstoffoberfläche wechselwirkt. Der Unterschied zwischen SC und DOC ist auf die fehlende Hydroxygruppe bei DOC zurückzuführen. Dadurch besitzt DOC eine noch größere unpolare Oberfläche als SC. Dieser Trend wird auch bei der Bindung der Tenside an Graphit beobachtet [95].

Da die Tenside bei der Probenpräparation eingesetzt werden, um die SWNTs kolloidal zu stabilisieren, ist es interessant, welches Tensid dazu besser in der Lage ist. Für vollständig in SC- oder SDS-gehüllte SWNTs werden Berechnungen zur kolloidalen Stabilisierungsfähigkeit aufgrund der umgebenden Tensidschicht von Lin *et al.* und Xu *et al.* durchgeführt. Nähern sich jeweils zwei mit SC oder SDS bedeckte SWNTs aneinander an, wird für die SC-stabilisierten SWNTs die höhere Potenzialbarriere für die Annäherung ermittelt. Diese Potenzialbarriere wird durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Tensidschichten mit den assoziierten Natriumionen hervorgerufen [11, 12]. Diese höhere Potenzialbarriere und die höhere Bindungsaffinität begründen die größere Stabilität von SC/DOC-SWNT-Kolloiden gegenüber SDS als Dispergierungsreagenz.

Für diese Arbeit ist es besonders interessant, welchen Einfluss die Tensidhülle auf die Photolumineszenz (PL) der Nanoröhren hat. Als Beispiel für die Herleitung dieses Zusammenhangs dient wieder das System aus Pyren und SC. Bei optischer Anregung zeigt in Wasser gelöstes Pyren zwei Emissionsmaxima. Die Intensitäten beider Emissionsmaxima stehen dabei in einem festen Verhältnis zueinander.

Wird in dieser SC-Pyren-Lösung die SC-Konzentration immer weiter erhöht, ändert sich das Intensitätsverhältnis der Emissionsmaxima. Bei der Annäherung an die kritische Mizellenkonzentration des Systems aus Pyren und SC ist beim sigmoiden Kurvenverlauf des Intensitätsverhältnisses der Wendepunkt an der Stelle der CMC zu erkennen [55]. Im Gegensatz zu einer scharfen sprunghaften Änderung der Intensitäten bei anderen Tensiden findet das Umschalten von SC-Pyren-Addukt zu SC-Pyren-Mizelle innerhalb eines größeren Konzentrationsfensters statt, da aufgrund der ähnlichen Molekülgröße und der Mizellenstruktur von SC wenige Mo-

leküle bei der Mizellenbildung beteiligt sind.

Die Änderung des Intensitätsverhältnisses ist bei diesem Experiment durch den unterschiedlich starken Einfluss von Wasser auf Pyren begründet. Je weniger Wasser mit Pyren in Kontakt ist, desto stärker ändert sich das Verhältnis der beiden Intensitätsmaxima. Wird die SC-Konzentration erhöht, bedecken mehrere SC-Moleküle die Pyrenoberfläche vollständig. Dadurch erhöht sich die Distanz zwischen Pyren und den Wassermolekülen. Die Wechselwirkungen zwischen dem Dipolmoment der Wassermoleküle und den Ladungen im angeregten Molekül werden verringert und die effektiv auf die Ladungen wirkende dielektrische Konstante verändert sich.

Ein ähnliches Phänomen wird für SWNTs beobachtet, dabei ändert sich die Emissionsenergie der Exzitonen durch den Solvens-Stark-Effekt in wässriger Umgebung. Die Emissionsenergien von stabilisierten (6,5)-SWNT-Suspensionen sind in Tabelle 2.7 angegeben.

Tabelle 2.7: Die PL-Emissionsenergien der (6,5)-SWNT sind in Abhängigkeit vom verwendeten Dispergierungsreagenz aufgelistet und den Arbeiten von Duque *et al.* und Haggenmueller *et al.* entnommen [7, 8].

	Dispergierungsreagenz			
	SDS	SC	DOC	(GT) ₁₅
S ₁ / eV [8]	1.2703	-	1.2549	-
S ₁ / eV [7]	1.2562	1.2587	1.2587	1.2461

Anhand dieser Emissionsenergien lässt sich der Bedeckungsgrad und der durch das Dipolmoment von Wasser ausgeübte Einfluss abschätzen. Die Tenside SDS, SC oder DOC weisen eine dichtere Schicht auf der SWNT-Oberfläche auf als (GT)₁₅ oder verwandte Oligomere, bei denen mehr SWNT-Oberfläche mit Wasser in Kontakt steht und sich durch die veränderte dielektrische Umgebung die Abschirmung der Ladungen im Exziton im Vergleich zu den Tensiden erhöht [96, 97]. Die Diskrepanz zwischen den Werten von Haggenmueller *et al.* und Duque *et al.* bei SDS und DOC kann auf die unterschiedliche Probenpräparation und das verwendete SWNT-Material zurückgeführt werden. Welche Auswirkungen die verschiedenen Tenside auf die Intensität der PL-Emission und die Emissionsenergie haben, wird im Kapitel 4 untersucht.

Selbst wenn SWNTs in Tensidlösungen konstanter Konzentration solubilisiert sind, ist es möglich die exzitonischen Eigenschaften zu beeinflussen. Eine Veränderung des pH-Werts kann die schützende Tensidschicht angreifen und die Tensidstruktur verändern, wodurch eine Verringerung der PL-Intensität hervorgerufen wird [98].

Die Beeinflussung durch den pH-Wert kann jedoch durch mechanische Methoden eingeschränkt werden. Silvera-Batista *et al.* berichten eine größere Resistenz der PL-Intensität von SDS-stabilisierten SWNTs gegenüber dem pH-Wert, wenn diese durch mikrofluidische Kanäle mit der Fläche $20 \cdot 60 \mu\text{m}^2$ gepumpt werden [99]. Zusätzlich beobachten sie eine Erhöhung der PL-Intensität von SWNTs, welche bei Röhren mit großem Durchmesser ((9,7)-SWNT; 1.09 nm) stärker ausgeprägt ist als bei denen mit kleinem Durchmesser ((6,5)-SWNT; 0.756 nm). Als

Grund für diesen Effekt wird die Neuausrichtung und Optimierung der Tensidschicht auf der SWNT-Oberfläche durch hohe flussinduzierte Scherkräfte genannt. Der unterschiedlich starke Einfluss auf die PL-Intensität in Abhängigkeit vom Röhrenradius lässt sich durch die unterschiedliche Struktur der Tensidschicht auf der Röhrenoberfläche erklären. So ist anzunehmen, dass bei der Ausbildung der SDS-Hemimizellen auf großen SWNTs mehr Fehlstellen entstehen als bei der vollständigen Einkapselung von kleineren Nanoröhren in SDS-Mizellen. Diese Fehlstellen ermöglichen eine geringere Distanz zwischen der Röhrenoberfläche und den Wassermolekülen. Sie werden durch die Scherkräfte beseitigt, wodurch eine höhere PL-Intensität gemessen wird. Bei der Verwendung von anderen Tensiden wie SC zur kolloidalen Stabilisierung ist der Effekt weniger stark ausgeprägt, was auf eine geringere Reorganisationsfähigkeit der Tensidmoleküle auf der SWNT-Oberfläche zurückzuführen ist. Diese Barriere wird durch eine größere Bindungsaffinität von SC im Vergleich zu SDS hervorgerufen. Weitere Möglichkeiten für die PL-Intensitätssteigerung, wie die parallele Ausrichtung der SWNTs und die Entbündelung von SWNT-Aggregaten werden diskutiert, aber aufgrund von Kontrollexperimenten ausgeschlossen [99].

Die großen Scherkräfte in diesem Experiment können durch den Einsatz eines Mikrofluidikkanals und die Variation der Pumpgeschwindigkeit erreicht werden. Die Mikrofluidik bietet für die Analyse von kolloidal stabilisierten SWNTs weitere Vorzüge, welche im nächsten Abschnitt erörtert werden und die theoretischen Grundlagen für Kapitel 5 bereitstellen.

2.5 Mikrofluidik

Mikrofluidische Systeme finden in vielen Bereichen der Chemie, Biologie und Physik Anwendung. Beispielsweise werden mikrofluidische Systeme als schaltbare Linsen verwendet und können durch die Kombination mit optischen Pinzetten als Teilchenfalle eingesetzt werden, die Fluoreszenzuntersuchungen an einzelnen Zellen erlaubt [100, 101]. In der Chemie und Biologie werden mikrofluidische Systeme ebenso genutzt, um eine präzise Kontrolle über Versuchsumgebungen zu erlangen. Bei der Verwendung dieser steht die Steigerung der Effizienz im Vordergrund. Die Effizienzsteigerung soll dabei durch das Schrumpfen der Reaktionsgefäße vom mL-Maßstab bis hin zu Nanoliter-Reaktoren erreicht werden. Durch diese Verkleinerung der Reaktionsvolumina und den gleichzeitigen Einsatz vieler Reaktoren auf geringer Fläche kann ein hoher Parallelisierungsgrad von Reaktionen erreicht werden, womit es möglich ist sowohl Reagenzien als auch Zeit einzusparen [102]. Von großem Vorteil ist dieses Vorgehen beispielsweise beim Erstellen von Assays in der Biochemie. Die einzelnen Reaktoren sind auf einer Ebene räumlich voneinander getrennt. In jedem dieser Reaktoren können die gleichen Substanzen vorgelegt werden und nicht nur die Reaktionspartner, sondern auch die Umgebungsvariablen wie pH-Wert und Temperatur können unabhängig von den anderen Reaktoren kontrolliert werden.

In dieser Arbeit steht außer der Kontrolle der Temperatur in mikrofluidischen Kanälen auch die präzise Definition des spektroskopisch untersuchten Lösungsvolumens im Fokus. Die Ein-

ordnung eines Systems als mikrofluidisch ist nicht wie bei der Mikroelektronik alleine durch die Strukturgrößen bestimmt. Stattdessen erfolgt die Klassifizierung als mikrofluidisch anhand der angestrebten Zielsetzung. In der Mikrofluidik sollen durch das Schrumpfen der Strukturdimensionen neue Flüssigkeitseffekte hervorgerufen oder eine höhere Effizienz und Leistung erzielt werden [71].

Die mikrofluidischen Strukturen können aufgrund ihrer geringen Größe platzsparend in einen Mikrofluidikchip integriert werden. Somit können verschiedene Funktionen auf geringer Fläche vereint werden, weshalb sich der Begriff Labor auf einem Chip etabliert hat [103, 104]. Nach diesem ist die gleichnamige, interdisziplinäre Zeitschrift „Lab on a Chip“ benannt.

2.5.1 Mikrofluidische Systeme für die Analyse von Tensid-SWNT-Systemen

Mikrofluidische Systeme können bei der Analyse von kolloidal stabilisierten SWNTs ihr Potenzial ausspielen, da sie auf einen geringen Substanzverbrauch und hohe Effizienz getrimmt sind [71, 102]. Dies ist wichtig, da bei einer DGU nach der Fraktionierung und Dialyse gegen das gewünschte Tensid nur wenige hundert μL von chiralitätsreinen (6,5)-SWNTs erhalten werden [44]. Zudem ist die Herstellung von individualisierten, kolloidal stabilisierten SWNTs einer Chiralität zeitaufwändig und kostenintensiv. Außerdem neigen die Nanoröhren zur Reaggregation, wodurch sie nicht unbegrenzt haltbar sind und keine große Mengen gewonnen werden können [32].

Mikrofluidische Systeme zeigen beim Austausch des umgebenden Mediums von SWNTs ihre Stärken, da aufgrund der geringen Kanaldimensionen vergleichsweise wenig Lösemittel um die immobilisierten SWNTs entfernt und ersetzt werden muss (siehe Kapitel 4). Die kleinen Kanaldimensionen sind auch bei der Untersuchung der Nanoröhrensuspensionen in einem Temperatursprungexperiment in Kapitel 5 vorteilhaft. Neben einem geringen Bedarf an SWNT-Suspension für die Untersuchung, muss nur die Temperatur eines kleinen Flüssigkeitsvolumens schlagartig erhöht oder verringert werden. Für ein bestimmtes ΔT muss so bei kleinen Volumina weniger Energie aufgebracht oder entzogen werden als bei größeren. Flache Kanäle ermöglichen zudem eine schnelle Einstellung der gleichen Temperatur in allen Schichten eines laminaren Flusses unabhängig vom temperaturbestimmenden Bauteil. Die in mikrofluidischen Systemen auftretenden Effekte sind mit den Eigenschaften des Flusses verknüpft. Diese werden durch die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit und andere Faktoren bestimmt, welche im nächsten Abschnitt erläutert werden.

2.5.2 Charakterisierung des Flusses

In mikrofluidischen Kanälen können in Abhängigkeit von der verwendeten Flüssigkeit und der zugehörigen Fließgeschwindigkeit verschiedene Flussprofile vorliegen. Es gilt dabei zwischen laminarem und turbulentem Fluss zu unterscheiden. Die unterschiedlichen Flussprofile sind in Abbildung 2.24 dargestellt.

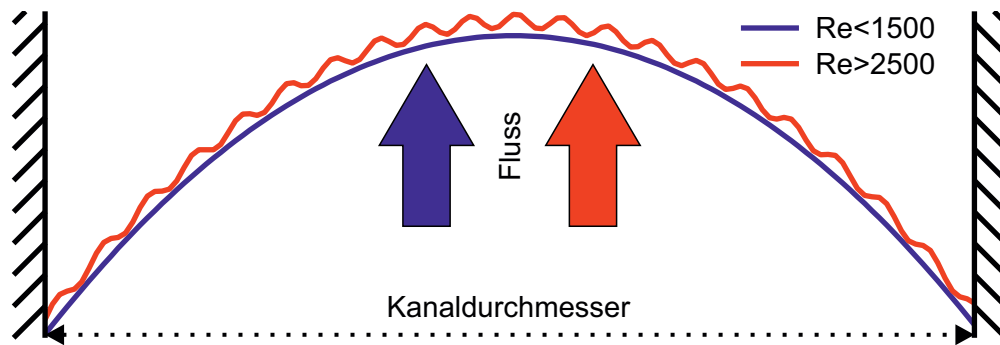


Abbildung 2.24: Die Flussprofile in einem Rohr mit laminarem Fluss ($Re < 1500$) und turbulentem Fluss ($Re > 2500$) sind schematisch dargestellt.

Der laminare Fluss weist ein einheitliches, parabelförmiges Flussprofil auf und der turbulente Fluss unterscheidet sich von diesem durch die zusätzlichen Störungen der Flüssigkeitsfront. Als Kriterium, ob ein Fluss laminar oder turbulent ist, wird die Reynolds-Zahl Re verwendet [71].

$$Re = \frac{\rho \cdot D_h \cdot u}{\eta} = \frac{D_h \cdot u}{\nu} \quad (2.31)$$

ρ ist die Dichte der Flüssigkeit, D_h der hydraulische Durchmesser, u die Geschwindigkeit im Kanal, η die dynamische Viskosität und ν die kinematische Viskosität der Flüssigkeit. Ist $Re < 1500$ wird ein Fluss als laminar bezeichnet, während $Re > 2500$ einen Fluss als turbulent charakterisiert [71]. Je nach Flüssigkeit und anderen Umwelteinflüssen befindet sich die Übergangs-Reynolds-Zahl zwischen laminarem und turbulentem Fluss im Bereich $1500 < Re < 2500$. Der hydraulische Durchmesser eines Kanals berechnet sich aus dem Verhältnis der vierfachen Fläche des Kanalquerschnitts A und der benetzten Kanalwand P_{Wet} [71].

$$D_h = \frac{4 \cdot A}{P_{Wet}} \quad (2.32)$$

Für einen kreisförmigen Kanal mit dem Durchmesser d ist D_h [71]:

$$D_h = \frac{4 \cdot \frac{\pi}{4} d^2}{\pi \cdot d} = d \quad (2.33)$$

Bei einem rechteckigen Kanal mit den Kantenlängen a und b [71]:

$$D_h = \frac{4a \cdot b}{2(a + b)} = \frac{2a \cdot b}{a + b} \quad (2.34)$$

Entsprechend lässt sich der hydraulische Durchmesser für andere Kanalgeometrien ermitteln. Die Reynolds-Zahl definiert bei laminarem Fluss den Darcy-Reibungsfaktor $f = 64/Re$. Mit diesem ist es möglich den Druckabfall Δp in einem Kanal der Länge L und dem Durchmesser

d zu berechnen [105].

$$\Delta p = 8 \cdot f \frac{\rho \cdot u^2 \cdot L}{D_h} \quad (2.35)$$

Durch die Multiplikation des Druckabfalls Δp mit dem Flüssigkeitsvolumen V kann die Reibungsarbeit $W_R = \Delta p \cdot V$ berechnet werden, welche vollständig an die Flüssigkeit abgegeben werden kann. Damit kann die maximale Erwärmung der Flüssigkeit ΔT infolge des Druckunterschieds berechnet werden.

$$\Delta T = \frac{W_R}{c_W \cdot m} \quad (2.36)$$

m ist die Masse der Flüssigkeit und c_W die zugehörige spezifische Wärmekapazität. Damit erhöht sich die Temperatur der Flüssigkeit beim Fließen im Mikrofluidikkanal aufgrund der auftretenden Reibung. Neben dieser intrinsischen Erhöhung der Flüssigkeitstemperatur ist es möglich die Temperatur im Mikrofluidikkanal mit verschiedenen Methoden zu beeinflussen, welche in Kapitel 5 vorgestellt werden.

3 Probenpräparation, verwendete Chemikalien, Geräte und Anwendungssoftware

Die Tensid-SWNT-Proben werden nach einer Standardrezeptur hergestellt [3, 4, 44]. In dieser wird das SWNT-Rohmaterial in einer DOC-Lösung mit einem Ultraschalldesintegrator entbündelt. Diese entbündelten SWNTs werden wie in Abschnitt 2.2.2 besprochen in einen Dichtegradienten eingeschichtet und anschließend in einer DGU chiral angereichert.

Nach der DGU werden die einzelnen Schichten fraktioniert und absorptionspektroskopisch vermessen. Die chiralitätsreinen (6,5)-SWNTs werden im Anschluss vereinigt und gegen die Tensidlösungen mit der entsprechenden Konzentration dialysiert. Die für die Probenherstellung verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Für die Photolithographie werden Photoplotterfilm, entsprechende Entwickler und Filmfixierer benötigt. Danach werden für die Herstellung eines Bezugsformstücks ein Siliziumsubstrat, der Photolack und ein Entwickler für den Photolack benötigt. Die anschließende Abformung erfolgt mit dem Polymer Polydimethylsiloxan (PDMS). Die entsprechenden Substanzgemische und Materialien sind in Tabelle 3.2 zu finden.

Die Geräte, die in dieser Arbeit für die Probenpräparation, die Photolithographie, die Anregung und Detektion von exzitonischen Zuständen und die Temperaturkontrolle eingesetzt werden, sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Die Programme, die in dieser Arbeit für die Datenanalyse, Temperatur- und Flussprofilsimulationen und das Chipdesign eingesetzt werden, sind in Tabelle 3.4 gelistet.

Tabelle 3.1: Die für die Probenherstellung verwendeten Chemikalien und Materialien sind mit Hersteller und Hinweisen für die Verwendung aufgelistet.

Substanz/Material	Hersteller	Anmerkung
Kohlenstoffnanoröhren SWeNT [®] SG 65	South West Nanotechnologies	Herstellungsprozess: CoMoCAT
Natriumcholat-Hydrat SC	Sigma-Aldrich	Reinheit \gg 99 %
Natriumdesoxycholat DOC	Sigma-Aldrich	-
Natriumdodecylsulfat SDS	Sigma-Aldrich	-
ssDNA(GT) ₁₆	biomers.net	-
Optiprep [®]	Sigma-Aldrich	Dichtegradientenherstellung
Fluorinert [®]	Sigma-Aldrich	Inerte Fraktionierungssubstanz
Spectra/Por [®] Dialyseschlauch	Spectrumlabs	Biotech CE Membran Ø: 6.4 mm; MWCO 50 kD
Agarose	Sigma-Aldrich	-

Tabelle 3.2: Die für die Mikrofluidikchipherstellung verwendeten Chemikalien und Materialien sind mit Hersteller und Hinweisen für die Verwendung aufgelistet.

Substanz/Material	Hersteller	Anmerkung
ACCUMAX Photoplotter-Film ABG7	Kodak	sehr lichtempfindlich; Dunkel- kammer
ACCUMAX Rapid-Access-Entwickler	Kodak	Mischung mit Wasser im Ver- hältnis 1:11
Natriumthiosulfat	Sigma-Aldrich	Fixierbad: 32.5 g/250 mL Wasser
Prime Si + wet SiO ₂ wafer	Microchemicals	525 ± 25 µm; einseitig poliert, 300 nm SiO ₂
GM1070-Photoresist (SU-8)	Gersteltec	negativ Photolack; UV-Licht empfindlich
Developer Propylenglycolmonome- thyletheracetat (PGMEA)	Gersteltec	Entwickler für Photolack
Sylgard [®] Elastomer Kit 184	Dow Corning	Aushärten bei 60 °C
Premium CoverGlasses #1	Fisher Scientific	Deckglas #1 22 · 22 mm ²
Deckglas #0	Menzel-Gläser	22 · 44 mm ²

Tabelle 3.3: Die für Experimente verwendeten Geräte sind mit Hersteller und Hinweisen für die Verwendung genannt.

Gerätetyp	Hersteller	Anmerkung
Sonifier II W-450	Branson	Ultraschalldesintegrator; catanoide Spitze Ø5 mm
optima® L-90K	Beckman Coulter	Ultrazentrifuge
Cary 5000	Varian	Absorptionsspektrometer
Roland DXY-1250	Roland DG	Photoplotter
LP 2002	-	Ansteuerung für UV-Lichtstift
Rotationsbeschichter	Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt	-
Heizplatte	Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt	-
UV-LED-Belichter	Elektronikwerkstatt	-
4xDilutor	GeSim	-
Sapphire 568-50CW CDRH	Coherent	Diodenlaser 568 nm
Objektiv MPlan 10x	Olympus	NA 0.25
Acton Advanced SP2500i	Princeton Instruments	Spektrometer; Gitter: 300 & 1200 Linien/mm
Pixis 256 BR	Princeton Instruments	CCD-Kamera
Mikrofluidikchipalterung temperierbar	Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt	Zwei Temperaturzonen
MCWHL1	Thorlabs	Weißlichtquelle
SPC900NC	Philips	CCD-Kamera ohne Objektiv
Präzisionsküvette 101-OS	Hellma Analytics	optisches Spezialglas 10 · 10 mm ²
Küvettenhalter temperierbar	Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt	Integrierter Magnetrührer
NI USB-TC01	National Instruments	Ansteuerung für Typ K- Thermoelement

Tabelle 3.4: Die für diese Arbeit verwendeten Programme sind mit Hersteller und Verwendungszweck aufgelistet.

Anwendung	Hersteller	Anmerkung
IGOR Pro 6	Wavemetrics	Datenanalyse
Simulation CFD 2013	Autodesk	Fluss- und Temperatursimulation
Graphics Suite X7	CorelDRAW	Chipdesign im .dwg Format
AutoCAD 2013	Autodesk	Plot der Mikrofluidikstruktur

4 Tensidaustausch auf der SWNT-Oberfläche

Nanoröhren werden als Sensoren für die Detektion von gelösten Stoffen und Gasen verwendet [104, 106–108]. Als Sonden dienen hierfür beispielsweise die Änderung der Leitfähigkeit oder der Resonanzfrequenz. Ebenso passen sich die spektroskopischen Eigenschaften wie PL und Absorption der Nanoröhren an Veränderungen der dielektrischen Umgebung an [34, 109–112]. Deshalb kann der Austausch von Dispergierreagenzien auf der SWNT-Oberfläche und infolgedessen die Änderung der Exzitonenergie ebenfalls als Antwortfunktion der SWNT-Sensoren eingeordnet werden. Der Austausch der Dispergierreagenzien von SWNTs in flüssiger Phase wird in den Publikationen von Kato *et al.* und Oh *et al.* vorgestellt [14, 15]. In diesen Arbeiten werden ssDNA-Oligomere mit Tensiden oder in umgekehrter Reihenfolge substituiert. In der Literatur werden die Konzentrationen der Austauschdispergierreagenzien erhöht, während die anfänglichen Dispergiermittel in den entsprechenden SWNT-Suspensionen verbleiben. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass sie als Minoritätsspezies aufgrund der Gleichgewichtslage auf den Röhren verbleiben. Ein vollständiger Austausch von Dispergierreagenzien kann somit nicht durchgeführt werden. Für die präzise Ermittlung der Emissionsenergien exzitonischer Zustände in Abhängigkeit der Umgebung ist dieser aber essenziell.

In diesem Kapitel wird ein Lösungsansatz für den vollständigen Austausch der Dispergierreagenzien auf den SWNTs vorgestellt. Zudem sollen die Fragen geklärt werden, wie sich dieser Austausch auf die Emissionsenergien auswirkt und wie sich die Exzitonenergie individualisierter (6,5)-SWNTs in wässriger Umgebung ohne Dispergierreagenz verhält. Um diese Fragestellung untersuchen zu können, wird ein System vorgeführt, mit dem die PL von (6,5)-SWNTs in verschiedenen wässrigen Umgebungen bestimmt werden kann. Zum einen soll mit diesem System der Einfluss der Dispergierreagenzien auf ein definiertes Ensemble von individualisierten, chiral angereicherten (6,5)-Nanoröhren untersucht werden. Aus diesem Grund müssen die SWNTs des Ensembles fest an ihren Positionen verankert sein, um auch die Aggregation der Nanoröhren zu unterbinden, welche in wässrigen SWNT-Suspensionen mit geringer Dispergiermittelkonzentration auftritt [113]. Zum anderen sollen die die Nanoröhren umgebenden Flüssigkeiten schneller als bei einer Dialyse und ohne Rückstände der vorhergehenden Umgebung ausgetauscht werden.

Die Möglichkeiten zur Immobilisierung von Nanoröhren, die Vorgehensweisen für die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom umgebenden Medium und die bisherigen Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften von individualisierten SWNTs in Wasser ohne Dispergiermittel werden im Folgenden diskutiert.

4.1 Stand der Forschung

Die Erkenntnisse zu den spektroskopischen Eigenschaften von individualisierten SWNTs in Wasser beschränken sich auf die Experimente von Michael Hailmann, die im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt wurden [114]. In diesen wird eine SWNT-Suspension mit einem SC-Gehalt von 2 (m/V)% schrittweise mit Wasser verdünnt und absorptions- und PL-spektroskopisch untersucht. Die Daten sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

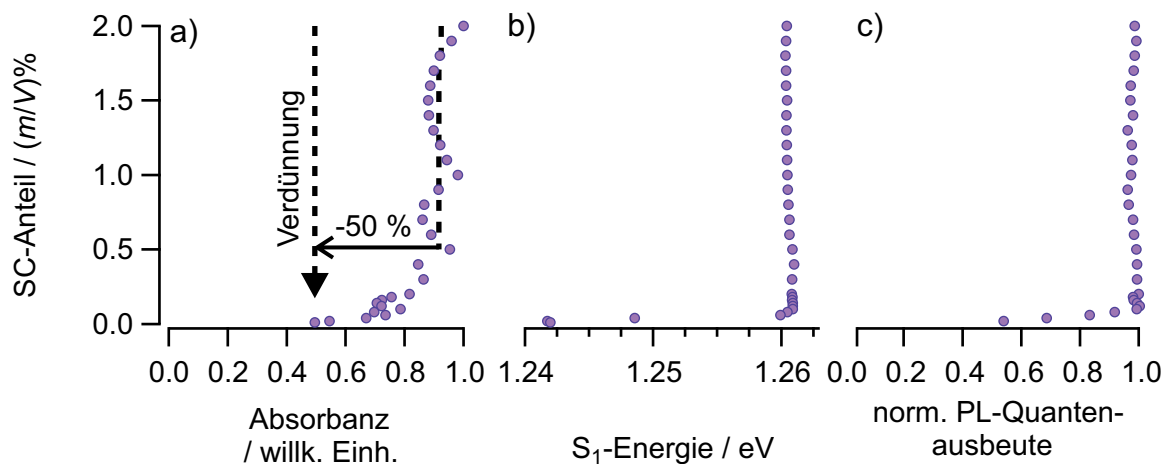


Abbildung 4.1: In a) ist die Absorption, in b) die Energie und in c) die normierte PL-Quantenausbeute des S_1 -Übergangs als Funktion der SC-Konzentration aufgetragen. Die Messdaten sind hinsichtlich der SWNT-Konzentration der (6,5)-Röhren korrigiert.

Bei der Reduktion des SC-Gehalts von 2.0 (m/V)% auf 0.5 (m/V)% bleibt die konzentrationsbereinigte Absorbanz in Abbildung 4.1 a) konstant und verringert sich im Anschluss bis zu einem Anteil von 0.01 (m/V)% um 50 %. Im Vergleich dazu sind sowohl die Emissionsenergie in Abbildung 4.1 b) als auch die PL-Quantenausbeute in Abbildung 4.1 c) bis zu einem SC-Anteil von 0.1 (m/V)% konstant. Unterhalb dieser SC-Konzentration nimmt die Emissionsenergie von 1.2609 eV um 0.0189 eV auf 1.2420 eV und die PL-Quantenausbeute um 50 % ab [114].

Diese Ergebnisse können aber nicht eindeutig mit einer geringeren Bedeckung der SWNT-Oberfläche mit SC-Molekülen erklärt werden, da die Aggregation von Nanoröhren ebenfalls mit einer bathochromen Verschiebung der Exzitonenergie und einer Reduktion der PL-Quantenausbeute einhergeht [115]. In diesem Verdünnungsexperiment ist es daher nicht möglich zu differenzieren, ob die Änderung der konzentrationsbereinigten Absorbanz, der Emissionsenergie und der normierten PL-Quantenausbeute durch die Aggregation der SWNTs oder durch die Veränderung der Wechselwirkungen zwischen SC und der SWNT-Oberfläche hervorgerufen wird. Um die spektroskopischen Eigenschaften von SWNTs in Wasser ohne Dispergierreagenzien zu untersuchen, muss daher die Aggregation der Röhren unterbunden werden.

Die Aggregation kann beispielsweise durch die Immobilisierung der SWNTs verhindert werden. Diese können hierfür als SWNT-Film auf einem Substrat abgeschieden werden oder zwi-

schen Säulen und über Gräben auf Siliziumsubstraten aufwachsen [104, 106, 116, 117]. Eine weitere Variante, um die SWNTs zu immobilisieren, ist das Einbetten in Gele [8, 28, 118].

SWNT-Filme werden unter anderem durch Dielektrophorese hergestellt, bei der die Nanoröhren durch das Anlegen eines elektrischen Felds gezielt auf einem Substrat abgeschieden werden [104, 106]. Diese Methode wird gewählt, wenn zwei Metallelektroden mit SWNTs elektrisch verbunden werden sollen. Das entstandene System kann im Anschluss dafür genutzt werden, um die Fließgeschwindigkeit in einem Mikrofluidikkanal zu bestimmen [104]. Hierfür wird ein konstanter Strom an die Metallelektroden angelegt und die Widerstandsänderung als Funktion der Fließgeschwindigkeit beobachtet. Dielektrophoretisch abgeschiedene SWNTs können aber nicht nur als physikalischer Drucksensor, sondern auch als chemischer Sensor für die Bestimmung von Molekülkonzentrationen verwendet werden. Für diese Untersuchung wird ebenfalls eine konstante Stromstärke an zwei Metallelektroden, die mit SWNTs verbunden sind, angelegt und die Änderung der Leitfähigkeit als Maß für die Konzentration an Natriumhypochlorit detektiert [106].

Ausgerichtete Nanoröhrenfilme können auch direkt durch das Verdampfen des Lösemittels von Suspensionen individualisierter SWNTs auf Siliziumsubstraten aufgebracht werden [116]. Der Nachteil bei der Immobilisierung der SWNTs als Film ist die hohe Dichte der Röhren. Wie in den Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von Li *et al.* und Yang *et al.* zu erkennen ist, lagern sich die SWNTs zusammen und bilden Aggregate aus [106, 116]. Für die Untersuchung der PL von individualisierten, kolloidal stabilisierten SWNTs eignen sich diese Proben nicht, was durch die bathochrome Verschiebung der Exzitonenergie durch die Aggregation von individualisierten SWNTs verdeutlicht wird [115, 116].

Das Aufwachsen von SWNTs über Gräben oder zwischen einzelnen Säulen auf Siliziumsubstraten stellt eine weitere Möglichkeit dar, Nanoröhren zu immobilisieren. Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ermöglicht das Aufwachsen von SWNTs auf einem mit Katalysatorpartikeln versehenen Substrat [117]. Unter den passenden Reaktionsbedingungen werden individualisierte, frei hängende SWNTs erhalten, welche die Säulen verbinden oder die Gräben überspannen. Dies ist für die gewünschte Untersuchungsmethode der PL-Spektroskopie notwendig, da die PL der Nanoröhren gelöscht wird, wenn diese plan auf einem Substrat aufliegen [109]. Diese Methode offenbart aber auch einige Nachteile für die angestrebte Untersuchung. Der CVD-Prozess ist nicht so konfigurierbar, dass ausschließlich Nanoröhren einer Chiralität erzeugt werden, sondern ein Gemisch verschiedener Chiralitäten und zusätzlich MWNTs erhalten werden. Die Wahrscheinlichkeit unter diesen Röhren, welche einen Graben überspannen, eine einzelne (6,5)-SWNT zu erhalten und zu identifizieren, ist entsprechend gering. Ein weiteres Problem dieser Methode ist die Haftung auf dem Substrat. Der Austausch der gasförmigen Umgebung ist für frei hängende SWNTs zwischen Säulen von Homma *et al.* dokumentiert [109]. In wässriger Umgebung ist anzunehmen, dass die Flüssigkeit zu einer Ablösung der SWNTs führen kann, oder dass der Fluss in einem mikrofluidischen Kanal die Nanoröhren wegspült. Somit eignet sich dieser Ansatz für die umgebungsabhängige Messung der Exzitonenergie eher in der Gasphase und weniger im wässrigen Medium.

Die Immobilisierung von SWNTs in Gelen wird für die Untersuchung verschiedener Fragestellungen eingesetzt. Das Einbetten von SWNTs in Gelatine mit anschließender Trocknung im Exsikkator erlaubt es Shaver *et al.* die exzitonischen Eigenschaften einzelner SWNTs in der Nähe des absoluten Temperaturnullpunkts zu ermitteln, ohne dass Lösemittelkristalle die Untersuchung beeinträchtigen [118]. Weiterhin werden SWNTs von Duque *et al.* in Aerogelen immobilisiert, um den Einfluss des Lösemittels und der zur kolloidalen Stabilisierung verwendeten Tenside zu ermitteln [8]. Bei diesem Ansatz werden DOC- oder SDS-stabilisierte SWNTs mit dem Gelvorläufer Tetramethylorthosilicat vermischt und nach der Gelierung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid getrocknet. Im Anschluss daran können die Tenside auf der Nanoröhrenoberfläche durch eine Kalzinierung bei 400 °C entfernt werden. Die exzitonischen Emissionsenergien der eingebetteten Röhren werden vor und nach der Kalzinierung untersucht. Dabei variieren Duque *et al.* sowohl die Temperatur als auch das umgebende Gasgemisch der kalzinierten Gele. Im Vakuum weisen die SWNTs die größte Emissionsenergie auf. Diese wird durch den Dampf von Lösemitteln wie Ether oder Tetrahydrofuran und auch Kohlenstoffdioxid bathochrom verschoben [8]. Mit der sukzessiven Erhöhung der Temperatur ab 5 K erhöht sich die PL-Intensität der immobilisierten SWNTs linear, bis ein Maximum erreicht wird und fällt bei weiterer Erhöhung auf 300 K stark ab. Das bedeutendste Ergebnis für diese Arbeit ist jedoch der Vergleich der Emissionsenergien von kolloidal stabilisierten SWNTs zu denen im Aerogel. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Die Exzitonenergien der (6,5)- und (8,3)-SWNTs sind in wässriger Umgebung und in einer Aerogelmatrix in Abhängigkeit vom Tensid angegeben. Die Werte sind aus Duque *et al.* entnommen [8].

	wässrige Suspension		Aerogel		kalziniertes Aerogel
	SDS	DOC	SDS	DOC	DOC
(n,m)	S ₁ -Energie / eV				
(6,5)	1.303	1.283	1.307	1.320	1.331
(8,3)	1.271	1.256	1.281	1.292	1.306

Die Exzitonenergien der (6,5)-Nanoröhren sind im Aerogel um 4 meV bei SDS bzw. 37 meV bei DOC hypsochrom verschoben [8]. Dies zeigt, dass die Präsenz von Wasser in der SWNT-Umgebung zu niedrigeren Emissionsenergien der Nanoröhren führt. Durch die Kalzinierung der Gele werden sowohl restliches Wasser als auch die Dispergierreagenzien durch Zersetzung zu Kohlenstoffdioxid von der Röhrenoberfläche entfernt, wodurch die Emissionsenergie um weitere 11 meV hypsochrom verschoben wird. Dies deutet auf die geringste Beeinflussung der Exzitonenergie durch die dielektrische Umgebung hin, da sich die Emissionsenergie der im Vakuum weiter annähert.

Mit der Einbettung in Gele gelingt es Duque *et al.* SWNTs zu immobilisieren und so die Umgebung eines definierten Röhrenensembles nach der Kalzinierung zu modifizieren, indem verschiedene Gase die Röhren umspülen [8]. Ob es mit diesem Ansatz möglich ist die SWNT-

Umgebung in wässrigem Medium zu modifizieren und einen Tensidaustausch auf der Oberfläche durchzuführen, wird nicht berichtet.

Cognet *et al.* verfolgen einen ähnlichen Ansatz, um die PL-Emission einzelner, individualisierter Nanoröhren zu untersuchen [28]. Die individualisierten Nanoröhren verschiedener Chiralitäten werden in Agarosegel eingebettet und diese Agarosegelmatrix wird zwischen zwei Deckgläsern eingebracht. Cognet *et al.* verifizieren, dass die PL-Emission der SWNTs in der Gelmatrix mit der in Lösung übereinstimmt und geben im Anschluss ein gelöstes Diazoniumsalz am Rand der Gelmatrix zu. Durch Diffusion in die Agarosematrix erreicht das Diazoniumsalz die SWNTs und kann deren Oberfläche kovalent funktionalisieren, wodurch sich die PL-Intensität der SWNTs schrittweise reduziert [28]. Die Untersuchungsmethode ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

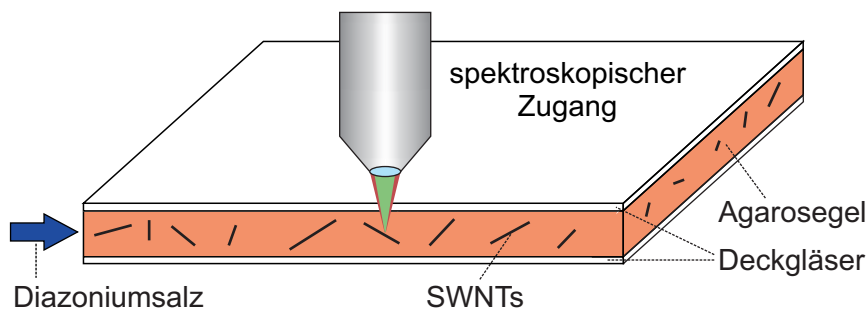


Abbildung 4.2: Die SWNTs sind in einer Agarosegelmatrix zwischen zwei Deckgläsern eingeschlossen. Die Reaktantenlösung wird zwischen den beiden Deckgläsern zugegeben und der spektroskopische Zugang erfolgt durch eines der beiden Deckgläser.

Die Einbettung in Agarosegel zeigt, wie ein definiertes Ensemble von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren immobilisiert werden kann, um im Anschluss die PL dieser SWNTs zu untersuchen. Zusätzlich ist es durch die poröse Struktur des Gels möglich die Umgebung der Nanoröhren mit wässrigen Lösungen, welche durch die Gelstruktur diffundieren, zu beeinflussen. Die Methode von Cognet *et al.* erlaubt es hingegen nicht, zu jedem Zeitpunkt die vollständige Kontrolle über die SWNT-Umgebung auszuüben. Wie diese Ziele erreicht werden können, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2 Experimenteller Ansatz

Die Einbettung der SWNTs in Agarosegel stellt den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Systems dar, welches es erlaubt, die Umgebung der immobilisierten Nanoröhren schnell und effizient zu verändern. Das Agarosegel darf sich in diesem System nicht bewegen und die Gelmatrix muss für spektroskopische Untersuchungen zugänglich sein, um ein festes Ensemble von SWNTs zu studieren. Die SWNT-Agarosegelmatrix soll den ganzen Systemquerschnitt gleichmäßig ausfüllen, um entsprechend fest an den Wänden verankert zu sein. Aufgrund dieser experimentellen Anforderungen bietet es sich an, die Gelmatrix in einen vollständig

umschlossenen Kanal einzubetten. Da im Aufreinigungsprozess nur geringe Mengen von individualisierten, chiral aufgereinigten (6,5)-SWNTs gewonnen werden, ist es zudem vorteilhaft einen kleinen Kanalquerschnitt zu wählen, da so weniger SWNT-Material für das Ausfüllen verbraucht wird. Kleine Kanaldimensionen sind auch für den schnellen Austausch der Umgebung vorteilhaft, da in diesem Fall weniger Flüssigkeit weggespült und durch neue ersetzt werden muss.

Die Anforderungen an das System für den Austausch der Umgebung überschneiden sich mit den Charakteristika und Vorteilen der Mikrofluidik aus Abschnitt 2.5. In dieser werden die herkömmlichen Fluidikstrukturen geschrumpft, um eine höhere Effizienz zu erzielen oder sparsamer mit Reagenzien umzugehen [71, 102]. Deshalb wird in diesem Abschnitt die Immobilisierung der SWNTs im Agarosegel von Cognet *et al.* mit einem mikrofluidischen System kombiniert, um die Dispergierreagenzien auf der SWNT-Oberfläche auszutauschen [28].

4.2.1 Charakterisierung der Agarosegelmatrix

Strukturell stabile Agarosegele für wissenschaftliche Untersuchungen wie die Elektrophorese können ab einem Gehalt von 0.15 (m/V)% Agarose in Wasser hergestellt werden [119]. Um die Nanoröhren später zuverlässig im Gel zu immobilisieren, das Gel zu verarbeiten und anschließend untersuchen zu können, müssen die Gelparameter wie Porengröße und Viskosität bekannt sein. Die Porengröße im Agarosegel wird durch die Agarosekonzentration und den Gehalt an Fremdkörpern beeinflusst und ist Gauß-förmig um einen Mittelwert verteilt [120, 121]. Je geringer die Agarosekonzentration ist, desto größer werden die Poren im Gel. Die Maxima der Gauß-Verteilung sind in Abhängigkeit vom Agaroseanteil im Wasser in Tabelle 4.2 gelistet.

Tabelle 4.2: Die Porengröße im Agarosegel ist in Abhängigkeit vom Agaroseanteil angegeben. Die Werte sind aus der Arbeit von Maaloum *et al.* entnommen [121].

Agaroseanteil / (m/V)%	4	3	2	1
Porengröße / nm	243 ± 46	289 ± 66	364 ± 84	509 ± 90

Anhand der Werte in Tabelle 4.2 ist zu erkennen, dass die Porengröße mit abnehmendem Agaroseanteil deutlich ansteigt. Der Einfluss von Fremdpartikeln und Ionen auf die Porengröße muss ebenfalls beachtet werden. Maaloum *et al.* untersuchen deshalb die Porenverteilung eines 1 (m/V)%-igen Agarosegels ebenfalls in Abhängigkeit von der Konzentration eines zugesetzten Puffers und erhalten die Werte aus Tabelle 4.3 [121].

Tabelle 4.3: Die Porengröße im Agarosegel ist in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration angegeben. Die Werte sind aus der Arbeit von Maaloum *et al.* entnommen [121].

Pufferkonzentration / mol · L ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
Porengröße / nm	370 ± 78	509 ± 87	966 ± 350	1777 ± 460

Ein Ansteigen der Fremdstoffkonzentration in der Lösung erhöht die Porengröße bis zu einem Faktor von vier. Die Zunahme der Porengröße mit einer höheren Pufferkonzentration und mit abnehmendem Agaroseanteil macht deutlich, dass es nicht sinnvoll ist, ein Agarosegehalt von 0.15 (m/V)% zu verwenden. Die Porengröße würde bei diesem Agaroseanteil und einem SC-Anteil von 1.5 (m/V)% mehrere Mikrometer betragen. Das Geflecht aus Saccharidsträngen wäre entsprechend lose verteilt, wodurch die Agarose weniger SWNTs immobilisieren kann, da die Immobilisierung zwischen den Strängen und an den Rändern der Poren erfolgen sollte. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 4.3 gezeigt.

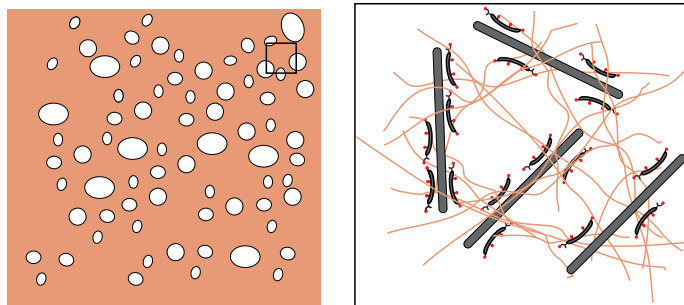


Abbildung 4.3: Die poröse Struktur der Agarose ist auf der linken Seite dargestellt. Auf der rechten Seite ist diese vergrößert gezeigt. Die grauen Nanoröhren sind zwischen den Saccharidsträngen der Agarose verankert und mit SC-Molekülen bedeckt.

Die SWNTs haften an den Saccharidfasern der Agarose oder werden zwischen diesen eingeklemmt. Durch die Poren des Gels können Flüssigkeiten hindurchfließen und so die SWNTs umspülen.

Das Einbringen der SWNT-Agarosegelmatrix in einen Mikrofluidikchip erfordert, dass das Gel während der Verarbeitung gleichbleibende Eigenschaften aufweist. Daher ist der Agarosegehalt im Gel auch in Bezug auf Viskosität und Gelierungstemperatur zu untersuchen. Die SWNT-Agarosegelmatrix wird durch das Mischen einer gegen SC-dialysierten SWNT-Suspension mit einer Agaroselösung mit dem gleichen SC-Anteil hergestellt. Diese Mischung wird bis zum Schmelzpunkt der Agarose erhitzt und geliert erst beim Abkühlen auf die Gelierungstemperatur. Dieser Prozess ist bei der Agarose von einer Hysterese von ungefähr 60 °C begleitet, denn sie schmilzt in den Experimenten von Fernandez *et al.* abhängig vom Agaroseanteil in einem Bereich von 90 ± 10 °C und geliert bei einer Temperatur von 30 ± 10 °C [122]. Die Gelierung wirkt sich in den Untersuchungen auch auf die Viskosität der Agarose aus, die für die Verarbeitung eines Gels wichtig ist. Die Viskosität steigt beim Erreichen der Gelierungstemperatur stark an. Pernetti *et al.* messen für 2 (m/m)%-ige und 4 (m/m)%-ige Agarosegele bei 40 °C Viskositäten von 90 bis 850 mPa · s, die deutlich über der von Wasser (0.65 mPa · s bei 40 °C) liegen [123, 124]. Dadurch wird eine höhere Kraft benötigt, um das Gel durch einen dünnen Kanal zu befördern. Einfluss hat der Agaroseanteil auch auf die Gelierungsdauer, da die Zeitspanne bis zur vollständigen Gelierung mit steigendem Agarosegehalt in der Lösung geringer wird. Die Gelierungsdauer wird von Fernandez *et al.* bei Agaroseanteilen von 3 (m/V)%

bis 8 (m/V)% auf 42 min bis 45 min beziffert [122].

Es muss also ein Kompromiss zwischen der Passierbarkeit des Gels für Flüssigkeiten, der Immobilisierungsmöglichkeit der SWNTs im Gel, als auch der Verarbeitbarkeit gefunden werden. Damit all diese Anforderungen erfüllt werden, erfolgt die Einstellung des Agarosegehalts auf 1.0 (m/V)%. Dadurch werden Porengrößen im Bereich von 400 nm bis 600 nm, eine Viskosität $< 90 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und einer Gelierungsdauer von über 45 min erzielt, wodurch eine ausreichend lange Verarbeitungsdauer gegeben ist. Nach Festlegung der Herstellungsparameter des Agarosegels werden nun der Mikrofluidikchip mitsamt des zugehörigen PL-Aufbaus vorgestellt.

4.2.2 Herstellung der Mikrofluidikchips für den Tensidaustausch

Mikrofluidische Systeme werden als Mikrofluidikchips bezeichnet und beinhalten einen Großteil der Versuchsanordnung, die für die Untersuchung notwendig sind [103, 104]. In dem hier vorgestellten Experiment sind die (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren als Sensoren für die Detektion von Dispergierreagenzien in einem Kanal integriert, durch den abwechselnd zwei verschiedene Flüssigkeiten gespült werden. Für das alternierende Spülen werden zwei Flüssigkeitszugänge zum Kanal und ein Auslass benötigt, weshalb eine Y-Kanalgeometrie verwendet wird. Die entsprechende Mikrofluidikstruktur ist in Abbildung 4.4 a) dargestellt.

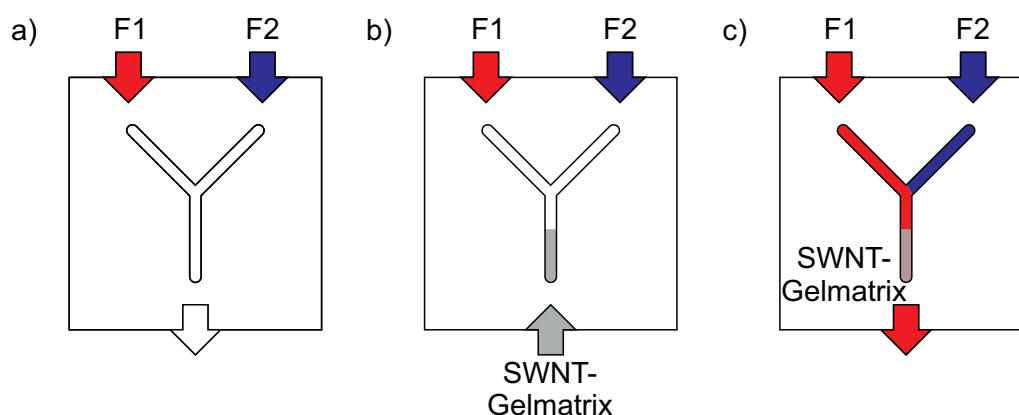


Abbildung 4.4: Die Kanalgeometrie mit den Zugängen an den Enden des Kanals ist in a) gezeigt. Das Befüllen des Mikrofluidikkanals mit der SWNT-Agarosegelmatrix erfolgt in b) durch den Auslass. Die Flüssigkeit F1 wird in c) durch den Kanal mit den immobilisierten SWNTs gespült.

Diese Y-Kanalgeometrie im Mikrofluidikchip wird durch das Abformen eines Bezugsformstücks mit PDMS (Sylgard® Elastomer Kit 184 von Dow Corning) erhalten, für dessen Herstellung ein Klebestreifen auf ein Glassubstrat aufgebracht wird. Die Höhe der Struktur kann dabei in festen Abständen durch die Verwendung mehrlageriger Klebestreifen variiert werden. Anschließend wird die gewünschte Kanalstruktur mit einem Skalpell ausgeschnitten, der nicht zur Y-Struktur gehörende Rest des Klebestreifens entfernt und das Glassubstrat mit Ethanol gereinigt. Im Anschluss daran wird das Glassubstrat in eine Haltevorrichtung eingebracht und mit PDMS überzogen, welches sich aus Polymervorläufer und Vernetzer im Volumenverhält-

nis 10:1 zusammensetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich nach dem Vermischen keine Einschlüsse im PDMS befinden, da diese die Spektroskopie behindern können. Der PDMS-Mikrofluidikchip härtet anschließend 4 h bei 60 °C im Ofen aus, wird danach vom Glassubstrat gelöst und mit einem Deckglas verschlossen. Der Kanal soll danach mit der Agarosegelmatrix so befüllt werden, dass beide Flüssigkeiten F1 und F2 gleichermaßen die Gelmatrix durchfluten können. Hierzu darf sich das Gel nicht in den Seitenarmen der Zuflüsse befinden, sondern nur im Hauptkanal. Das passgenaue Einbringen der gelierten Agarose in den noch nicht verschlossenen Kanal ist durch die geringen Kanaldimensionen nicht möglich und ein Aufbringen des nicht-gelierten Gels mit anschließendem Verschluss führt zu undichten Stellen des Chips. Um diese Hindernisse zu umgehen, wird die SWNT-Agarosegelmatrix wie in Abbildung 4.4 b) gezeigt durch den Auslass mit einer Spritze eingefüllt. Das Einfüllen erfolgt durch den Auslass, damit sich das Gel nur im Hauptkanal befindet und die Flüssigkeiten F1 sowie F2 das Gel so mit den gleichen Voraussetzungen umspülen können.

Die SWNT-Agarosemischung aus Abschnitt 4.2.1 wird bis zum Schmelzpunkt bei 95 °C erhitzt und mit einer Spritze aufgezogen. Diese Spritze wird an einen dünnen Schlauch angeschlossen, durch den das Gel in den Mikrofluidikkanal mit einer Höhe von 80 µm und einer Breite von mehreren hundert µm gepresst wird. Da das Gel während dieses Vorgangs weiter abkühlt und dadurch die Viskosität ansteigt, wirken bei diesem Vorgang große Drücke im Mikrofluidikchip. Damit dieser beim Befüllen und später beim Spülen von Flüssigkeiten durch die Agarosegelmatrix, wie in Abbildung 4.4 c) skizziert, dicht bleibt, muss der Herstellungsprozess des Mikrofluidikchips modifiziert werden.

Der Schlauch, der zum Mikrofluidikkanal führt, muss beim Befüllen mit der SWNT-Agarosegelmatrix dem ausgeübten Druck standhalten und darf nicht aus dem Zugang zum Chip herausrutschen. Deshalb muss dieser durch Fittinge in Kombination mit Konnektoren in entsprechenden Gewindebohrungen fixiert werden. Die Gewinde mit entsprechenden Belastungsgrenzen können in einem reinen PDMS-Chip nicht realisiert werden. Deshalb wird der Mikrofluidikchip nicht frei sondern zwischen dem Bezugsformstück aus Glas mit aufgebrachtene Klebestreifen und einem Polymethylmethacrylat (PMMA)-Träger in einer Gießstation, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, abgeformt.

Der Mikrofluidikchip ist nach dem Aushärten mit dem PMMA-Träger durch Adhäsion und über Adapterstücke verbunden, die aus dem PMMA herausragen und am Ende eine Vorwölbung aufweisen. Diese Vorwölbung wirkt wie ein Anker, der den PDMS-Mikrofluidikchip am Träger fixiert. Mit einem dünnen Spezialglas (Premium CoverGlasses #1 22 mm · 22 mm von Fisher Scientific) wird der Mikrofluidikkanal verschlossen. Beim Befüllen mit dem SWNT-Agarosegel wird sowohl auf das Deckglas als auch auf den PMMA-Träger Druck ausgeübt, um sicherzustellen, dass sich das Deckglas nicht vom Chip abhebt. Der fertige Mikrofluidikchip auf dem PMMA-Träger ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

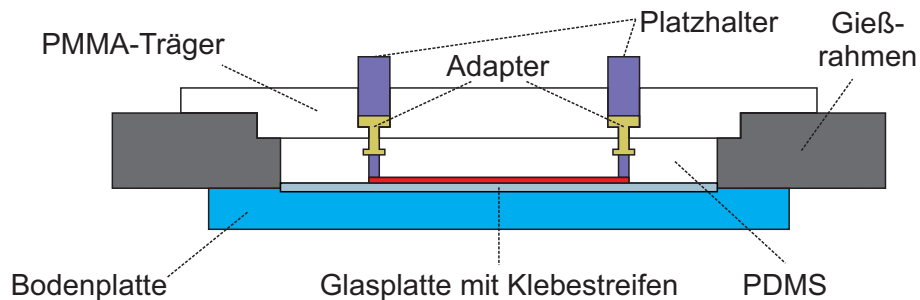


Abbildung 4.5: Das PDMS des Mikrofluidikchips befindet sich während des Abformvorgangs zwischen dem Bezugsformstück, dem Gießrahmen aus Teflon und dem PMMA-Träger. Die mit Gewindebohrungen versehenen Zugänge zum Kanal werden von teflonbeschichteten Platzhaltern mit gefederten Stiften freigehalten. Die Stifte verbinden so den Mikrofluidikkanal im PDMS mit den Zugängen im PMMA-Träger.

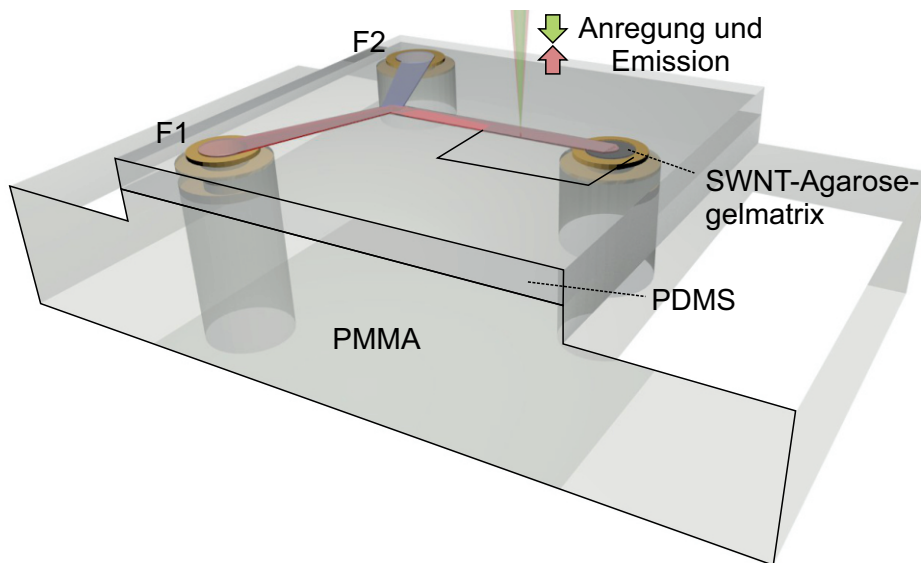


Abbildung 4.6: Der Mikrofluidikchip besteht aus dem PMMA-Träger und der PDMS-Schicht mit dem Mikrofluidikkanal. Die Pumpe mit den Flüssigkeiten F1 und F2 wird über die Konnektoren in den Gewindebohrungen auf der Rückseite angeschlossen. Im hier gezeigten Beispiel durchfließt die rot markierte Flüssigkeit F1 den Kanal mit der SWNT-Agarosegelmatrix. Der optische Zugang erfolgt durch ein Spezialglas der Stärke #1, das gleichzeitig den Kanal verschließt.

4.2.3 Versuchsaufbau und Durchführung des Experiments

Die Exzitonen der (6,5)-SWNTs im Agarosegel werden während des Spülens mit einer Spritzenpumpe (4xDilutor von GeSim) von einem Diodenlaser mit Licht der Wellenlänge 568 nm (Sapphire 568-50CW CDRH von Coherent) in das S_2 -Niveau angeregt und emittieren die Photolumineszenz nach der Relaxation aus dem S_1 -Niveau. Das Spezialglas, das den Mikrofluidikkanal verschließt, ermöglicht den direkten spektroskopischen Zugang zum Kanal mit einem Epifluoreszenzmikroskop. Der Epifluoreszenzaufbau ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das Auf sammeln der PL-Emission erfolgt mit demselben Objektiv (MPlan 10x, NA 0.25 von Olympus), das auch für die Anregung verwendet wird. Der Epifluoreszenzaufbau stellt sicher, dass die PL an der gleichen Position abgefragt wird, an der auch die Anregung erfolgt. Definierte Messpositionen im Kanal werden durch Verfahrtsche eingestellt, an denen der Mikrofluidikchip durch einen speziell angefertigten Halterahmen befestigt wird. Eine Platte mit einer Aussparung für den spektroskopischen Zugang übt über Federn Druck auf das Glas aus, das den Kanal zum Objektiv hin abschließt. Der Halterahmen und die Verfahrtsche sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

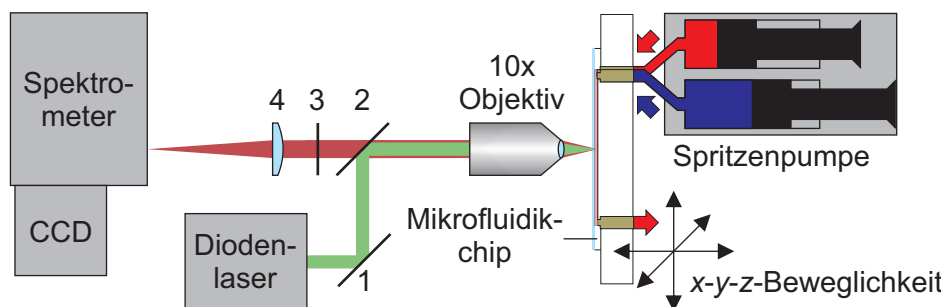


Abbildung 4.7: Legende des Aufbaus für den Tensidaustausch: 1: Ag-Spiegel, 2: Dichroitischer Strahlenteiler, 3: Langpassfilter, 4: Abbildende Linse.

Der Diodenlaser emittiert Licht der Wellenlänge 568 nm, welches über einen dichroitischen Strahlenteiler (2, Thorlabs DMLP900; 900 nm (Langpass)) durch das Objektiv in den Mikrofluidikkanal fokussiert wird. Die Exzitonen in den SWNTs werden angeregt und emittieren Photolumineszenz. Mit dem Objektiv wird die von den SWNTs emittierte PL aufgesammelt und das Licht parallelisiert. Aufgrund der durch den IC-Prozess nach der Anregung stark bathochrom verschobenen Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs passiert das aufgesammelte Licht den dichroitischen Strahlenteiler (2), der nur Licht der Wellenlänge unterhalb von 900 nm reflektiert. Der Langpassfilter (3, Thorlabs FGL850S; 850 nm) blockiert unerwünschtes Streulicht und das Emissionslicht wird mit einer Linse (4, $f = 100$ mm) auf den Eingangsspalt des Gitterspektrometers (Acton Advanced SP2500i von Princeton Instruments, Gitter: 300 Linien/mm) fokussiert. Das spektral aufgespaltene Licht wird auf eine CCD-Kamera (Pixis 256 BR von Princeton Instruments) abgebildet. Mit diesem PL-Aufbau kann nun die SWNT-Agarosegelmatrix im Mikrofluidikkanal hinsichtlich PL-Intensität und Emissionsenergie untersucht werden.

4.3 Herstellung und spektroskopische Charakterisierung der SWNT-Agarosegelmatrix

Die Tensid-SWNT-Suspensionen für die Herstellung der SWNT-Agarosegelmatrix werden nach einer Standardrezeptur angesetzt [3, 4, 44]. Gemäß dieser wird das SWNT-Rohmaterial (SWeNT[®] SG 65 von South West Nanotechnologies) in einer DOC-Lösung (Natriumdesoxycholat von Sigma-Aldrich) mit einem Ultraschalldesintegrator (Sonifier II W-450, catanoide Spitze Ø5 mm von Branson) entbündelt. Diese DOC-stabilisierten SWNTs werden wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben in einen Dichtegradienten eingeschichtet und anschließend in einer DGU (Beckman Coulter optima[®] L-90K) chiral angereichert.

Nach der DGU werden die einzelnen Schichten fraktioniert und absorptionspektroskopisch (Cary 5000 von Varian) vermessen. Die chiralitätsreinen (6,5)-SWNTs werden im Anschluss vereinigt und gegen die Tensidlösungen mit der entsprechenden Konzentration dialysiert. Alle für die Probenherstellung verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Herstellung des Gels erfolgt aus einem Teil einer SWNT-Suspension mit einem SC-Gehalt von 1.5 (m/V)%, deren optische Dichte (OD) bei einer Wellenlänge von 982 nm und einer Schichtdicke von 10 mm 2.91 beträgt und zwei Teilen einer Agaroselösung mit 1.5 (m/V)% Agarose, der ebenfalls ein Anteil von 1.5 (m/V)% SC beigemischt ist. Danach besitzt die Mischung einen Agaroseanteil von 1.0 (m/V)% und einen SC-Gehalt von 1.5 (m/V)%. Die Suspension wird bis zum Schmelzpunkt erhitzt und anschließend zum Gelieren in einen Probenhalter mit einer Tiefe von 1.5 mm zwischen zwei Glasplatten gegossen. Nach der Gelierung wird dieses Gel ebenso wie eine Referenzsuspension absorptionspektroskopisch vermessen. Die Referenz für die Absorptionsmessungen wird aus der gleichen SC-SWNT-Suspension wie die SWNT-Agarosegelmatrix hergestellt und ebenso wie die SWNT-Suspension für die Gelherstellung auf das dreifache Volumen verdünnt. Die Verdünnung erfolgt mit einer 1.5 (m/V)%-igen SC-Lösung. Die Spektren sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Die Absorption der Referenzsuspension ist als blaue Kurve dargestellt. Sie wird in einer Küvette mit einem Lichtweg von 10 mm vermessen. Die Absorption des SWNT-Agarosegels wird auf diesen Lichtweg normiert und als grüne Kurve aufgetragen. Die Nanoröhren im Gel weisen am S_1 -Übergang bei 980 nm eine um 10 % geringere optische Dichte als die kolloidal stabilisierten SWNTs in der Suspension auf. Das Absorptionsmaximum ist dazu um 2 nm bathochrom verschoben und die Halbwertsbreite des Absorptionssignals des hier analysierten S_1 -Exzitons wächst von 33 nm auf 38 nm an. Das Einbetten der SWNTs in das Agarosegel hat also nur geringe Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften, die beispielsweise auf eine Veränderung der Oberflächenstruktur der SC-Moleküle auf den Röhren durch das Erhitzen oder geringfügige Aggregation zurückgeführt werden können.

Eine weitere Möglichkeit die exzitonischen Eigenschaften der (6,5)-SWNTs zu analysieren ist die PL-Spektroskopie der SWNT-Agarosegelmatrix im Mikrofluidikkanal mit dem Aufbau aus Abbildung 4.7. Das PL-Spektrum der SC-SWNT-Suspension ist in Abbildung 4.8 als schwarze Kurve gezeigt und besitzt das Emissionsmaximum bei 983.7 nm und somit eine Emissionsener-

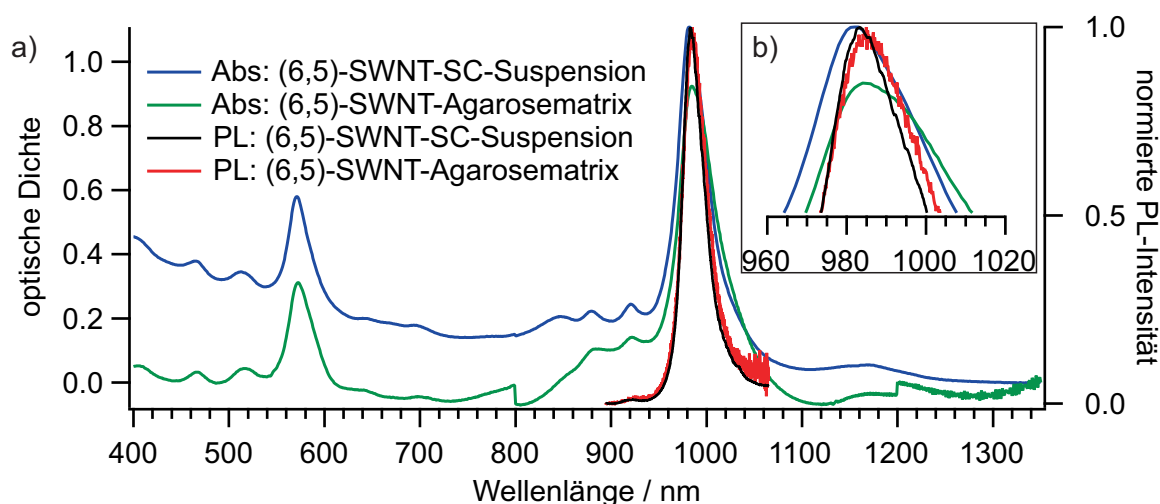


Abbildung 4.8: Die Absorptionsspektren von (6,5)-SWNTs sind in a) sowohl in Lösung als auch in einer Agarosegelmatrix bei gleicher SWNT-Konzentration gezeigt. Zusätzlich ist das normierte PL-Spektrum der SWNT-Agarosegelmatrix in einem Mikrofluidikchip abgebildet. In b) ist der Bereich um den S_1 -exzitonen Übergang vergrößert dargestellt.

gie von 1.260 meV. Im Vergleich dazu emittieren die SWNTs im Gel in einer SC-Umgebung PL mit der Zentralwellenlänge 985.3 nm. Beide PL-Spektren sind auf die maximale Intensität normiert und die bathochrome Verschiebung beim Wechsel von den SWNTs in der Suspension zu den im Gel eingebetteten SWNTs findet sich somit in der PL-Emission wieder. Die Wellenlänge im Gel entspricht einer Energie von 1.2583 eV, die mit dem von Haggenmueller *et al.* für SC-stabilisierte (6,5)-SWNTs ermittelten Wert von 1.2587 eV übereinstimmt [7]. Diese geringe Änderung der Emissionsenergie zeigt ebenfalls, dass die spektroskopischen Eigenschaften der individualisierten (6,5)-SWNTs beim Einbetten in ein Agarosegel erhalten bleiben.

Beim Vergleich der physikalischen Rahmenbedingungen zwischen PL-Messung in Suspension und Agarosegel besteht aber ein wichtiger Unterschied. In der Suspension diffundieren die individualisierten SWNTs durch den Fokus des Anregungslichts. Dadurch wird nicht dauerhaft das gleiche Ensemble von SWNTs untersucht. Im Agarosegel eingebettete SWNTs hingegen werden ohne Unterbrechung angeregt. Deshalb wird überprüft, welchen Einfluss die kontinuierliche Anregung und die Anregungsleistung auf die Gelstruktur oder das Emissionsverhalten ausüben. Die SWNT-Agarosegelmatrix im Mikrofluidikkanal wird deshalb im Aufbau aus Abbildung 4.7 mehrfach für 120 s angeregt. Danach wird die Lichtquelle geblockt und die SWNT-Gelmatrix kann relaxieren. Während dieser Abläufe wird kontinuierlich 1.5 (m/V)%-ige DOC-Lösung durch den Kanal gespült, um zu analysieren, ob dieser Austausch der Tenside einen Einfluss auf die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs ausübt. Außerdem soll die Emissionsenergie im Anschluss mit den Literaturdaten für SWNTs in einer DOC-Umgebung verglichen werden. Die Anregungsleistung wird nach jedem Versuch gesteigert, um zu überprüfen, ob irreversible Effekte durch das Erhöhen der Leistung auftreten. Die PL-Intensität ist in Abbildung 4.9 a) gegen die Versuchsdauer aufgetragen.

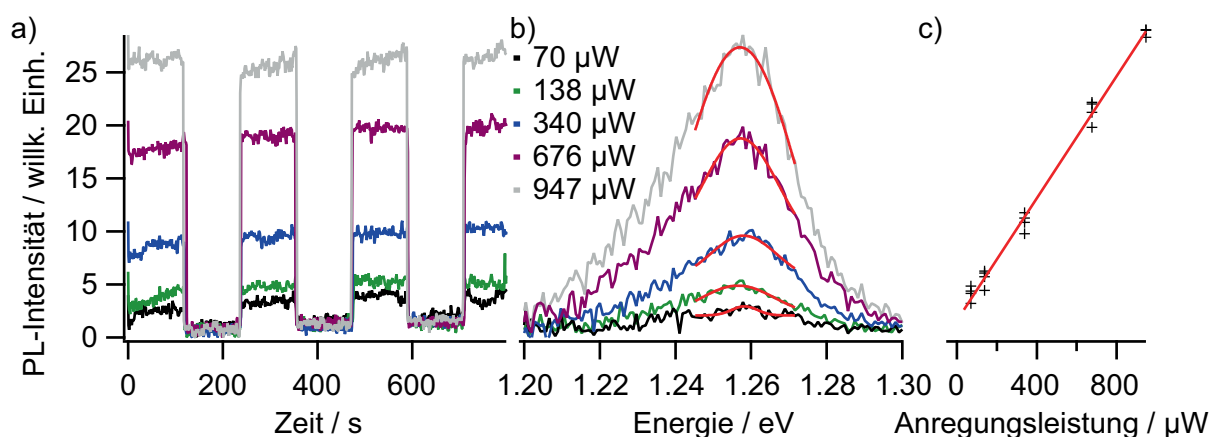


Abbildung 4.9: In Teilbild a) sind die PL-Intensitäten mit und ohne Anregung im Zeitverlauf gezeigt. Exemplarische Spektren der Anregungsphasen von (6,5)-SWNTs sind für verschiedene Anregungsleistungen in b) mit den Gauß-Anpassungen rot dargestellt. In Teil c) ist die Korrelation zwischen durchschnittlicher PL-Intensität der einzelnen Anregungsphasen und der Anregungsleistung aufgetragen und linear angepasst.

Die Spektren bei den entsprechenden Anregungsleistungen sind in Abbildung 4.9 b) gezeigt und die PL-Intensität jedes Spektrums ergibt sich aus dem Integral des emittierten PL-Signals der (6,5)-SWNTs. Die dauerhafte Anregung hat auf die PL-Intensitäten in Abbildung 4.9 a) keinen Einfluss und auch nach der Relaxationsphase zeigt sich keine Veränderung der emittierten Intensität bei erneuter Anregung. Die Emissionsintensität steigt in a) und b) mit der Anregungsleistung an. Um diese Abhängigkeit zu analysieren, wird der Mittelwert der Intensität für die einzelnen Anregungsphasen aus a) gebildet und gegen die verwendete Leistung in Abbildung 4.9 c) aufgetragen. Dort ist ein linearer Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und PL-Intensität zu erkennen, wodurch jede Erhöhung der Anregungsleistung direkt in eine höhere PL-Intensität umgesetzt wird.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Nanoröhren im Gel werden neben der PL-Intensität auch durch die Exzitonenenergie E_{ex} definiert. Diese wird aus den mit einer Gauß-Funktion angepassten Spektren in Abbildung 4.9 b) ermittelt, indem die Emissionsenergie bei der maximalen Intensität abgelesen wird. Die Anpassung erfolgt dabei aufgrund der asymmetrischen Signalform nicht an das vollständige Signal sondern nur an die Maxima. Die Exzitonenenergie wird anschließend aus der Position des Maximums einer jeden Gauß-Kurve bestimmt. Die testweise Anpassung des Maximums mit einem Voigt-Profil, das häufig bei PL-Spektren verwendet wird, liefert keine anderen Werte als die Gauß-Anpassung. Die Exzitonenenergien der dritten Anregungsphasen sind für die Anregungsleistungen 70 μW , 340 μW und 947 μW in Abbildung 4.10 a) gegen die Zeit aufgetragen.

Wie man in Abbildung 4.10 a) sieht, bleibt die Exzitonenenergie ebenso wie die PL-Intensität während der Anregung bei großen Anregungsleistungen konstant. Bei der geringen Anregungsleistung von 70 μW streuen die Emissionsenergien der Anpassung jedoch stark um die gemessene PL-Emissionsenergie, die bei höheren Leistungen konstant ist. Die geringe Anre-

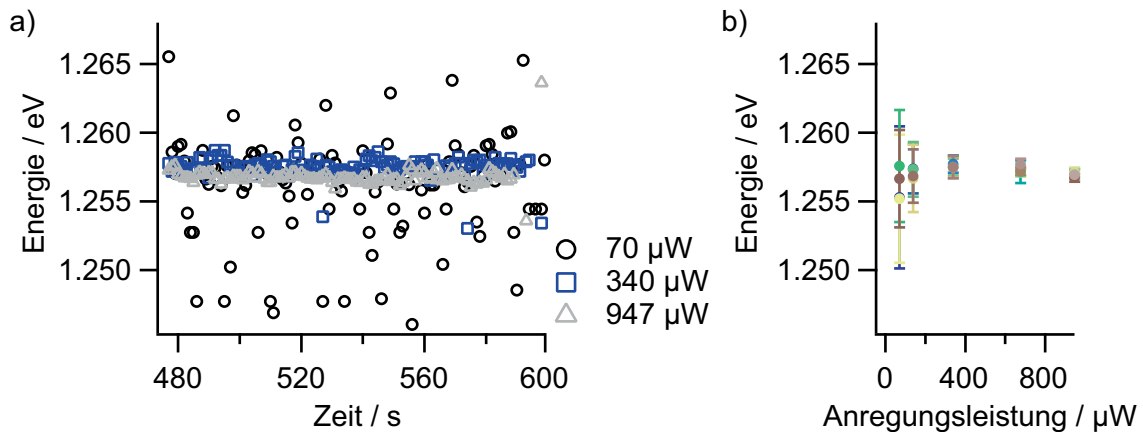


Abbildung 4.10: Die Emissionsenergien aus den Gauß-Anpassungen sind in a) in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungsleistung während der dritten Anregungsphase dargestellt. In b) sind die mittleren Exzitonenergien der einzelnen Anregungsphasen mit den Standardabweichungen gegen die verwendete Anregungsleistung aufgetragen.

gungsleistung führt zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der PL-Signale, wodurch die Anpassung mit einer Gauß-Funktion unpräzise wird. Durch die große Streuung der Messwerte ergibt sich für kleine Anregungsleistungen eine entsprechend große Standardabweichung, die in Abbildung 4.10 b) zusammen mit dem Mittelwert der Emissionsenergie gegen die Anregungsleistung aufgetragen ist. Je höher die Anregungsleistung wird, desto geringer werden die Abweichung vom Mittelwert und die Standardabweichung. Der Vergleich der Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs im Gel mit Literaturwerten erfolgt deshalb bei einer Leistung von 947 μW , da hier das höchste Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt. Die Exzitonenergie der immobilisierten (6,5)-SWNTs in einer DOC-Umgebung weicht mit 1.2570 eV um 1.7 meV von den in einer DOC-Suspension von Haggenmueller *et al.* ermittelten 1.2587 eV ab [7]. In der SC-Umgebung ergibt sich im Gel eine Abweichung um 0.4 meV von den Literaturdaten. Im Vergleich dazu bestimmen Duque *et al.* die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs in einer DOC-Umgebung zu 1.2549 eV [8]. Der Wert für die Exzitonenergie in diesem Experiment liegt also zwischen beiden Literaturwerten, wofür es mehrere mögliche Gründe gibt. Einer davon ist, dass sich die Probenpräparation im Experiment von denen von Haggenmueller *et al.* und Duque *et al.* unterscheidet [7, 8]. Zudem kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass sich noch SC-Moleküle auf der Nanorohroberfläche befinden oder die SWNT-Agarosegelmatrix abhängig vom verwendeten Dispergierreagenz Einfluss auf die exzitonischen Eigenschaften ausübt. Daher wird in Abschnitt 4.5 der Wechsel zwischen verschiedenen Dispergierreagenzien mit einer kontinuierlichen Anregung der PL an einem definierten SWNT-Ensemble nachvollzogen.

Die Ergebnisse aus der Analyse der PL-Intensität und der Exzitonenergie zeigen, dass es vorteilhaft ist, höhere Anregungsleistungen zu verwenden, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Dabei ist noch die Frage zu klären, ab welcher Anregungsleistung irreversible Änderungen im Gel oder an den SWNTs auftreten. Deshalb wird die PL-Intensität gemessen, während die Anregungsleistung von 0.03 mW auf 8.1 mW erhöht und im Anschluss

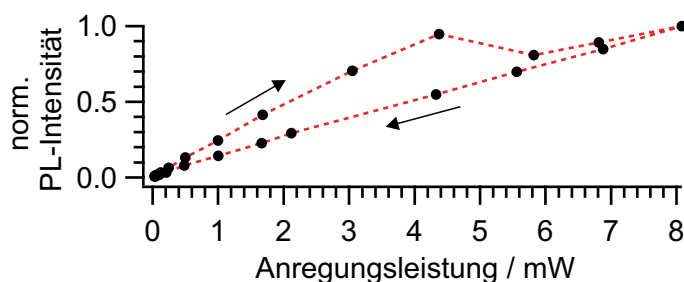


Abbildung 4.11: Die PL-Intensitäten der SWNT-Agarosematrix sind als Punkte gegen die verwendete Anregungsleistung aufgetragen. Die roten Verbindungslinien kennzeichnen den Ablauf der Messung.

wieder auf den Ausgangswert verringert wird. Die normierte PL-Intensität ist in Abbildung 4.11 gegen die Anregungsleistung aufgetragen.

Zu Beginn erhöht sich die PL-Intensität wie in Abbildung 4.9 c) linear mit der Anregungsleistung. Ab einer höheren Leistung als 4.4 mW verringert sich die Intensität, um bei weiterem Anheben ab 5.8 mW wieder anzusteigen. Im Anschluss wird die Anregungsleistung wieder bis auf den ursprünglichen Wert verringert und die PL-Intensität nimmt dabei linear mit der Leistung ab. Die Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität zeigt eine Hysterese. Diese und die Abnahme der PL-Intensität zwischen 4.4 und 5.8 mW deuten auf eine irreversible Änderung in der SWNT-Agarosematrix hin, weshalb für die anschließenden Experimente nur Anregungsleistungen < 4 mW verwendet werden. Diese Anregungsleistung entspricht im verwendeten Aufbau einer Leistungsdichte von $62 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Positionsstabilität der SWNTs im Agarosegel ist in der Dissertation von Schöppler und der Diplomarbeit von Bergler durch PL-Spektroskopie an einzelnen Nanoröhren belegt [43, 125].

4.4 Austausch von Tensid gegen Wasser

Nach der Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften der SWNT-Agarosematrix ist es nötig zu überprüfen, ob die Tensidmoleküle auf der SWNT-Oberfläche komplett entfernt oder ausgetauscht werden können. Hierfür wird die DOC-Lösung, welche die Nanoröhren im Mikrofluidikchip umgibt, gegen Wasser ausgetauscht. Das kontinuierliche Spülen des Kanals mit der 1.5 (m/V)%-igen DOC-Lösung wird gestoppt und direkt im Anschluss das Pumpen von Wasser gestartet. Die Pumpgeschwindigkeit beider Flüssigkeiten beträgt $0.5 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Die zugehörigen PL-Spektren sind in Abbildung 4.12 a) in einem Konturdiagramm in Falschfarbendarstellung gegen die Zeit aufgetragen.

Nach dem Wechsel von der DOC-Lösung zu Wasser als Spülreagenz nehmen sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie des S_1 -Übergangs ab. Wird dieser Vorgang in umgekehrter Richtung durchgeführt, erhöhen sich die PL-Intensität und auch die Emissionsenergie schlagartig. Um zu überprüfen, ob dieser Vorgang komplett reversibel ist, müssen die Emis-

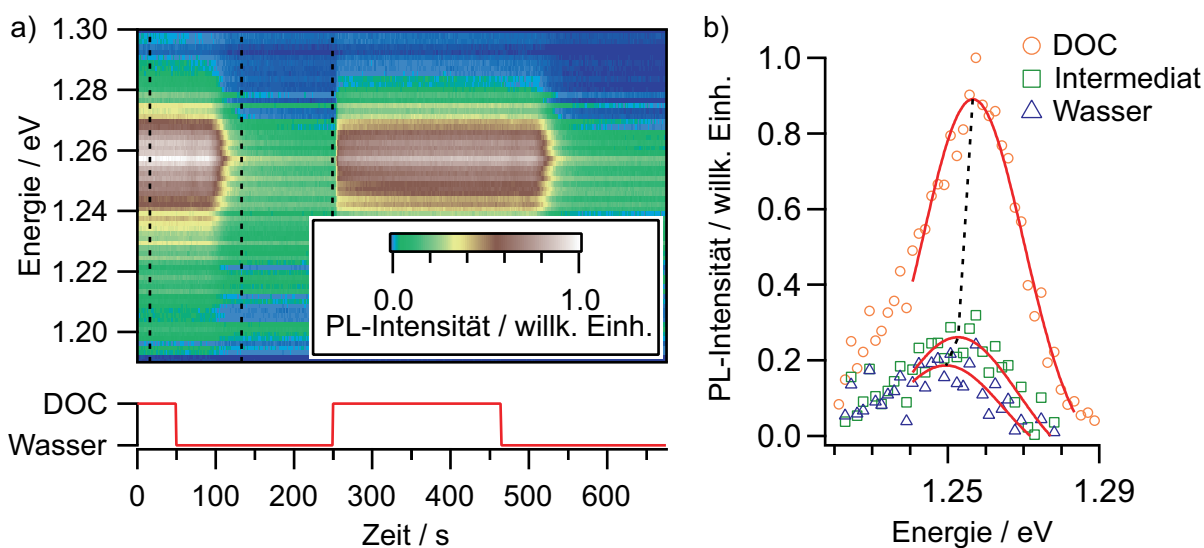


Abbildung 4.12: Der Austausch des umgebenden Mediums zwischen einer 1.5 (m/V)%-igen DOC-Lösung und Wasser einer (6,5)-SWNT-Agarosegelmatrix wird durch die Auftragung der PL-Spektren in Abhängigkeit vom umgebenden Medium in a) abgebildet. Die rote Kurve zeigt an, ob gerade DOC-Lösung oder Wasser durch den Mikrofluidikkanal gepumpt wird. Die gestrichelten Linien in der PL-Intensitätsauftragung entsprechen den PL-Spektren der (6,5)-SWNTs in b). Diese sind dort für verschiedene Spülphasen mit den entsprechenden Gauß-Anpassungen dargestellt.

onsenergie und die entsprechende PL-Intensität bestimmt werden. Anhand der drei Spektren bei 16 s, 133 s und 249 s, welche durch die gestrichelten Linien in Abbildung 4.12 a) gekennzeichnet sind, wird das Anpassungsverfahren für den Austausch der Tenside bzw. Nanoröhrenumgebung erläutert. Das erste der drei Spektren steht exemplarisch für die DOC-Umgebung, das zweite ist ein Intermediat zwischen DOC-Umgebung und Wasser und das dritte ist ein Beispiel für die Wasserumgebung. In Abbildung 4.12 b) sind die PL-Intensitäten in den einzelnen Umgebungen gegen die Energie aufgetragen. Wie zu erkennen ist, verändert sich die Emissionsenergie mit der SWNT-Umgebung. Deshalb wird die Anpasserroutine so verändert, dass zuerst die Energie am absoluten PL-Intensitätsmaximum bestimmt wird. Danach wird der Bereich um das Maximum mit einer Gauß-Funktion definierter Reichweite angepasst. Anschließend wird das Maximum dieser Gauß-Kurve bestimmt, wodurch sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie erhalten werden. Die bathochrome Verschiebung der Exzitonenenergie mit dem Wechsel von DOC zu Wasser wird durch den Verlauf der gestrichelten Linien in b) kenntlich gemacht.

Für eine detaillierte Analyse der Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften des S_1 -Exzitons sind in Abbildung 4.13 die PL-Intensität und die Emissionsenergie in Abhängigkeit vom umgebenden Medium gegen die Zeit aufgetragen.

Zu Beginn wird die DOC-Lösung durch den Kanal gespült und die (6,5)-SWNTs emittieren die PL bei einer Energie von 1.2565 ± 0.0002 eV. Wird der DOC-Fluss gestoppt und die DOC-Lösung durch Wasser ersetzt, verringert sich die PL-Intensität nach einer Zeitspanne von

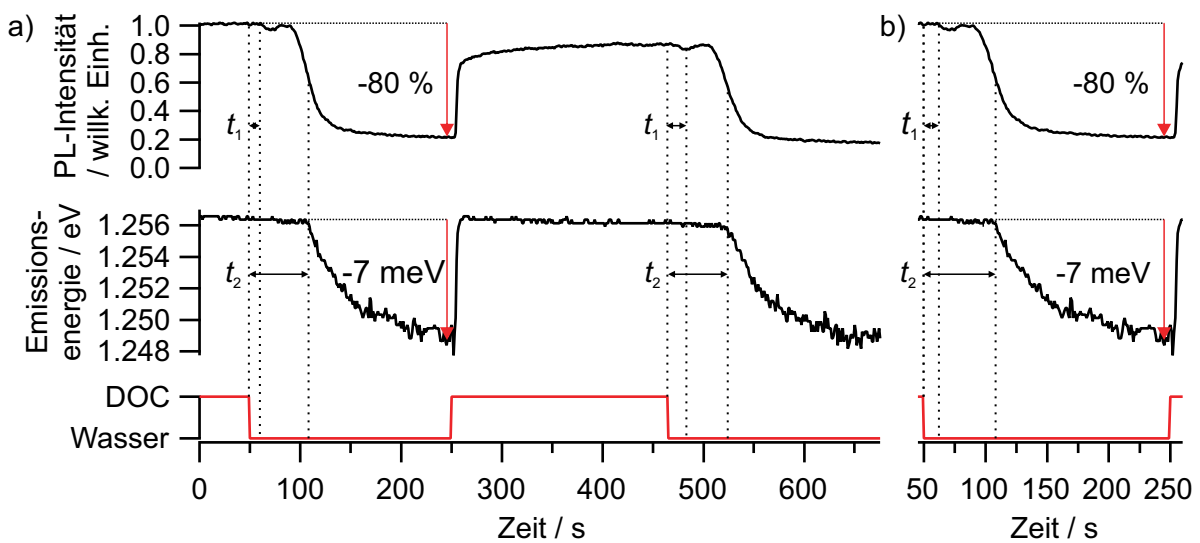


Abbildung 4.13: In a) ist die Änderung der PL-Intensität und der Emissionsenergie des S_1 -Exzitons von (6,5)-SWNTs in Abhängigkeit vom umgebenden Medium für den Wechsel zwischen 1.5 (m/V)%-iger DOC-Lösung und Wasser dargestellt. Der Bereich des ersten Austauschs von DOC-Lösung gegen Wasser ist in b) vergrößert.

$t_1 = 20$ s. Die PL-Intensität durchläuft ein lokales Minimum, erreicht kurzzeitig wieder ihren Ausgangswert und nimmt im Anschluss kontinuierlich ab, bis nur noch 20 % der ursprünglichen PL-Intensität vorhanden sind. Im Vergleich dazu verringert sich die S_1 -Emissionsenergie nach dem Spülbeginn mit Wasser erst nach einer Zeitspanne von $t_2 = 60$ s um 7.3 meV zu 1.2492 ± 0.0004 eV. Diese PL-Intensitätsabnahme und die bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie könnten ebenfalls einer Aggregation der SWNTs im Gel zugeordnet werden, wie sie für die Verdünnungsexperimente von Michael Hailmann in Abschnitt 4.1 diskutiert wird. Im Vergleich zur Emissionsenergie der geringsten SC-Konzentrationen des Verdünnungsexperiments wird selbst in wässriger Umgebung eine größere Emissionsenergie des S_1 -Exzitons gemessen. Die S_1 -Energie in einer Lösung mit einem SC-Anteil von 0.01 (m/V)% beträgt 1.2420 eV und sollte aufgrund der SC-Moleküle in Lösung über der in reiner wässriger Umgebung liegen [114]. Im Mikrofluidikkanal ist die Emissionsenergie mit 1.2492 eV um 7.2 meV größer.

Die Abnahme der PL-Intensität in diesem Experiment kann nicht direkt mit der Abnahme der PL-Quantenausbeute der Verdünnungsreihe verglichen werden, da im Verdünnungsexperiment SC statt DOC als Dispergiermittel verwendet wird. Zudem kann die Absorption der SWNTs im Mikrofluidikchip aufgrund der geringen Kanalhöhe und SWNT-Konzentration nicht mit dem verwendeten Absorptionsspektrometer erfasst werden. Dadurch ist es nicht möglich die PL-Quantenausbeute zu ermitteln. Unter der Annahme, dass sich die beiden Tenside im Bezug auf die Absorption der (6,5)-SWNTs bei Konzentrationsänderungen vergleichbar verhalten, wird für dieses Experiment ebenfalls die Halbierung der Absorption beim Austausch zwischen der DOC-Lösung und Wasser angenommen. Diese Reduktion wird auf einen Transfer der Oszillatorstärke von den Exzitonen zum Leitungsband aufgrund der höheren dielektrischen Kon-

stante in wässriger Umgebung ohne Dispergiermittel zurückgeführt [112]. Die verminderte Absorption des S_1 -Übergangs sollte sich im gleichen Maß auf die Absorption des S_2 -Exzitons auswirken, das in diesem Experiment angeregt wird [114]. Dadurch wird 50 % weniger Licht bei 568 nm absorbiert und die PL-Intensität verringert sich um den gleichen Faktor. Mit der Abnahme der Absorption und damit der Oszillatorstärke f erhöht sich auch die strahlende Lebensdauer $\tau_{\text{rad}} = k_{\text{rad}}^{-1}$ [126]. Der geringere Wert der strahlenden Zerfallsrate k_{rad} und eine annähernd konstante Zerfallsrate k_{nr} des nicht-strahlenden Zerfalls sollte mit einer Reduktion der PL-Quantenausbeute Φ_{PL} um 50 % einhergehen [114]. Dies macht sich direkt in einer ebenso großen Reduktion der PL-Intensität I_{PL} bemerkbar [126].

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \propto I_{\text{PL}} \quad (4.1)$$

Aufgrund dieser zwei Effekte ist eine Reduktion der PL-Intensität beim Austausch der Tensid-lösung gegen Wasser um 75 % zu erwarten, die mit der hier ermittelten Abnahme um 80 % im Einklang steht. Die Abnahme der PL-Intensität kann durch die Beeinflussung der dielektrischen Umgebung der Exzitonen erklärt werden. Chemische Effekte, wie eine erhöhte Löschentendenz durch die Adsorption von Wasser, spielen im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle.

Trotz der Übereinstimmung der theoretischen Abnahme der PL-Intensität mit den experimentellen Ergebnissen kann noch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften nicht durch Aggregation, sondern durch das Entfernen der Tenside von der SWNT-Oberfläche in der Agarosegelmatrix verursacht wird. Daher wird im Anschluss wieder DOC-Lösung statt Wasser durch den Kanal gespült, wodurch innerhalb einer Zeitspanne von nur 5 s wieder die vorherige Emissionsenergie und 75 % der ursprünglichen PL-Intensität erreicht werden. Die Regeneration der PL-Intensität bis zu einem Wert von 90 % wird aber erst im Verlauf des Spülens mit der DOC-Lösung erreicht. Die vollständige Regeneration der Emissionsenergie widerlegt ebenfalls, dass die SWNTs während des Spülens mit Wasser aggregieren. SWNT-Aggregate können wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, nur durch große Kräfte z.B. durch den Einsatz von Ultraschall entbündelt werden [45, 49]. Durch das Spülen mit einer DOC-Lösung können diese Kräfte nicht aufgebracht werden. So bleibt als Erklärung für die hypsochrome Verschiebung der Emissionsenergie die Adsorption der Tensidmoleküle auf der Nanoröhrenoberfläche.

Ein weiterer Beleg für die vollständige Wiederherstellung der Tensidbeschichtung auf der SWNT-Oberfläche ist beim zweiten Austausch der DOC-Umgebung gegen Wasser zu finden. Die Zeiträume t_1 und t_2 bleiben gleich groß und es wird die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität auf die gleichen Endwerte beobachtet. Somit kann die Energie des S_1 -Exzitons in der wässrigen Umgebung zu 1.2492 ± 0.0004 eV und die PL-Intensität der (6,5)-SWNTs im Verhältnis zu einer DOC-Umgebung bestimmt werden. Interessant bei dieser Untersuchung ist aber nicht nur das Ergebnis, dass die Tensidmoleküle durch das Spülen mit Wasser von der SWNT-Oberfläche desorbieren, sondern auch der Verlauf der PL-Intensität.

Für die Analyse dieser ist es wichtig die Mizellierungsparameter von reinem DOC im Vergleich zum aktuellen Experiment zu betrachten. Der DOC-Anteil von 1.5 (m/V)% entspricht einer DOC-Konzentration von $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und ist damit deutlich größer als die primären und sekundären kritischen Mizellenkonzentrationen von $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [77]. Damit ist klar, dass sich in der DOC-Lösung sowohl primäre als auch sekundäre Mizellen ausbilden. Zusätzlich ist durch den Fluss der Lösung gewährleistet, dass die Tensidkonzentration konstant bleibt. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zwischen SC und DOC ist zudem anzunehmen, dass die SWNT-Oberfläche vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt ist [51]. Für diese DOC-Schicht, deren hydrophile Seite sich zum Wasser ausrichtet, ist in Anlehnung an Mukhopadhyay *et al.* zu erwarten, dass sich DOC-Mizellen anlagern und so eine sekundäre Mizellenstruktur wie in Abbildung 4.14 ausbilden [56].

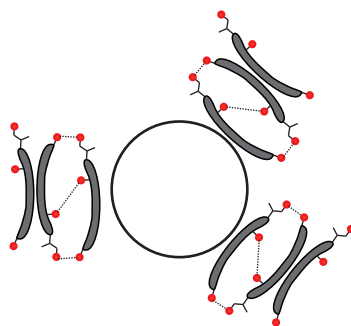


Abbildung 4.14: Die DOC-Moleküle sind mit der lipophilen Seite zur SWNT-Oberfläche ausgerichtet. Über H-Brücken sind primäre DOC-Mizellen koordiniert, wodurch sich eine sekundäre Mizellenstruktur auf der Oberfläche ausbildet.

Das Durchlaufen des PL-Intensitätsminimums beim Spülen mit Wasser nach dem Zeitintervall t_1 , wie es in Abbildung 4.13 zu erkennen ist, kann durch die Existenz von lokalen, temporären Löschtzentren an Defektstellen in der Tensidschicht erklärt werden [15]. Wird der Kanal, in dem sich die SWNT-Agarosegelmatrix befindet, mit Wasser statt der DOC-Lösung gespült, reduziert sich die DOC-Konzentration in der Umgebung schlagartig. Dadurch beginnt die Desorption von sekundären DOC-Mizellen von der SWNT-Oberfläche und es bilden sich Fehlstellen in der Tensidschicht aus, wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von lokalen Löschtzentren ansteigt. Die angeregten Exzitonen diffundieren entlang der SWNT, bis sie strahlend durch die PL-Emission oder durch den Kontakt mit einem Löschtzentrum in den Grundzustand relaxieren. Erhöht sich die Löschtzentrendichte durch Beschädigungen der stabilisierenden Tensidschicht, emittieren die Exzitonen, welche durch den Kontakt mit den Löschtzentren deaktiviert werden, keine PL mehr. Deshalb sinkt die PL-Intensität ab und die gelöschten Exzitonen in einer veränderten dielektrischen Umgebung können die Emissionsenergie nicht mehr beeinflussen [15]. Die Regeneration der PL-Intensität kann auf die Reorganisation der Tensidmoleküle zu einer Tensidschicht ohne Defektstellen zurückgeführt werden. Erst wenn diese Schicht im weiteren Verlauf des Spülens von Wasser angegriffen und entfernt wird, nehmen zuerst die PL-Intensität und etwas verzögert die Emissionsenergie nach dem Zei-

tintervall t_2 auf die für wässrige Umgebungen bestimmten Werte ab. Die PL-Intensität reagiert früher als die Emissionsenergie auf die Veränderung der Umgebung, wodurch die PL-Intensität als die sensitivere Sonde für die Änderung der dielektrischen Umgebung einzustufen ist.

Dass die PL-Intensität empfindlicher auf die Veränderung der SWNT-Umgebung reagiert, wird durch den Adsorptionsvorgang der DOC-Moleküle beim erneuten Spülen mit der DOC-Lösung gestützt. Im Vergleich zur Desorption beginnt die Zunahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität nach einer Zeitspanne von 2 s deutlich früher und die maximale Emissionsenergie ist nach weiteren 5 s wiederhergestellt. Zum gleichen Zeitpunkt erreicht die PL-Intensität nur 75 % des Ausgangswerts und benötigt für das Erreichen des maximalen Werts von 90 % in diesem Spülabschnitt weitere 120 s. Diese Verzögerung kann durch die Homogenisierung der Tensidstruktur auf der SWNT-Oberfläche und die Ausbildung der SWNT-DOC-Sekundärmizellenstruktur erklärt werden. Die PL-Intensität wird während der Optimierung der Tensidschicht durch die Löschzentren beeinflusst und nur die strahlenden Exzitonen im Bereich einer intakten DOC-Schicht bestimmen die Emissionsenergie. Dadurch ist die PL-Intensität zwar der sensitivere, aber der weniger zuverlässige Sensor für Tensidaustauschexperimente, da die Emissionsenergie schon anzeigt, dass sich die dielektrische Umgebung der Nanoröhre geändert hat, aber die PL-Intensität noch durch Anpassungsprozesse der Tensidschicht in der neuen Umgebung beeinflusst wird. Die Korrelation der PL-Intensität mit der Emissionsenergie während des Desorptionsprozesses der DOC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

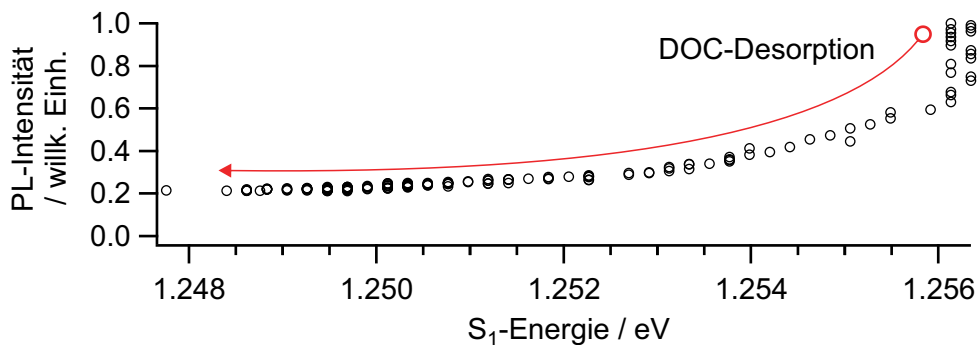


Abbildung 4.15: Die PL-Intensität ist für den DOC-Desorptionsprozess gegen die Emissionsenergie aufgetragen. Der rote Pfeil verdeutlicht den zeitlichen Verlauf der Messpunkte.

Mit dem Einsetzen der Desorption verringert sich zuerst die PL-Intensität, bevor die Emissionsenergie ebenfalls abnimmt. In der gleichen Reihenfolge erreichen die PL-Intensität und die Emissionsenergie ihre konstanten Endwerte.

Die hier vorgestellten Zeiträume für die Desorption und Adsorption der Tensidmoleküle an den SWNT-Oberflächen sind mehrere Sekunden groß, was auch auf die Gelstruktur zurückgeführt werden kann. Die Poren im Gel sind nicht durchgängig gleich groß und es ist möglich, dass die SWNTs in einem dichten Gelgeflecht aus Agarosesträngen oder an großen Poren untersucht werden. Dadurch sind an diesen Positionen unterschiedliche Desorptionsge-

schwindigkeiten und damit auch eine unterschiedlich schnelle Gleichgewichtseinstellung für die Tensidstruktur auf der Nanoröhrenoberfläche zu erwarten. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle darauf verzichtet die absoluten Werte für die Desorption und Adsorption der Tensidmoleküle anzugeben, da der Einfluss durch die Gelstruktur nicht bestimmt werden kann. Bemerkenswert ist bei diesem Experiment dennoch, dass die Emissionsenergie bei der Desorption von DOC-Molekülen einen exponentiellen Verlauf und bei der Adsorption ein „alles oder nichts“-Verhalten aufweist. Letzteres stellt, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, einen Hinweis auf kooperatives Verhalten dar und wird häufig bei der Bildung von Tensidmizellen beobachtet [58]. Die Hill-Analyse aus Abschnitt 2.3.2 kann aufgrund der unbekanntenen Fließgeschwindigkeit in den Gelkanälen und der fehlenden Informationen zum Konzentrationsverlauf der Tensidlösung an der SWNT-Oberfläche nicht durchgeführt werden. Jedoch ist dieses Verhalten für reine DOC-Mizellen aufgrund der geringen Mizellengröße aus ungefähr drei Monomeren nicht zu erwarten. Der sprunghafte Anstieg wird deshalb auf die Anlagerung der DOC-Moleküle an die SWNT-Oberfläche zurückgeführt. Da die SWNTs auch der Sensor für die Umgebung und damit für die Tensidkonzentration sind, wird die Bildung von DOC-SWNT-Mizellen mit den (6,5)-Nanoröhren als Mizellenkern angenommen.

Nach dem Austausch einer DOC-Lösung gegen Wasser wird dieser Versuch auch mit einer SC-Lösung in einem anderen Mikrofluidikchip gleicher Herstellung durchgeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 zu erhalten. Zusätzlich wird die Spülgeschwindigkeit zwischen den Experimenten variiert, um den Einfluss dieser auf die Prozesse zu ermitteln. Ebenso wird die Häufigkeit des Austauschs zwischen Wasser und SC-Lösung erhöht, um die Widerstandsfähigkeit des Systems gegenüber dem Fluss im Mikrofluidikkanal zu ermitteln. Der Austausch zwischen einer 1.5 (m/V)%-igen SC-Lösung und Wasser bei einer Pumpgeschwindigkeit von $2 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

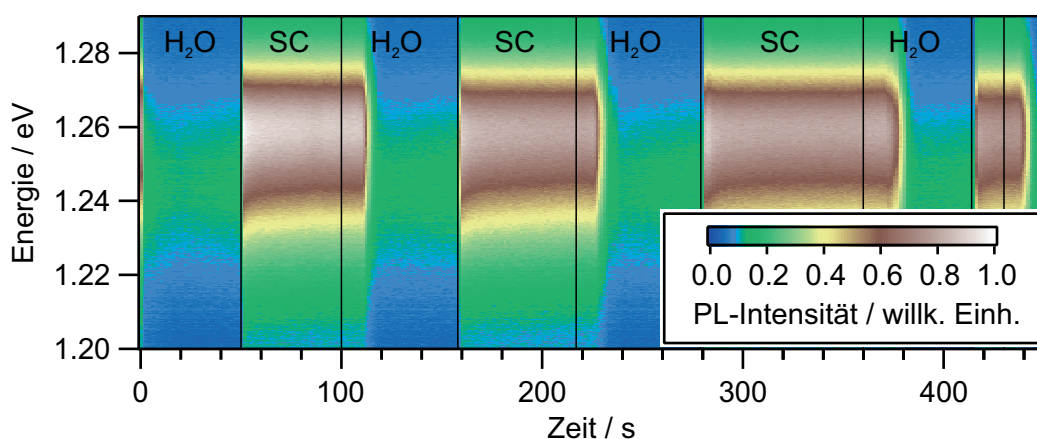


Abbildung 4.16: Der Austausch des umgebenden Mediums einer (6,5)-SWNT-Agarosegelmatrix zwischen einer 1.5 (m/V)%-igen SC-Lösung und Wasser wird durch die Auftragung der PL-Spektren gezeigt.

Im Experiment mit einer SC-Lösung zeigt sich ein mit dem DOC-Versuch vergleichbares Bild. Sind die SWNTs mit der SC-Lösung umgeben, emittieren diese bei einer höheren Energie als in wässriger Umgebung. Ebenso wird eine höhere PL-Intensität der SWNTs in der Tensidumgebung im Vergleich zu Wasser beobachtet. Um die Verhältnisse der PL-Intensitäten und die Emissionsenergien in Abhängigkeit von der Umgebung besser quantifizieren zu können, wird dieses Konturdiagramm in Falschfarbendarstellung wieder in eine zweidimensionale Darstellung transformiert. Hierfür wird erneut das jeweilige Emissionsmaximum eines jeden PL-Spektrums ermittelt und in einem definierten Bereich mit einer Gauß-Funktion angepasst. Aus dieser Anpassung wird im Anschluss die Emissionsenergie des S_1 -Übergangs und die PL-Intensität ausgelesen. In Abbildung 4.17 sind die PL-Intensität und die Emissionsenergie des S_1 -Übergangs in Abhängigkeit von der Umgebung gegen die Zeit aufgetragen.

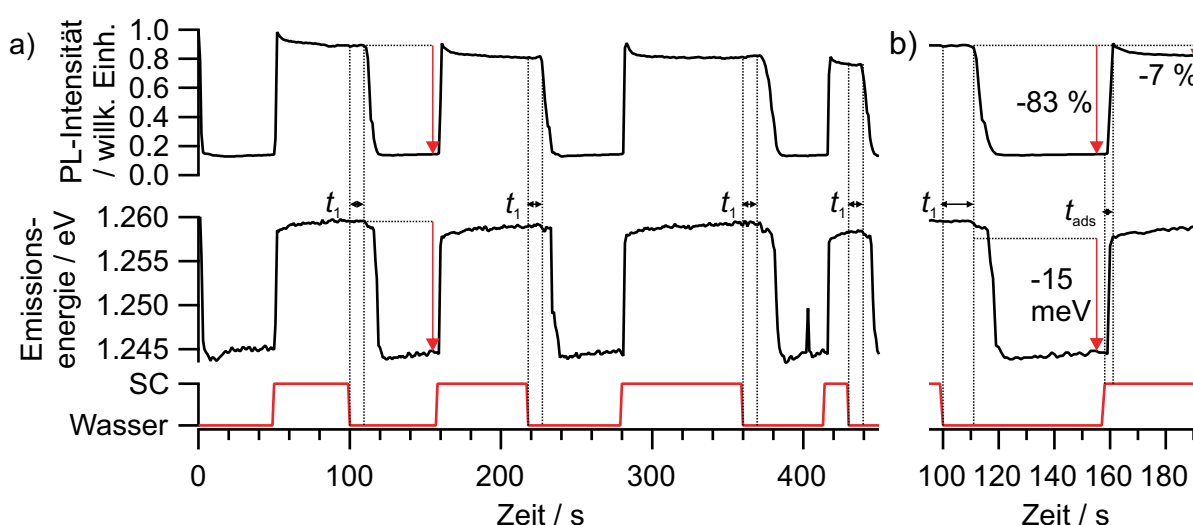


Abbildung 4.17: In a) ist die Änderung der PL-Intensität und der Emissionsenergie des S_1 -Exzitons von (6,5)-SWNTs in Abhängigkeit vom umgebenden Medium für den Wechsel zwischen 1.5 (m/V)%-iger SC-Lösung und Wasser dargestellt. Der Bereich des zweiten Austauschs von SC-Lösung gegen Wasser ist in b) vergrößert und um die Adsorptionszeit t_{ads} ergänzt.

Der Austausch der SC-Lösung gegen Wasser findet wie beim Austausch der DOC-Lösung gegen Wasser in einem festen Intervall statt. Die PL-Intensität und die Emissionsenergie sinken nach einer Spüldauer von $t_1 = 10$ s ab. Dabei nimmt bei jedem Wechsel von SC-Lösung zu Wasser die PL-Intensität um 83 % ab, was mit einem Rückgang der Emissionsenergie von 1.2587 ± 0.0005 eV auf 1.2445 ± 0.0003 eV einhergeht. Die Emissionsenergien und die PL-Intensitäten werden aus den Durchschnittswerten der einzelnen Spülphasen ermittelt.

Wird Wasser im Anschluss daran wieder durch SC-Lösung ersetzt, regenerieren sich die PL-Intensität und Emissionsenergie nach $t_{ads} = 3$ s wieder. Wie auch schon im Austauschexperiment zwischen DOC und Wasser erreicht die Emissionsenergie erneut den Ausgangswert. Die maximale PL-Intensität hingegen verringert sich mit jedem Austausch um 7 %. Die PL-Intensität reagiert auch in diesem Experiment sensitiver auf die Umgebung als die Emissionsenergie. Nach dem Umschalten von Wasser auf SC-Lösung durchläuft sie ein Maximum

und stellt sich danach auf einen neuen Wert ein. Die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs bleibt im selben Zeitfenster nahezu konstant. Sie stellt somit auch in diesem Experiment die Sonde mit der zuverlässigeren Detektion der dielektrischen Umgebung dar, da die PL-Intensität auch bei vollständigem Austausch der Umgebung auf kleinste Änderungen reagiert. Auch in diesem Experiment ist es wahrscheinlich, dass sich auf der mit SC-Molekülen beschichteten SWNT-Oberfläche Sekundärmizellen ausbilden. Der SC-Anteil bei 1.5 (m/V)% entspricht einer Konzentration von $35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und ist deutlich größer als die sekundäre kritische Mizellenkonzentration von $12.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [77].

Zwei weitere aus den DOC-Experimenten bekannte Merkmale finden sich auch hier wieder. Die Adsorption der SC-Moleküle und das Erreichen der maximalen Emissionsenergie erfolgen innerhalb eines sehr kurzen Zeitfensters $t_{\text{ads}} = 3 \text{ s}$ und zeigen Hinweise auf kooperatives Verhalten, welches eine Eigenschaft der Mizellenbildung ist. Die Desorption der Tensidmoleküle erfolgt bezüglich des Verlaufs von PL-Intensität und Emissionsenergie exponentiell und benötigt bis zum Erreichen von stabilen Werten ab dem Startpunkt des Spülens mit $\approx 22 \text{ s}$ vergleichsweise lange. Auffällig ist dabei, dass dieser Zeitraum trotz der geringeren Pumpgeschwindigkeit von nur $2 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich kleiner als beim Wechsel zwischen der DOC-Lösung und Wasser ausfällt, bei der sich die Emissionsenergie erst ab 60 s verringert. Deshalb ist es nicht möglich die Desorptionsvorgänge der Experimente direkt miteinander zu vergleichen, da die Desorption sowohl durch die Gelstruktur als auch durch die Affinität der Tensidmoleküle zur SWNT-Oberfläche beeinflusst wird. Für DOC-Moleküle ist bekannt, dass diese eine größere lipophile Oberfläche als SC-Moleküle besitzen und sie somit eine stärkere Bindung an die SWNTs ausbilden [47, 95].

Der Einfluss der Pumpgeschwindigkeit auf die Desorption kann unter der Beibehaltung des gleichen, definierten SWNT-Ensembles untersucht werden. Die Pumpgeschwindigkeit wird dafür beim Austausch zwischen der 1.5 (m/V)%-igen SC-Lösung und Wasser von $1 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $5 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ schrittweise erhöht. Aus den PL-Spektren werden im Anschluss jeweils die Emissionsenergie und die PL-Intensität extrahiert. Die Emissionsenergie des S_1 -Exzitons ist während der SC-Desorption in Abbildung 4.18 a) in Abhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen.

Das Spülen mit der 1.5 (m/V)%-igen SC-Lösung wird in allen Experimenten nach 2 s gestoppt und es fließt direkt danach Wasser durch den Kanal. Die Desorptionszeit t_{Des} wird eingeführt, um die Zeitspanne zu quantifizieren, die die SC-Moleküle benötigen, um von der SWNT-Oberfläche zu desorbieren. Sie gibt die Zeit vom Beginn des Spülens mit Wasser bis zum Erreichen der konstanten Emissionsenergie in wässriger Umgebung an. Für die Pumpgeschwindigkeit $3 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ist diese in Abbildung 4.18 a) dargestellt. Bei niedrigeren Pumpgeschwindigkeiten ist t_{Des} größer als bei höheren. Da der Austausch für alle Pumpgeschwindigkeiten analog zu 4.16 mehrfach durchgeführt wird, ergibt sich für jede Geschwindigkeit ein Mittelwert für t_{Des} . Diese Werte sind mit der zugehörigen Standardabweichung in Abbildung 4.18 b) aufgetragen. Im Bereich von $2 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $5 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ist eine lineare Abnahme der Desorptionszeit mit zunehmender Pumpgeschwindigkeit zu erkennen. Die SC-Moleküle werden bei

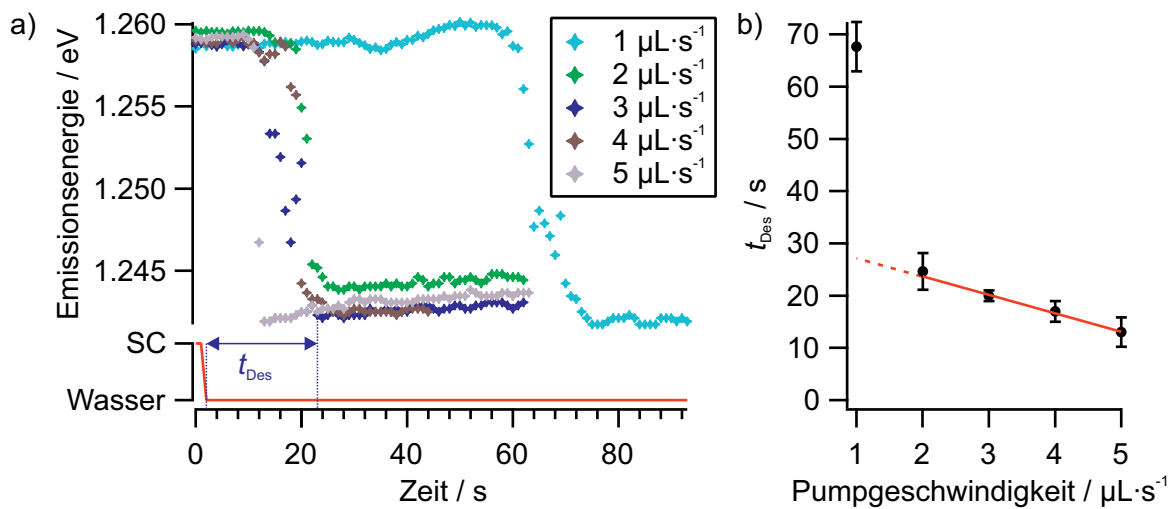


Abbildung 4.18: Die Emissionsenergien sind nach dem Wechsel des Mediums von der SC-Lösung zu Wasser für verschiedene Pumpgeschwindigkeiten in a) aufgetragen. Die Desorptionszeit t_{Des} ist für die Pumpgeschwindigkeit $3 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ dargestellt. In b) sind die durchschnittlichen Desorptionszeiten in Abhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit abgebildet. Für die Werte $2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ist die lineare Regressionsgerade in rot gezeigt.

höherer Pumpgeschwindigkeit also schneller entfernt. Der Wert bei $1 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ weicht stark von diesem linearen Trend ab. Dies kann durch die Struktur des Gels erklärt werden. Ist der Flüssigkeitsdruck zu niedrig, kann die Lösung nicht gleichmäßig durch die poröse Struktur des Gels gepresst werden. Erst wenn sich ein entsprechender Druck durch kontinuierliches Pumpen aufgebaut hat, kann die Lösung die Kanäle im Gel durchdringen und die Tensidmoleküle von der SWNT-Oberfläche entfernen.

Neben der absoluten Desorptionsdauer t_{Des} sind bei diesem Experiment auch die relativen Desorptionsraten k_{Des} von Interesse. Die Desorptionsprozesse weisen einen exponentiellen Abfall der Emissionsenergie auf, weshalb sie mit einer Exponentialfunktion angepasst werden. Für die Pumpgeschwindigkeiten $2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, $3 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ und $4 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ sind diese exemplarisch in Abbildung 4.19 dargestellt.

Die Desorptionsraten k_{Des} werden für alle Desorptionsvorgänge aus den Exponentialanpassungen erhalten und gegen die Pumpgeschwindigkeit aufgetragen. Wie schon bei der Betrachtung der Desorptionszeiten fällt in Abbildung 4.19 b) die Desorptionsrate von $1 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ mit der großen Standardabweichung auf. Dies kann ebenso wie die große Verzögerung bei der Desorptionsdauer durch die Gelstruktur und den zu niedrigen Druck bedingt sein, wodurch nicht sichergestellt ist, dass bei den betrachteten SWNTs konstant die gleiche Fließgeschwindigkeit der Lösung anliegt. Die Desorptionsraten werden unter Berücksichtigung der Standardabweichung mit einer linearen Funktion angepasst. Diese zeigt, dass k_{Des} mit der Pumpgeschwindigkeit ansteigt. Die Pumpgeschwindigkeit beeinflusst beim Entfernen der Tensidmoleküle von der Oberfläche also nicht nur die Desorptionsdauer, sondern auch die Desorptionsrate von der SWNT-Oberfläche. Bedingung hierfür ist, dass der Druck groß genug ist, um eine konstante

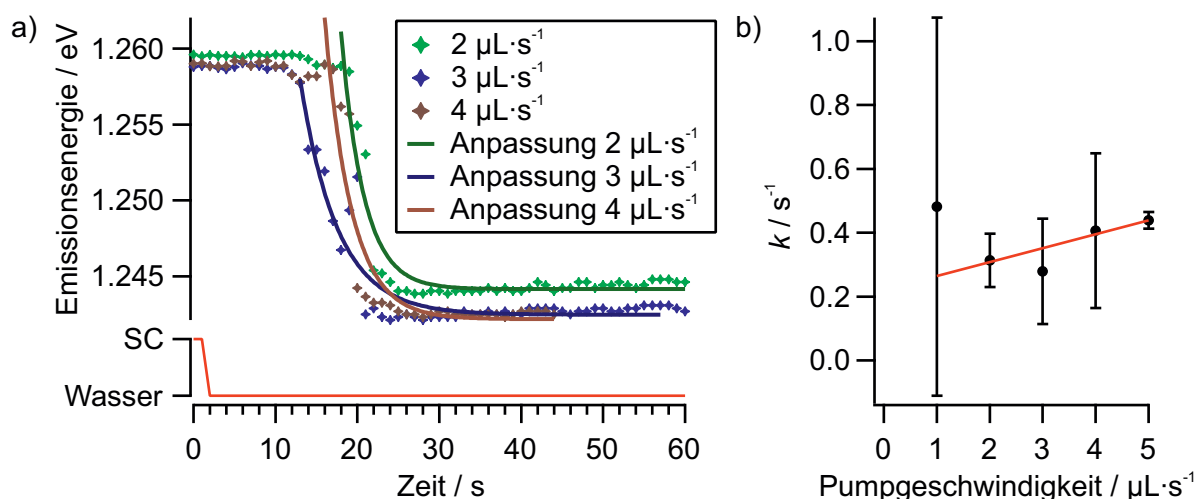


Abbildung 4.19: Die exponentielle Anpassung der Emissionsenergie aufgrund der SC-Desorption ist für verschiedene Pumpgeschwindigkeiten exemplarisch in a) gezeigt. Die durchschnittlichen Desorptionsraten sind in b) in Abhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit dargestellt.

Fließgeschwindigkeit der Lösung um die SWNTs zu erzeugen.

Die mehrfache Desorption und Adsorption von SC-Molekülen von und an die SWNT-Oberfläche erlaubt auch die Bestimmung der S_1 -Emissionsenergie in Abhängigkeit von Umgebung und Pumpgeschwindigkeit. Hierfür wird die Emissionsenergie während einer Spülphase gemittelt, sobald sie einen konstanten Wert erreicht hat. Die Emissionsenergie für die SC- und wässrige Umgebung der (6,5)-SWNTs ist in Abbildung 4.20 gegen die Pumpgeschwindigkeit aufgetragen.

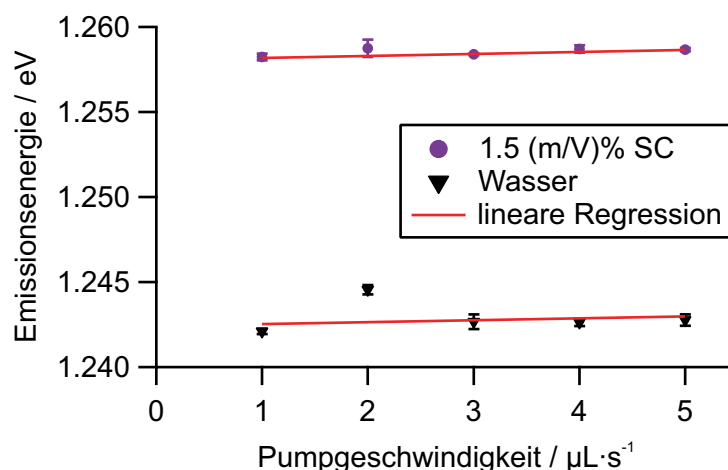


Abbildung 4.20: Die durchschnittlichen Emissionsenergien in SC- und wässriger Umgebung sind in Abhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit aufgetragen.

Die Pumpgeschwindigkeit zeigt nur einen marginalen Einfluss auf die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs beim Austausch zwischen der SC-Lösung und Wasser. Die leicht abweichenden

Emissionsenergien bei Pumpgeschwindigkeiten von $1 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ und $2 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ können auf einen ungleichmäßigen Fluss durch das Gel zurückgeführt werden.

Die durchschnittlichen Emissionsenergien für den Austausch der Umgebung durch den Wechsel zwischen DOC-/SC-Lösung und Wasser sind in Tabelle 4.4 mit den Literaturdaten zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Die Emissionsenergien der (6,5)-SWNTs aus den Tensiddesorptionsexperimenten sind mit den entsprechenden Literaturdaten aufgelistet.

SWNT-Umgebung		S_1 -Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs / eV
SC	0.01 (m/V)%	1.2420 [114]
	0.5 (m/V)%	1.2587 [7]
	1.5 (m/V)%	1.2585 ± 0.0002
DOC	0.5 (m/V)%	1.2587 [7]
	1.0 (m/V)%	1.2549 [8]
	1.5 (m/V)%	1.2565 ± 0.0002
Wasser	nach SC	1.2429 ± 0.0009
	nach DOC	1.2492 ± 0.0004

Wird eine 1.5 (m/V)%-ige SC-Lösung durch die SWNT-Agarosegelmatrix gespült, stimmt die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs mit der von Haggenmueller *et al.* ermittelten Energie der SC-SWNT-Suspension überein [7]. Wird das Tensid im Anschluss daran vollständig aus der SWNT-Umgebung entfernt, beträgt die Emissionsenergie 1.2429 ± 0.0009 eV und liegt damit 0.0009 eV über der im Verdünnungsexperiment bei einem SC-Anteil von 0.01 (m/V)% gemessenen Emissionsenergie. Allerdings kann in diesem Desorptionsexperiment die Aggregation der SWNTs als Ursache für die Rotverschiebung ausgeschlossen werden. Durch das Spülen des SWNT-Agarosegels im Mikrofluidikkanal mit Wasser wird somit die Emissionsenergie der SWNTs in wässriger Umgebung ohne Dispergiermittel bestimmt.

Eine Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den Literaturdaten wird beim Austausch von DOC-Lösung gegen Wasser nicht erreicht, da sich die Emissionsenergie in der DOC-Umgebung zwischen den Werten von Haggenmueller *et al.* und Duque *et al.* befindet [7, 8]. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft von SC und DOC sind bei der Adsorption der Tenside an die SWNT-Oberfläche aber nur geringe Unterschiede in der Emissionsenergie zu erwarten. Aus diesem Grund wird der Literaturwert von Haggenmueller *et al.* als Referenz herangezogen. Die Emissionsenergie in der DOC-Umgebung ist im Vergleich zu dieser bathochrom verschoben, was durch die Untersuchung eines SWNT-Ensembles bedingt sein kann, dessen umgebende Gelstruktur möglicherweise schlecht von der Flüssigkeit durchdrungen wird.

Auch die Emissionsenergie in wässriger Umgebung nach der Desorption der DOC-Moleküle unterscheidet sich stark von der aus dem Verdünnungsexperiment von Michael Hailmann und liegt um 0.0063 eV höher als die in den SC-Experimenten ermittelte. Eine mögliche Erklärung

hierfür ist, dass die DOC-Moleküle aufgrund ihrer größeren lipophilen Kontaktfläche und der geringeren hydrophilen Fläche stärker an die Kohlenstoffoberflächen binden und durch den Wasserfluss nicht mehr vollständig von der SWNT-Oberfläche desorbiert werden [47, 95]. Damit vergleichbare Werte für die Emissionsenergie und PL-Intensität von (6,5)-SWNTs erhalten werden, wird ein Mikrofluidikkanal mit einer (6,5)-SWNT-Gelmatrix mit verschiedenen Dispergiermitteln gespült.

4.5 Wechsel zwischen verschiedenen Dispergiermitteln

Die SWNT-Agarosegelmatrix im Mikrofluidikkanal wird nacheinander mit Lösungen der Dispergiermittel SC, SDS, $(GT)_{16}$ und Wasser gespült. Während des Austauschs der SWNT-Umgebung werden kontinuierlich PL-Spektren aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 4.21 in einem Falschfarbenkonturdiagramm in Abhängigkeit von der Umgebung aufgetragen.

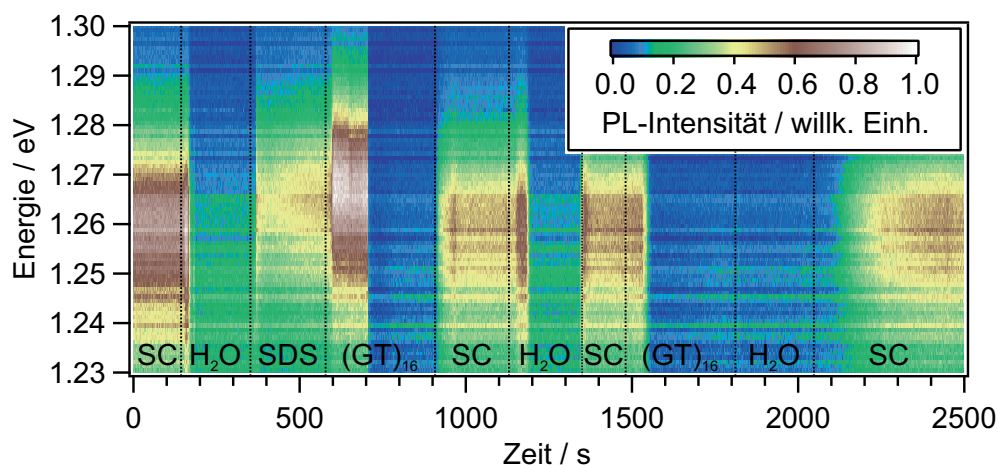


Abbildung 4.21: Der Austausch der Umgebung einer (6,5)-SWNT-Agarosegelmatrix zwischen 1.5 (m/V)%-iger SC-, 1.5 (m/V)%-iger SDS-, $(GT)_{16}$ -Lösung und Wasser wird durch die Auftragung der PL-Spektren in Abhängigkeit vom umgebenden Medium gezeigt. Die vertikalen schwarzen Linien zeigen den Beginn des Pumpens der Lösungen in diesem Bereich.

Nachdem SC durch Wasser ersetzt worden ist, verringern sich, wie in den Desorptionsversuchen des vorherigen Abschnitts, sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie des S_1 -Übergangs. Die anschließende Adsorption von SDS-Molekülen weist im Vergleich zur wässrigen Umgebung eine Erhöhung der Emissionsenergie und der PL-Intensität auf. Wird das Spülen mit der SDS-Lösung gestoppt und die $(GT)_{16}$ -Lösung durch die Gelmatrix gepumpt, steigt die PL-Intensität weiter an. Beim fortlaufenden Fluss von $(GT)_{16}$ -Lösung verringert sich die PL-Intensität auf einen geringeren Wert als in wässriger Umgebung. Anschließend wächst die PL-Intensität beim Spülen mit SC-Lösung durch die Adsorption von SC-Molekülen an die SWNT-Oberfläche an. Danach zeigt sich die bekannte Änderung der PL-Intensität beim sukzessiven Austausch gegen Wasser, SC-Lösung und $(GT)_{16}$ -Lösung. Beim darauf folgenden Wechsel von $(GT)_{16}$ -Lösung zu Wasser bei 1800 s verändert sich die PL-Intensität nicht und wächst erst

durch die Adsorption von SC-Molekülen an die SWNT-Oberfläche wieder an.

Die De- bzw. Adsorptionszeiten und -raten können bei diesem Experiment nicht mit den bereits ermittelten verglichen werden, da die verschiedenen Lösemittelzuführungen zum Mikrofluidikchip aufgrund der geringen Anschlussanzahl im Chip (zwei) und der genutzten vier Lösungen während des Versuchs ausgetauscht werden müssen. Daher ist nur der Beginn der jeweiligen Spülabschnitte in Abbildung 4.21 durch schwarze Linien gekennzeichnet.

Trotz dieses Nachteils können die PL-Intensität und Emissionsenergie in Abhängigkeit vom umgebenden Medium während der konstanten PL-Emissionsphasen bestimmt werden. Nach einer Gauß-Anpassung des Spektrumsmaximums wie in den vorangegangenen Abschnitten werden die Emissionsenergie und die zugehörige PL-Intensität in Abhängigkeit von der SWNT-Umgebung gegen die Zeit in Abbildung 4.22 aufgetragen.

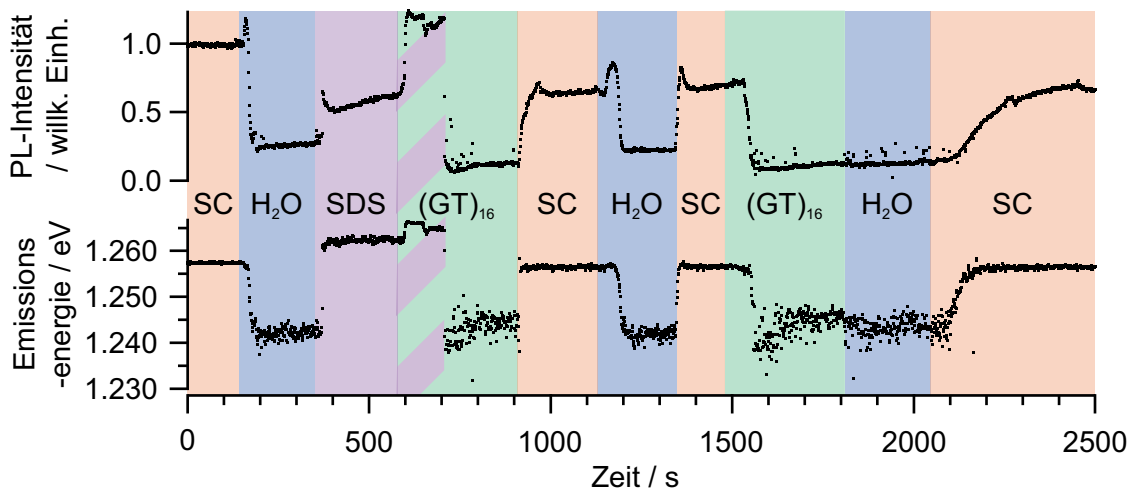


Abbildung 4.22: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie von (6,5)-SWNTs im Agarosegel sind in Abhängigkeit von der SWNT-Umgebung gegen die Zeit aufgetragen. Die Bereiche der verschiedenen Spülreagenzien sind farbkodiert und der gestreifte Bereich zeigt die SDS-(GT)₁₆-Hybridumgebung beim Wechsel von einer SDS- zu einer (GT)₁₆-Lösung.

In der SC-Umgebung emittieren die (6,5)-SWNTs bei einer im Vergleich zur Literatur geringeren Energie von 1.2575 ± 0.0002 eV. Der anschließende Wechsel zu Wasser führt zu einer Abnahme der Emissionsenergie auf 1.2421 ± 0.0002 eV und der PL-Intensität um 74 %, was mit den bisherigen Ergebnissen übereinstimmt. Das anschließende Spülen mit einer SDS-Lösung führt zu dem aus der Literatur bekannten Einschluss der Nanoröhren in eine SDS-Mizelle und geht mit einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsenergie einher [9, 11]. Die Emissionsenergie befindet sich mit 1.2623 ± 0.0006 eV zwischen den von Duque *et al.* ermittelten 1.2703 eV und den 1.2562 eV, die von Haggenmueller *et al.* für eine SDS-Umgebung dokumentiert sind [7, 8]. Die niedrigere Emissionsenergie im Vergleich zu den Literaturdaten ist zum einen schon in der SC-Umgebung zu beobachten und kann zudem auf die Verwendung eines unterschiedlichen SWNT-Rohmaterials und eine andere Probenpräparation zurückgeführt werden. Im Vergleich zur wässrigen Umgebung steigt die PL-Intensität durch das Spülen mit der SDS-Lösung auf

58 % der Ausgangsintensität an, was durch die veränderte dielektrische Umgebung und den geringeren Einfluss des Dipolmoments der Wassermoleküle auf die Ladungen der Exzitonen bedingt ist.

Die PL-Intensität wächst mit dem Spülen der $(GT)_{16}$ -Lösung weiter an und erreicht 118 % des Ausgangswerts. Der maximale Wert der PL-Intensität bleibt über einen deutlich längeren Zeitraum konstant, als dies bei anderen Ad- und Desorptionen der Fall ist. Zudem ist dieses Ansteigen der PL-Intensität das einzige, welches von einer Änderung der Emissionsenergie zu 1.2654 ± 0.0007 eV begleitet wird. Die hohe Emissionsenergie ist auf eine besonders geringe Abschirmung der Ladungen des angeregten Exzitons durch die effektiv wirkende dielektrische Umgebung zurückzuführen. Die Entstehung der stabilisierenden Schicht auf der SWNT-Oberfläche, welche aus SDS-Molekülen und $(GT)_{16}$ -Oligomeren gebildet wird, ist in Abbildung 4.23 als Modell gezeigt.

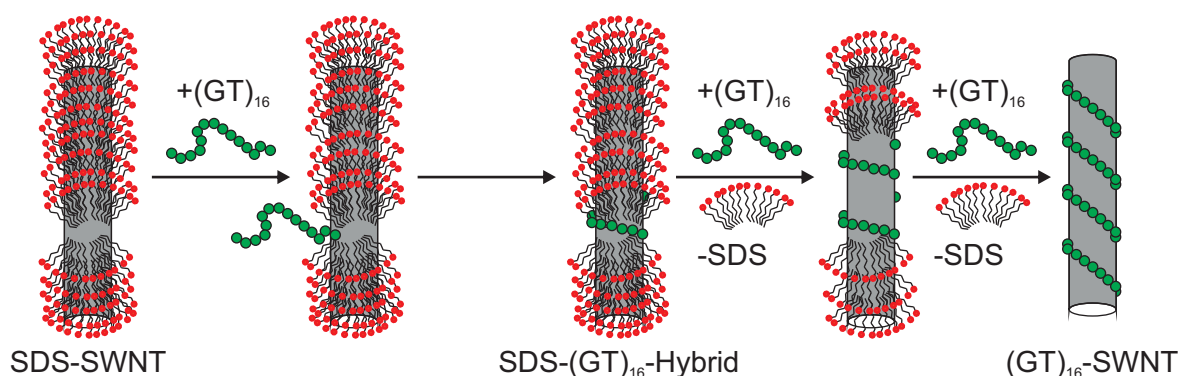


Abbildung 4.23: Die SDS-bedeckte SWNT wird mit $(GT)_{16}$ -Lösung umspült. Die $(GT)_{16}$ -Stränge lagern sich zuerst an den Defektstellen der Tensidschicht an die SWNT an und verdrängen im Anschluss die SDS-Moleküle nach und nach von der SWNT-Oberfläche.

Die SDS-Schicht kann Defektstellen aufweisen, wie sie von Angelikopoulos *et al.* berechnet werden [13]. Dadurch befinden sich die Lösemittelmoleküle näher an der SWNT-Oberfläche. Solange diese Defekte in der Tensidhülle vorhanden sind, werden die Ladungen der Exzitonen an diesen Positionen stärker vom Dipolmoment des Wassers beeinflusst als bei vollständiger Bedeckung mit Tensidmolekülen. Umspült die $(GT)_{16}$ -Lösung die SWNTs, ist es möglich, dass sich $(GT)_{16}$ -Oligomere an den Defektstellen an die SWNT-Oberfläche anlagern. Die $(GT)_{16}$ -Stränge winden sich helikal um die SWNT [127]. Dadurch bildet sich eine $SDS-(GT)_{16}$ -Hybridschicht auf der SWNT aus, bei der es keine Defektstellen mehr in der Hülle um die SWNT gibt und somit kein direkter Kontakt zwischen Wasser und der SWNT-Oberfläche besteht. Folglich beeinflusst die hohe dielektrische Konstante von Wasser das Exziton weniger, wodurch die Abschirmung der exzitonischen Ladungen besonders gering ist und temporär sowohl die größte Emissionsenergie als auch PL-Intensität erreicht werden. Im weiteren Spülverlauf desorbieren die SDS-Moleküle durch den kontinuierlichen Fluss von der SWNT-Oberfläche und weitere $(GT)_{16}$ -Stränge adsorbieren, bis keine SDS-Moleküle mehr auf der SWNT-Oberfläche vorhanden sind.

Die Zeit in der diese Hybridschicht die SWNT-Oberfläche bedeckt, ist in Abbildung 4.22 im ersten (GT)₁₆-Spülbereich gestreift dargestellt. Das weitere Spülen mit der (GT)₁₆-Lösung verursacht die Desorption der SDS-Moleküle und sowohl PL-Intensität als auch Emissionsenergie sinken stark ab. Die PL-Intensität fällt auf 12 % des Ausgangswerts ab und die (6,5)-SWNTs emittieren PL der Energie 1.2413 ± 0.0070 eV. Diese stimmt innerhalb der Standardabweichung mit den 1.2461 eV für (GT)₁₅-stabilisierte (6,5)-SWNTs überein [7].

Nachdem der Austausch von SDS gegen (GT)₁₆-Oligomere vollzogen ist, wird der Kanal wieder mit SC-Lösung gespült. Wie in den vorherigen Austauschexperimenten zwischen SC und Wasser nimmt die Emissionsenergie innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums zu und auch die PL-Intensität steigt stark an. Sie erreicht dabei aber nur 65 % der Ausgangsintensität in der SC-Umgebung. In Abschnitt 4.4 wird pro Repetition eines Austauschs von SC gegen Wasser eine Abnahme der Emissionsintensität um 7 % erhalten, wodurch hier zwischen der ersten und zweiten Spülphase eine maximale Absenkung der PL-Intensität um 14 % zu erwarten ist. In diesem Fall ist es aber ein Vielfaches dessen. Zusätzlich ist die Emissionsenergie mit 1.2565 ± 0.0003 eV im Vergleich zur ersten SC-Phase rotverschoben, was für den exklusiven Austausch zwischen SC-Lösung und Wasser ebenfalls nicht beobachtet wird.

Für den nächsten Wechsel der SWNT-Umgebung zu Wasser wird die bekannte Abnahme der PL-Intensität um ca. 80 % auf 23 % der Ausgangsintensität und die Verringerung der Emissionsenergie auf 1.2418 ± 0.0010 eV beobachtet. Im Anschluss daran wird die SWNT-Agarosegelmatrix erneut mit der SC-Lösung gespült und die Emissionsenergie von 1.2565 ± 0.0004 eV wird erneut erreicht, die aber ebenfalls geringer als die Energie in der ersten SC-Phase ausfällt. Auch im letzten Spülabschnitt nach dem Kontakt mit der (GT)₁₆-Lösung und Wasser bleiben diese Werte für die SC-Lösung konstant.

Die Werte der Emissionsenergie und der PL-Intensität in der (GT)₁₆-Umgebung entsprechen den vorher ermittelten, aber das anschließende Umspülen der (6,5)-SWNTs mit Wasser weicht von den bekannten Werten ab. Anstatt der ca. 20 % der Ausgangsintensität werden nur noch 14 % erreicht, wodurch sich die Emissionseigenschaften nicht mehr von denen in der (GT)₁₆-Umgebung unterscheiden.

Diese verringerte Intensität für die Emission der PL in wässriger Umgebung und SC-Umgebung deutet zusammen mit der bathochrom verschobenen Emissionsenergie der SC-beschichteten SWNTs darauf hin, dass die adsorbierten (GT)₁₆-Moleküle sich nicht vollständig von den Nanoröhren entfernen lassen und die Adsorption von anderen Tensiden einschränken. Mit dem Spülen von Wasser scheint es innerhalb dieser Zeitspanne ebenfalls nicht zu gelingen die (GT)₁₆-Moleküle von der SWNT-Oberfläche zu desorbieren. Um die Emissionsdaten der SWNTs in den einzelnen Lösungen besser hinsichtlich der PL-Intensität und Emissionsenergie vergleichen zu können, werden die gemittelten Werte in Abbildung 4.24 gegeneinander aufgetragen.

Die höchste PL-Intensität und Emissionsenergie werden für das SDS-(GT)₁₆-Hybridsystem erzielt. In reiner SDS-Umgebung verringern sich die Emissionsenergie und die PL-Intensität nimmt um die Hälfte ab. In der SC-Umgebung wird bei einer geringeren Emissionsenergie eine

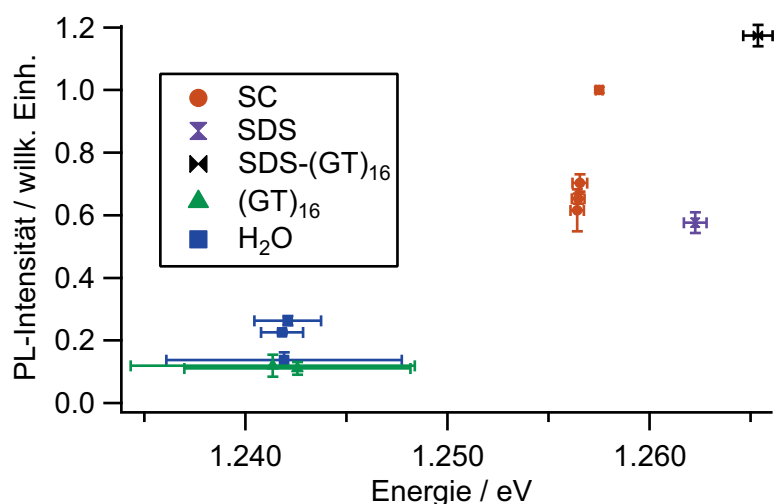


Abbildung 4.24: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs sind in Abhängigkeit von der Nanoröhreumgebung dargestellt.

im Vergleich zu SDS höhere PL-Intensität detektiert, die sich nach dem Kontakt der SWNTs mit der (GT)₁₆-Lösung ebenso wie die Emissionsenergie verringert.

Die von Wasser umspülten (6,5)-SWNTs emittieren PL der gleichen Energie wie die SWNTs mit adsorbierten (GT)₁₆-Strängen. Dadurch kann die Umgebung der SWNTs in diesem Fall durch die Analyse der Emissionsenergie nicht unterschieden werden. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Lösungen ist in der doppelt so hohen PL-Intensität zu finden, während die Nanoröhren von Wasser umgeben sind. Für den Datenpunkt der wässrigen Umgebung mit der niedrigsten Intensität kann nicht ausgeschlossen werden, dass die SWNTs noch mit (GT)₁₆-Strängen bedeckt sind, weshalb er in dieser Betrachtung außen vor gelassen wird. Die hohe Standardabweichung der Emissionsenergie in der (GT)₁₆-Umgebung ist durch die geringe PL-Intensität und das daraus resultierende schlechte Signal-Rausch-Verhältnis begründet.

4.6 Diskussion der Resultate

In diesem Kapitel werden die exzitonischen Eigenschaften der (6,5)-SWNTs in Abhängigkeit von der dielektrischen Umgebung untersucht. Die SWNTs werden durch das Einbetten in eine Agarosegelmatrix immobilisiert und im Anschluss in den Kanal eines Mikrofluidikchips eingebracht. Durch diesen Mikrofluidikkanal werden durch die beiden Zuflüsse abwechselnd verschiedene Lösungen gepumpt, während die PL-Emissionseigenschaften des S₁-Exzitons mit einem Epifluoreszenzaufbau detektiert werden.

Bevor die SWNT-Umgebung ausgetauscht wird, werden die spektroskopischen Eigenschaften der SWNT-Agarosegelmatrix bestimmt. Das Einbetten von SC-stabilisierten SWNTs in ein 1 (m/V)%-iges Agarosegel bewirkt eine von 982 nm um 2 nm bathochrom verschobene Absorption vom Grundzustand in das S₁-Niveau. Die Absorption im Gel ist im Vergleich zu einer SC-SWNT-Suspension zudem um 10 % geringer und die Halbwertsbreite nimmt gering-

fällig zu. Die Emissionsenergie der immobilisierten (6,5)-SWNTs in einer 1.5 (m/V)%-igen SC-Umgebung weicht mit 1.2583 eV nur um 0.4 meV von den Literaturdaten von Haggenmueller *et al.* ab [7]. Die spektroskopischen Eigenschaften bleiben ebenso wie in den Experimenten von Cognet *et al.* auch nach der Immobilisierung der SWNTs im Gel erhalten [28].

Aufgrund der geplanten Versuchsdauer des Tensidaustauschs über mehrere Minuten ist es erforderlich, dass bei der Untersuchung eines definierten SWNT-Ensembles die exzitonischen Eigenschaften durch die dauerhafte Anregung in den S_2 -Zustand nicht beeinflusst werden. Deshalb wird die Anregungsleistung schrittweise erhöht und die PL über mehrere Minuten detektiert. Die PL-Intensität nimmt dabei bis zu einer Leistungsdichte von $62 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ linear zu, während die Emissionsenergie konstant bleibt. Oberhalb dieses Werts weicht die Intensität von der linearen Skalierung ab, weshalb in den Experimenten geringere Anregungsleistungen verwendet werden.

Die gleichbleibende Emissionsenergie und PL-Intensität bei konstanter Anregungsleistung liefern den ersten Beleg für die Immobilisierung der SWNTs im Gel, da währenddessen kontinuierlich DOC-Lösung durch das Gel gepumpt wird und dadurch keine SWNTs wegspült werden, was sich in einer Verringerung der PL-Intensität bemerkbar machen würde.

Das Ziel des Austauschs der Tensidumgebungen gegen Wasser ist die Bestimmung der Emissionseigenschaften der individualisierten (6,5)-SWNTs in Wasser. Der Ausgangspunkt hierfür ist das Experiment von Michael Hailmann, in dem die SC-Konzentration einer wässrigen Lösung mit kolloidal stabilisierten (6,5)-SWNTs schrittweise reduziert wird, wodurch die Absorption, die Emissionsenergie und die PL-Quantenausbeute stark abnehmen. In diesem Verdünnungsexperiment ist es nicht möglich den Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die exzitonischen Eigenschaften separat von dem der SWNT-Aggregation zu betrachten. Deshalb wird die DOC- oder SC-Umgebung der immobilisierten SWNTs durch das Spülen mit Wasser substituiert. Der Austausch der Umgebung kann durch Extraktion der Emissionsenergie und der PL-Intensität aus den PL-Spektren verfolgt werden. Die Emissionsenergie in der SC-Umgebung stimmt mit $1.2585 \pm 0.0002 \text{ eV}$ mit den Literaturdaten überein und in der DOC-Umgebung befindet sich die Energie mit $1.2565 \pm 0.0002 \text{ eV}$ zwischen den beiden bekannten Literaturwerten [7, 8]. Dies kann durch die unterschiedlichen Probenpräparationen und Tensidkonzentrationen bedingt sein. Eine weitere mögliche Ursache sind geringfügige Unterschiede in den SWNT-Suspensionen, die für die Herstellung der Matrix der verschiedenen Mikrofluidikchips verwendet werden, oder auch unterschiedliche Messpositionen in der SWNT-Agarosegelmatrix.

Beim Austausch der beiden Tenside gegen Wasser sinkt die PL-Intensität auf 20 % des ursprünglichen Werts ab. Dieses starke Absinken ist durch die Einbeziehung der Ergebnisse der Verdünnungsreihe zu erklären. In der Verdünnungsreihe nimmt die Absorption bei starker Verringerung der Tensidkonzentration auf 50 % des Ausgangswerts ab, was eine ebenso große Abnahme der PL-Intensität bedingt. Der weitere Rückgang auf ca. 20 % rührt von der Zunahme der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} mit abnehmender Oszillatorstärke f her [126]. Andere Effekte spielen bei der Abnahme der PL-Intensität somit nur eine untergeordnete Rolle. Die Änderung der Emissionsenergie der S_1 -Exzitonen wird durch eine veränderte dielektrische Konstante der

Umgebung bedingt. Die dielektrischen Konstanten von SC- und DOC-Lösungen sind größer als die von Wasser und trotzdem wird eine höhere Emissionsenergie in den Tensidumgebungen als in Wasser beobachtet. Dies wird durch die Interaktion der Tensidmoleküle mit den (6,5)-SWNTs erreicht, da sie sich mit ihren lipophilen Molekülseiten direkt auf der SWNT-Oberfläche anlagern und so eine größere Distanz zwischen den Exzitonen der SWNTs und den Wassermolekülen schaffen. Dadurch sind die dielektrischen Wechselwirkungen zwischen dem Dipolmoment der Wassermoleküle und den Ladungen der Exzitonen geringer.

Desorbieren die Tensidmoleküle aufgrund des Wasserflusses von der SWNT-Oberfläche, steht diese verstärkt in direktem Kontakt mit den Wassermolekülen. Deshalb erhöht sich die effektiv auf die Exzitonen wirkende dielektrische Konstante, wodurch die exzitonischen Ladungen schwächer aneinander gebunden sind. Somit nimmt deren Abschirmung zu, weshalb sich die Emissionsenergie verringert. Die Desorption der Tensidmoleküle von den immobilisierten SWNTs ist schematisch in Abbildung 4.25 dargestellt.

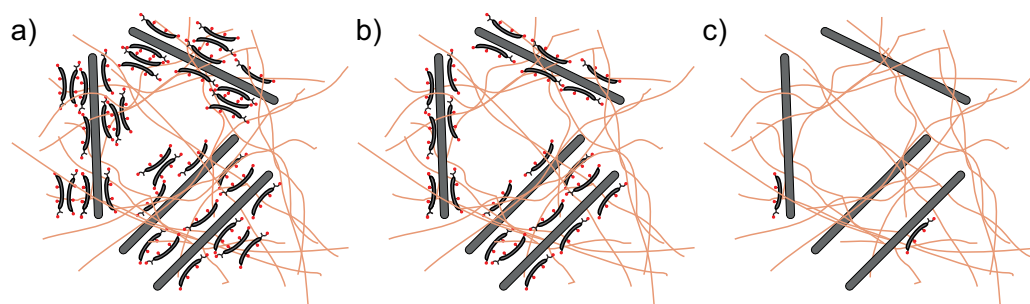


Abbildung 4.25: Die SWNT-Agarosegelmatrix ist in a) in einer 1.5 (m/V)%-igen SC-Umgebung dargestellt. In b) wird mit Wasser gespült und die Tensidmoleküle desorbieren von der SWNT-Oberfläche, bis in c) die SWNTs nur noch von Wasser und den Saccharidsträngen der Agarose umgeben sind.

Werden die DOC-Moleküle gegen Wasser ausgetauscht, besitzen die S_1 -Exzitonen eine Energie von 1.2492 ± 0.0004 eV. Die Emission verschiebt sich in diesem Fall um 7 meV bathochrom. Durch den Wechsel von SC-Lösung zu Wasser verringert sich die Emissionsenergie um 15.6 meV auf 1.2429 ± 0.0009 eV, was mit der Energie aus dem Verdünnungsexperiment übereinstimmt. Die Differenz in den Emissionsenergien in wässriger Umgebung nach dem Spülen mit DOC- und SC-Lösung kann dabei aus der Untersuchung von unterschiedlichen SWNT-Ensembles und der Verwendung unterschiedlicher SWNT-Vorläufer für die Gelherstellung resultieren. Eine weitere mögliche Ursache ist die unvollständige Desorption der DOC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche, da diese aufgrund ihrer im Vergleich zu SC größeren lipophilen Oberfläche stärker an Kohlenstoff gebunden sind [47, 95].

Das erneute Spülen mit den Tensidlösungen führt zu einem Anstieg der PL-Intensität und der Emissionsenergie. Die Emissionsenergie erreicht dabei wieder den Ausgangswert. Die Immobilisierung und die Resistenz gegenüber der Aggregation der SWNTs im Gel wird so nochmals bestätigt. Wie beim Austausch der Tensidumgebung gegen Wasser zeigt auch die Aggre-

gation der SWNTs die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität. Es ist jedoch nicht möglich durch die Anhebung der Tensidkonzentration die SWNT-Aggregate wieder aufzubrechen. Hierfür sind zusätzliche Maßnahmen wie das Beschallen oder Schermischen notwendig [9, 44]. Somit kann die Erhöhung von Emissionsenergie und PL-Intensität nur durch die Adsorption der Tensidmoleküle an die SWNT-Oberfläche verursacht werden.

Die PL-Intensität kann im Gegensatz zur Emissionsenergie nur zu 93 % wiederhergestellt werden. Dies kann durch die höhere Sensitivität der PL-Intensität für die Struktur der Tensidschicht auf der SWNT-Oberfläche erklärt werden. Die PL-Intensität nimmt beim Wechsel von Tensid zu Wasser früher ab und erreicht bei der Adsorption der Tensidmoleküle später den konstanten Endwert, was durch das Entfernen bzw. das Aufbauen einer sekundären Mizellenstruktur oberhalb der sekundären CMC erklärt werden kann.

Beiden Austauschexperimenten ist die schnelle Adsorption der Tensidmoleküle bis zum Erreichen der konstanten Emissionsenergie gemein. Dieses „alles oder nichts“-Verhalten deutet auf die kooperative Anlagerung der Tensidmoleküle an die SWNT-Oberfläche hin. Die kooperative Ausbildung von Tensidmizellen für reine SC- und DOC-Lösungen nur schwach ausgeprägt, da die Mizellengröße hierfür zu gering ist [58, 77]. Im Vergleich dazu gibt es auf den SWNTs viel freie Oberfläche, an die die Tensidmoleküle adsorbieren können. Dadurch bildet sich eine SC-/DOC-Mizelle mit vielen Tensidmolekülen und der SWNT als Kern. Aus diesen Experimenten können die Mizellenbildungsparameter nicht durch eine Hill-Analyse extrahiert werden, da der Konzentrationsgradient während des Spülens aufgrund der unbekanntenen Fließgeschwindigkeit im porösen Gel nicht nachvollzogen werden kann.

Der Desorptionsprozess der Tensidmoleküle kann im Vergleich dazu für verschiedene Pumpgeschwindigkeiten analysiert werden, sobald die gleiche SC-Konzentration und das identische SWNT-Ensemble als Sensor verwendet werden. Die Desorptionszeit t_{Des} vom Beginn des Spülens mit Wasser bis zum Erreichen der konstanten Emissionsenergie nimmt mit steigender Pumpgeschwindigkeit linear ab. Die Emissionsenergie verringert sich während der Desorption exponentiell. Dieser Verlauf wird entsprechend angepasst und die Desorptionsrate aus der Anpassung extrahiert. Im Vergleich zur linear abnehmenden Desorptionszeit nimmt die Desorptionsrate linear mit der Pumpgeschwindigkeit zu, was durch den schnelleren Abtransport der Tensidmoleküle bei höheren Fließgeschwindigkeiten begründet ist. Eine Ausnahme in beiden Fällen bildet die niedrigste Pumpgeschwindigkeit von $1 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, da hier der Druck durch das Pumpen zu gering ist, um einen gleichmäßigen Fluss durch das Gel aufrechtzuerhalten, wodurch die Desorption gehemmt ist. Im Gegensatz dazu werden weder die PL-Intensität noch die Emissionsenergie der SWNTs durch die Variation der Pumpgeschwindigkeit beeinflusst.

Ein definiertes SWNT-Ensemble im Agarosegel wird mit verschiedenen Dispergierreagenzien umspült, um vergleichbare Werte für PL-Intensität und Emissionsenergie zu erhalten. Den Referenzwert bildet die PL-Emission dieses Ensembles in einer SC-Lösung. Im Anschluss daran wird der Mikrofluidikkanal mit Wasser, SDS- und $(\text{GT})_{16}$ -Lösung gespült. In der SC-Umgebung emittieren die S_1 -Exzitonen die PL bei einer Energie von $1.2575 \pm 0.0002 \text{ eV}$ und die PL-Intensität wird auf 100 % festgesetzt. Die Emissionsenergien und die relativen PL-

Tabelle 4.5: Die Emissionsenergien und die relativen PL-Intensitäten sind für ein definiertes SWNT-Ensemble aufgelistet. Die Werte entstammen den ersten Spülabschnitten aus Abbildung 4.21.

SWNT-Umgebung	SC	H ₂ O	SDS	SDS-(GT) ₁₆	(GT) ₁₆
Emissionsenergie / eV	1.2575	1.2421	1.2623	1.2654	1.2413
rel. PL-Intensität / %	100	26	58	118	12

Intensitäten sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Der Austausch der SC-Umgebung gegen Wasser führt zu einer Rotverschiebung der Emissionsenergie und einer Abnahme der PL-Intensität um 76 %, wie sie für den SC- und DOC-Austausch gegen Wasser beobachtet wird. Die Emissionsenergie in wässriger Umgebung entspricht ebenfalls der aus dem Verdünnungsexperiment und dem SC-Wasser-Austausch. Die S₁-Exzitonen der individualisierten (6,5)-SWNTs emittieren die PL bei einer Energie von 1.2421 eV.

Durch die anschließende Adsorption von SDS-Molekülen erhöht sich die PL-Intensität aufgrund der Einkapselung der SWNTs in eine SDS-Mizelle auf 58 % und die Emissionsenergie erreicht einen Wert von 1.2623 eV, der über dem in der SC-Umgebung liegt. Die SDS-Moleküle verringern den Einfluss der hohen dielektrischen Konstante von Wasser auf das Exziton dementsprechend besser als SC. Wird die (GT)₁₆-Lösung durch den Kanal mit den SDS-SWNT-Mizellen gespült, erreichen sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie die maximalen Werte für dieses SWNT-Ensemble. Durch die Adsorption der SDS- als auch der (GT)₁₆-Oligomere an die SWNT-Oberfläche ist der Kontaktfläche zwischen Nanoröhren und Wasser in diesem Vergleich am kleinsten, wodurch der dielektrische Einfluss der Wassermoleküle auf die Ladungen im Exziton am geringsten ausfällt. Diese besonders effiziente Verringerung der Kontaktfläche zwischen der Nanoröhre und der dielektrischen Umgebung ist in der Literatur nicht bekannt, da dort nur die Substitution von SC durch ssDNA untersucht wird und den SWNT-Suspensionen viel Zeit für die Equilibrierung gegeben wird [14, 15, 127, 128].

Im weiteren Verlauf des Austauschs der SDS- gegen (GT)₁₆-Oligomere sinkt die PL-Intensität auf einen geringeren Wert als in purem Wasser ab und auch die Emissionsenergie lässt sich kaum unterscheiden. Befinden sich keine SDS-Moleküle mehr auf der SWNT-Oberfläche, sind die Wassermoleküle näher an den SWNTs, da die (GT)₁₆-Oligomere die SWNT-Oberfläche nur noch zu 20 % bis 25 % bedecken [96, 97]. Dadurch wirkt eine ähnliche dielektrische Konstante wie in purem Wasser auf die SWNTs, welche die PL deshalb bei einer vergleichbaren Energie emittieren. Die niedrigere PL-Intensität könnte außerdem durch den Kontakt der SWNT-Oberfläche mit den Heteroatomen in Guanin und Thymin und damit der Einführung weiterer Löschzentren erklärt werden.

Im Anschluss an das Spülen mit der (GT)₁₆-Lösung werden weder die Ausgangsintensität noch die Emissionsenergie der PL in der SC-Umgebung wieder erreicht. Beide Werte sind im Vergleich zu den Austauschexperimenten zwischen SC und Wasser abgesenkt, was durch den Verbleib von (GT)₁₆-Molekülen an der Oberfläche oder durch die irreversible Einbringung von

Defektstellen durch die $(GT)_{16}$ -Oligomere begründet sein kann. Einen Hinweis auf eine starke Bindung der $(GT)_{16}$ -Oligomere liefert auch die im Vergleich sehr langsame Adsorption der SC-Moleküle beim vierten Spülen mit der SC-Lösung. Die Adsorption der Tensidmoleküle erfolgt in den anderen Experimenten innerhalb von wenigen Sekunden und zeigt dabei die Charakteristika der kooperativen Anlagerung, was bei der letzten Anlagerung nicht mehr beobachtet wird.

In diesem Kapitel werden die SWNTs als Sensoren für Umgebungsveränderungen in einen Mikrofluidikchip integriert. Durch die Immobilisierung in Agarosegel wird im Vergleich zu Suspensionen immer dasselbe SWNT-Ensemble für die Detektion verwendet, wodurch die Ergebnisse untereinander direkt vergleichbar sind. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich die Emissionsenergie der SWNTs ohne Dispergierungsmittel zu bestimmen.

Ein Nachteil dieses Aufbaus ist aber, dass die absoluten kinetischen und thermodynamischen Größen bei der De- und Adsorption von Tensidmolekülen auf der SWNT-Oberfläche nicht untersucht werden können. Um die Kinetik zu bestimmen, wird im nächsten Kapitel ein System für die Störung des Gleichgewichts zwischen adsorbiertem Tensid und der SWNT-Oberfläche vorgestellt.

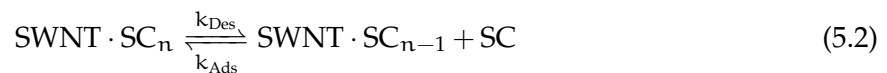
5 Bestimmung der Desorptionskinetik an der SWNT-Oberfläche

Das Ziel dieses Kapitels ist es die De- und Adsorptionsprozesse von Tensidmolekülen auf der SWNT-Oberfläche zu untersuchen. Im Austauschexperiment dauert die Desorption von SC- oder DOC-Molekülen von der SWNT-Oberfläche beim Wechsel zu Wasser mehrere Sekunden. Da aber die Bestimmung der Desorptionsratenkonstanten mit den in Agarose immobilisierten (6,5)-SWNTs aufgrund der Gelstruktur und den unbekanntem Tensidkonzentrationsgradienten nicht möglich ist, wird hier eine alternative Methode vorgestellt.

Der Desorptionsprozess der SC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche soll in einer reinen SC-Umgebung ohne andere Dispergierungsmittel untersucht werden. Da die SWNTs nicht von einer Gelmatrix umgeben sind, wird die Aggregation bei einem Austausch gegen Wasser nicht verhindert, weshalb die Desorption der SC-Moleküle anders induziert werden muss. Die kinetischen Größen, die die Desorption von einer Oberfläche beeinflussen, werden mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben [129, 130].

$$k_{\text{Des}} = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (5.1)$$

k_{Des} ist die Ratenkonstante der Desorption, A der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur, bei der die Desorption stattfindet. Wird die Temperatur erhöht, wächst die Ratenkonstante der Desorption der SC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche an.



Aus der SC-SWNT-Mizelle werden durch eine Temperaturerhöhung SC-Moleküle im endothermen Desorptionsprozess an die Umgebung abgegeben und es stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen der Mizelle und der SC-Lösung ein. Das Erreichen des Gleichgewichts erfolgt in der Regel deutlich schneller als auf der Sekundenskala, weshalb die Gleichgewichtseinstellung mit Mischexperimenten nicht direkt nachverfolgt werden kann. Deshalb soll in diesem Experiment der Impuls für die Einstellung eines neuen Gleichgewichts durch eine Temperaturerhöhung mit steilem Temperaturgradienten erfolgen. Die Einstellung des Gleichgewichts in der SC-SWNT-Suspension wird deshalb mit einem Temperatursprungexperiment untersucht, das zu den Relaxationsmethoden zählt.

5.1 Theorie zu den Relaxationsmethoden

Die Relaxationsmethoden wurden von Manfred Eigen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Gleichgewichtsreaktionen im sub-Millisekundenbereich entwickelt [131]. Sie finden bei Reaktionen Anwendung, die mit Mischverfahren wie Stopped- oder Continuous-Flow nicht mehr verfolgt werden können. Dazu zählen beispielsweise Protonierungen und enzymatische Reaktionen [132–135]. Die Entwicklung dieser Methode wurde im Jahr 1967 durch die Auszeichnung mit dem Nobelpreis honoriert [131]. Bei den Relaxationsmethoden befindet sich ein System zu Beginn im Gleichgewicht. Danach wird das System durch einen äußeren Impuls wie z. B. eine Schallwelle oder einen steilen Temperaturanstieg, den sogenannten Temperatursprung, aufgrund der veränderten Umgebungsvariablen aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt. Die folgende Gleichgewichtseinstellung kann mit spektroskopischen Methoden verfolgt werden. Die kinetischen Grundlagen für die Analyse eines Relaxationsexperiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer einfachen Gleichgewichtsreaktion werden im Anschluss erläutert.



Die Reaktionsgeschwindigkeit v für diese Reaktion ist dann:

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = k_2[A][B] - k_1[AB] \quad (5.4)$$

Nach der Einstellung des Gleichgewichts ist die Reaktionsgeschwindigkeit 0 [37].

$$\frac{d[AB]}{dt}_{Eq} = k_2[A]_{Eq}[B]_{Eq} - k_1[AB]_{Eq} = 0 \quad (5.5)$$

Wird das Gleichgewicht durch einen äußeren Impuls gestört, verringert sich zum Beispiel die Konzentration des Produkts und die der Edukte nimmt zu [37]. Dadurch gilt $[A] = [A]_{Eq} + \delta$, $[B] = [B]_{Eq} + \delta$ und $[AB] = [AB]_{Eq} - \delta$. Damit erweitert sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu:

$$\begin{aligned} \frac{d[AB]}{dt} &= -\frac{\delta}{dt} = k_2([A]_{Eq} + \delta)([B]_{Eq} + \delta) - k_1([AB]_{Eq} - \delta) \\ &= k_2[A]_{Eq}[B]_{Eq} - k_1[AB]_{Eq} + k_2\delta([A]_{Eq} + [B]_{Eq}) + k_2\delta^2 + k_1\delta \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die Differenz der ersten beiden Terme ist im Gleichgewicht 0 und bei sehr kleinen Auslenkungen δ wird δ^2 vernachlässigbar klein, wodurch sich die Gleichung vereinfachen lässt [37].

$$-\frac{\delta}{dt} = \delta(k_2[A]_{Eq} + k_2[B]_{Eq} + k_1) \quad (5.7)$$

Alle Summanden in der Klammer sind Konstanten, die sich zu einer neuen Ratenkonstante k_{eff} zusammenfassen lassen.

$$k_2[A]_{Eq} + k_2[B]_{Eq} + k_1 = k_{eff} = \frac{1}{\tau} \quad (5.8)$$

Der Kehrwert der Ratenkonstante ist die Relaxationszeit τ . Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt damit [37, 133]:

$$\frac{d\delta}{dt} = -k_{\text{eff}}\delta \quad (5.9)$$

Nach Integration ergibt sich [37]:

$$\delta = \delta_0 e^{-k_{\text{eff}}t} = \delta_0 e^{-t/\tau} \quad (5.10)$$

Somit wird ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Auslenkung aus dem Gleichgewicht δ und der Relaxationszeit $\tau = 1/k_{\text{eff}}$ erhalten. Die Bestimmung von k_{eff} bzw. k_2 und k_1 erfolgt durch die Variation der Konzentrationen von [A] und [B]. Für jedes Konzentrationsverhältnis ergibt sich eine spezifische Relaxationszeit [37, 133].

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} &= k_2[A]_1 + k_2[B]_1 + k_1 \\ \frac{1}{\tau_2} &= k_2[A]_2 + k_2[B]_2 + k_1 \end{aligned} \quad (5.11)$$

Anschließend werden die Gleichungen nach k_1 oder k_2 aufgelöst. Für k_2 ergibt sich beispielsweise:

$$k_2 = \frac{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}}{[A]_2 - [A]_1 + [B]_2 - [B]_1} \quad (5.12)$$

Für die Bestimmung der Relaxationszeit ist es notwendig, dass der Temperatursprung mit gleichen Rahmenbedingungen reproduzierbar ist. Verschiedene Techniken zur Erzeugung eines Temperatursprungs und die Temperaturkontrolle im Mikrofluidikkanal werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.2 Herstellung des Mikrofluidikchips und experimenteller Aufbau

Die Durchführung eines Temperatursprungexperimentes bedarf eines Heizelements, welches die Probe innerhalb eines kurzen Zeitintervalls erwärmt. Hierfür werden standardmäßig Lasersysteme genutzt, die aus einem Pump laser und einem Heiz laser in Kombination mit einer Küvette geringer Schichtdicke bestehen [136]. Der Heiz laser überträgt die Energie als Infrarot (IR)-Strahlung auf die Flüssigkeit in der Küvette, wodurch sich diese innerhalb kurzer Zeit erwärmt. In dem mit den SWNTs geplanten Experiment erhöht sich aber nicht nur die Temperatur der Suspension, sondern es ist auch möglich, dass die Exzitonen der Nanoröhren optisch angeregt werden, da viele Nanoröhren elektromagnetische Strahlung im IR-Bereich absorbieren. Dadurch ist die Anwendung auf Nanoröhren, die nur durch höherenergetisches Licht angeregt werden, beschränkt. Die Ausweitung der Anwendung auf Nanoröhrenchiralitäten, die Licht im Wellenlängenbereich des Heizsystems absorbieren, ist nicht möglich.

Ein geeigneter Ansatz ist die Verwendung von mikrofluidischen Systemen mit anderen Wärmequellen. In diesen Systemen kann eine Schichtdicke mit wenigen μm und eine ebenso ge-

ringe Kanalbreite erreicht werden. Dadurch müssen nur kleine Flüssigkeitsvolumina erhitzt werden und für die gleiche Temperaturerhöhung muss weniger Energie in der gleichen Zeit an die Flüssigkeit abgegeben werden. Für das Erhitzen der Flüssigkeit in einem Mikrofluidikkanal stehen mehrere Varianten zur Verfügung.

5.2.1 Temperaturkontrolle in mikrofluidischen Kanälen

Die Temperaturkontrolle in mikrofluidischen Kanälen kann durch verschiedene Techniken realisiert werden [137]. So besteht die Möglichkeit einen elektrischen Heizdraht direkt in einen Mikrofluidikkanal einzubringen [138]. Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass sich die Wärmequelle direkt im Kanal befindet und so ihre Energie effizient an die zu untersuchende Lösung abgeben kann. Dieser Aufbau besitzt für die hier angestrebte Untersuchung jedoch auch Nachteile. Einer ist, dass mit einem solchen Versuchsaufbau keine Temperatur unterhalb der Raumtemperatur erreicht werden kann, wodurch der Temperaturbereich in wässriger Lösung auf den Bereich zwischen Raumtemperatur und 100 °C eingeschränkt wird. Die obere und untere Temperaturgrenze sind im Fall einer wässrigen Lösung ungefähr durch den Schmelz- und Siedepunkt von Wasser definiert. Ein zweiter negativer Aspekt ist der mögliche Elektronentransfer zwischen Metall und SWNTs bei den hohen Spannungen, die für die Erhitzung notwendig sind. Kommen die solubilisierten SWNTs mit dem Draht in Kontakt, können auf diese Elektronen übertragen werden, wodurch sich die Exzitonenenergie verändert [139]. Somit würden in einer Lösung, je nach Kontakt mit dem Draht und entsprechender Ladung der SWNTs, verschiedene Exzitonenenergien erhalten werden, die sich nicht eindeutig der Temperatur- oder Ladungsänderung zuordnen lassen.

Eine weitere Möglichkeit die Kanaltemperatur zu kontrollieren stellt die Implementierung von zusätzlichen Kanälen in den Mikrofluidikchip dar. Die Kanäle führen die vortemperierten Flüssigkeiten in sich und verlaufen parallel zum Untersuchungskanal [140]. Die Temperatur im Untersuchungskanal passt sich an die Temperatur in den benachbarten Kanälen an. Die Temperatur in den Temperierkanälen wird durch einen kontinuierlichen Fluss der Temperierflüssigkeit konstant gehalten. Die Flüssigkeit wird hierfür von externen Pumpen durch Kammern mit definierter Temperatur gepumpt. Die schematische Kanalstruktur eines solchen Mikrofluidikchips ist mit einer Kälte- und Wärmezone in Abbildung 5.1 a) dargestellt.

Als Vorteil erweist sich bei dieser Methode, dass die Temperatur des Kühlmediums extern mit einfachen Mitteln kontrolliert werden kann. Zudem ermöglicht das stetige Austauschen der Kühlflüssigkeit eine konstante Temperatur im Kanal und erweitert den Temperaturbereich des Versuchsaufbaus auf 0 °C bis 100 °C. Im Gegensatz zur Temperaturkontrolle mit einem Heizdraht befinden sich keine stromführenden Teile, die Turbulenzen erzeugen können, im Untersuchungskanal. Nachteilig bei dieser Methode ist der Platzbedarf auf dem Mikrofluidikchip selbst. Für eine gleichmäßige Temperatur im Kanal werden auf beiden Seiten des Kanals zusätzliche, parallel verlaufende Kanäle benötigt, die jeweils einen separaten Zu- und Ablauf besitzen. Soll nun ein Mikrofluidikkanal mit zwei unterschiedlichen Temperaturzonen für einen

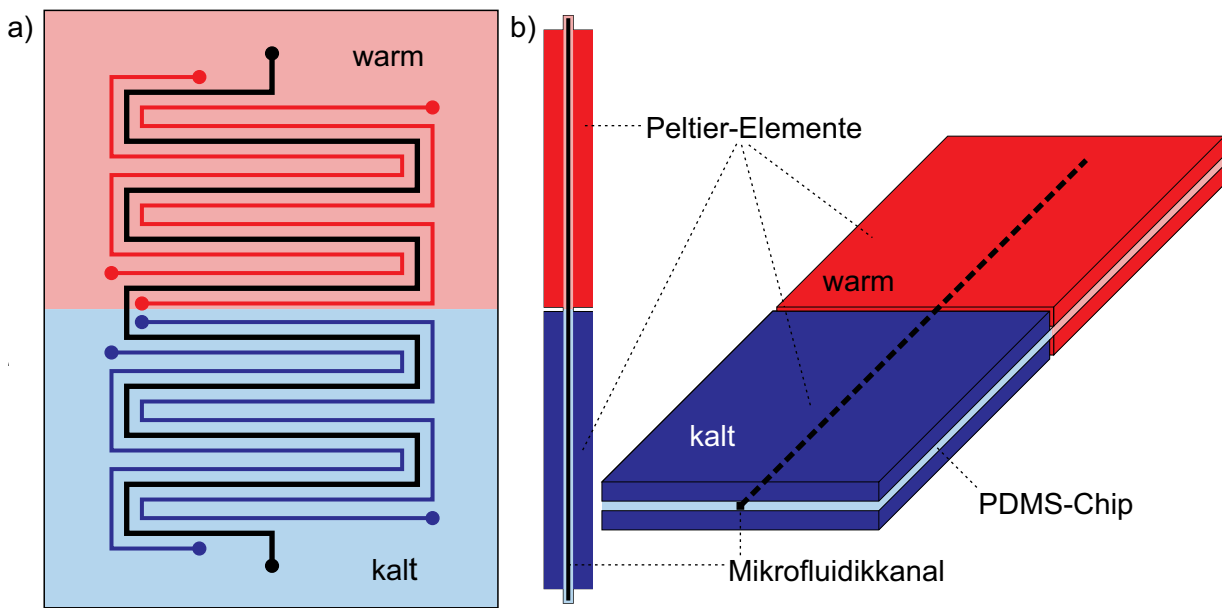


Abbildung 5.1: Die Temperatur im schwarzen Untersuchungskanal des Mikrofluidikchips wird durch parallel verlaufende Kanäle kontrolliert. Die Temperatur in diesen wird konstant gehalten, indem die Flüssigkeiten darin permanent in einem Kreislauf durch externe Peltier-Elemente gepumpt werden, welche mit den kreisförmigen Zugängen in a) verbunden sind. In b) wird die Kontrolle der Temperatur in einem eindimensionalen Mikrofluidikkanal durch vier Peltier-Elemente sichergestellt. Der Mikrofluidikchip befindet sich in einer Sandwich-Anordnung zwischen diesen.

Temperatursprung eingerichtet werden, müssen zusätzlich zu den beiden Zugängen des Untersuchungskanals noch weitere acht Zugänge auf dem Mikrofluidikchip platziert werden.

Eine rein externe Methode der Temperaturkontrolle stellt das Einbetten des Mikrofluidikchips zwischen zwei Peltier-Elemente in einer Sandwich-Anordnung dar [141]. Der Mikrofluidikchip wird hierbei von beiden Seiten mit der gleichen konstanten Temperatur kontaktiert, wodurch sich eine gleichmäßige Temperatur im Kanal zwischen den beiden Peltier-Elementen einstellt. Auch bei dieser Methode ist der Elektronentransfer auf die Nanoröhren ausgeschlossen und der Temperaturbereich maximal. Vorteilhaft dabei ist, dass keine zusätzlichen Zugänge für andere Kanäle benötigt werden. Allerdings muss der Versuchsaufbau bei den zwei geforderten Temperaturzonen wie in Abbildung 5.1 b) auf vier Peltier-Elemente oder eine entsprechende Wärmeleitung von zwei Peltier-Elementen auf beide Chipseiten erweitert werden. Ein weiteres Problem stellt der spektroskopische Zugang zum Mikrofluidikchip dar, da durch die Peltier-Elemente der größte Teil der Mikrofluidikchipfläche verdeckt ist. Zwar besteht die Möglichkeit des seitlichen Zugangs zum Kanal, aber dann kann der Kanal nur eindimensional angelegt werden, wenn jede Kanalposition spektroskopisch zugänglich bleiben soll. Durch diese Einschränkung muss der Messaufbau entsprechend mit der Kanallänge linear wachsen. Trotz dieser Einschränkungen bietet dieser Ansatz von Khandurina *et al.* den besten Ausgangspunkt, um ein Temperatursprungexperiment in einem Mikrofluidikkanal durchzuführen [141].

Der spektroskopische Zugang zum Mikrofluidikkanal ist für die Untersuchung der SWNT-PL in der vorliegenden Arbeit essenziell. Zusätzlich dazu soll der Mikrofluidikchip eine kompakte Bauform und dabei eine möglichst lange Kanalstrecke aufweisen. Dies wird durch die Serpentinform des Kanals erreicht, welche aber verhindert, dass der Kanal an einer offenen Seite zwischen den beiden Peltier-Elementen untersucht werden kann. Deshalb werden im vorliegenden Experiment die zwei Peltier-Elemente auf der Oberseite der Sandwich-Anordnung entfernt.

5.2.2 Entwurf der Mikrofluidikkanalgeometrie

Nach Festlegung auf eine Kanalgeometrie wird diese mit der Software CorelDRAW® oder AutoCAD® gezeichnet. Bei der Zeichnung der Mikrofluidikkanalgeometrie müssen verschiedene Randbedingungen beachtet werden. So kann der Photoplotter der Firma Roland den Stifthalter nur in 12,5 µm-Schritten im rechten Winkel bewegen, wodurch die Erstellung von runden Formen im µm-Maßstab erschwert wird. Der Lichtkegel des verwendeten Stiftes stellt das nächste zu beachtende Kriterium dar, da der Belichtungsbereich kreisförmig ausfällt und einen Durchmesser von 250 µm aufweist. Deshalb muss der Kanal auf jeder Seite 125 µm breiter angelegt werden, als er es im eigentlichen Chip sein soll. Auch muss zu den Rändern eine ausreichend große Distanz gewahrt werden, um späteren Dichtigkeitsproblemen vorzubeugen. Ein Beispiel für einen Serpentin kanal ist in Abbildung 5.2 a) dargestellt.

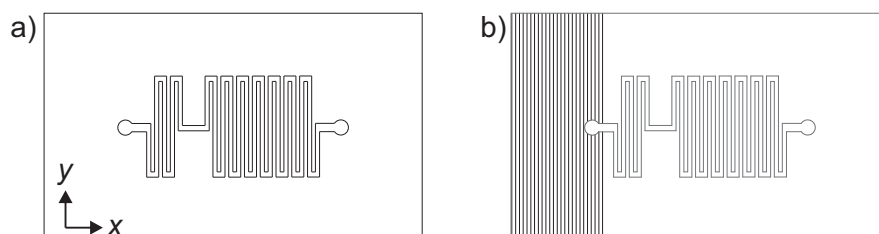


Abbildung 5.2: Der Entwurf des serpentin förmigen Mikrofluidikkanals ist in a) gezeigt. Die Schraffur erfolgt in b) vertikal, wobei die Linienanzahl im Vergleich zum Original um 75 % reduziert und die Linienbreite geringer ist.

Die Kanalbreite soll nach dem Plotten 300 µm betragen, weshalb die Kanalbegrenzungen in der Waagrechten $550 \mu\text{m} = (125 + 300 + 125) \mu\text{m}$ voneinander entfernt sind. Die Kanalwände befinden sich in der Vertikalen hingegen 700 µm auseinander. Dies ist durch die vorgegebene Schraffurrichtung in b) begründet, da die vertikalen Abstände beim Plotten geringer ausfallen, wenn die Linien der Schraffur ebenfalls vertikal angeordnet sind. Die Schraffur ist nötig, um die Flächen zu schwärzen, die später nicht als Struktur erhalten bleiben sollen. Der SU-8 Photolack und dessen hier verwendete Modifikation GM1070 von Gersteltec sind Negativlacke. Bei diesen polymerisieren nur die belackten Flächen, die mit UV-Strahlung belichtet werden. Die Schraffur wird im Programm AutoCAD® durch den Ausrichtungswinkel und den Linienabstand ANSI31 definiert. Erfolgt die Schraffur wie hier angezeigt in y-Richtung, werden die

waagrechten Kanäle kleiner als es in der Vorlage vorgegeben wird. Die Kreise an beiden Enden des Kanals sind für die Zu- und Abflüsse vom Mikrofluidikkanal vorgesehen.

5.2.3 Herstellung der Photolithographiefolien

Die Übertragung des Kanaldesigns auf die Photolithographiefolie Kodak ACCUMAX Photoplotter Film ABG7 erfolgt mit dem Plotter Roland DXY-1250. An dessen Verfahrarm wird ein Stift befestigt, der als Quelle für (UV)-Licht dient. Mit den Schaltern der Lichtstiftansteuerung LP 2002 können für die Grundhelligkeit S1, die Ausschalttrampe S2, die Einschaltverzögerung S3 und die Helligkeit H1 Werte im Bereich von 0 bis 9 eingestellt werden. Die Taster H2 und H3 beschalten die Ausgänge 2 und 3 der LP 2002. Die relative Lichtintensität $I_{\text{rel}} / \%$ für den ersten Ausgang berechnet sich aus den Schalterstellungen von S1 und H1 [142]:

$$I_{\text{rel}} = S1(x) \cdot H1(y) \cdot 1.23 \quad (5.13)$$

Als optimale Einstellung für die Belichtung haben sich die Schalterstellungen $S1 = 5$, $S2 = 2$, $S3 = 0$ und $H1 = 9$ bewährt. Die Belichtung erfolgt auf Basis der Lichtempfindlichkeit der Folie in einer Dunkelkammer mit einer Rotlicht-Entwicklungsampe. Vor dem Plotten wird die lichtempfindliche Folie elektrostatisch mit der beschichteten, matten Seite nach oben auf dem Plotter fixiert. Im Anschluss fährt der Photoplotter die im Kanaldesign vorgegebenen Linien mit dem UV-Lichtstift nach, wodurch in der Folienbeschichtung an diesen Positionen eine Photoreaktion ausgelöst wird. Anschließend wird die Folie in einem Entwicklerbad aus 98 mL Wasser und 9 mL Kodak ACCUMAX Rapid-Access-Entwickler zwei Minuten lang bewegt, wodurch sich die belichteten Stellen schwarz einfärben. Danach wird die Folie ebenso lange mit Wasser gespült, um den Entwickler zu entfernen. Die Beschichtung wird durch ein zweiminütiges Bad in einer Lösung aus 250 mL Wasser und 32.5 g Natriumthiosulfat fixiert. Im Anschluss wird das Salz wieder mit Wasser abgespült und der Film wird nach dem Trocknen mit einem Lichtmikroskop auf Unregelmäßigkeiten überprüft. Die Folie wird nun als Photolithographiemaske für die mikrofluidischen Strukturen verwendet.

5.2.4 Erzeugung mikrofluidischer Strukturen mit Photolack auf Siliziumsubstraten

Die Siliziumsubstrate sind einseitig polierte Siliziumscheiben (Prime Si + wet SiO₂ wafer von Microchemicals; $525 \pm 25 \mu\text{m}$) mit einer Siliziumdioxid-Oberfläche (300 nm). Sie werden auf die gewünschten Chipgröße zugeschnitten und vorsichtig mit Ethanol gereinigt, um Staubreste und Absplitterungen vom Zuschneiden zu entfernen. Im Anschluss daran werden organische Reste auf dem Substrat durch ein fünfminütiges Acetonbad entfernt. Das Siliziumsubstrat wird danach mit Isopropanol abgespült und an der Luft getrocknet, bevor es fünf Minuten bei einer Temperatur von 95 °C auf einer Heizplatte von Lösemittelrückständen befreit wird.

Danach wird das Siliziumsubstrat auf einem Rotationsbeschichter zentral platziert und durch Unterdruck fixiert. Der Photolack GM1070-Photoresist von Gersteltec wird mittig auf dem Sub-

strat aufgetragen. Danach rotiert das Substrat für 40 s bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von $1000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, wodurch eine Schichtdicke von ca. $85 \text{ }\mu\text{m}$ erzielt wird. Die resultierende Strukturhöhe bei der Verwendung des GM1070 Photolacks liegt zwischen $50 \text{ }\mu\text{m}$ und $250 \text{ }\mu\text{m}$ und wird durch die Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Rotationsdauer eingestellt. Sollen von diesem Schichtdickenbereich verschiedene Höhen erreicht werden, können diese bei SU-8 Photolacken, zu denen der GM1070 zählt, durch unterschiedliche Lösemittelanteile und damit unterschiedliche Viskositäten erzielt werden [143].

Im Anschluss ruht das Substrat für fünf Minuten, bevor es für 20 min bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ gebacken wird. Nach einer weiteren Entspannungsphase von 10 min wird die Photolithographiefolie passend auf dem Substrat platziert und für sechs Minuten belichtet, wodurch der photoreaktive Bestandteil des GM1070-Photolacks polymerisiert. Die Belichtung erfolgt mit einer UV-LED, die durch einen Diffusor und eine Linsenkombination zu einem Lichtspot mit gleichmäßig verteilter Intensität wird. Dabei muss die Lichtdosis ausreichend groß sein, damit auch die unterste Schicht des Photolacks, die sich direkt auf dem Siliziumsubstrat befindet, polymerisiert, um ein späteres Ablösen vom Substrat durch das Entwickeln zu verhindern (hier: 6 min. Belichtung bei maximaler Leistung).

Nach der Polymerisation ruht das Substrat mit dem Photolack für fünf Minuten und wird anschließend in einem PGMEA-Bad entwickelt, wodurch der nicht-polymerisierte Anteil des Photolacks entfernt wird. Steht nur noch die gewünschte Struktur auf dem Substrat, wird überflüssiges PGMEA mit Isopropanol vorsichtig weggespült. Sobald das Isopropanol getrocknet ist, kann mit der Abformung des Mikrofluidikchips begonnen werden.

5.2.5 Abformung der Strukturen mit Polydimethylsiloxan

Die Photolackstrukturen auf dem Bezugformstück werden mit PDMS abgeformt. Hierfür wird in einer staubfreien Umgebung ein Gießrahmen auf dem Siliziumsubstrat platziert, dessen Öffnung kleiner als das Substrat ist und der plan auf diesem aufliegt. Die Höhe dieses Gießrahmens wird an die gewünschte Chiphöhe angepasst und vollständig mit dem flüssigen PDMS, das wie in Abschnitt 4.2.2 verarbeitet wird, gefüllt. Anschließend härtet das PDMS für vier Stunden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen aus. Durch diese langsame Polymerisierung können Lufteinschlüsse im PDMS an die Oberfläche diffundieren und sind im fertigen Mikrofluidikchip nicht mehr enthalten. Im Anschluss daran werden sowohl der Gießrahmen als auch das Bezugsformstück entfernt und es wird überprüft, ob der Kanal eine Breite von $b = 300 \text{ }\mu\text{m}$ und eine Höhe von $h = 85 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Der fertige Mikrofluidikchip wird hierfür in dünne Scheiben geschnitten und mit einem Lichtmikroskop vermessen. Ein Querschnitt des Mikrofluidikkanals ist in Abbildung 5.3 a) gezeigt.

Durch das Schneiden mit einem Skalpell entstehen Muster im PDMS. Diese Strukturen, welche in Abbildung 5.3 senkrecht verlaufen, sind im unbeschädigten Chip nicht vorhanden. Die Vermessung mit dem Lichtmikroskop zeigt, dass sowohl die Breite als auch die Höhe des Kanals mit dem Entwurf übereinstimmen. Damit entspricht das Bezugsformstück den Spezifi-

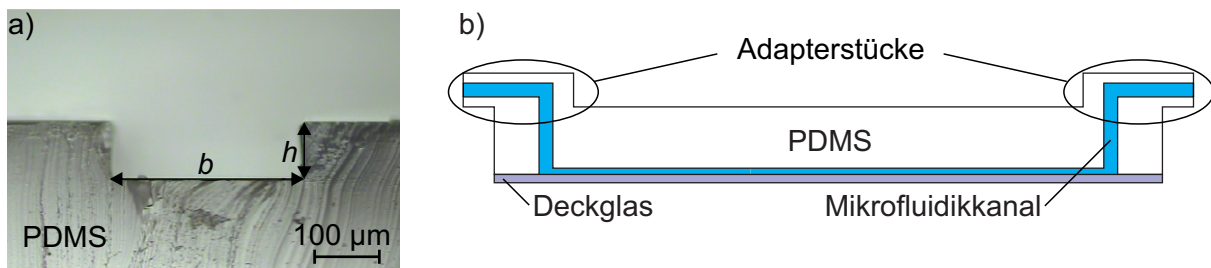


Abbildung 5.3: Der Kanalquerschnitt eines PDMS-Mikrofluidikchips ist in a) vergrößert dargestellt. Die Kanalhöhe beträgt $\approx 85 \mu\text{m}$ und die Breite $300 \mu\text{m}$. In b) ist schematisch der fertige PDMS-Mikrofluidikchip mit Deckglas gezeigt.

kationen und ist für die Herstellung der Mikrofluidikchips für die im Folgenden diskutierten Experimente geeignet. Das ausgehärtete PDMS der Mikrofluidikchips wird an der Stelle der Zuflüsse mit einer Biopsiestanze durchstochen. Das Einstecken von Schläuchen in diese Öffnungen ermöglicht das Zuführen von Flüssigkeiten in den Mikrofluidikkanal. Jedoch ist die Stabilität, um die Schläuche ohne weitere Befestigung sicher im Mikrofluidikchip zu halten, nicht gegeben. Deshalb werden auf der Oberseite des Mikrofluidikchips PDMS-Adapterstücke mit flüssigem PDMS angeklebt. In diese werden vor dem Anbringen ebenfalls mit der Biopsiestanze Kanäle im rechten Winkel ausgestanzt. Um die Adapterstücke während der Polymerisation des Klebers zu fixieren, werden der PDMS-Chip und die Adapterstücke mit kurzen Schlauchstücken verbunden. Durch die Variation der Adapterlänge und die seitliche Anbringung der Schläuche sind diese im Mikrofluidikchip fixiert. Nun wird auf der Unterseite des Mikrofluidikchips ein Deckglas der Stärke #0 angepresst, wodurch der Kanal verschlossen wird. Der fertige Mikrofluidikchip in Abbildung 5.3 b) kann nun verwendet werden.

5.2.6 Experimenteller Aufbau für den Temperatursprung

Für die Durchführung des Experiments werden zwei unabhängig voneinander regelbare Temperaturzonen T1 und T2 benötigt. Im Experiment von Khandurina *et al.* ist der Mikrofluidikchip zwischen zwei Peltier-Elementen mit gleicher Temperatur eingespannt, wodurch im gesamten Chip eine konstante Temperatur herrscht [141]. Die Sandwich-Anordnung wird im folgenden SWNT-Temperatursprungexperiment in eine einseitige Kontaktierung umgewandelt, wodurch der spektroskopische Zugang gewährleistet ist. Auf der Seite, die den Mikrofluidikchip kontaktiert, werden zusätzlich statt einem zwei getrennt voneinander regelbare Peltier-Elemente platziert, deren Fläche durch eine Aluminiumummantelung vergrößert wird. Dadurch kann der Mikrofluidikchip in zwei unabhängige Temperaturzonen unterteilt werden, welche in Abbildung 5.4 dargestellt sind.

Der Mikrofluidikchip aus Abbildung 5.3 b) liegt in Abbildung 5.4 a) mit dem Deckglas direkt auf den Ummantelungen auf, deren Temperatur durch die Peltier-Elemente gesteuert wird. Direkt über dem Deckglas des Mikrofluidikchips befindet sich der Kanal mit der Flüssigkeit, wodurch die eingestellte Temperatur des Peltier-Elements besonders effizient auf die Flüssig-

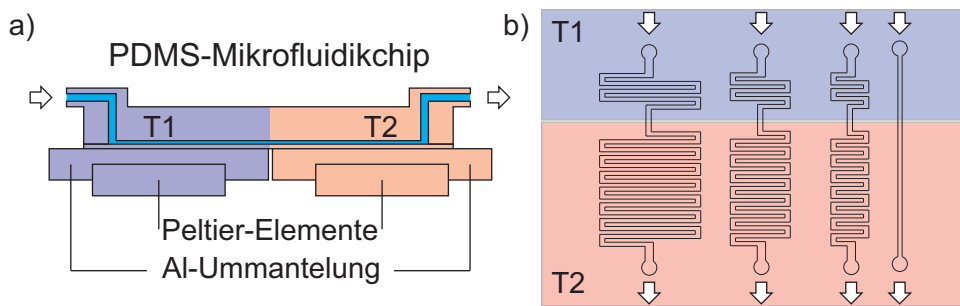


Abbildung 5.4: Der Mikrofluidikchip liegt in a) auf beiden Ummantelungen der Peltier-Elemente auf. Die SWNT-Suspensionen fließen durch die Adapterstücke von der kalten Temperaturzone T1 in die warme T2. Die Kanallänge wird in b) durch die Kanäle geometrie bestimmt.

keit übertragen werden kann. In Abbildung 5.4 b) ist die Positionierung der Mikrofluidikchips mit verschiedenen Kanäle geometrien auf den temperierten Peltier-Elementen gezeigt. Der experimentelle Aufbau mit dem Mikrofluidikchip auf den Peltier-Elementen und der optische Aufbau dieses Experiments sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

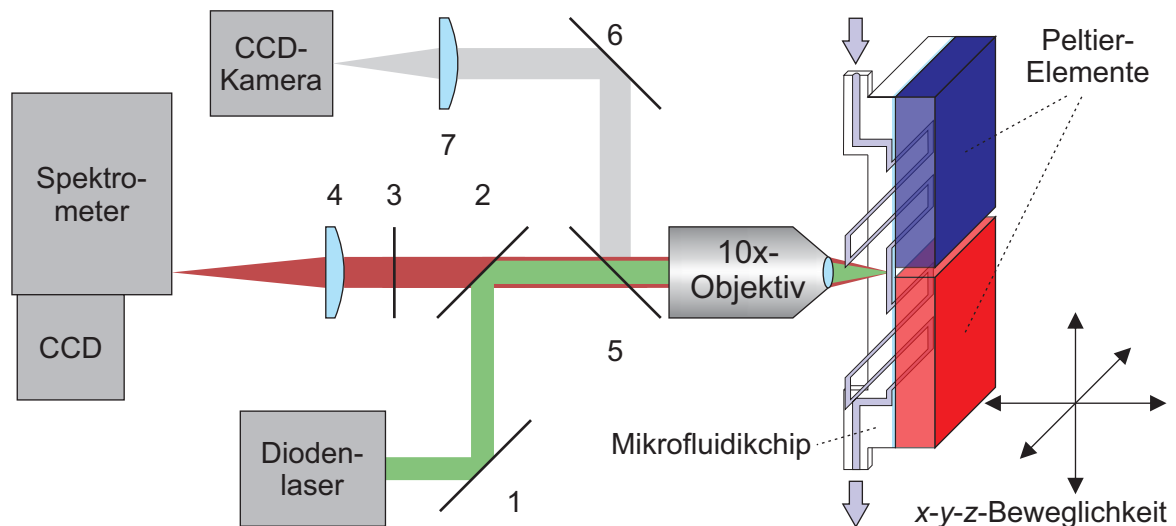


Abbildung 5.5: Der experimentelle Aufbau für das Temperatursprungexperiment ist schematisch dargestellt. Der Mikrofluidikchip ist auf den Peltier-Elementen fixiert und kann mit diesen in x -, y - und z -Richtung bewegt werden. Legende der optischen Bauteile: 1,6: Ag-Spiegel, 2: dichroitischer Strahlenteiler, 3: Langpassfilter, 4, 7: abbildende Linse, 5: 50:50-Nitrozellulose-Strahlenteiler.

Die SWNT-Suspension wird mit konstanter Fließgeschwindigkeit durch den Kanal im Mikrofluidikchip gepumpt. Zuerst wird im oberen Teil eine niedrige Temperatur durch das kalte Peltierelement (blau) eingestellt. Nach dem geraden Übergangsstück des Kanals wird die Temperatur durch das warme Peltier-Element (rot) schlagartig erhöht. Der Mikrofluidikchip ist fest auf den Peltier-Elementen verankert. Die Position des Mikrofluidikchips kann mitsamt der Peltier-Elemente über μm -Verfahrtische in x -, y - und z -Richtung verändert werden, wodurch

die PL der Nanoröhren an jeder beliebigen Kanalposition abgefragt werden kann.

Der Diodenlaser (Sapphire 568-50CW CDRH von Coherent) wird in Abbildung 5.5 über einen dichroitischen Strahlenteiler (2, DMLP900; 900 nm (Langpass) von Thorlabs) und durch einen Nitrozellulosestrahlenteiler (50:50) in das Objektiv (MPlan 10x, NA 0.25 von Olympus) eingekoppelt, welches den Laserstrahl auf den Kanal fokussiert. Das PL-Signal der Nanoröhren wird in diesem Epifluoreszenzaufbau ebenfalls mit dem Objektiv gesammelt, passiert den Nitrozellulose-Strahlenteiler, den dichroitischen Strahlenteiler und den Farbglassfilter (3, FGL850S; 850 nm (Langpass) von Thorlabs), bevor es mit einer Linse (4; $f = 75$ mm) auf den Spektrometereingang abgebildet wird. Das Signal wird im Spektrometer (Acton Advanced SP2500i von Princeton Instruments) mit einem Gitter (1200 Linien/mm) spektral aufgespalten und auf eine CCD-Kamera (Pixis 256 BR von Princeton Instruments) fokussiert. Die Position der Anregung im Kanal wird mit einer separaten CCD-Kamera (SPC900NC von Philips; ohne Fokussierungslinse) bestimmt. Hierfür wird der Reflex des Laserlichts ebenfalls vom Objektiv aufgesammelt und über den Nitrozellulose-Strahlenteiler (50:50) und eine Linse (7; $f = 60$ mm) auf diese CCD-Kamera abgebildet. Der Reflex kann nun auf dem Kamerabild der zweiten CCD markiert werden und der Mikrofluidikchip wird anschließend mit Weißlicht (MCWHL1 von Thorlabs) ausgeleuchtet, während der Laser geblockt wird. Das Weißlicht wird ebenfalls über das Objektiv und den Nitrozellulose-Strahlenteiler (50:50) mit einer Linse auf die separate CCD-Kamera fokussiert und die Position im Kanal kann mit der vorherigen Markierung bestimmt werden. Die Weißlichtquelle ist in Abbildung 5.5 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Die Peltier-Elemente besitzen einen eingebauten Sensor, um zu überprüfen, ob die gewünschte Temperatur erreicht wird. Weicht die Temperatur von der Vorgabe ab, werden die Peltier-Elemente entsprechend über die Ansteuerungseinheit nachgeregelt. Da dies kein Nachweis für die Temperatur der Flüssigkeit im Mikrofluidikchip ist, wird eine numerische Strömungsmechanik (CFD)-Simulation durchgeführt.

5.3 Temperaturentwicklung im Mikrofluidikanal

Die Temperaturentwicklung im Kanal durch den Temperatursprung wird in einer CFD-Simulation berechnet, um die Flüssigkeitseffekte und den Temperaturgradienten im Kanal abzuschätzen. Für die CFD-Simulation wird der Mikrofluidikchip in der Originalgröße (22 mm · 44 mm) mit dem Programm Simulation CFD 2013 von AutoDesk modelliert. Der Mikrofluidikchip besteht aus einem durchgehenden Block, dem die physikalischen Eigenschaften von PDMS zugeordnet werden und in dem sich der Mikrofluidikkanal auf der Unterseite befindet. Die Unterseite wird von einer Platte abgeschlossen, die Glaseigenschaften besitzt und ebenso dick ist wie das im Experiment verwendete Deckglas. Das modellierte Deckglas liegt plan auf den Ummantelungen der Peltier-Elemente auf. Den Ummantelungen werden die Eigenschaften von Aluminium zugewiesen und die Flächen, welche die Peltier-Elemente kontaktieren, besitzen konstante Temperaturen von 10 °C und 35 °C.

Für die Simulation werden noch weitere Parameter wie die Umgebungstemperatur und die Fließgeschwindigkeit benötigt. Um die Geschwindigkeit zu berechnen, werden der Kanalquerschnitt und die Pumpgeschwindigkeit genutzt. In dieser Simulation wird eine lineare Geometrie des Mikrofluidikkanals betrachtet, die mit der Kanalbreite b von $300\ \mu\text{m}$, der Kanalhöhe h von $85\ \mu\text{m}$ den Kanaldimensionen im Experiment entspricht. Daraus berechnet sich ein Kanalquerschnitt von $0.0255\ \text{mm}^2$. Durch die lineare Geometrie kann die Temperaturentwicklung der Flüssigkeit im Kanal in Abhängigkeit von der x -Position bestimmt werden. Die auf Umgebungstemperatur ($23\ ^\circ\text{C}$) temperierte SWNT-Suspension wird mit einer Flussrate von $0.93 \cdot 1.0\ \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ durch den Kanal gepumpt. Der Vorfaktor 0.93 wird aufgrund der Effizienz der im Experiment genutzten Spritzenpumpe (4x Dilutor von GeSiM) eingeführt, die bei einer eingestellten Pumpgeschwindigkeit von $1.0\ \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ einen realen Durchsatz von $0.93\ \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ aufweist. Die Flussrate ergibt in Kombination mit dem Kanalquerschnitt eine Fließgeschwindigkeit von $36.5\ \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Mit diesen Werten wird berechnet, ob im Kanal ein laminarer oder ein turbulenter Fluss vorliegt. Der für diese Berechnung nötige hydraulische Durchmesser D_h ergibt sich mit der Kanalbreite $b = 300\ \mu\text{m}$ und der Kanalhöhe $h = 85\ \mu\text{m}$ für rechteckige Kanalgeometrien wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben zu:

$$D_h = \frac{2 \cdot 0.3\ \text{mm} \cdot 0.085\ \text{mm}}{0.3\ \text{mm} + 0.085\ \text{mm}} = 0.132\ \text{mm} = 1.32 \cdot 10^{-4}\ \text{m} \quad (5.14)$$

Die Fließgeschwindigkeit u beträgt $3.65 \cdot 10^{-2}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ und die kinematische Viskosität ν von Wasser bei $20\ ^\circ\text{C}$ $1.002 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [124]. Damit ergibt sich die Reynolds-Zahl Re zu:

$$Re = \frac{D_h \cdot u}{\nu} = \frac{1.32 \cdot 10^{-4}\ \text{m} \cdot 3.65 \cdot 10^{-2}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.002 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 4.83 \quad (5.15)$$

Da die Reynolds-Zahl kleiner als 2500 ist, fließt die Flüssigkeit im Kanal laminar [71]. Selbst eine deutliche Steigerung der Fließgeschwindigkeit verändert das Flussprofil nicht. Mit diesen Randbedingungen wird die CFD-Simulation mit aktivierter Konvektion durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 5.6 dargestellt ist.

Der transparente PDMS-Chip nimmt trotz Konvektion bei einer Umgebungstemperatur von $23\ ^\circ\text{C}$ auch an der Luft-PDMS-Grenzfläche die Temperatur des Peltier-Elements an. Im Bereich zwischen den Aluminiumummantelungen findet sich ein sehr steiler Temperaturgradient, der besonders am Deckglas unter dem Mikrofluidikkanal als schmaler Regenbogen erkennbar ist. Dieser Temperaturgradient strahlt bis an die Oberfläche des Mikrofluidikchips aus. Dadurch wird an der Chipoberfläche ein flacher Temperaturgradient als breitgefächerter Farbverlauf beobachtet. Im Mikrofluidikkanal wird die fließende SWNT-Suspension im kalten Bereich innerhalb weniger Millimeter auf $10\ ^\circ\text{C}$ abgekühlt und im warmen Bereich in einer längeren Strecke auf $35\ ^\circ\text{C}$ erwärmt. Im Kanal muss ebenso wie im PDMS-Chip der Temperaturgradient zwischen den einzelnen Schichten des laminaren Flusses beachtet werden. Deshalb wird der Temperaturverlauf im Kanal sowohl in der untersten Schicht ($h = 0\ \mu\text{m}$) direkt über dem Deckglas als auch in der obersten Schicht ($h = 85\ \mu\text{m}$) analysiert, die vom PDMS-Chip be-

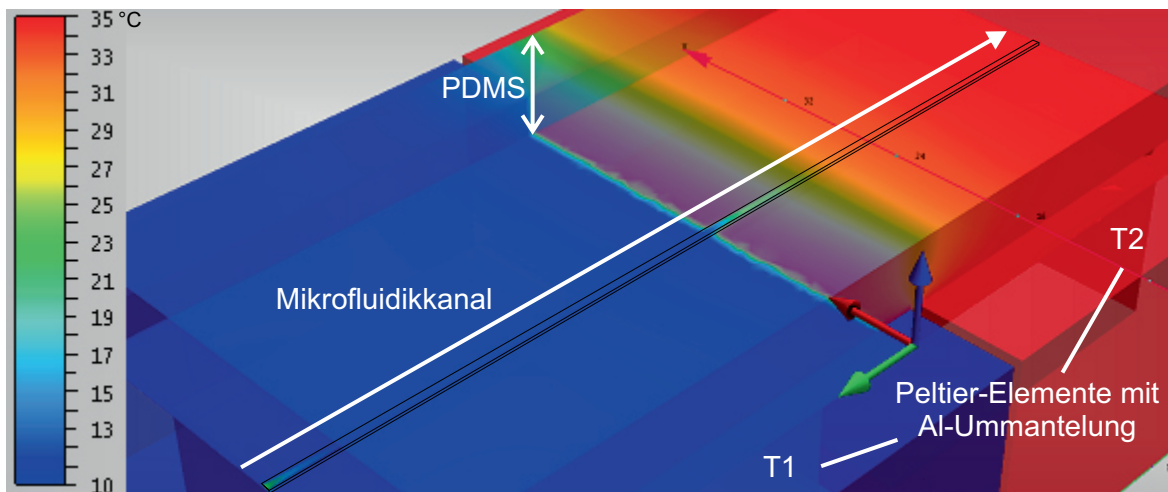


Abbildung 5.6: Die CFD-Simulation ist für einen Mikrofluidikchip mit linearer Kanalgeometrie gezeigt. Die Peltier-Elemente sind auf 10 °C und 35 °C temperiert, während die SWNT-Suspension mit einer Geschwindigkeit von $36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ durch den Kanal fließt.

grenzt wird. Hierfür wird die Temperatur im Kanal bestimmt und gegen die x -Positionen in Abbildung 5.7 aufgetragen.

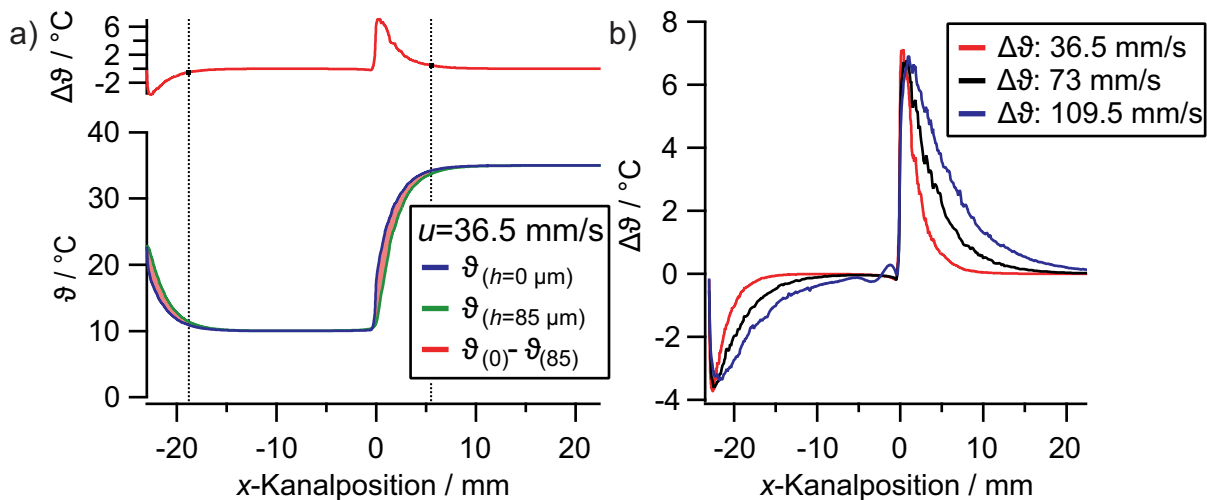


Abbildung 5.7: Bei einer Fließgeschwindigkeit von $36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ sind in Teilbild a) die Temperaturentwicklungen im Kanal für die oberste und unterste Schicht des laminaren Flusses, ebenso wie deren Differenz gegen die x -Position aufgetragen. In Teilbild b) sind die Differenztemperaturen der untersten und obersten Schicht bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten dargestellt.

In dieser Simulation wird selbst bei einer Kanalhöhe h von $85 \mu\text{m}$ eine unterschiedliche Temperaturentwicklung in der untersten und der obersten Schicht festgestellt, deren Differenz im unteren Teil von Abbildung 5.7 a) rötlich eingefärbt ist. Die Temperaturübertragung in die einzelnen Schichten der SWNT-Suspension ist umso effizienter, je näher sich diese am Deckglas und am Peltier-Element befinden. Die unterste Schicht kühlt somit in einer geringeren Fließ-

distanz ab und benötigt eine geringere Strecke, um sich durch das warme Peltier-Element zu erhitzen. Die x -Position 0 mm stimmt mit dem Beginn der Ummantelung des warmen Peltier-Elements überein. An jeder x -Position im Kanal wird die Temperaturdifferenz zwischen unterster und oberster Schicht gebildet und im oberen Bereich von a) gegen die x -Kanalposition aufgetragen. Die Temperatur wird als konstant betrachtet, sobald die Temperaturdifferenz kleiner als 0.5 °C ist. Die entsprechenden Positionen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Bei einer Fließgeschwindigkeit von $36.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht die auf 23 °C temperierte Flüssigkeit nach $\approx 4\text{ mm}$ die Temperatur des kalten Peltier-Elements von 10 °C und bleibt bis zur x -Position von 0 mm konstant. Danach steigt die Temperatur steil an und erreicht die Temperatur von 35 °C nach 5.5 mm.

Die Temperaturdifferenz an einer Position im Kanal kann bis zu 7 °C betragen, was dazu führen kann, dass in den einzelnen Schichten der Temperatursprung etwas verzögert wird. Von Interesse ist ebenfalls, wie sich die Fließgeschwindigkeit auf die Temperaturentwicklung im Kanal auswirkt. In Abbildung 5.7 b) sind die Temperaturdifferenzen der einzelnen Fließgeschwindigkeiten gegen die x -Kanalposition aufgetragen. Je höher die Fließgeschwindigkeit wird, desto länger ist die Strecke bis zur Einstellung der Endtemperatur. Der quantitative Zusammenhang zwischen benötigter Distanz und Zeit für das Erreichen der Endtemperatur von 35 °C in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit ist in Tabelle 5.1 veranschaulicht.

Tabelle 5.1: Aus der Fließgeschwindigkeit und der Strecke für das Erwärmen der Suspension von 10 °C auf 35 °C wird die benötigte Zeit berechnet.

Fließgeschwindigkeit / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Distanz / mm	Zeit / ms
36.5	5.51	151
73	10.4	143
109.5	15.4	141

Wie aus der Tabelle abzulesen ist, bleibt die benötigte Zeit nahezu konstant, aber die zurückgelegte Distanz im Kanal wächst direkt proportional mit der Fließgeschwindigkeit an. Für ein Temperatursprungexperiment wird somit bei höheren Fließgeschwindigkeiten ein deutlich längerer Kanal benötigt, aber dafür kann auch eine höhere Zeitauflösung des Temperatursprungs erzielt werden. Die Auflösung wird durch die Messposition im Kanal und die Größe des Laserfokus definiert. Bei der dreifachen Distanz bis zum Erreichen des gleichen Temperaturanstiegs können somit auch dreimal so viele Datenpunkte aufgenommen werden. Mit einem Durchmesser des Laserfokus von $2.9\text{ }\mu\text{m}$ ist es möglich über eine Distanz von 15.4 mm 5000 unabhängige Datenpunkte aufzuzeichnen, woraus eine mögliche Zeitauflösung von $\frac{141}{5000}\text{ ms} = 28.2\text{ }\mu\text{s}$ für die Messung des Temperaturanstiegs resultiert.

Um einen etwaigen Einfluss der Reibungsarbeit, die durch den Fluss verursacht wird, auf den Temperaturanstieg ausschließen zu können, ist es notwendig diese abzuschätzen. Hierfür wird zuerst der Druckabfall im Kanal wie in Abschnitt 2.5.2 berechnet. Da hier der maximal mögliche Einfluss der Reibung von Interesse ist, werden die komplette Länge L (0.044 m) des

simulierten Kanals und die größte Fließgeschwindigkeit u ($0.1095 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) verwendet. Mit der Reynolds-Zahl Re (4.83), der Dichte von Wasser ρ ($0.998 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) und dem hydraulischen Radius D_h ($1.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) ergibt sich der Druckabfall Δp zu [105, 124]:

$$\begin{aligned} \Delta p &= 8 \cdot \frac{64 \rho \cdot u^2 \cdot L}{Re \cdot D_h} = \frac{8 \cdot 64 \cdot 0.998 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot (0.1095 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \cdot 0.044 \text{ m}}{4.83 \cdot 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = \\ &= 4.23 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} = 4.23 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{aligned} \quad (5.16)$$

Daraus ergibt sich mit dem Kanalvolumen $V = 1.12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ eine Reibungsarbeit W_R von:

$$\begin{aligned} W_R &= \Delta p \cdot V = 4.23 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 1.12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 = 4.74 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = \\ &= 4.74 \cdot 10^{-4} \text{ J} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Mit der Reibungsarbeit, der spezifischen Wärmekapazität c_W ($4.182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) und der Masse des Wassers m ($1.12 \cdot 10^{-3} \text{ g}$) im Kanal berechnet sich der Temperaturunterschied ΔT zu:

$$\Delta T = \frac{W_R}{c_W \cdot m} = \frac{4.74 \cdot 10^{-4} \text{ J}}{4.182 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ g}} = 0.101 \text{ K} \hat{=} 0.101 \text{ }^\circ\text{C} \quad (5.18)$$

Bei einer hohen Fließgeschwindigkeit von $0.1095 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ist über die gesamte Kanallänge eine Erwärmung der Flüssigkeit um $0.101 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten, welche im Vergleich zum Ansteigen der Temperatur um $25 \text{ }^\circ\text{C}$ von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ zu vernachlässigen ist.

Bevor die Temperaturentwicklung im Experiment mit der in der Simulation verglichen werden kann, muss ermittelt werden, wie sich das chemische Gleichgewicht der Tensid-SWNT-Suspension bei verschiedenen Temperaturen verändert und sich auf die SWNT-PL auswirkt.

5.4 Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz tensidstabilisierter SWNTs

Für das Temperatursprungexperiment ist es nötig den Zusammenhang zwischen der PL-Emission der (6,5)-SWNTs und der Temperatur zu kennen. Dieser wird hergestellt, indem die Temperatur der Tensid-SWNT-Suspension in einer Kalibriermessung schrittweise erhöht und dabei sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie der S_1 -Exzitonen gemessen wird. Der Versuchsaufbau wird für die Kalibriermessung angepasst, da die Korrelation zwischen SWNT-PL und Temperatur aufgrund der fehlenden Temperaturabfrage im Mikrofluidikchip nicht zu bestimmen ist. Der Mikrofluidikchip mit den Peltier-Elementen wird für die Kalibrierung der PL durch einen temperierbaren Küvettenhalter ersetzt. Die exakte Temperatur in der Küvette wird während der Messung mit einem Typ K-Thermoelement bestimmt, welches sich in der Suspension befindet. Die Suspension wird gerührt, um eine gleichmäßige Durchmischung und eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts nach einer Temperaturänderung zu erhalten. Wie bereits aus den vorangegangenen Kapiteln bekannt, beeinflussen die Tenside, welche die SW-

NTs kolloidal stabilisieren, die Emissionsenergie der SWNTs. Für die (6,5)-SWNTs wird deshalb sowohl in einer SC- als auch in einer DOC-Umgebung die Abhängigkeit der Emissionsenergie und der PL-Intensität von der Temperatur bestimmt. Die Suspensionen besitzen einen Tensidanteil von 1.0 (m/V)% und jeweils eine OD von 0.05 am S_1 -Übergang ($d = 10$ nm). Die erhaltenen Spektren werden wie im vorhergehenden Kapitel hinsichtlich der Emissionsenergie und der PL-Intensität analysiert. In Abbildung 5.8 ist der Einfluss der Temperatur auf die PL der SC-SWNT-Suspension gezeigt.

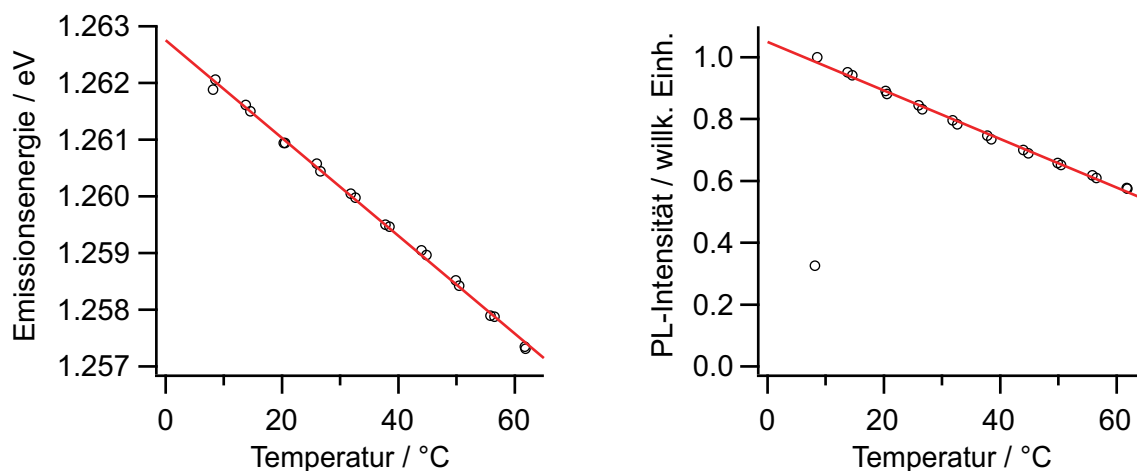


Abbildung 5.8: Sowohl die Emissionsenergie als auch die PL-Intensität einer 1.0 (m/V)%-igen SC-SWNT-Suspension sind gegen die Temperatur aufgetragen. Die roten Geraden zeigen die linearen Anpassungen der Messwerte.

Steigt die Temperatur der SC-SWNT-Suspension von 8.2 °C auf 61.8 °C an, verringern sich sowohl die Emissionsenergie als auch die PL-Intensität. Beim anschließenden Abkühlen wird der gegenläufige Effekt beobachtet, Emissionsenergie und PL-Intensität regenerieren sich auf ihre Ausgangswerte. Folglich verläuft die Temperaturänderung in Bezug auf PL-Intensität und Emissionsenergie vollständig reversibel. Bei Erhöhung der Temperatur wird eine Abnahme der Emissionsenergie ΔE von 4.7 meV gemessen. Die PL-Intensität nimmt bei einer Temperaturzunahme um 53 °C um 41 % ab. Die bathochrome Verschiebung in diesem Experiment kann jedoch nicht auf eine Veränderung der Tensidkonzentration oder der Mizellenzusammensetzung in der Lösung zurückgeführt werden, da der SC-Anteil in diesem Experiment konstant 1.0 (m/V)% beträgt und einer SC-Konzentration von $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ entspricht. Somit liegt die SC-Konzentration bei jeder Temperatur oberhalb der sekundären CMCs, welche in Tabelle 2.4 aufgelistet sind. Die gleichzeitige Abnahme der PL-Intensität und der Emissionsenergie wird ebenfalls in den Tensidaustauschexperimenten in Abschnitt 4.4 beobachtet. Im Vergleich zur PL-Intensitätsabnahme um ca. 80 % in den Tensidaustauschexperimenten verringert sich die PL-Intensität bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der PL nur um die Hälfte. Zudem wird in den Tensidaustauschexperimenten für den Wechsel von 1.5 (m/V)%-iger SC-Lösung zu Wasser eine Rotverschiebung der Emissionsenergie ΔE von 15.6 meV gemessen, welche im Kalibrierexperiment mit 4.7 meV ebenfalls geringer ausfällt. Aufgrund der gerin-

geren Rotverschiebung der Emissionsenergie und der ebenfalls geringeren Abnahme der PL-Intensität ist die vollständige Desorption der SC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche in diesem Temperaturbereich auszuschließen. Stattdessen weisen diese Ergebnisse auf die Desorption einzelner SC-Moleküle hin, wodurch sich die, auf das Exziton einwirkende, dielektrische Konstante und somit die Abschirmung der exzitonischen Ladungen erhöht.

Die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität sind direkt proportional zur Temperaturänderung, weshalb sie mit einer linearen Funktion angepasst werden. Die Messung der PL-Intensität bei einer Temperatur von 8.2 °C mit dem normierten Wert 0.33 wird bei dieser Anpassung außen vor gelassen. Zwar stimmt die Emissionsenergie bei diesem Wert mit der linearen Anpassung überein, aber die gemessene PL-Intensität kann z. B. durch einen operativen oder einen Gerätefehler, wie eine zu kurze Akquisitionszeit für die Spektren beeinflusst sein. Die PL kann durch den linearen Verlauf als Sonde für die Temperatur der SC-SWNT-Lösung verwendet werden. Dabei ist es sinnvoller die Emissionsenergie anstelle der PL-Intensität zu nutzen, da die PL-Intensität einerseits durch den Fluss der Tensid-SWNT-Suspensionen im Mikrofluidikkanal erhöht werden kann [99]. Andererseits variiert die PL-Intensität mit der Größe des Detektionsvolumens, der OD der SWNT-Suspension durch Reabsorption sowie mit dem eingesetzten SWNT-Rohmaterial stärker als die Emissionsenergie und ist anfälliger für operative Fehler [44].

Die lineare Anpassung der S_1 -Emissionsenergie E_{ex} an die Suspensionstemperatur ϑ erfolgt mit der empirisch bestimmten Gleichung:

$$E_{ex} = -(8.6241 \cdot 10^{-5} \pm 0.0885 \cdot 10^{-5}) \text{ eV} \cdot ^\circ \text{C}^{-1} \cdot \vartheta + (1.2628 \pm 0.0000347) \text{ eV} \quad (5.19)$$

Diese Gleichung wird nach ϑ aufgelöst, um aus der gemessenen Emissionsenergie E_{ex} die Temperatur der Suspension ermitteln zu können. Dabei werden die Fehlergrenzen der Übersichtlichkeit halber bei der Berechnung der Temperatur nicht mit angegeben.

$$\vartheta = \frac{E_{ex} - 1.2628 \text{ eV}}{-8.6241 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}} \quad (5.20)$$

Nach obiger Gleichung stimmt die Emissionsenergie der SC-stabilisierten (6,5)-SWNTs in diesem Experiment bei einer Temperatur von 48 °C mit der Emissionsenergie der SC-stabilisierten SWNTs (1.2587 eV) von Haggenmueller *et al.* überein [7]. In den Tensidaustauschexperimenten wird der Literaturwert schon bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C erreicht, wobei der Einfluss der SC-Konzentration im Bereich von 0.5 (m/V)% bis 2 (m/V)% aufgrund der konstanten Emissionsenergie im Verdünnungsexperiment von Michael Hailmann ausgeschlossen werden kann [114]. Somit sind die möglichen Gründe für die Abweichungen das verwendete Rohmaterial, der Herstellungsprozess und die Zusammensetzung der SC-SWNT-Suspension. Daher müssen die SWNT-Suspensionen für vergleichende Messungen aus demselben Rohmaterial stammen und zeitnah untersucht werden, um den Herstellungsprozess als Fehlerquelle für abweichende Emissionsenergien auszuschließen.

Die in dieser Untersuchung verwendete DOC-SWNT-Suspension wird daher aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt und unterscheidet sich von der SC-SWNT-Suspension nur durch den Austausch des Tensids in einer Dialyse mit DOC. Mit der 1.0 (m/V)%-igen DOC-SWNT-Suspension (OD 0.05 des S₁-Exzitons; d = 10 mm) wird ebenfalls der Einfluss der Temperatur auf die PL-Intensität und die Emissionsenergie untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der PL ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

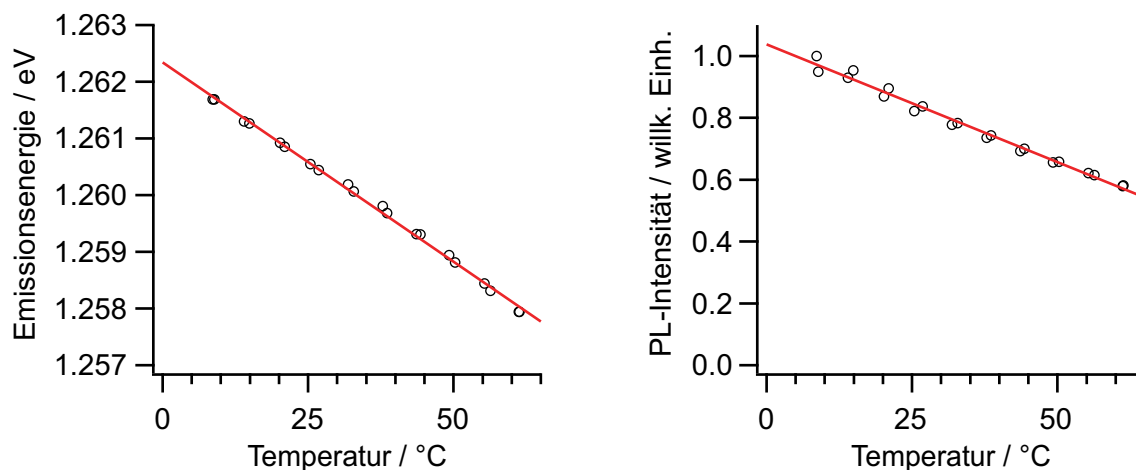


Abbildung 5.9: Die Emissionsenergie und die PL-Intensität einer 1.0 (m/V)%-igen DOC-SWNT-Suspension sind in Abhängigkeit von der Suspensionstemperatur mit einer linearen Anpassung der Messwerte (rot) dargestellt.

Die Erhöhung der Temperatur von 8.6 °C auf 61.4 °C bewirkt in der DOC-SWNT-Suspension die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität. In der DOC-Umgebung verringern sich die Emissionsenergie des S₁-Exzitons um 3.7 meV und die PL-Intensität um 40 %. Im Vergleich zur SC-Umgebung fällt die Abnahme der Emissionsenergie geringer aus, befindet sich aber in der gleichen Größenordnung. Die konstante DOC-Konzentration von 24.1 mmol · L⁻¹, die für jede Temperatur oberhalb der sekundären CMCs aus Tabelle 2.4 liegt, verhindert in diesem Experiment ebenfalls die Veränderung der Mizellenstruktur in der Lösung. Zusätzlich fällt die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität in diesem Experiment im Vergleich mit dem Tensidaustauschexperiment in Kapitel 4 geringer aus. Dadurch ist die vollständige Desorption der DOC-Schicht von den SWNTs hier ebenfalls auszuschließen. Deshalb wird die Änderung der Emissionsenergie in der Kalibriermessung auf die veränderten Wechselwirkungen zwischen DOC-Molekülen und den SWNTs zurückgeführt. Dabei ist als Ursache die Desorption einzelner Tensidmoleküle anzunehmen, wodurch sich entsprechend der Temperatur ein anderes Gleichgewicht für die Adsorption des Tensids an die SWNTs einstellt. Die Abnahme der Emissionsenergie mit der Temperatur wird linear angepasst und führt zu folgender Abhängigkeit der S₁-Emissionsenergie von der Temperatur ϑ :

$$E_{\text{ex}} = -(7.0354 \cdot 10^{-5} \pm 0.0823 \cdot 10^{-5}) \text{ eV} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot \vartheta + (1.2623 \pm 0.00003.2) \text{ eV} \quad (5.21)$$

Das Auflösen der Gleichung nach ϑ erlaubt es aus den ermittelten Emissionsenergien die Temperaturen der DOC-SWNT-Suspension zu bestimmen, wobei die Fehlergrenzen der Übersichtlichkeit halber nicht mit angegeben werden.

$$\vartheta = \frac{E_{\text{ex}} - 1.2623 \text{ eV}}{-7.0354 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}} \quad (5.22)$$

Die lineare Anpassung der Emissionsenergie an die Suspensionstemperatur weist bei der Verwendung von DOC anstatt von SC für die Stabilisierung der SWNTs eine geringere Steigung auf. Daher wird der Literaturwert der Emissionsenergie DOC-stabilisierter (6,5)-SWNTs (1.2587 eV) von Haggenmueller *et al.* bei einer Temperatur von 51 °C erreicht, die im Vergleich zur zuvor untersuchten SC-Umgebung um 3 °C höher ist. Dieser Unterschied kann durch die größere lipophile Oberfläche der DOC-Moleküle begründet werden. Dadurch ist die Bindung zwischen den DOC-Molekülen und der Kohlenstoffoberfläche stärker und es wird im Vergleich zur SC-Umgebung mehr Energie und folglich eine höhere Temperatur für die Desorption benötigt [47, 95].

Die Parallelen im Verhalten der beiden Tensid-SWNT-Suspensionen könnten auf eine intrinsische Temperaturabhängigkeit der PL-Eigenschaften hindeuten. Ob eine solche intrinsische Temperaturabhängigkeit der SWNT-PL vorliegt, wird untersucht, indem die Nanoröhren-PL in einem anderen Medium analysiert wird. In der Diplomarbeit von Stocker, die im Rahmen dieser Doktorarbeit betreut worden ist, wird neben der Temperaturabhängigkeit der PL von wässrigen Tensid-(6,5)-SWNT-Suspensionen auch die von (6,5)-SWNTs untersucht, die in Toluol kolloidal stabilisiert sind [142]. Die Emissionseigenschaften der Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-(2,2'-bipyridin))]-stabilisierten SWNTs weisen im Vergleich zu den wässrigen Proben eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der PL auf. Folglich wird die Änderung der PL mit der Temperatur in diesem Bereich durch die Wechselwirkungen der SWNTs mit der Umgebung begründet und nicht durch eine intrinsische Temperaturabhängigkeit der exzitonschen Eigenschaften hervorgerufen.

Diese Versuche zeigen, dass es bei der Angabe von Emissionsenergien nicht in allen SWNT-Umgebungen ausreicht das Herstellungsverfahren der SWNT-Proben und die Konzentration des Dispergierungsmittels anzugeben, bei der die PL gemessen wird. Bei wässrigen SC- und DOC-SWNT-Suspensionen muss zusätzlich die Temperatur der SWNT-Suspension berücksichtigt werden, um aussagekräftige Werte zu erhalten. Der lineare Zusammenhang zwischen Emissionsenergie und Temperatur ermöglicht aber auch die Verwendung der SWNT-PL als Sonde für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Tensidmolekülen auf der Nanoröhrenoberfläche und in Lösung. Hierfür wird nun ein Temperatursprungexperiment in einem eindimensionalen Mikrofluidikkanal durchgeführt.

5.5 Der Temperatursprung von Tensid-SWNT-Suspensionen in Experiment und Simulation

Im Temperatursprungexperiment werden, wie in der Simulation (vgl. Kapitel 5.3), die Temperatur des kalten Peltierelements auf 10 °C und die des warmen auf 35 °C eingestellt. Der Mikrofluidikchip besitzt eine Kanalbreite von 300 μm und eine Kanalhöhe von 85 μm . Die Länge des Kanals ist mit 26.5 mm auf die Verfahrdistanz des Verfahrtisches abgestimmt und wie in Abbildung 5.4 b) positioniert. Die Fließgeschwindigkeiten der 1.0 (m/V)%-igen SC-SWNT-Suspensionen mit der OD des S_1 -Exzitons von 0.05 ($d = 10$ mm) betragen im Experiment 36.5 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und 73 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Emissionsenergien des S_1 -Übergangs der (6,5)-SWNTs sind in Abbildung 5.10 in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit gegen die x -Kanalposition aufgetragen.

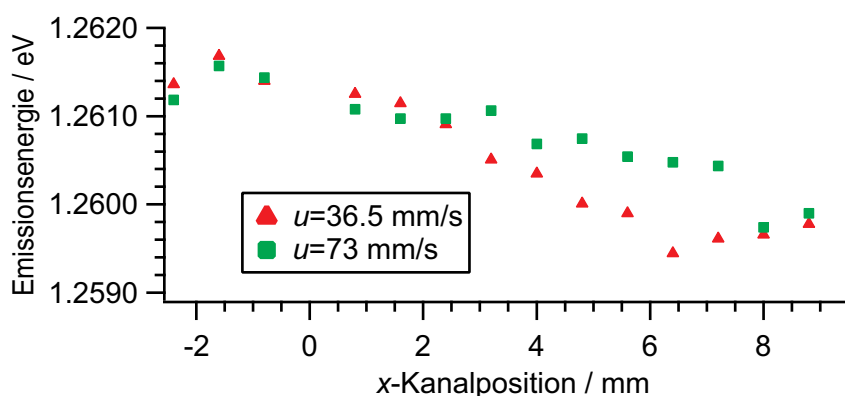


Abbildung 5.10: Die Emissionsenergie des S_1 -exzitonischen Übergangs ist für Fließgeschwindigkeiten von 36.5 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und 73 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen die Kanalposition aufgetragen.

Die Emissionsenergie steigt in dem auf 10 °C temperierten Bereich bei beiden Fließgeschwindigkeiten an der Position -1.6 mm bis zu einem Maximalwert von ca. 1.2616 eV an. Nähert sich die Detektionsposition dem Übergang bei $x = 0$ mm vom kalten zum warmen Peltier-Element, verringert sich die Emissionsenergie bereits in der kalten Zone, was durch die räumliche Nähe zum warmen Peltier-Element verursacht werden könnte. Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten zeigt zudem, dass die Emissionsenergie der niedrigeren Fließgeschwindigkeit in einer kürzeren Distanz auf die Umgebung reagiert. So ist die Emissionsenergie bei einer Fließgeschwindigkeit $u = 36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ in der kalten Zone größer als bei der höheren Geschwindigkeit und fällt stärker mit der Kanalposition in der heißen Zone ab.

Beim Vergleich des experimentellen Verlaufs mit der Simulation ist zu erkennen, dass die Temperatur der Flüssigkeit dort ebenfalls bei geringeren Fließgeschwindigkeiten innerhalb einer geringeren Distanz den Endwert erreicht. Aufgrund der Ähnlichkeit des Verlaufs der Emissionsenergie mit dem Temperaturverlauf in der Simulation wird die Emissionsenergie dieser SC-SWNT-Suspension an jeder Position in eine Suspensionstemperatur umgewandelt. Die Berechnung der Temperatur erfolgt mit Gleichung 5.20. Die Temperatur der Suspension wird an

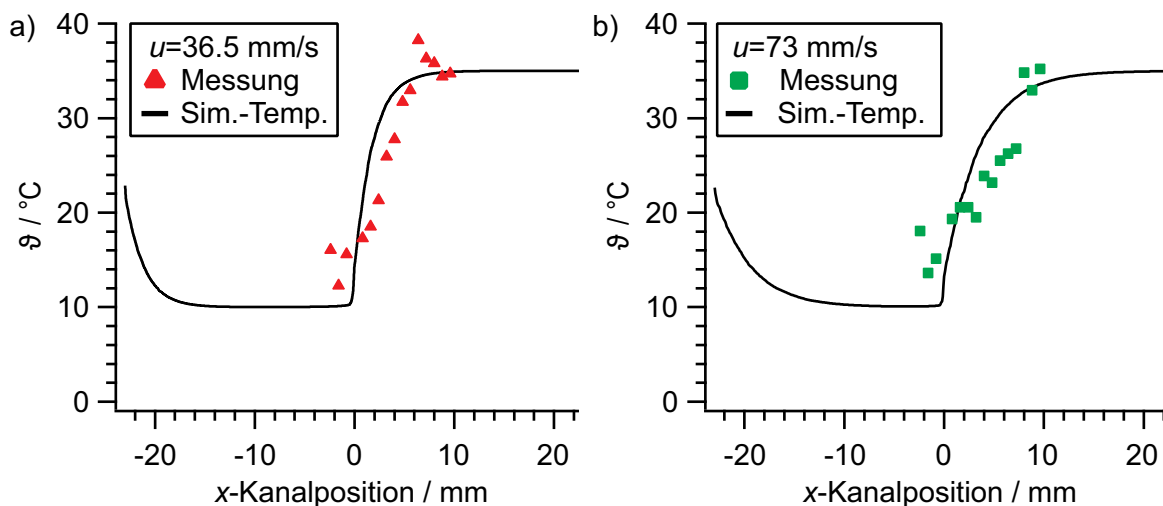


Abbildung 5.11: Die Temperatur der Suspension im Temperatursprungexperiment wird mit derjenigen der Simulation verglichen. Hierfür ist die Temperatur in Teilbild a) bei einer Fließgeschwindigkeit von $36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und in b) bei $73 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen die x -Kanalposition aufgetragen.

jeder x -Kanalposition bestimmt, welche zusammen mit der entsprechenden Simulationstemperatur in Abbildung 5.11 gegen die x -Kanalposition aufgetragen ist.

Die Temperaturen im Experiment erreichen in der kalten Zone, welche auf $10 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert ist, in Abbildung 5.11 a) und in b) weder bei der niedrigen noch bei der hohen Fließgeschwindigkeit die simulierte Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$. In der heißen Zone wird die eingestellte Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$, auf die sich die Simulation einpendelt, im Experiment erreicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Messstrecke in der $35 \text{ }^\circ\text{C}$ -Zone größer ist als in der bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Strecke für eine vollständige Abkühlung zu gering ist. Insgesamt stimmen die Temperaturen beider Experimente im Bereich des Temperatursprungs gut mit der Simulation überein. Um zu bestimmen, ob eine längere Messstrecke Einfluss auf die Temperaturentwicklung ausübt, wird statt der linearen Kanalgeometrie eine serpentinenförmige verwendet.

Mit dem Serpentin kanal werden ebenfalls die Temperatursprungexperimente unter denselben Bedingungen ausgeführt. Es werden die gleiche SC-SWNT-Suspension, die gleichen Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten verwendet. In Abbildung 5.12 werden die Emissionsenergien im Serpentin kanal mit denen im linearen Kanal verglichen.

Die Emissionsenergie im Serpentin kanal reagiert wie im linearen Kanal bei geringeren Fließgeschwindigkeiten stärker innerhalb einer definierten Kanalstrecke auf die Temperaturänderung von kalt zu warm. Dieses Verhalten kann ebenso wie zuvor durch die längere Interaktionszeit an einer Position mit der Peltier-Elementoberfläche erklärt werden. Der Vergleich zwischen der linearen und der Serpentinengeometrie zeigt, dass die gleichen Emissionsenergien erreicht werden. Im Serpentin kanal wird hierfür eine längere Strecke benötigt. Bei einer idealen, gleichmäßigen Wärmeübertragung würde man jedoch bei beiden Kanalgeometrien die gleiche Entwicklung der Emissionsenergie und damit der Temperatur erwarten. Dadurch wür-

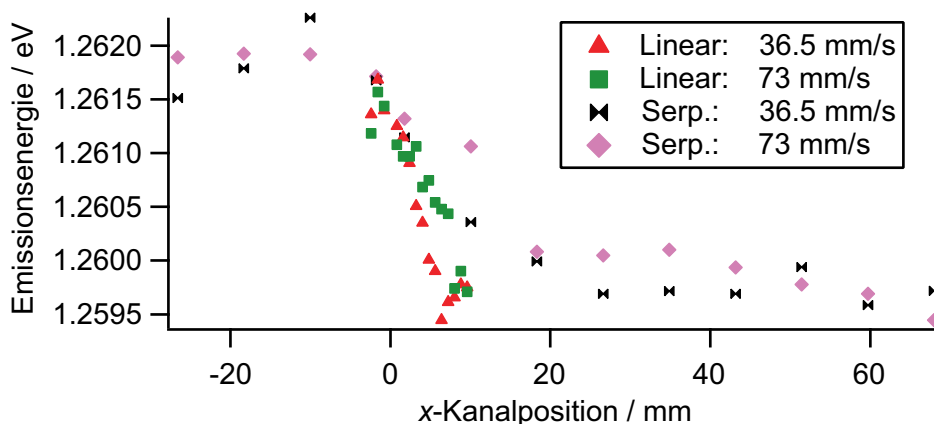


Abbildung 5.12: Die Emissionsenergien bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten werden für unterschiedliche Kanalgeometrien gegen die Kanalstrecke aufgetragen.

den sich in Abbildung 5.12 die Emissionsenergien im Bereich der Temperaturänderung überlagern, wodurch der Messbereich durch die Serpentinegeometrie mit dem längeren Kanal erweitert würde. Da dem nicht so ist, muss die Ursache noch ermittelt werden. Dafür werden die Messpunkte betrachtet, welche in Abbildung 5.13 in die entsprechenden Mikrofluidikchips eingezeichnet sind.

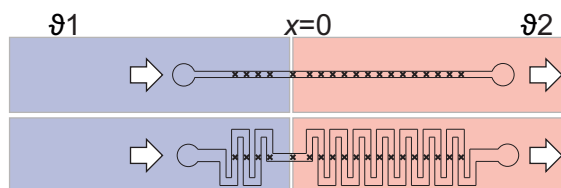


Abbildung 5.13: Die Messpunkte im linearen und im serpentinenförmigen Mikrofluidikkanal sind markiert und besitzen dieselbe x -Position in Bezug auf die Peltier-Elemente.

Die Messpunkte für die Emissionsenergie befinden sich sowohl im linearen Kanal als auch im Serpentinekanal auf einer Linie und besitzen, soweit experimentell möglich, die identische x -Position. Dadurch ergibt sich zwar eine unterschiedliche Kanalstrecke, aber in Bezug auf die Peltier-Elemente verändert sich die Messposition kaum. Daher wird in Abbildung 5.14 die Emissionsenergie gegen die x -Messposition auf dem Peltier-Element aufgetragen.

Die Kurven in Abbildung 5.14 zeigen für diese Auftragung eine relativ gute Übereinstimmung der Emissionsenergie an den einzelnen Messpositionen. Die Emissionsenergie ist somit nicht von der Kanalposition sondern bei gleicher Fließgeschwindigkeit von der lateralen Positionierung auf den Peltier-Elementen abhängig. Man beobachtet in diesem Fall die Änderung der Emissionsenergie nicht als Resultat des Temperatursprungs, sondern als Maß für die Distanz zur Schnittstelle der Peltier-Elemente. Dadurch und durch die Übereinstimmung der Temperaturänderung im linearen Kanal mit der zugehörigen Simulation ist darauf zu schließen, dass die Emissionsenergie in dieser Versuchsanordnung als direktes Maß für die Temperatur verwendet werden kann.

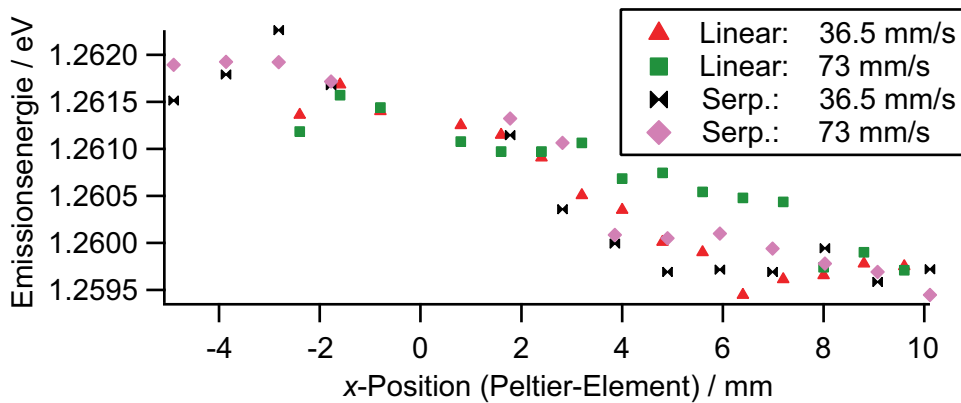


Abbildung 5.14: Die Emissionsenergie in den beiden Kanalgeometrien sind für verschiedene Fließgeschwindigkeiten gegen die Messpositionen auf den Peltier-Elementen aufgetragen.

Die Überprüfung dieses direkten Zusammenhangs zwischen lateraler Messposition im Mikrofluidikkanal und der Emissionsenergie bzw. Suspensionstemperatur erfolgt durch die Untersuchung der Emissionsenergien einer SC-SWNT-Suspension und einer DOC-SWNT-Suspension im serpentinenförmigen Mikrofluidikkanal in einem neuen Experiment unter gleichen Bedingungen. Trotz ihrer strukturell ähnlichen Eigenschaften würde man für die beiden Tenside aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zu den Nanoröhren Unterschiede in der Einstellung des Gleichgewichts zwischen adsorbiertem und freiem Tensid erwarten. Dadurch ergäbe sich ein anderer Verlauf bei der Berechnung der Temperaturen. Die Temperaturen werden unter Verwendung der tensidspezifischen Gleichungen 5.20 und 5.22 aus den Emissionsenergien der SC- und DOC-stabilisierten (6,5)-SWNTs an jeder Messposition berechnet. Die Temperaturentwicklung ist bei einer Fließgeschwindigkeit von $36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ in Abbildung 5.15 gegen die Position im Mikrofluidikkanal aufgetragen.

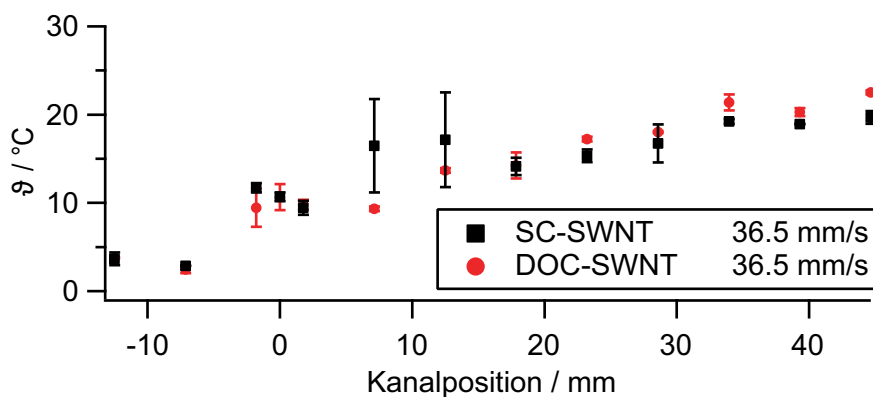


Abbildung 5.15: Die Temperaturentwicklung einer SC-SWNT-Suspension und einer DOC-SWNT-Suspension im serpentinenförmigen Mikrofluidikkanal sind gegen die Kanalposition aufgetragen.

Im kalten Chipbereich in Abbildung 5.15 weist die Temperaturentwicklung für die Tensid-SWNT-Suspensionen im Mikrofluidikkanal die niedrigste Temperatur auf, wenn die Kanalposition von der Schnittstelle zwischen kaltem und warmen Peltier-Element am weitesten entfernt ist. Im Bereich der Schnittstelle liegt nahezu eine konstante Temperatur vor und danach steigt die Temperatur mit fortschreitender Kanalposition an. Die beiden Tensid-SWNT-Suspensionen weisen aber nicht nur den gleichen Temperaturverlauf auf, sondern zeigen auch eine gute Übereinstimmung der Temperaturen an den jeweiligen Positionen. Zusammen mit der Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Distanz zur „kalt-warm“-Schnittstelle und der Übereinstimmung der Temperaturentwicklung im Experiment mit der CFD-Simulation ist klar, dass in diesem Experiment die Emissionsenergie die Sonde für die Momentantemperatur ist. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen freiem und auf der SWNT-Oberfläche adsorbiertem Tensid wird somit nicht gemessen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt also im Bereich der Temperaturerhöhung und ist dabei so schnell, dass diese nicht von der Erwärmung von 10 °C auf 35 °C zu unterscheiden ist.

5.6 Diskussion der Resultate

Das Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung zwischen freien und auf der Nanoröhrenoberfläche adsorbierten Tensidmolekülen. Um diese schnell ablaufende Einstellung untersuchen zu können, wird ein Temperatursprungexperiment eingesetzt, mit dem das Tensid-SWNT-System aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt wird und die Relaxation in ein neues Gleichgewicht verfolgt wird. Für diese Methode ist es nötig die Tensid-SWNT-Suspension schlagartig zu erhitzen und den anschließenden Relaxationsprozess spektroskopisch zu untersuchen. Der experimentelle Aufbau soll zudem nicht nur für (6,5)-SWNTs sondern auch für einwandige Kohlenstoffnanoröhren anderer Chiralitäten genutzt werden können. Da viele SWNTs Energie in diesem Bereich absorbieren und so angeregt würden, wird deshalb die Erhitzung mittels eines IR-Lasers ausgeschlossen. Stattdessen wird das Probenvolumen durch die Verwendung eines Mikrofluidikchips minimiert, wodurch eine schnelle Temperaturänderung erzielt werden kann.

Das Temperatursprungexperiment ist so aufgebaut, dass der Mikrofluidikchip für eine effiziente Wärmeübertragung plan auf zwei Peltier-Elementen mit Aluminiumummantelungen aufliegt, die nur wenige Millimeter voneinander distanziert sind. Vor dem Experiment wird mit einer CFD-Simulation zunächst überprüft, wie sich die Suspensionstemperatur in einem linearen Mikrofluidikkanal in diesem Experiment entwickelt und ob sich die beiden temperierten Ummantelungen der Peltier-Elemente gegenseitig beeinflussen.

In der Simulation nehmen die beiden Aluminiummäntel jeweils die konstante Temperatur der Peltier-Elemente an, wodurch die gegenseitige Beeinflussung der Oberflächentemperatur auszuschließen ist. Beim Durchfließen des Mikrofluidikkanals stellt sich die jeweilige Oberflächentemperatur auch in der Suspension im Mikrofluidikkanal ein. Erreicht die gekühlte Tensid-SWNT-Suspension das Ende der kalten Peltier-Elementoberfläche und fließt im Anschluss über

das warme Peltierelement, erhöht sich die Suspensionstemperatur exponentiell bis zum Erreichen von dessen Oberflächentemperatur. Der Verlauf des exponentiellen Anstiegs ist abhängig von der Höhe der Messposition im Kanal, da sich die Suspensionstemperatur im laminaren Flussprofil an einer Messposition je nach Distanz zur temperierten Oberfläche um mehrere Grad Celsius unterscheidet. Folglich erhält man bei der Temperaturerhöhung an einer Kanalposition keinen eindeutigen Temperaturwert, sondern eine Temperaturverteilung durch die verschiedenen Flusschichten. Da mit dem Epifluoreszenzaufbau im Experiment die PL aller Schichten gleichzeitig gemessen wird, kann somit nur eine durchschnittliche Veränderung der Temperatur bestimmt werden.

In einer zweiten Simulation wird die Fließgeschwindigkeit im Mikrofluidikkanal bei sonst identischen Randbedingungen in der CFD-Simulation erhöht, wodurch sich die Strecke im Kanal verlängert, bis die Endtemperatur von 35 °C erreicht wird. Die Korrelation von benötigter Strecke und Fließgeschwindigkeit in beiden Simulationen zeigt, dass die Zeit für die Erwärmung der Suspension im Mittel 145 ± 5 ms beträgt. Deshalb hat die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit keinen Einfluss auf den Temperaturanstieg pro Zeiteinheit in der Suspension, sondern legt nur die erreichbare Zeitauflösung fest. Diese ist im Experiment durch das Verhältnis von Kanalstrecke zu Größe des Laserfokus definiert und wird umso größer je höher die Fließgeschwindigkeit ist.

Um die Gleichgewichtseinstellung zu untersuchen, wird die PL der (6,5)-SWNTs detektiert. Da sich die Temperatur der Tensid-SWNT-Suspension während des Experiments kontinuierlich ändert, ist es nötig zunächst die Temperaturabhängigkeit der PL zu bestimmen. Diese wird sowohl von der SC- als auch von der DOC-SWNT-Suspension ermittelt, um den Einfluss der Temperatur auf die PL-Emission im Gleichgewichtszustand zu quantifizieren. Die SWNTs in beiden Tensidsuspensionen weisen eine lineare Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität und der Emissionsenergie auf. Die PL-Intensität nimmt bei einer Temperaturerhöhung um 53 °C jeweils um 40 % ab, während sich die Emissionsenergie um wenige Millielektronenvolt verringert. Dabei unterscheidet sich der Betrag der Energieabnahme je nach verwendetem Tensid. Diese Verringerung deutet wie in den Tensidaustauschexperimenten auf die Desorption einzelner Tensidmoleküle von der SWNT-Oberfläche aufgrund der Temperaturerhöhung hin. Obwohl sich sowohl die Emissionsenergie als auch die PL-Intensität mit steigender Temperatur linear verringern, ist die PL-Intensität als Sonde für die tensidspezifische Detektion der Temperatur ungeeignet. Sie weist die gleiche Abnahme für SC- und DOC-Suspensionen auf und wird im Gegensatz zur Emissionsenergie durch die optische Dichte des S_1 -Übergangs und weitere Faktoren beeinflusst. Deshalb werden sowohl die Steigung als auch der Ordinatenabschnitt der linearen Emissionsenergieabnahme verwendet, um aus der Emissionsenergie die Temperatur zu berechnen oder bei bekannter Temperatur die Emissionsenergie einer SWNT-Suspension abzuschätzen. Diese lineare Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie zwischen 5 °C und 60 °C wird dabei durch das umgebende Medium und die verwendeten Dispergierungsreagenzien bedingt und ist nicht auf intrinsische Eigenschaften der Nanoröhren zurückzuführen, da andere SWNT-Umgebungen nicht-lineare Temperaturabhängigkeiten aufweisen oder nicht

temperaturabhängig sind [142].

Mit diesem Vorwissen wird das Temperatursprungexperiment durchgeführt, in dem eine SC-SWNT-Suspension durch einen linearen Mikrofluidikkanal gepumpt wird. Der umgebende Mikrofluidikchip liegt auf zwei Peltier-Elementen auf, welche unabhängig voneinander temperierbar sind. Die Temperaturen werden wie in der Simulation auf 10 °C und 35 °C eingestellt. Die Tensid-SWNT-Suspension wird durch den Kanal gepumpt und die PL spektroskopisch abgefragt. Dabei wird in der kalten Temperaturzone eine hohe Emissionsenergie gemessen, welche sich nach Erreichen der Schnittstelle zwischen kalter und warmer Oberfläche durch das anschließende Erhitzen verringert. Der Anstieg der Emissionsenergie verhält sich dabei indirekt proportional zur Fließgeschwindigkeit. Je höher die Fließgeschwindigkeit ist, desto länger wird die Strecke, die für das Erreichen der gleichen Emissionsenergie benötigt wird. Aufgrund dieser Parallele zum Temperaturanstieg der Flüssigkeit in der CFD-Simulation wird die Temperatur an jeder Messposition des Experiments über die lineare Korrelation von Emissionsenergie und Temperatur berechnet und mit der Simulationstemperatur verglichen. Dabei stimmt der Temperaturanstieg der Suspension im Experiment zufriedenstellend mit dem der Simulation überein. Das ist der erste Beleg dafür, dass im Experiment die Momentantemperatur gemessen wird und nicht die Relaxation aufgrund des Temperatursprungs. Weitere Belege hierfür sind die gleiche Temperaturentwicklung in verschiedenen Kanalgeometrien bei Betrachtung in Abhängigkeit von der absoluten x -Position auf den Peltier-Elementen und die identische Temperaturentwicklung, wenn verschiedene Dispergierungsreagenzien für die kolloidale Stabilisierung der SWNTs verwendet werden.

Mit diesem Messaufbau ist es somit nicht möglich die Desorptionskinetik der Tenside von der SWNT-Oberfläche zu untersuchen, da keine Unterschiede zwischen der Temperaturänderung und der entsprechenden Änderung der Emissionsenergie gemessen werden. Somit ist die Relaxationszeit des Tensid-SWNT-Systems geringer als die für die Temperaturänderung benötigte Zeit von 145 ms. Ein Grund für die zu langsame Temperaturänderung ist die Kanalhöhe des Mikrofluidikkanals, weshalb nicht alle Schichten des laminaren Flusses gleichmäßig erhitzt werden. Somit muss die Kanalhöhe für eine Fortführung des Experiments weiter verringert werden, um einen gleichmäßigeren Temperaturquerschnitt bei den Messpositionen zu erhalten und die Temperaturänderung schneller erfolgen zu lassen. Die Heizrate in diesem System kann mit den Daten aus Abbildung 5.11 a) und b) ermittelt werden. Die Position im Kanal wird dafür durch Division mit der Fließgeschwindigkeit in eine Zeitskala umgewandelt, gegen die die Temperaturen an den einzelnen Messpunkten wie in Abbildung 5.16 aufgetragen sind.

Die Datensätze aus Abbildung 5.16 a) und b) werden linear angepasst und aus der jeweiligen Steigung wird die entsprechende Heizrate bestimmt. Bei einer Fließgeschwindigkeit von $36.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt diese $0.13 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{ms}^{-1}$ und bei $73 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich $0.10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{ms}^{-1}$. Dadurch ergibt sich für dieses Experiment eine gemittelte Heizrate von $0.115 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{ms}^{-1}$.

Das zentrale Ergebnis dieses Kapitels ist die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie und der PL-Intensität von Tensid-SWNT-Suspensionen. Sowohl die SC- als auch die DOC-SWNT-Suspensionen können aufgrund der linearen Korrelation der PL mit der Umgebungs-

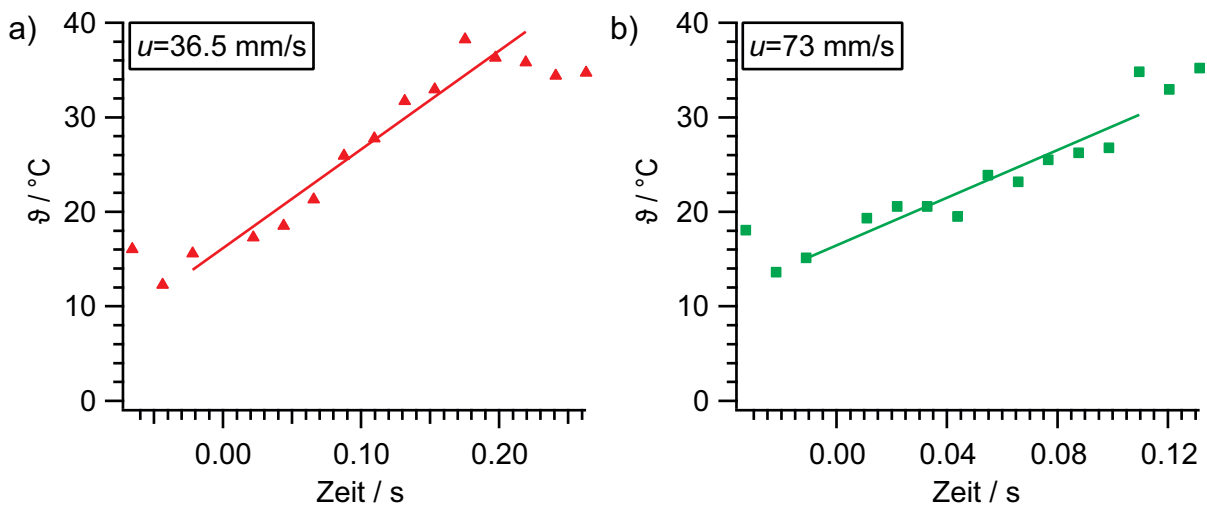


Abbildung 5.16: Die Temperaturen der SC-SWNT-Suspensionen sind gegen die Fließzeit bei den einzelnen Messpunkten im Mikrofluidikkanal aufgetragen. Der Nullpunkt entspricht dem Nullpunkt aus Abbildung 5.11, der dem Beginn der warmen Zone im Mikrofluidikchip entspricht. Der Temperaturverlauf ist linear angepasst, um die Heizrate zu ermitteln.

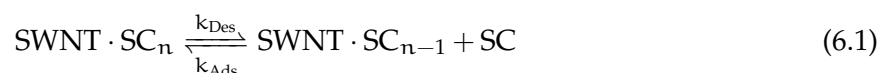
temperatur als thermochrome Nanopartikelsuspensionen eingesetzt werden. Fließen sie durch einen Mikrofluidikkanal, der auf einer Oberfläche aufliegt, kann die Temperatur eines Körpers, wie bei anderen thermochromen Farbstoffen, positionsgetreu durch die Detektion der Emissionsenergie bestimmt werden.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit ist es in wissenschaftlichen Arbeiten essenziell die Temperaturabhängigkeit der SWNT-Emission zu bestimmen und neben der Emissionsenergie des exzitonischen Übergangs auch die Temperatur der Tensid-SWNT-Suspension anzugeben, da schon wenige Grad Celsius Unterschied die Emissionsenergie und die PL-Intensität beeinflussen. Zudem ist es möglich, dass die Umgebungstemperatur auch die Absorptionsenergie der exzitonischen Übergänge beeinflusst und sich Literaturangaben deshalb unterscheiden können. Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität eröffnet aber auch die Möglichkeit die thermodynamischen Parameter der Tensidanlagerung an die SWNT-Oberfläche zu bestimmen, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

6 Die Freie Enthalpie der Tensid-SWNT-Mizellenbildung

Die Bestimmung der Freien Enthalpie bei der Anlagerung von Tensidmolekülen an die SWNT-Oberfläche ist ebenso wichtig für das Verständnis der Wechselwirkungen wie die der kinetischen Parameter. Für die Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und den SWNTs ist die Detektion der exzitonen Eigenschaften der SWNTs geeignet, da diese besonders sensitiv, wie in den vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 erläutert, auf Umgebungsveränderungen reagieren.

Im vorherigen Kapitel 5 wird die Änderung der Emissionsenergie mit der Temperatur bei einem konstanten Tensidanteil von 1.0 (m/V)% bestimmt. Bei diesen Untersuchungen ändert sich die SWNT-PL-Emissionsenergie direkt proportional mit der Suspensionstemperatur. Die Konzentrationen in diesen Untersuchungen liegen sowohl für SC als auch für DOC mit $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $24.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei jeder Temperatur deutlich oberhalb der jeweiligen kritischen Mizellenkonzentration der reinen Tensidlösungen, die in Tabelle 2.4 angegeben sind. Aufgrund der vorliegenden Tensidkonzentrationen werden somit Mizellen mit primärer und sekundärer Mizellenstruktur ausgebildet. Die bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie bei einer Temperaturänderung in Kapitel 5 deutet auf die Verringerung der Tensidkonzentration auf der SWNT-Oberfläche hin, da die Tensidkonzentration in der Lösung näherungsweise als konstant betrachtet wird. Ebenso wird die bathochrome Verschiebung der SWNT-PL-Emissionsenergie in den Tensidaustauschexperimenten in Kapitel 4 beobachtet. In diesen wird die Tensidkonzentration auf der SWNT-Oberfläche sukzessiv durch den Austausch der SC- bzw. DOC-Lösungen, deren Konzentrationen ebenfalls größer als die CMCs sind, gegen Wasser reduziert. Folglich können durch Verwendung der Emissionsenergie als Sonde für Änderungen der SWNT-Umgebung die thermodynamischen Größen bestimmt werden, indem sowohl die Temperatur als auch die Tensidkonzentration der Suspension variiert werden. Durch Veränderung dieser Parameter wird das Gleichgewicht zwischen freien und auf der SWNT adsorbierten Tensidmolekülen beeinflusst.



Diese Reaktion läuft bei der Desorption der SDS-, DOC- oder SC-Moleküle von einer vollständig bedeckten SWNT-Oberfläche vielfach ab. Die Anzahl der Tensidmoleküle, die eine Nanoröhre bedecken, wird mit den Daten aus Tabelle 2.6 berechnet. Pro nm^2 SWNT-Oberfläche

adsorbieren entweder 1.35 SC-, 1.30 DOC- oder 2-3 SDS-Moleküle. Die durchschnittliche Länge einer Nanoröhre beträgt bei der verwendeten Probenpräparation 260 nm [3, 4, 29, 44]. Bei vollständiger Bedeckung der (6,5)-SWNT-Oberfläche wird diese von ca. 1200 SC- oder DOC- bzw. 2200 SDS-Molekülen stabilisiert. Dadurch kann die mit Tensidmolekülen bedeckte SWNT als Kern einer Mizelle klassifiziert werden. Zudem zeigt der Verlauf der Adsorption in den Tensidaustauschexperimenten die Merkmale von positiv kooperativem Verhalten, das ebenfalls bei der Bildung einer Mizelle auftritt.

Aufgrund der Ähnlichkeit bei der Adsorption von Tensidmolekülen an die SWNT-Oberfläche und der Mizellenbildung kann die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 im Tensid-SWNT-System durch die Bestimmung der CMC bei konstanter Temperatur ermittelt werden [70, 76, 77].

$$\Delta G_{\text{Miz}}^0 = 1.8 \cdot R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (6.2)$$

Die CMC wird durch Variation der Tensidkonzentration bei konstanter Temperatur ermittelt. Hierbei werden die Tensidstrukturänderungen auf der SWNT-Oberfläche anhand der Emissionsenergie verfolgt. Ähnliche Methoden für die Detektion von Umgebungsänderungen werden auch von Kato *et al.* und Oh *et al.* in verwandten Experimenten genutzt, indem sie die spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Umgebung analysieren, um die thermodynamischen Parameter beim Austausch zwischen Dispergiermitteln zu bestimmen [14, 15, 127, 128].

6.1 Stand der Forschung

Kato *et al.* bestimmen in ihren Experimenten die Gleichgewichtskonstanten beim Austausch von SC-Molekülen gegen ssDNA-Oligonukleotide als SWNT-Dispergiermittel [127]. Hierfür werden verschiedene SWNT-Chiralitäten in einer SC-Lösung mit der Konzentration $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dispergiert. Im Anschluss daran wird die SC-Konzentration durch Dialyse auf $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingestellt und mit ssDNA-Lösungen definierter Konzentration gemischt. Das Gleichgewicht zwischen den Dispergiermitteln und den SWNTs in der Suspension stellt sich anschließend über einen Zeitraum von 72 h bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Danach werden die Suspensionen auf die verschiedenen Versuchstemperaturen erwärmt und äquilibrieren bei diesen für 24 h. Die SWNT-Suspensionen werden bei den eingestellten Temperaturen absorptionspektroskopisch untersucht. Kato *et al.* messen eine im Vergleich zu den reinen SC-SWNT-Suspensionen bathochrome Verschiebung des S_1 -Übergangs. Für die Analyse verwenden sie ein Modell mit zwei SWNT-Zuständen. Diese sind die SC-stabilisierten und die ssDNA-stabilisierten SWNTs, welche durch die entsprechenden Absorptionsenergien gekennzeichnet sind. Aus diesen Absorptionsspektren ermitteln sie den Anteil an ssDNA-stabilisierten SWNTs und tragen ihn gegen die ssDNA-Konzentration auf. Die Daten werden wie im Grundlagenabschnitt 2.3.2 im Rahmen einer Hill-Analyse angepasst, aus der die Gleichgewichtskonstante hervorgeht. Durch die anschließende Auftragung der Gleichgewichtskonstante gegen die verwendete Temperatur erhalten sie so-

wohl ΔG , ΔH als auch ΔS für die Austauschreaktion.

Im Gegensatz dazu ermitteln Oh *et al.* die Gleichgewichtskonstante und die Enthalpie für den Austausch von Flavinmononukleotid (FMN) gegen Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS)-, SDS- oder SC-Moleküle auf der SWNT-Oberfläche [15]. Hierfür dispergieren sie SWNT-Rohmaterial in einer FMN-Umgebung und titrieren bei konstanter Temperatur Tensidlösung mit definierter Konzentration in die SWNT-Suspension. Nach Zugabe der Tenside äquilibriert die Suspension 20-60 min und wird anschließend in einem Photolumineszenz-Anregungs (PLE)-Aufbau untersucht. Durch die Titration mit den Tensidlösungen wird die Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsenergie des S_1 -Übergangs detektiert. Diese Blauverschiebung wird jeweils auf die Bildung einer zweiten Spezies neben den FMN stabilisierten SWNTs zurückgeführt, nämlich die auf die SDBS-, SDS- oder SC-dispergierten SWNTs. Als Sonde für die Detektion dieser Spezies wird die zugehörige PL-Intensität verwendet. Die PL-Intensität der FMN-SWNTs sinkt beim Austausch gegen SDBS und SDS zuerst geringfügig ab, bevor sie sich in einem sigmoiden PL-Intensitätsverlauf auf ein konstantes Niveau verringert. Gleichzeitig mit der starken Abnahme wird die sigmoide Zunahme der PL-Intensität der Tensid-SWNTs detektiert, weshalb der Austauschvorgang in zwei Phasen unterteilt wird:

1. Die langsame Abnahme der FMN-SWNT-PL vor dem sigmoiden Kurvenverlauf
2. Der vollständige Austausch der FMN-Moleküle durch die Tensidmoleküle ab einer Tensidschwellenkonzentration

Im Vergleich zu Roxbury *et al.* führen Oh *et al.* dieses Verhalten nicht darauf zurück, dass zuerst die Dispergierreagenzien der SWNTs ausgetauscht werden, deren FMN-Beschichtung Defektstellen aufweist, wodurch der anschließende Schritt durch das Ausbilden von weiteren Defektstellen für den Austausch limitiert ist [15, 144]. Für diesen Erklärungsansatz wäre das Ansteigen der Tensid-SWNT-PL-Intensität in den PLE-Messungen schon während der ersten Phase zu erwarten, was von Oh *et al.* jedoch nicht detektiert wird. Oh *et al.* führen die Abnahme der PL-Intensität vor dem sigmoiden Kurvenverlauf stattdessen auf einen partiellen Austausch der Dispergierreagenzien zurück, wodurch lokale Löschzentren auf den 460 nm langen SWNTs entstehen. Wenn die Exzitonen auf der Röhre diffundieren und durch den Kontakt mit einem Löschzentrum in den Grundzustand relaxieren, emittieren die Nanoröhren in diesen Abschnitten keine PL mehr. Dadurch sinkt die PL-Intensität schon vor dem Austausch ab, aber es wird noch keine Änderung der Emissionsenergie beobachtet [15]. Im Vergleich dazu wird beim Austausch von FMN gegen SC kein Absinken der FMN-SWNT-PL in der ersten Phase gemessen. Dies wird auf die rigide Struktur und den großen Platzbedarf der SC-Moleküle im Gegensatz zu SDS zurückgeführt, wodurch sich die SC-Moleküle nicht in den Defektstellen der Beschichtung anlagern können.

Im Anschluss werten Oh *et al.* die sigmoid verlaufende Zunahme der Tensid-SWNT-PL mittels einer Hill-Analyse aus [15]. In dieser werden die Gleichgewichtskonstanten K für den Austausch der Dispergierreagenzien und der Hill-Koeffizient n_H erhalten. Letzterer klassifiziert den Austausch als positiv kooperativ und gibt die Anzahl der beteiligten Tensidmoleküle an.

n_H nimmt dabei in der Reihenfolge $SC < SDBS < SDS$ zu, was durch den Platzbedarf der Moleküle und die Struktur der Tensidschicht auf der SWNT zu erklären ist. Aus den Gleichgewichtskonstanten kann zudem die Bindungsaffinität der Tenside berechnet werden, welche invers mit den Gleichgewichtskonstanten skaliert. SDBS bindet demnach stärker als SC an die SWNT-Oberfläche, während SDS die geringste Affinität aufweist.

Die Gleichgewichtskonstanten werden zudem bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und zeigen, dass der Austausch bei höheren Temperaturen im Vergleich zu niedrigen bevorzugt abläuft. Mit der van't Hoff-Gleichung werden aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten die Austauschenthalpie ΔH und die Austauschentropie ΔS bestimmt.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6.3)$$

Zudem wird die Freie Austauschenthalpie ΔG^0 über den Zusammenhang $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ berechnet [15]. Der Austausch von FMN zu SDBS liefert für jede SWNT-Chiralität einen negativen Wert für ΔG . Bei Verwendung von SC ist ΔG^0 stets größer als bei SDBS, aber es ist abhängig von der SWNT-Chiralität, ob für die Freie Enthalpie ein positiver oder ein negativer Wert erhalten wird. Die ΔG^0 -Werte des Austauschs von FMN zu SDS sind für jede Röhrenchiralität größer als bei SC. Die Freie Enthalpie der Austauschreaktion spiegelt sich zudem indirekt proportional auch in der PL-Intensität wider, da diese in der Reihenfolge $SDS < SC < SDBS$ zunimmt.

Folglich werden in den Arbeiten von Kato *et al.* und Oh *et al.* die thermodynamischen Parameter für die Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Dispergierreagenzien ermittelt [15, 127]. Hierbei können für die einzelnen Austauschreagenzien keine absoluten Aussagen getroffen werden, da das vorherige Dispergiermittel in der Suspension verbleibt und so die Adsorption des Austauschreagenzes durch eine Konkurrenzreaktion beeinflusst wird. Zudem werden keine chiral angereicherten SWNT-Proben verwendet, wodurch die gegenseitige Beeinflussung durch unterschiedliche Affinitäten zu den Dispergiermitteln nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Beeinflussung spiegelt sich in den Untersuchungen von Oh *et al.* wider, da sich die Emissionsenergie der SWNTs nach dem Austausch der FMN- gegen die SDS-Schicht zwischen dem Wert der FMN-Stabilisierung und dem Literaturwert für SDS befindet [15].

In den literaturbekannten Austauschexperimenten ist es somit nicht möglich Informationen über die Adsorption und Desorption von ausschließlich einem Dispergierreagenz an die SWNT-Oberfläche zu gewinnen. Ebenso wenig können verschiedene Tensidstrukturen auf den SWNTs unterschieden werden. Deshalb werden in diesem Kapitel Titrations- und Verdünnungsexperimente an chiral aufgereinigten (6,5)-SWNT-Proben ausgeführt und PL-spektroskopisch verfolgt, um ein besseres Verständnis der Tensid-SWNT-Wechselwirkungen zu erlangen.

6.2 Experimentelles Vorgehen

Die Experimente für die Bestimmung der thermodynamischen Größen bei der Interaktion der Tenside mit den SWNTs werden mit einem Epifluoreszenzaufbau durchgeführt, der im Ver-

gleich zu demjenigen aus Abschnitt 4.2.3 modifiziert ist. Die Spritzenpumpe, der Diodenlaser, der dichroitische Spiegel, der Langpassfilter, das 10x-Objektiv und das Spektrometer mit angeschlossener CCD-Kamera sind identisch mit den Geräten aus den Abbildungen 4.7 und 5.5. Im Unterschied dazu werden im vorliegenden Experiment die Tensid-SWNT-Suspensionen jedoch in einer Küvette der Schichtdicke $d = 10$ mm (Präzisionsküvette 101-OS von Hellma Analytics) PL-spektroskopisch untersucht. Diese Küvette befindet sich in einem temperierbaren Küvettenhalter (Eigenbau). Die Temperatur der Halterung wird extern eingestellt und mit einem Typ K-Thermoelement, das an einen USB-Controller (NI USB-TC01 von National Instruments) angeschlossen ist, direkt in der Suspension gemessen. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

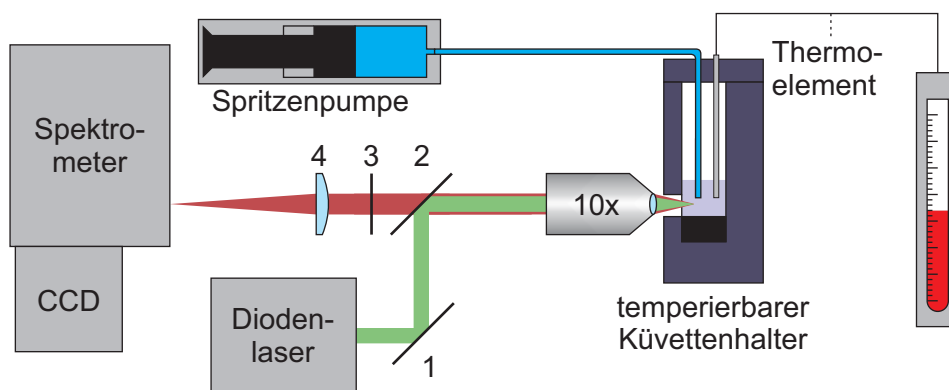


Abbildung 6.1: Legende des Aufbaus für die Verdünnungsserien: 1: Ag-Spiegel, 2: Dichroitischer Spiegel, 3: Langpassfilter, 4: Abbildende Linse ($f = 75$ mm).

Die Suspension in der Küvette wird dauerhaft gerührt, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten, während über einen Schlauch Wasser für die Verdünnungsexperimente oder Tensidlösungen für die Titrationsuntersuchungen zugegeben werden. Die Zugabe erfolgt mit einer konstanten Volumengeschwindigkeit und der Zulauf befindet sich auf der Höhe des Rührfisches. Die Anregung der SWNT-Suspension erfolgt mit einem Diodenlaser, der Licht der Wellenlänge 568 nm emittiert und so das S_2 -Exziton anregt. Nachdem dieses in den S_1 -Zustand relaxiert ist, wird die PL aus dem S_1 -Niveau emittiert und anschließend mit demselben Objektiv detektiert, mit dem die Anregung erfolgt. Das PL-Signal wird in einem Gitterspektrometer spektral aufgelöst und auf eine CCD-Kamera abgebildet.

6.3 Verdünnung von mizellaren SC-SWNT-Suspensionen

Für das erste Vorexperiment in diesem Kapitel wird eine SC-(6,5)-SWNT-Suspension ausgewählt, die eine OD von 0.1 am S_1 -Übergang aufweist. Die Optischen Dichten in diesem Kapitel werden hierfür grundsätzlich bei einer Schichtdicke von 10 mm bestimmt. Die Tensidkonzentration wird durch Dialyse auf $18.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingestellt, wodurch sie bei einer Temperatur von $25.2 \text{ }^\circ\text{C}$ über der sekundären CMC von $12.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in einer reinen SC-Lösung liegt.

Die Suspension mit den SC-stabilisierten (6,5)-SWNTs wird verdünnt, indem das Anfangsvolumen mit $2 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ Wasser innerhalb von 1000 s von 1 mL auf 3 mL erhöht wird. Dabei werden kontinuierlich PL-Spektren mit einer Akquisitionsdauer von 1 s aufgenommen. Ist das Endvolumen von 3 mL erreicht, werden 2 mL entnommen und die Verdünnung wird mit dem Restvolumen von 1 mL erneut durchgeführt, wodurch sich die Tensidkonzentration auf $1/9$ des Ausgangswerts verringert. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die gewünschte Endkonzentration erreicht ist.

Durch die Volumenerhöhung verringert sich auch die OD und damit die SWNT-Konzentration. Aufgrund dieser Abnahme emittieren weniger SWNTs PL, weshalb sich die PL-Intensität verringert. Normiert man die PL-Intensität durch Multiplikation mit dem Volumen auf die SWNT-Konzentration zu Beginn des Experiments, ist bei gleichbleibenden spektroskopischen Eigenschaften eine konstante PL-Intensität über den gesamten Konzentrationsbereich zu erwarten. Das Probenvolumen, die Konzentration, die OD des S_1 -Übergangs und die normierte PL-Intensität sind in Abbildung 6.2 für die Modellvorstellung gegen die Zeit aufgetragen.

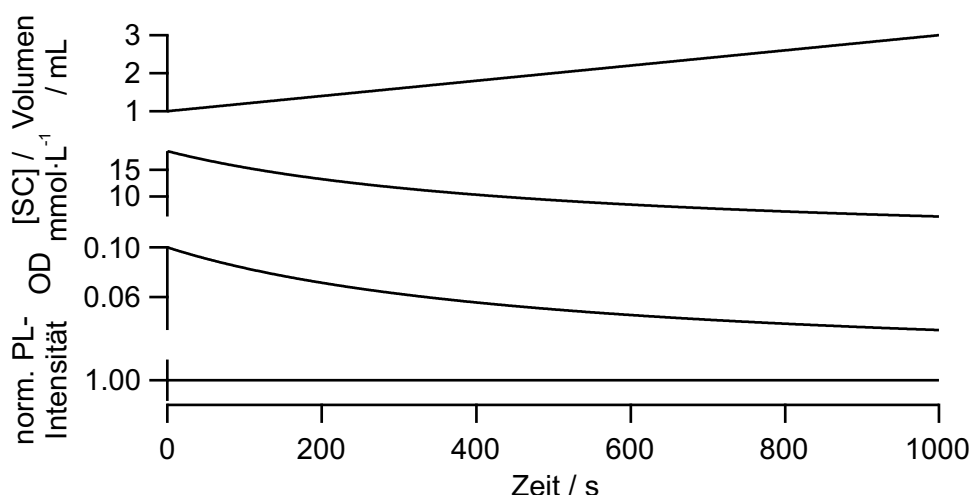


Abbildung 6.2: Das virtuelle Probenvolumen, die daraus abgeleitete Tensidkonzentration und die errechnete OD der Probe sind zusammen mit der hinsichtlich der SWNT-Konzentration normierten PL-Intensität gegen die Zeit aufgetragen.

Das Probenvolumen nimmt durch die Verdünnung mit Wasser linear mit der Zeit zu, wodurch sich die SC-Konzentration $c = n/V$ verringert. Da sich die SWNT-Konzentration ebenfalls verringert, können im gleichen Detektionsvolumen weniger SWNTs angeregt werden und PL emittieren, wodurch sowohl die OD als auch die PL-Intensität mit der Zunahme des Volumens indirekt proportional abnehmen. Die PL-Intensität wird durch Multiplikation mit dem Volumen auf die SWNT-Konzentration zu Beginn des Verdünnungsexperiments normiert, wodurch sie in der Modellvorstellung konstant bleibt. Ob diese Annahme auch in der Realität zutrifft, wird mit einem Verdünnungsexperiment überprüft. Die PL-Spektren während des Experiments sind in Abbildung 6.3 a) für verschiedene Tensidkonzentrationen gezeigt.

Die PL-Intensität nimmt in Abbildung 6.3 a) mit zunehmender Verdünnung ab und es wird

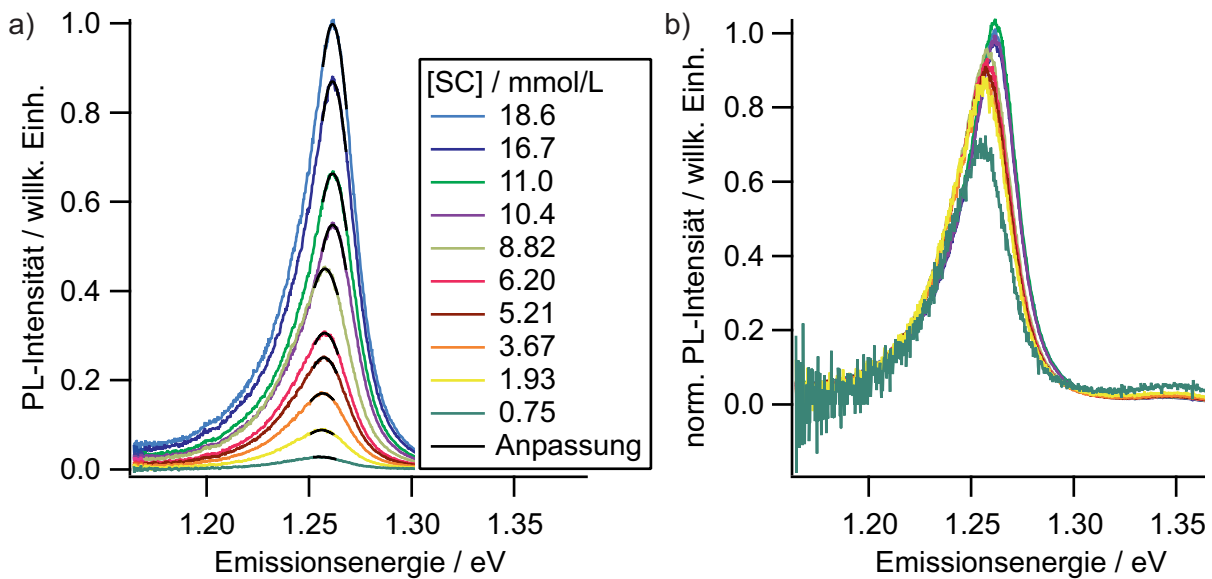


Abbildung 6.3: Die PL-Spektren sind bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen mit den Gauß-Anpassungen in Teilbild a) gezeigt. In Teilbild b) sind die gleichen PL-Spektren dargestellt, die auf die initiale SWNT-Konzentration normiert sind.

eine bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie gemessen, wie sie aus den Tensidaustauschexperimenten für den Wechsel von der SC-Umgebung zu Wasser bekannt ist. Somit wird hier ebenfalls die Änderung der exzitonen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Umgebungsvariablen beobachtet. Die Anpassung der PL-Spektren wird durchgeführt, indem zuerst die maximale PL-Intensität mit der zugehörigen Energie ausgelesen und im Anschluss daran der Bereich um das Maximum der PL-Intensität mit einer Gauß-Funktion angepasst wird. Die einzelnen PL-Spektren und die Gauß-Anpassungen werden hinsichtlich der SWNT-Konzentration normiert und in Teilbild b) dargestellt. Im Folgenden wird bei den Verdünnungsexperimenten nur noch die normierte PL-Intensität verwendet, weshalb sie der Einfachheit halber als PL-Intensität bezeichnet wird. In Abbildung 6.3 b) ist zu erkennen, dass die PL-Intensität nicht konstant ist, wie es in dem Modellsystem ohne Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften erwartet wird. Folglich ist die Abschirmung der SWNT-Exzitonen von der Umgebung aufgrund der Änderung der Emissionsenergie und der PL-Intensität eine Funktion der Tensidkonzentration. Bei Verdünnung der Tensidkonzentration auf 1/27 des Ausgangswerts werden ca. 3000 Spektren aufgezeichnet. Deren jeweilige PL-Intensität und Emissionsenergie werden in Abbildung 6.4 gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

Die PL-Intensität in Abbildung 6.4 verringert sich zunächst geringfügig, bevor sie wieder das Ausgangsniveau erreicht und dieses leicht übertrifft. Bei einer Konzentration von ca. $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchläuft sie dann ein Minimum und nimmt im Anschluss, abgesehen von zwei experimentell bedingten Artefakten, kontinuierlich ab. Die Emissionsenergie bleibt bis zur SC-Konzentration am lokalen PL-Intensitätsminimum konstant, verringert sich anschließend sigmoid und wird danach ebenfalls wie die PL-Intensität kontinuierlich geringer. Die Änderung

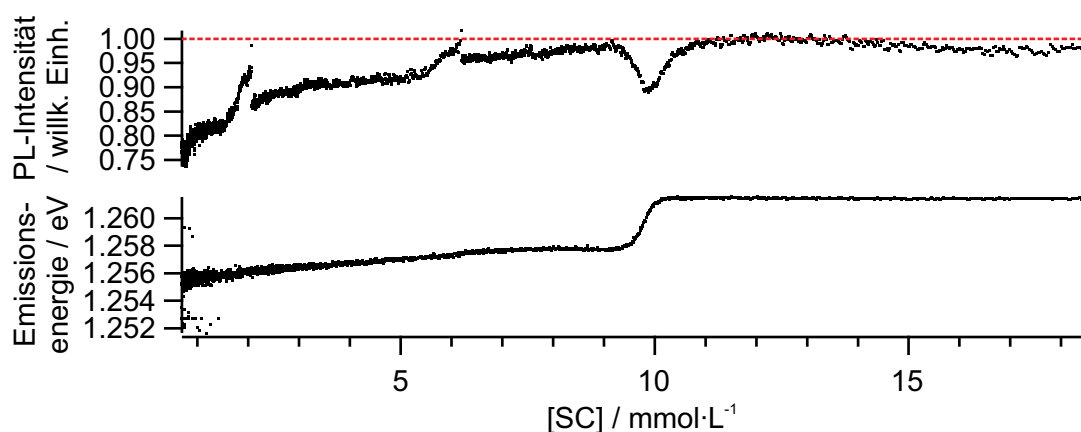


Abbildung 6.4: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie sind gegen die SC-Konzentration aufgetragen. Die rote, gestrichelte Linie kennzeichnet die Ausgangsintensität.

der Emissionsenergie und der PL-Intensität deutet darauf hin, dass die Aggregation der SWNTs bei dieser SC-Konzentration zu vernachlässigen ist, da dabei eine stärkere Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität wie bei Schöppler *et al.* zu erwarten wäre [115]. Im Vergleich zur Verringerung der PL-Intensität im Verdünnungsexperiment um 10 % bei ca. $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ mit anschließender Regeneration auf das Ausgangsniveau nimmt die PL-Intensität durch eine salzinduzierte Aggregation bei Schöppler *et al.* permanent um ca. 80 % ab. Zusätzlich verringert sich die Emissionsenergie um einen geringeren Betrag als bei der salzinduzierten Aggregation.

Der Verlauf der PL-Intensität in Abbildung 6.4 weist bei den Konzentrationen von $6.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $2.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Abweichungen von der stetigen Abnahme auf. Diese Artefakte werden durch das Starten eines neuen Verdünnungsvorgangs hervorgerufen. Die Emissionsenergie wird durch die Entnahme und das Starten der nächsten Verdünnungsphase hingegen nicht beeinflusst. Außer diesen Artefakten zwischen den einzelnen Verdünnungsphasen wird das Ansteigen der PL-Intensität über den Ausgangswert vor dem Minimum bei ca. $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ beobachtet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Reabsorption der emittierten Photonen. Da sich die Absorptions- und Emissionsenergie der Exzitonen nur geringfügig unterscheiden, können die Exzitonen durch die Absorption von emittierten PL-Photonen in den S_1 -Zustand angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit für Reabsorptionsprozesse skaliert dabei mit der SWNT-Konzentration, welche direkt proportional mit der OD verknüpft ist [97].

Um den Einfluss der SWNT-Konzentration zu untersuchen, wird das Verdünnungsexperiment mit SC-SWNT-Suspensionen unterschiedlicher Optischer Dichten durchgeführt. Dabei ist der Bereich auf die erste Verdünnungsstufe beschränkt, da dort sowohl das Ansteigen der PL-Intensität über den Ausgangswert als auch die sigmoid verlaufende, bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie auftritt. Diese zeigt die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften auf und deutet damit auf eine Modifizierung der SC-Struktur auf der SWNT-Oberfläche hin. Die Ergebnisse der Verdünnungsexperimente sind in Abbildung 6.5 gezeigt.

Bei einer Ausgangs-OD von 0.2 nimmt die PL-Intensität der roten Kurve in Abbildung 6.5

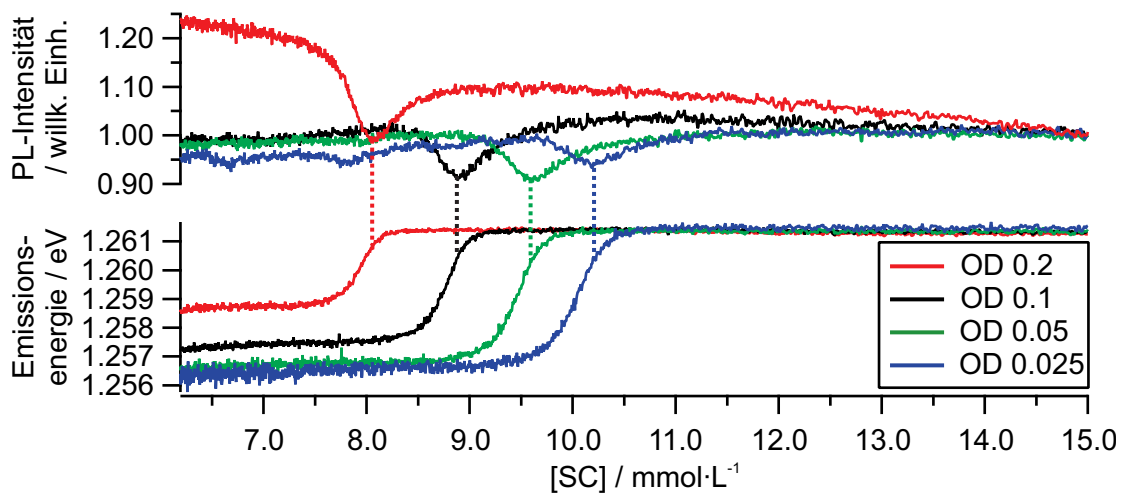


Abbildung 6.5: Die Emissionsenergie und die PL-Intensität sind gegen die Tensidkonzentration aufgetragen. Es werden SC-SWNT-Suspensionen mit Wasser verdünnt, deren Optische Dichten zu Beginn 0,2, 0,1, 0,05 und 0,025 betragen.

während der Verdünnung zu. Dieses Verhalten wird bei kleiner werdenden Optischen Dichten vernachlässigbar gering, weshalb der Anstieg auf die Reabsorption zurückgeführt werden kann. Bei einer OD von 0,2 nimmt die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption mit fortlaufender Verdünnung schneller als die SWNT-Konzentration ab, wodurch die PL-Intensität ansteigt. Zudem beeinflusst die SWNT-Konzentration auch die Position und den Betrag der sigmoiden Abnahme der Emissionsenergie. Die SC-Konzentration, bei der die Abnahme der Emissionsenergie und der PL-Intensität auftritt, variiert zwischen ca. $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einer OD von 0,2 und ca. $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einer OD von 0,025. Die Änderung der Emissionsenergie und die SC-Konzentration, bei der die Emissionsenergie sigmoid abnimmt, sind umso kleiner, je höher die OD ist. Bei der Reduktion der OD von 0,05 auf 0,025 ist der Betrag konstant, um den sich die Emissionsenergie verringert. Aufgrund der gleichbleibenden Energiedifferenz der Emissionsenergie, vernachlässigbarer Reabsorptionsprozesse und wegen eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses wird die OD von 0,05 als Startwert für die weiteren Experimente gewählt.

Es gibt mehrere Erklärungsansätze dafür, dass sich die Konzentration des Wendepunkts des sigmoiden Verlaufs bei der Variation der OD aufgrund der unterschiedlichen SWNT-Konzentrationen ändert. Die erste Möglichkeit ist, dass die auf der SWNT-Oberfläche adsorbierten SC-Moleküle die Tensidkonzentration in der Suspension erhöhen und die Konzentrationskala diesbezüglich korrigiert werden muss. Um diese These zu überprüfen, wird die Konzentration der adsorbierten SC-Moleküle bei einer definierten OD in Anlehnung an Schöppler *et al.* bestimmt [97]. Hierfür wird zunächst die (6,5)-SWNT-Konzentration c_{SWNT} in Abhängigkeit von der OD, der Halbwertsbreite der Absorption am S_1 -Übergang ($\Delta_{\text{FWHM}} = 33 \text{ nm}$), der Oszillatorstärke ($f = 0,01$), der Anzahl der Kohlenstoffatome pro Nanometer ($N_{\text{C}} = 88 \text{ nm}^{-1}$) einer (6,5)-SWNT, der Länge $l = 260 \text{ nm}$, der Schichtdicke der Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) und einer

empirischen Proportionalitätskonstante ($B = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}^{-1}$) bestimmt [97].

$$c_{\text{SWNT}} = \frac{B \cdot \Delta_{\text{FWHM}} \cdot \text{OD}}{f \cdot d \cdot l \cdot N_{\text{C}}} = \frac{5.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot 33 \text{ nm} \cdot 0.2}{0.01 \cdot 1 \text{ cm} \cdot 260 \text{ nm} \cdot 88 \text{ nm}^{-1}} \quad (6.4)$$

$$= 1.47 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mit der Konzentration an SWNTs und der maximalen Anzahl an adsorbierten SC-Molekülen ($N_{\text{SC}} = 1210$, vgl. Tabelle 2.6) auf einer 260 nm langen (6,5)-SWNT wird die Konzentration der adsorbierten SC-Moleküle $c_{\text{SC-Ads}}$ berechnet.

$$c_{\text{SC-Ads}} = c_{\text{SWNT}} \cdot N_{\text{SC}} = 1.47 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1210 = 1.78 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (6.5)$$

$$= 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Die SWNT-Konzentrationen und die Konzentrationen der adsorbierten SC-Moleküle sind für die verwendeten Optischen Dichten in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Die SWNT-Konzentrationen und die Konzentrationen der adsorbierten SC-Moleküle sind in Abhängigkeit von der OD aufgelistet.

OD	$c_{\text{SWNT}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{SC-Ads}} / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.2	$1.47 \cdot 10^{-9}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$
0.1	$7.36 \cdot 10^{-10}$	$8.90 \cdot 10^{-4}$
0.05	$3.68 \cdot 10^{-10}$	$4.45 \cdot 10^{-4}$
0.025	$1.84 \cdot 10^{-10}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$

Die sigmoide Emissionsenergieabnahme in Abbildung 6.5 verschiebt sich mit einer Verringerung der OD von 0.2 auf 0.025 um ca. $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ zu größeren SC-Konzentrationen. Im Vergleich dazu ist die Änderung der Konzentration der adsorbierten SC-Moleküle mit der OD um drei bis vier Größenordnungen geringer. Aufgrund dieses großen Unterschieds wird eine signifikante Änderung der Konzentrationsskala bei den verschiedenen ODs als Ursache für die Verschiebung ausgeschlossen.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Verschiebung ist die Veränderung der Mizellenbildungsparameter der SC-Moleküle. Sugioka *et al.* und Moroi *et al.* berichten die Anlagerung von monomeren Tensidmolekülen an Pyren und den Einschluss der Pyrenmoleküle in eine Mizelle schon unterhalb der CMC einer reinen SC-Lösung [55, 91]. Die Mizellierung der Pyrenmoleküle erfolgt bei geringerer SC-Konzentration, da sich die SC-Moleküle aufgrund der starken lipophil-lipophil-Wechselwirkungen bevorzugt am Pyren anlagern, bevor sie reine SC-Mizellen ausbilden. Ebenso wie Pyren stellen die SWNTs lipophile Oberflächen bereit, an welche die SC-Moleküle adsorbieren können. Analog zu Pyren sollte somit eine geringere Konzentration für die Mizellierung der SWNTs beobachtet werden, je größer die SWNT-Konzentration ist.

Wie in den Tensidaustauschexperimenten beginnt die Abnahme der PL-Intensität früher als die der Emissionsenergie und sie erreicht ihr Minimum vor dem Auftreten des Wendepunkts

im sigmoiden Bereich der Emissionsenergie. Die Minima der PL-Intensität sind in Abbildung 6.5 durch senkrechte gestrichelte Linien markiert. Dadurch erweist sich die PL-Intensität erneut als die sensitivere Sonde für die Veränderung der SWNT-Umgebung. Problematisch dabei ist, dass die PL-Intensität nach der Abnahme der Emissionsenergie erneut auf den Ausgangswert ansteigt, wodurch die alleinige Verwendung der PL-Intensität als Sonde in diesen Experimenten nicht aussagekräftig ist. Deshalb erfolgt die Bestimmung der thermodynamischen Parameter in diesem Kapitel anhand der Emissionsenergie als Hauptsonde, welche durch die Änderungen in der PL-Intensität gestützt wird.

Um die thermodynamischen Daten aus der Analyse der Emissionsenergie zu erhalten, ist es notwendig zu untersuchen, ob der fortlaufende Verdünnungsprozess die Änderung der Emissionsenergie beeinflusst oder ob sich das System an den Messpunkten im Gleichgewicht befindet. Um dies zu überprüfen, sind die SC-Konzentration und die Emissionsenergie des kontinuierlichen Verdünnungsprozesses eines weiteren Vorexperiments als schwarze Kurve in Abbildung 6.6 a) gegen die Zeit aufgetragen.

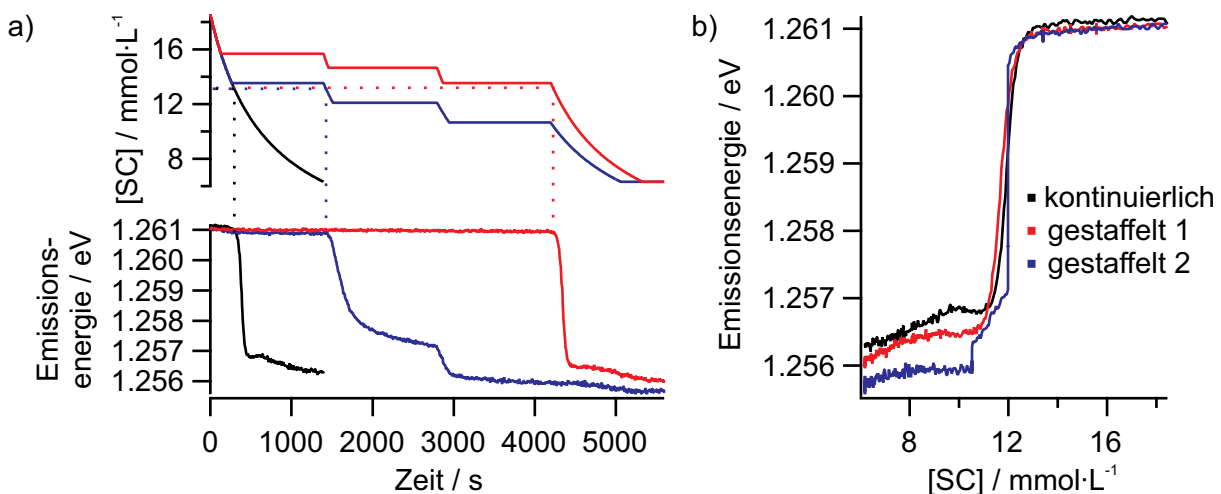


Abbildung 6.6: Die SC-Konzentrationen und die zugehörigen Emissionsenergien sind in Teilbild a) für drei verschiedene Vorgehensweisen bei der Verdünnung gegen die Zeit aufgetragen. In Teilbild b) sind die Emissionsenergien als Funktion der SC-Tensidkonzentration dargestellt.

Mit der kontinuierlichen Verdünnung, welche als schwarze Kurve in Abbildung 6.6 a) dargestellt ist, wird zunächst die SC-Schwellenkonzentration, ab der sich die Emissionsenergie verringert, zu ca. $13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Danach werden zwei SC-SWNT-Suspensionen schrittweise mit dem gleichen Gesamtvolumen verdünnt. Bei der ersten gestaffelten Zugabe, welche als rote Kurven in Abbildung 6.6 a) dargestellt ist, wird das Wasser in drei Schritten so zugegeben, dass sich die SC-Konzentration über der Schwellenkonzentration befindet. In diesem Bereich bleibt die Emissionsenergie konstant. Wird das verbleibende Volumen zugegeben, nimmt die Emissionsenergie stark ab, bevor sie sich nur noch langsam verringert. Somit verändern sich die spektroskopischen Eigenschaften der SC-SWNT nicht, solange sich die SC-Konzentration über einer Schwellenkonzentration befindet. Bei den bisherigen Experimen-

ten findet die sigmoide Abnahme der Energie während der fortlaufenden Verdünnung statt. Die blauen Kurven in Abbildung 6.6 a) zeigen den Verlauf, wenn die Verdünnung auf einer Konzentrationsstufe im Bereich der Abnahme der Emissionsenergie angehalten wird. Vor dem Erreichen der SC-Schwellenkonzentration, welche durch die waagrechten gepunkteten Linien markiert wird, bleibt die Emissionsenergie konstant. Wird die Suspension in den Konzentrationsbereich der sigmoiden Abnahme verdünnt, verringert sich die Emissionsenergie auch ohne weitere Verdünnung. Die Abnahme der Energie weist eine geringere Steigung auf als die anderen Verdünnungsexperimente. Durch das Fortführen der Verdünnung wird die Abnahme der Emissionsenergie beschleunigt. Die fortlaufende Verdünnung beeinflusst folglich den zeitlichen Ablauf der Verringerung der Emissionsenergie. Ungeklärt bleibt bei dieser Auftragung aber, ob der Verdünnungsablauf einen Einfluss auf die Emissionsenergie bei den verschiedenen SC-Konzentrationen ausübt. Deshalb sind die Emissionsenergien der drei Varianten in Abbildung 6.6 b) gegen die SC-Konzentration aufgetragen. Die Abnahme der Emissionsenergien mit der SC-Konzentration bei den unterschiedlichen Vorgehensweisen unterscheidet sich kaum voneinander. Deswegen ist der Einfluss der fortlaufenden Verdünnung auf die Änderung der Emissionsenergie in den Verdünnungsexperimenten zu vernachlässigen. Im gestaffelten Verdünnungsexperiment werden zudem am Ende des Experiments unterschiedliche Emissionsenergien erreicht, welche aber auch innerhalb einer Messreihe mit gleicher Probenzusammensetzung und Vorgehensweise beobachtet werden. In Abbildung 6.7 a) ist die unter gleichen experimentellen Bedingungen mehrfach durchgeführte Verdünnung einer SC-SWNT-Suspension dargestellt.

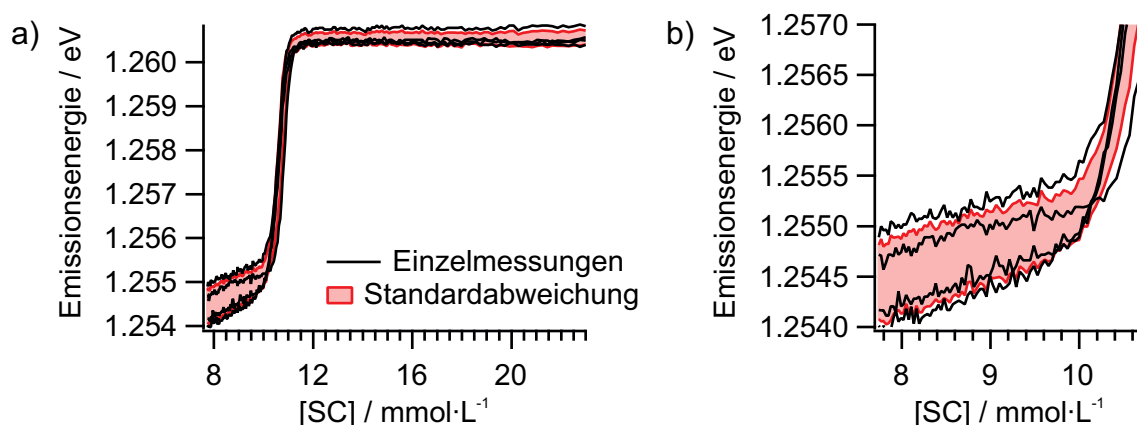


Abbildung 6.7: Die Emissionsenergien der einzelnen SC-SWNT-Verdünnungsmessungen unter identischen Versuchsbedingungen sind in Teilbild a) gegen die SC-Konzentration aufgetragen. Der rote Bereich wird durch deren Mittelwert mit der entsprechenden Standardabweichung definiert. In Teilbild b) ist der Bereich nach der sigmoiden Abnahme der Emissionsenergie vergrößert dargestellt.

Selbst unter identischen experimentellen Bedingungen weichen die Emissionsenergien nach der sigmoiden Abnahme um bis zu 1 meV voneinander ab. Im Bereich vor der Verringerung der Emissionsenergie sind die Energiedifferenzen geringer. Die Abweichungen können durch

unterschiedliche Intervalle zwischen Probenherstellung und Verdünnung sowie geringfügige Temperaturschwankungen verursacht werden.

In einem weiteren Vorexperiment wird untersucht, ob die Änderung der Emissionsenergie und der PL-Intensität reversibel abläuft. In diesem wird die SC-SWNT-Suspension zunächst mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt, bevor die SC-Konzentration im Anschluss wieder auf den Ausgangswert erhöht wird, indem eine SC-Lösung der Konzentration $34.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ zugegeben wird. Die Emissionsenergie und die PL-Intensität bei der Verdünnung und der anschließenden Aufkonzentration sind in Abbildung 6.8 gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

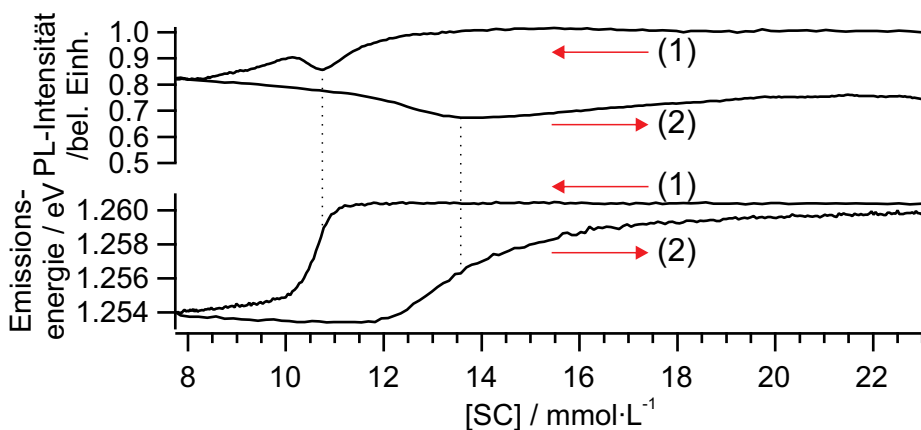


Abbildung 6.8: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie sind während eines Verdünnungs-experiments mit anschließender SC-Konzentrationserhöhung bei $25.6 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt.

Die PL-Intensität und die Emissionsenergie weisen bei der Verdünnung auf eine SC-Konzentration von $7.73 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ die bekannten Charakteristika, wie das Durchlaufen eines PL-Intensitätsminimums und die sigmoide Abnahme der Energie, auf. Bei der anschließenden Titration mit der SC-Lösung nimmt die PL-Intensität zunächst weiter ab und durchläuft ebenfalls ein Minimum, welches im Vergleich zur Verdünnung zu einer höheren SC-Konzentration verschoben ist. Die Minima sind in Abbildung 6.8 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Im Anschluss daran bleibt die PL-Intensität auf einem konstanten Niveau, erreicht den Ausgangswert jedoch nicht mehr. Die Emissionsenergie bleibt bis zu einer SC-Konzentration von $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ konstant und erhöht sich mit der weiteren Konzentrationserhöhung auf das Ausgangsniveau. Das Ansteigen der Emissionsenergie erstreckt sich genauso wie das Durchlaufen des PL-Intensitätsminimums über einen größeren Konzentrationsbereich als bei der Verdünnung. Zudem ist die Steigung der Energiezunahme geringer als die bei der sigmoiden Abnahme während der Verdünnung.

Der Verdünnungsprozess mit anschließender Erhöhung der SC-Konzentration ist in Bezug auf die PL-Intensität nicht reversibel, da die Ausgangsintensität nicht mehr erreicht wird. Dies kann durch die Änderung der PL-Eigenschaften bei geringen SC-Konzentrationen während der fortlaufenden Verdünnung der SWNT-Konzentration erklärt werden. Die Multiplikation mit dem Volumen berücksichtigt in diesem Bereich nicht alle Effekte für eine korrekte Nor-

mierung der PL-Intensität. Im Vergleich zur PL-Intensität wird die initiale Emissionsenergie der SC-SWNT-Suspension nach erfolgter Verdünnung und der SC-Aufkonzentration wieder erreicht. Wie schon in den vorherigen Kapiteln stellt die Emissionsenergie somit auch hier die zuverlässigere Sonde für die Detektion der Änderung der exzitonischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der SWNT-Umgebung dar. Sowohl die PL-Intensität als auch die Emissionsenergie zeigen bei diesem Experiment eine Hysterese zwischen dem Verdünnungsprozess und der SC-Konzentrationserhöhung. Um diese Hysterese und die Wechselwirkungen zwischen SC und den SWNTs weiter zu untersuchen, wird die Verdünnung mit anschließender Aufkonzentration bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

6.4 Thermodynamische Analyse der SC-SWNT-Verdünnung

Der Ausgangspunkt für die Verdünnungsexperimente ist eine SC-SWNT-Suspension mit einer OD von 0.05 und einer SC-Konzentration von $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Diese wird mit einer Zugabegeschwindigkeit von $1 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ auf eine SC-Konzentration von $7.73 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ verdünnt. Die Verdünnung erfolgt bei Temperaturen von $14 \text{ } ^\circ\text{C}$ bis $55 \text{ } ^\circ\text{C}$. Während der Verdünnung werden kontinuierlich PL-Spektren aufgezeichnet und die Emissionsenergie des S_1 -Übergangs wird wie in den vorherigen Kapiteln bestimmt. Die Emissionsenergien während der Verdünnung sind in Abbildung 6.9 a) in Abhängigkeit von der Suspensionstemperatur gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

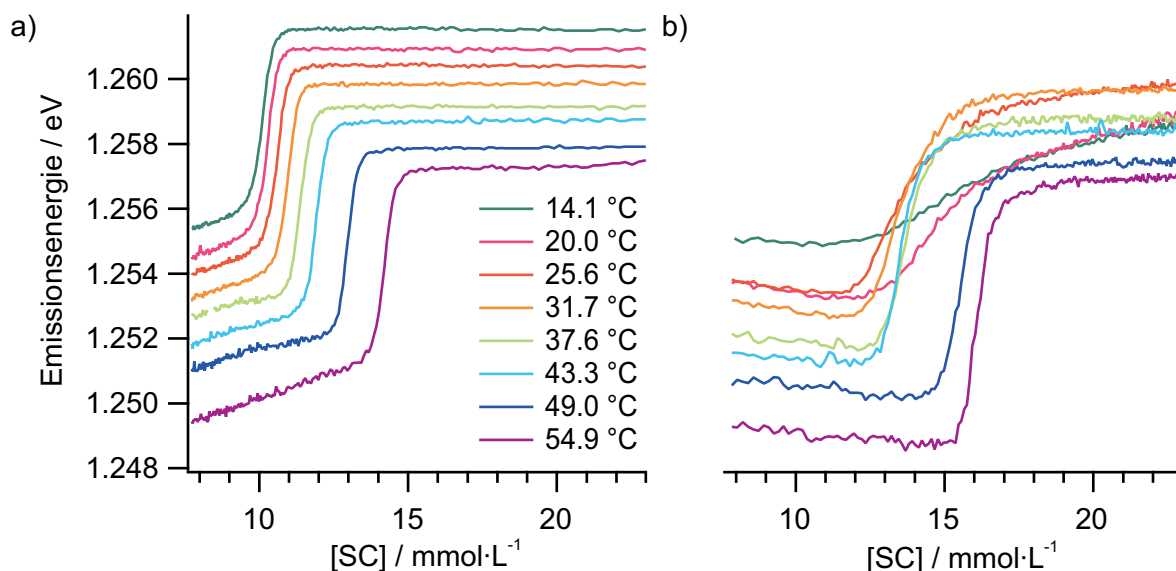


Abbildung 6.9: Die Emissionsenergien sind in Teilbild a) für die Verdünnung und in Teilbild b) für die anschließende Aufkonzentration bei verschiedenen Temperaturen gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

Die Emissionsenergien zu Beginn der Verdünnung (Abbildung 6.9 a)) besitzen mit steigender Temperatur geringere Anfangswerte, wie es aufgrund der linearen Temperaturabhängig-

keit in Kapitel 5 zu erwarten ist. Bei jeder Temperatur bleibt die Emissionsenergie während der Verdünnung konstant, bis sie sich in einem sigmoiden Verlauf verringert. Diese sigmoide Abnahme tritt bei umso größeren SC-Konzentrationen auf, je höher die Versuchstemperatur ist. Im Anschluss an die sigmoide Abnahme verringert sich die Emissionsenergie linear mit der SC-Konzentration.

Nach der Verdünnung wird eine SC-Lösung mit der Konzentration $34.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ zugegeben, bis die Ausgangskonzentration wieder erreicht wird (Abbildung 6.9 b)). Zu Beginn der Aufkonzentration verringern sich die Emissionsenergien noch geringfügig, bis sie sigmoid ansteigen. Bei den Temperaturen von $25.6 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $54.9 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen die Emissionsenergien bei einer SC-Konzentration von $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ wieder den Werten vor dem Verdünnungsprozess. Die geringfügige bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie nach der Aufkonzentration liegt zwischen 0.1 meV und 0.6 meV , wobei kein temperaturabhängiger Trend festzustellen ist. Die Energiedifferenz kann zum einen auf geringfügige Aggregation der Nanoröhren oder zum anderen auf eine noch nicht vollständige Äquilibrierung zurückgeführt werden. Bei den Temperaturen $14.1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Energiedifferenz mit 2.9 meV bzw. 2.0 meV um eine Größenordnung größer. Um den Grund für diesen Anstieg der Differenz zu bestimmen, wird der Verlauf der Emissionsenergiezunahme analysiert. Die Emissionsenergie steigt umso langsamer an, je niedriger die Suspensionstemperatur ist. Die Emissionsenergie bei den niedrigsten drei Temperaturen ist zudem bei der Endkonzentration noch nicht konstant. Im Vergleich dazu wird bei höheren Temperaturen schon bei niedrigeren SC-Konzentrationen die konstante Emissionsenergie erreicht. Dies deutet darauf hin, dass bei den niedrigen Temperaturen die Gleichgewichtseinstellung zwischen den SC-Molekülen und den SWNTs kinetisch gehemmt ist, da die thermische Energie $E_{\text{th}} = k_{\text{B}} \cdot T$ nicht ausreicht.

Die Emissionsenergien der SWNTs in den Verdünnungs- und Aufkonzentrationsexperimenten werden für eine bessere Vergleichbarkeit hinsichtlich der Temperatur normiert. Die Normierung erfolgt, indem die Emissionsenergie bei jeder Temperatur zu Beginn des Verdünnungsexperiments bei der SC-Konzentration von $23.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ermittelt wird. Dieser Wert wird von der Emissionsenergie jedes Spektrums sowohl bei der Verdünnung als auch bei der Aufkonzentration subtrahiert. Dadurch startet jede Verdünnung bei einer Emissionsenergie­differenz von 0 meV und die Änderung der Emissionsenergie durch die Verdünnung sowie Aufkonzentration wird relativ zu diesem Startwert bestimmt. Die Energiedifferenzen zum Startwert der einzelnen Verdünnungsexperimente sind in Abbildung 6.10 a) und die der Aufkonzentration in Abbildung 6.10 b) gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

In Abbildung 6.10 a) ist zu erkennen, dass sich die Emissionsenergie im sigmoiden Bereich temperaturunabhängig um einen konstanten Betrag von 6 meV verringert. Im Anschluss daran nimmt die Emissionsenergie bei fortlaufender Verdünnung linear mit der SC-Konzentration ab und die Steigungen sind bei den einzelnen Temperaturen vergleichbar groß. Durch den Temperatureinfluss sind die sigmoide und die lineare Abnahme der Emissionsenergie jedoch auf der Konzentrationsachse verschoben. Der gleiche Kurvenverlauf bei den einzelnen Temperaturen und die konstante Abnahme der Emissionsenergie im sigmoiden Bereich sind Belege

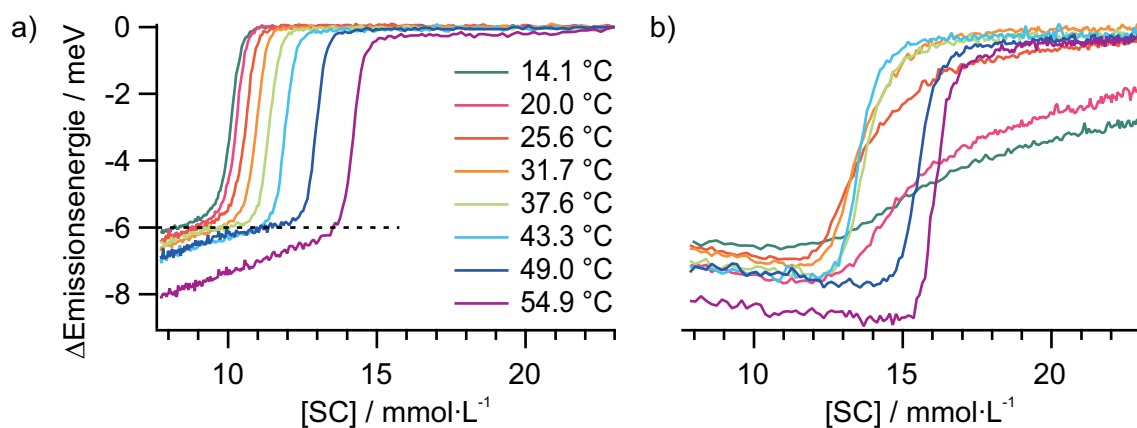


Abbildung 6.10: Die normierten Emissionsenergien bei verschiedenen Temperaturen sind in Teilbild a) für die Verdünnung und in Teilbild b) für die Aufkonzentration gegen die SC-Konzentration aufgetragen.

dafür, dass sich bei jeder Temperatur die Wechselwirkungen zwischen den SWNTs und den SC-Molekülen auf die gleiche Art und Weise verändern. Die sigmoide Abnahme der Emissionsenergie liegt dabei in einem SC-Konzentrationsbereich von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die sekundären CMCs von SC liegen bei den entsprechenden Temperaturen mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 15 °C bis $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 45 °C nur um wenige $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ darüber [77]. Da sich die Emissionsenergie innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereichs bei jeder Temperatur um einen konstanten Betrag sigmoid verringert und die SC-Konzentration geringfügig unter der jeweiligen CMC liegt, handelt es sich bei diesem Prozess um die Auflösung der SC-SWNT-Mizellenstruktur, in der die SWNT als Mizellenkern fungiert. Die Verringerung der gemessenen CMC und die Verschiebung eines sigmoiden Verlaufs wird in der Literatur ebenfalls beobachtet, wenn die Fluoreszenzeinschlusspektroskopie für die Bestimmung von CMCs verwendet wird [55]. Die Erhöhung der CMC mit ansteigender Temperatur wird bei der Bestimmung der CMCs in reinen SC-Lösungen ebenso wie im vorliegenden Experiment beobachtet [77]. Die Ursache für die Mizellenbildung aus den SWNTs und SC-Molekülen ist der hydrophobe Effekt, der umso geringer ausgeprägt ist, je weniger hydrophobe Molekülsegmente von Wasser hydratisiert werden. Einerseits wird die Mizellenbildung dabei durch eine Zunahme der Entropie aufgrund der Auflösung der Hydratisierungsstruktur und andererseits durch die thermodynamisch stabilere Mizellenstruktur angetrieben, weshalb die Mizellenbildung exergonisch ($\Delta G_{\text{Miz}}^0 < 0$) abläuft [57, 145]. Bei der Bildung variieren die Beiträge der Enthalpie (ΔH_{Miz}^0) und der Entropieänderung (ΔS_{Miz}^0) zur Freien Reaktionsenthalpie (ΔG_{Miz}^0) mit der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen dominiert der entropische Anteil ($T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$) und bei erhöhten Temperaturen ist die Mizellenbildung enthalpisch gesteuert [57, 85, 146].

Die lineare Abnahme der Emissionsenergie nach Erreichen der CMCs in den SC-SWNT-Suspensionen deutet auf eine weitere Desorption von SC-Molekülen von der SWNT-Oberfläche hin. Dabei können sich die Wassermoleküle an die SWNT-Oberfläche annähern und die SWNT hydratisieren, weshalb sich die Abschirmung der Ladungen im Exziton aufgrund der erhöh-

ten dielektrischen Konstante der Umgebung und des Dipolmoments der Wassermoleküle erhöht. Die frühere sigmoide Abnahme der Emissionsenergie bei höheren Temperaturen und die anschließende lineare Verringerung der Emissionsenergie führen dazu, dass bei der gleichen SC-Konzentration am Ende der Verdünnung Emissionsenergiedifferenzen zwischen den einzelnen Temperaturen gemessen werden. Die Energiedifferenzen am Ende der Verdünnung sind gleichzeitig die Anfangswerte für die Aufkonzentration in Abbildung 6.10 b). Nach der Initialisierung der Aufkonzentration nimmt die Emissionsenergie zunächst noch geringfügig ab, was darauf hindeutet, dass die Adsorption der SC-Moleküle an die SWNT-Oberfläche nicht instantan stattfindet und möglicherweise durch eine Umorganisation der Tensidstruktur auf der SWNT-Oberfläche bedingt ist. Im Anschluss daran nimmt die Emissionsenergie in einem sigmoiden Verlauf zu. Im Vergleich zur Verdünnung zeigt sich kein eindeutiger Temperaturtrend, der die SC-Konzentration der sigmoiden Emissionsenergiezunahme kennzeichnet. Die sigmoiden Kurvenverläufe befinden sich im Vergleich zu den Verdünnungsexperimenten bei höheren Konzentrationen von $13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ab einer Temperatur von $25.6 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt das Ansteigen der Emissionsenergie bei umso größeren SC-Konzentrationen, je höher die Suspensionstemperatur ist. Jedoch variieren im Vergleich zur Verdünnung die Steigungen im sigmoiden Kurvenabschnitt, wodurch sich die einzelnen Kurven kreuzen. Unterhalb der Temperatur von $25.6 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt der sigmoide Anstieg der Emissionsenergie erst zwischen den SC-Konzentrationen des sigmoiden Anstiegs von $43.3 \text{ }^\circ\text{C}$ und $49.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ein.

Die genaue Bestimmung der CMCs und der Steigung der sigmoiden Kurvenverläufe wird mit einer Hill-Analyse durchgeführt, welche Kato *et al.* und Oh *et al.* ebenfalls nutzen, um die sigmoiden Kurvenverläufe beim Wechsel zwischen zwei signifikant unterschiedlichen SWNT-Umgebungen zu charakterisieren [15, 127]. Die Hill-Analyse wird beispielhaft für die Kurve des Verdünnungsexperiments bei einer Temperatur von $31.7 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierfür wird in Abbildung 6.11 a) die Emissionsenergiedifferenz am Ende der sigmoiden Abnahme bestimmt, welche durch den Schnittpunkt zweier Geraden festgelegt wird. Die erste repräsentiert die lineare Anpassung an die Steigung der sigmoiden Abnahme und die zweite ist die lineare Anpassung der Emissionsenergie nach der sigmoiden Abnahme.

Der Schnittpunkt der zwei Geraden wird als Nullpunkt eines imaginären Besetzungsgrades θ_A und die maximale Emissionsenergie wird als Wert für die vollständige Besetzung in der Hill-Analyse in Abbildung 6.11 b) verwendet. Die SC-Konzentration am Wendepunkt des sigmoiden Verlaufs ($\theta_A = 0.5$) ist die CMC der SC-SWNT-Mizellen und beträgt $10.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die inverse SC-Konzentration ist gleichzeitig der Normierungsfaktor $[\text{SC}]_{0.5}^{-1}$ für die Hill-Analyse in Abbildung 6.11 c). Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert ist, wird in der Hill-Analyse der Logarithmus des Verhältnisses von besetzter zu unbesetzter SWNT-Oberfläche gegen den Logarithmus der normierten SC-Konzentration aufgetragen [62, 68]. Der Bereich um den Ursprung wird im Anschluss daran linear angepasst, um die Steigung bzw. den Hill-Koeffizienten n_H zu bestimmen. Dieser gibt die Anzahl der an der Systemänderung beteiligten SC-Moleküle an und besitzt in diesem Experiment einen Wert von $n_H = 58.4 \pm 0.6$. Da der Hill-Koeffizient größer als eins ist und die SC-SWNT-Mizellenbildung innerhalb eines kleinen Konzentrationsfens-

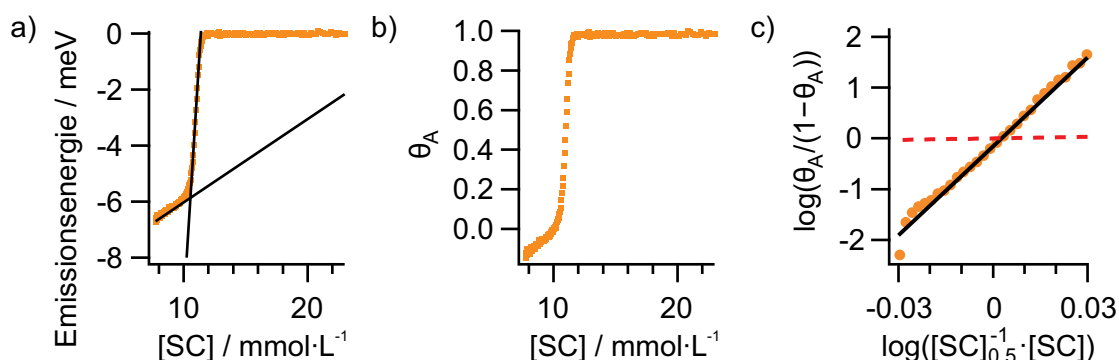


Abbildung 6.11: In Teilbild a) wird das Energiegrundniveau nach dem sigmoiden Abfall der Energie des Verdünnungsexperiments bei einer Temperatur von 31.7 °C bestimmt. Der Besetzungsgrad θ_A ist in Teilbild b) gegen die SC-Konzentration aufgetragen. In Teilbild c) ist die Hill-Analyse für den Verdünnungsprozess mit linearer Anpassung (schwarz) dargestellt. Die rote gestrichelte Linie steht für ein System ohne Kooperativität.

ters von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ erfolgt, ist das Umschalten zwischen den beiden SWNT-Umgebungen, unter der Annahme eines allosterischen Systems, positiv kooperativ [62]. $n_H = 58.4$ ist im Vergleich zu den 1200 SC-Molekülen, die für eine vollständige Oberflächenbedeckung einer 260 nm langen (6,5)-SWNT nötig sind, vergleichsweise gering. Dabei ist zu beachten, dass sich die Emissionsenergie nach der sigmoiden Abnahme durch die anschließende Desorption von SC-Molekülen weiter verringert und die ca. 60 SC-Moleküle nur das Umschalten zwischen einzeln adsorbierten SC-Molekülen und der SC-SWNT-Mizelle charakterisieren. Mögliche Gründe für die geringe Anzahl an beteiligten SC-Molekülen sind, dass nicht alle Abschnitte der SWNT PL emittieren und dass die strahlende Rekombination eines Exzitons aufgrund von dessen eingeschränkter Diffusion nur ein Röhrensegment beschreibt, bei dem 60 SC-Moleküle an der SC-SWNT-Mizellenbildung beteiligt sind [29]. Würde man die Änderung der SC-Struktur auf der gesamten SWNT betrachten, müssten alle beteiligten SC-Moleküle der einzelnen SWNT-Segmente addiert werden, wodurch die tatsächliche Molekülanzahl ein vielfaches von 60 sein kann. Da die manuelle Hill-Analyse bei einer Vielzahl von Datensätzen zu den Verdünnungs- und Aufkonzentrationsexperimenten aufwändig ist, werden die sigmoiden Kurvenverläufe wie in Abbildung 6.12 mit einer Hill-Gleichung im Programm IGOR Pro 6 von Wavemetrics angepasst.

Die Hill-Anpassung der sigmoiden Abnahme der Emissionsenergie liefert am Wendepunkt ebenfalls eine SC-Konzentration von $10.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die Steigung n_H beträgt 57.2 ± 0.7 . Somit stimmen die Ergebnisse der manuellen Hill-Analyse mit der computergestützten Hill-Anpassung überein. Die Abweichung bei n_H kann beispielsweise auf Fehler bei der Festlegung des Schnittpunkts am Ende der sigmoiden Energieabnahme oder auf die Auswahl des Anpassungsbereichs um den Ursprung zurückgeführt werden.

Die Verdünnung und die anschließende Aufkonzentration der SC-SWNT-Suspension wird bei jeder Temperatur mindestens dreimal durchgeführt. Der Verlauf der Emissionsenergie wird bei jedem Experiment ermittelt und gegen die SC-Konzentration aufgetragen. Im Anschluss

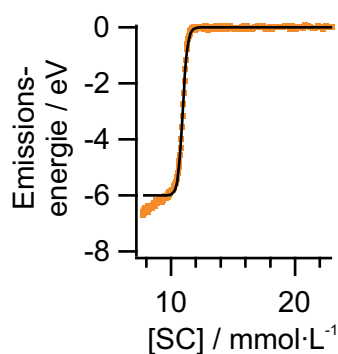


Abbildung 6.12: Die Emissionsenergie des Verdünnungsprozesses bei einer Temperatur von 31.7 °C ist gegen die SC-Konzentration aufgetragen und wird mit einer Hill-Gleichung analog zu der manuellen Hill-Analyse angepasst.

daran werden die Hill-Koeffizienten n_H und die CMCs der sigmoiden Verläufe bestimmt. Bei den einzelnen Temperaturen wird jeweils der Durchschnitt dieser beiden Kenngrößen gebildet und die zugehörige Standardabweichung bestimmt. Die Hill-Koeffizienten n_H sind mit den Standardabweichungen in Abbildung 6.13 gegen die Temperatur aufgetragen.

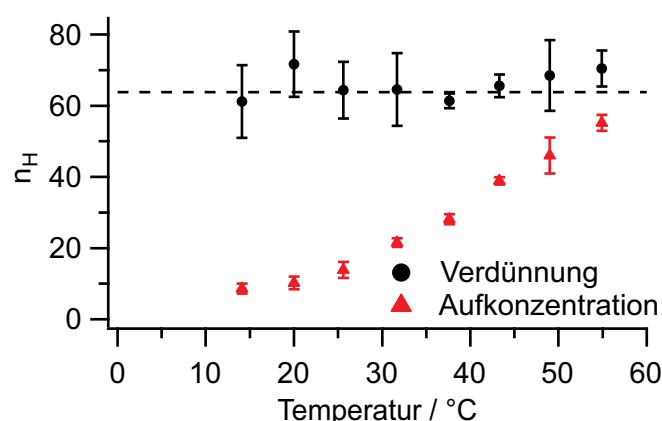


Abbildung 6.13: Die Hill-Koeffizienten der Verdünnungs- und der Aufkonzentrationsexperimente sind gegen die Temperatur aufgetragen. Die schwarze gestrichelte Linie stellt den durchschnittlichen Hill-Koeffizienten unter Einbeziehung der Standardabweichungen dar.

Der Hill-Koeffizient bei den Verdünnungsexperimenten ist temperaturunabhängig und besitzt einen gemittelten Wert von 64. Im Vergleich dazu sind die Hill-Koeffizienten bei den Aufkonzentrationsexperimenten stets kleiner und temperaturabhängig. Je höher die Temperatur desto größer ist auch n_H . Die mit 9 bis 22 geringen Werte von n_H bei 14 °C bis 32 °C zeigen eine schwächere Ausprägung der Kooperativität als bei den Verdünnungsexperimenten auf, obwohl diese bei der Bildung der gleichen Mizellenstruktur konstant sein sollte. Diese weniger ausgeprägte Kooperativität wird auch durch den Emissionsenergieanstieg über ein breiteres Konzentrationsfenster in Abbildung 6.10 b) belegt. Die verringerte Kooperativität, das Ansteigen von n_H und die ansteigende Emissionsenergie am Ende der Aufkonzentration

onsexperimente bei 14.1 °C bis 25.6 °C sind Hinweise darauf, dass die Aktivierungsenergie für die Mizellenbildung aus den SC-Molekülen und den SWNTs nicht ausreicht, was in einer kinetischen Hemmung der Mizellenbildung resultiert.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Mizellenbildung aus SC-Molekülen und den SWNTs ist die CMC. Die Durchschnittswerte der CMCs von Verdünnung und Aufkonzentration bei den einzelnen Temperaturen sind mit den Standardabweichungen zusammen mit den Literaturwerten der CMCs für die Mizellenbildung in reinen SC-Lösungen in Abbildung 6.14 gegen die Temperatur aufgetragen.

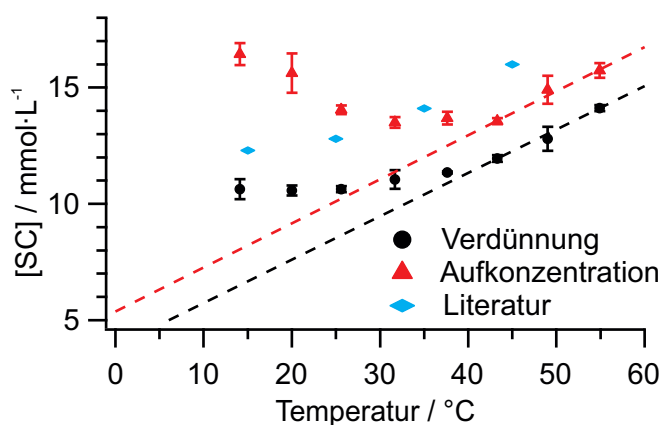


Abbildung 6.14: Die CMCs der SC-SWNT-Suspension sind für die Verdünnung sowie die Aufkonzentration gegen die Temperatur aufgetragen und die gestrichelten Linien beschreiben die Steigung der CMCs ab 44 °C. Zusätzlich ist die temperaturabhängige CMC einer reinen SC-Lösung dargestellt. Die Literaturwerte dieser sind Matsuoka *et al.* entnommen [77].

Die CMCs der Aufkonzentrationsexperimente in Abbildung 6.14 verringern sich bei einer Temperaturzunahme von 14 °C auf 32 °C zunächst von 16.4 mmol · L⁻¹ zu 13.5 mmol · L⁻¹. Im Temperaturbereich von 32 °C bis 44 °C bleibt dieser Wert nahezu konstant und erhöht sich im Anschluss durch einen Temperaturanstieg auf 55 °C wieder auf 15.7 mmol · L⁻¹. Das Durchlaufen eines CMC-Minimums wird im Vergleich dazu weder bei den Verdünnungsexperimenten noch in der Literatur für reine SC-Lösungen beobachtet [77]. Deshalb sind die hohen CMC-Werte bei niedrigen Temperaturen ebenso wie die geringen Hill-Koeffizienten ein Hinweis darauf, dass die Mizellenbildung kinetisch gehemmt ist und in diesen Fällen kein Gleichgewichtszustand bei den SC-Konzentrationen der Aufkonzentration vorliegt. Im Gegensatz dazu wird bei den Verdünnungsexperimenten ein im Vergleich zur Literatur analoges Anwachsen der CMC mit der Temperatur beobachtet. Bei 14 °C wird mit 10.6 mmol · L⁻¹ die niedrigste CMC gemessen und durch die Erhöhung der Temperatur auf bis zu 55 °C steigt die CMC auf 14.1 mmol · L⁻¹. Dabei liegen die CMC-Werte sowohl unterhalb der Literaturdaten als auch unterhalb der Werte bei der Aufkonzentration. Vergleicht man jedoch die CMCs zwischen 44 °C und 55 °C, verlaufen die Zunahmen der CMCs mit der Temperatur bei Verdünnung und Aufkonzentration parallel, weshalb davon auszugehen ist, dass die kinetische Hinderung bei der Mizellenbildung in diesem Temperaturbereich aufgehoben ist.

Für die Bestimmung der thermodynamischen Parameter wie ΔG_{Miz}^0 , ΔH_{Miz}^0 und ΔS_{Miz}^0 werden nur die CMC-Werte der Verdünnungsexperimente genutzt, da die kinetische Hemmung über den gesamten Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Auflösung der Mizellenstruktur ausübt. Die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 berechnet sich zu [70, 75]:

$$\Delta G_{\text{Miz}}^0 = 1.8 \cdot R \cdot T \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (6.6)$$

Bei jeder Temperatur wird so die Freie Mizellierungsenthalpie berechnet und in Abbildung 6.15 a) gegen die Temperatur aufgetragen.

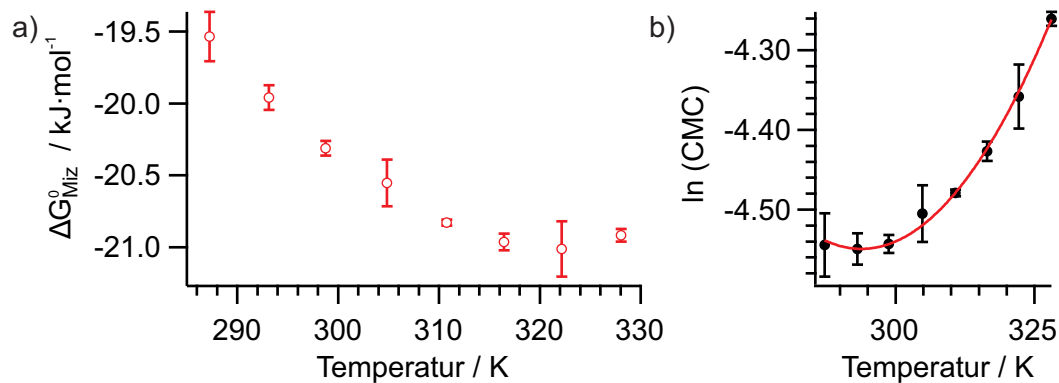


Abbildung 6.15: Die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 ist in Teilbild a) für die SC-SWNT-Mizellenbildung gegen die Temperatur aufgetragen. In Teilbild b) ist der natürliche Logarithmus der CMC gegen die Temperatur aufgetragen und mit einem Polynom zweiten Grades angepasst.

ΔG_{Miz}^0 ist in Abbildung 6.15 a) bei jeder Temperatur negativ und das System wird durch die Mizellenbildung um $19.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 287 K bis $20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 328 K stabilisiert. Der Betrag von ΔG_{Miz}^0 nimmt dabei mit zunehmender Temperatur zu, wodurch die SC-SWNT-Mizellenbildung das System oberhalb der jeweiligen CMC bei hohen Temperaturen besser stabilisiert als bei geringen Temperaturen. Um die Triebkraft für die Mizellenbildung zu identifizieren, werden sowohl die enthalpischen als auch die entropischen Beiträge zu ΔG_{Miz}^0 bei jeder Temperatur berechnet.

Die Enthalpie ΔH_{Miz}^0 bei der Mizellenbildung berechnet sich nach Jolicoeur *et al.* und Paula *et al.* mit der angepassten van't Hoff-Gleichung zu [57, 146]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{\text{Miz}}^0}{R \cdot T^2} &= - \left(\frac{\partial \ln(\text{CMC})}{\partial T} \right)_p \\ \Delta H_{\text{Miz}}^0 &= -R \cdot T^2 \left(\frac{\partial \ln(\text{CMC})}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (6.7)$$

Um $(\partial \ln(\text{CMC}) \cdot (\partial T)^{-1})_p$ zu bestimmen, wird $\ln(\text{CMC})$ in Abbildung 6.15 b) gegen die Temperatur aufgetragen, mit einem Polynom zweiten Grades angepasst und im Anschluss nach T

abgeleitet [57, 145, 146].

$$\ln(\text{CMC}) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$$

$$\left(\frac{\partial \ln(\text{CMC})}{\partial T} \right)_p = B + 2C \cdot T \quad (6.8)$$

Damit gilt mit $B = -0.145 \text{ K}^{-1}$ und $C = 2.46 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$ aus der polynomischen Anpassung:

$$\Delta H_{\text{Miz}}^0 = -R \cdot T^2 (B + 2C \cdot T) = -R \cdot T^2 (-0.145 \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 2.46 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2} \cdot T) \quad (6.9)$$

Mit den Werten von ΔH_{Miz}^0 wird die Entropieänderung ΔS_{Miz}^0 berechnet [57, 146]:

$$\Delta S_{\text{Miz}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{Miz}}^0 - \Delta G_{\text{Miz}}^0}{T} \quad (6.10)$$

Damit sind alle Terme der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ΔG_{Miz}^0 , ΔH_{Miz}^0 und $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ für die Mizellenbildung bekannt und werden in Abbildung 6.16 gegen die Temperatur aufgetragen.

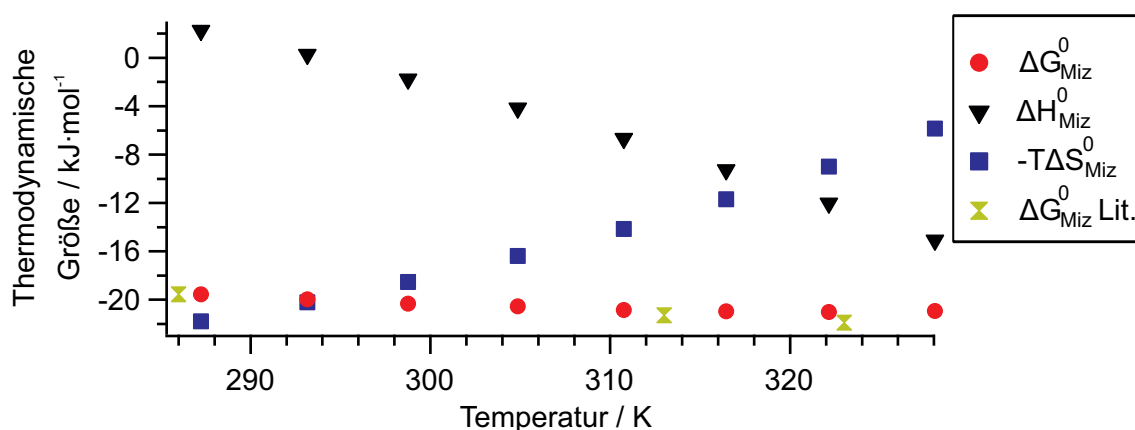


Abbildung 6.16: Die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 , deren enthalpische ΔH_{Miz}^0 und entropische $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ Beiträge sind als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Literaturwerte von ΔG_{Miz}^0 für die Mizellenbildung in reinen SC-Lösungen sind Paula *et al.* entnommen [57].

Die Enthalpie der Mizellenbildung ΔH_{Miz}^0 ist bei den beiden Temperaturen 287 K sowie 293 K positiv und damit endotherm. Von 299 K bis 328 K läuft die Mizellenbildung exotherm ab und der Betrag der Enthalpie steigt mit zunehmender Temperatur an. $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ ist bei 287 K am kleinsten und wächst mit der Temperaturerhöhung an. Der Grund für das Anwachsen von $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ und damit einer Verringerung von ΔS_{Miz}^0 ist das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen in der Hydrathülle um die SC-Moleküle durch die Temperaturerhöhung. Dadurch ist die Hydrathülle der einzelnen Tensidmoleküle ungeordneter und der Entropiegewinn beim Übergang der Wassermoleküle von der Hydrathülle ins Lösemittel fällt bei der Mizellenbildung geringer aus. Mit ΔH_{Miz}^0 und $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ werden sowohl die enthalpischen als auch die entropischen Beiträge zur Freien Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 quantifiziert. Im Bereich von 287 K

bis 316 K dominiert der entropische Beitrag ΔS_{Miz}^0 , während ab 322 K der Enthalpiegewinn die Triebkraft für die Ausbildung der SC-SWNT-Mizellen ist. Die Abnahme des entropischen und die Zunahme des enthalpischen Beitrags zur Freien Mizellierungsenthalpie wird ebenso in der Literatur bei der Mizellenbildung von verschiedenen Tensiden beobachtet [57, 85, 146]. Zudem stimmt ΔG_{Miz}^0 gut mit den Literaturwerten für die Mizellenbildung in reinen SC-Lösungen überein, weshalb die SWNTs bei einer OD von 0.05 ($d = 10$ nm) die Freie Mizellierungsenthalpie kaum beeinflussen [57]. Werden andere Optische Dichten verwendet, verschiebt sich die CMC und ΔG_{Miz}^0 weicht von den Literaturdaten ab. Alle in diesem Kapitel ermittelten thermodynamischen Größen ΔG_{Miz}^0 , ΔH_{Miz}^0 , ΔS_{Miz}^0 und $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ sind der Übersichtlichkeit halber zusammen mit den CMCs in Tabelle 6.2 in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Die CMCs sind bei verschiedenen Temperaturen mit den daraus berechneten Werten von ΔG_{Miz}^0 , ΔH_{Miz}^0 , ΔS_{Miz}^0 und $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ für die Mizellenbildung einer SC-SWNT-Suspension aufgelistet.

Temperatur / K	CMC / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	ΔG_{Miz}^0 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔH_{Miz}^0 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔS_{Miz}^0 / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
287	10.63 ± 0.42	-19.5 ± 0.17	2.25	75.8	-21.8
293	10.57 ± 0.21	-20.0 ± 0.09	0.259	69.0	-20.2
299	10.64 ± 0.12	-20.3 ± 0.05	-1.78	62.0	-18.5
305	11.05 ± 0.39	-20.5 ± 0.16	-4.18	53.7	-16.3
311	11.35 ± 0.05	-20.8 ± 0.02	-6.68	45.5	-14.2
316	11.95 ± 0.15	-20.9 ± 0.06	-9.27	37.0	-11.7
322	12.80 ± 0.51	-21.0 ± 0.19	-12.0	27.9	-8.98
328	14.11 ± 0.12	-20.9 ± 0.04	-15.1	17.8	-5.84

Um die thermodynamischen Parameter von anderen tensidstabilisierten SWNT-Suspensionen zu bestimmen, werden mit diesen ebenfalls Verdünnungsexperimente durchgeführt. Zunächst werden in einer DOC-Umgebung stabilisierte (6,5)-SWNTs untersucht.

6.5 Thermodynamische Analyse der DOC-SWNT-Verdünnung

Für die Bestimmung der Freien Mizellierungsenthalpie einer DOC-SWNT-Suspension werden die Verdünnungsexperimente analog zu denen der SC-SWNT-Suspension durchgeführt. Die DOC-Konzentration beträgt zu Beginn des Experiments $72.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die OD der (6,5)-SWNTs am S_1 -Übergang 0.05. Diese Suspension wird kontinuierlich mit Wasser verdünnt und dabei konstant bei einer Temperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, während PL-Spektren aufgezeichnet werden. Für jedes PL-Spektrum werden die Emissionsenergie und die PL-Intensität bestimmt und in Abbildung 6.17 gegen die DOC-Konzentration aufgetragen.

Die Emissionsenergie bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich von $72.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $0.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ konstant. Bei sehr geringen DOC-Konzentrationen von ca. 1/200 des Ausgangswerts beginnt die Emissionsenergie aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses

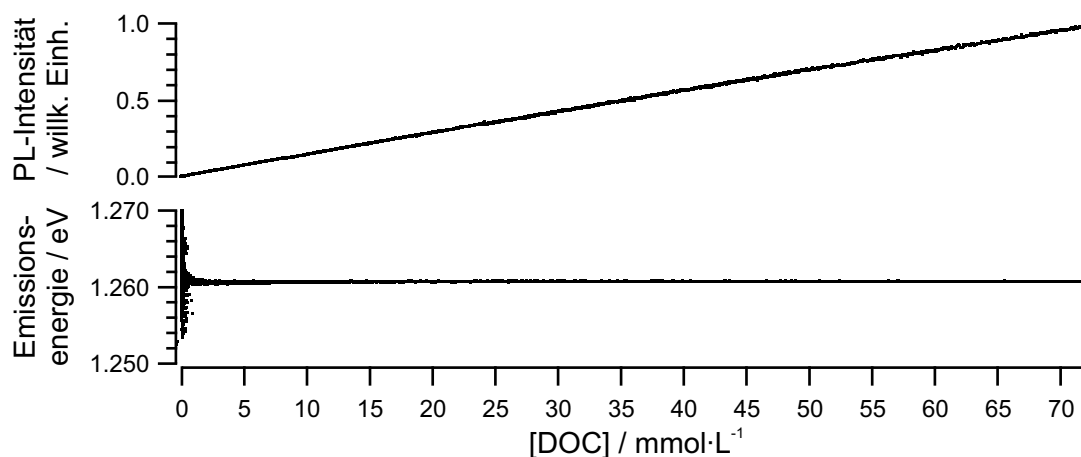


Abbildung 6.17: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie einer DOC-SWNT-Suspension, die mit Wasser verdünnt wird, sind gegen die DOC-Konzentration aufgetragen.

stark um den vorher konstanten Wert zu schwanken. Die Anfangskonzentration liegt deutlich über der sekundären CMC von ca. $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die Endkonzentration unter der primären CMC von ca. $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in einer reinen DOC-Lösung [77]. Somit werden in diesem Experiment beide CMCs passiert, ohne dass eine Veränderung der SWNT-Umgebung detektiert wird. Dieses Verhalten kann durch zwei Effekte erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass sich die DOC-Moleküle ebenso wie die SC-Moleküle mit der lipophilen Molekülseite an die SWNT anlagern [12]. Somit steht die lipophile Molekülseite nicht mehr für die Ausbildung von Mizellen zur Verfügung. Dadurch können Mizellen nur noch durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen auf der hydrophilen Molekülseite entstehen [56]. Im Vergleich zu SC besitzt DOC jedoch eine hydrophile Gruppe weniger, wodurch die Bindungsmöglichkeit zu anderen DOC-Molekülen eingeschränkt ist. Deshalb liegt es nahe, dass sich auf den SWNTs eine im Vergleich zu SC veränderte Oberflächenstruktur ausbildet. Nach der Zersetzung der Mizellenstruktur wird zudem bei den Verdünnungsexperimenten der SC-SWNT-Suspensionen die lineare Abnahme der Emissionsenergie mit der SC-Konzentration gemessen, welche in der DOC-Umgebung selbst bei sehr geringen Konzentrationen nicht beobachtet wird. Dies könnte durch die höhere Affinität der DOC-Moleküle zu Kohlenstoffoberflächen begründet sein, wodurch sich diese schlechter von der SWNT-Oberfläche ablösen und dadurch die dielektrische Umgebung der Exzitonen unverändert bleibt [47, 95].

Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Bestimmung der CMC und der thermodynamischen Größen wie ΔG_{Miz}^0 mit den Verdünnungsexperimenten nicht möglich, obwohl sich beide Tenside nur in der Anzahl der hydrophilen Gruppen um eine OH-Gruppe unterscheiden. Ein weiteres Tensid, das in dieser Arbeit bereits in den Tensidaustauschexperimenten verwendet wird, ist SDS. Die Verdünnungsexperimente werden im nächsten Abschnitt mit einer SDS-SWNT-Suspension durchgeführt und damit die thermodynamischen Größen ermittelt.

6.6 Thermodynamische Analyse der SDS-SWNT-Verdünnung

Die SDS-SWNT-Suspensionen sollen ebenso wie die SC-SWNT-Suspensionen bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser verdünnt werden, um die CMCs und die Freien Mizellierungsenthalpien zu bestimmen. Da als Sonde in diesen Experimenten die SWNT-PL verwendet wird, muss zunächst deren Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Hierfür wird die PL einer SDS-SWNT-Suspension mit einer SDS-Konzentration von $20.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Temperatur wird zunächst von $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$ bis auf $54.3 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, im Anschluss auf bis zu $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und danach erneut erhöht, bis wieder der Ausgangswert erreicht wird. Die PL-Intensität und die Emissionsenergie sind in Abbildung 6.18 gegen die Temperatur aufgetragen.

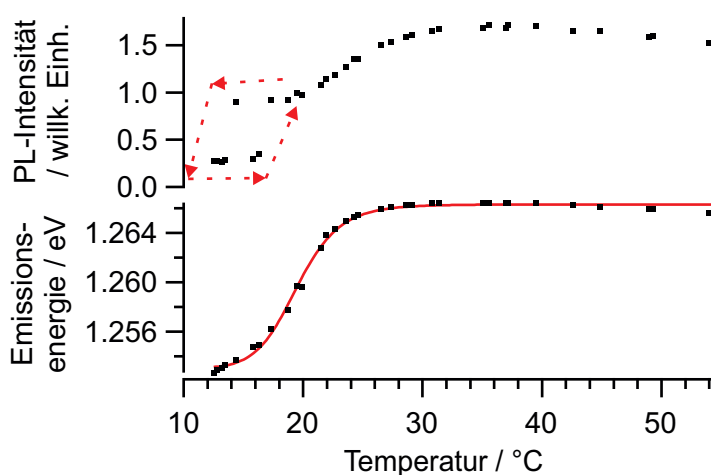


Abbildung 6.18: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie einer SDS-SWNT-Suspension sind als Funktion der Suspensionstemperatur dargestellt. Der Verlauf der Emissionsenergie ist mit einer Funktion mit Hill-Form angepasst und der Verlauf der PL-Intensität bei niedrigen Temperaturen mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die PL-Intensität steigt in Abbildung 6.18 bei einer Temperaturerhöhung von $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $35.1 \text{ }^\circ\text{C}$ auf den maximalen Wert an und fällt bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf $54.3 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder ab. Wird die Temperatur im Anschluss wieder auf den Ausgangswert verringert, stimmen die Werte der PL-Intensität mit denen beim Aufheizen überein. Die weitere Abkühlung der Suspension auf $14.4 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt die PL-Intensität auf einen Wert von 0.9 abnehmen und verringert sich durch das weitere Abkühlen auf $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 0.28. Die anschließende Temperaturerhöhung zeigt bis zu $15.8 \text{ }^\circ\text{C}$ keinen Einfluss auf die PL-Intensität, welche danach wieder die Werte beim Abkühlen erreicht. Die Hysterese der PL-Intensität zwischen $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $19 \text{ }^\circ\text{C}$ deutet auf eine unterschiedliche SDS-SWNT-Struktur hin.

Die Emissionsenergie weist über den kompletten Konzentrationsbereich keine Hysterese auf und ist oberhalb von $26 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant. Unterhalb dieser Temperatur wird ein sigmoider Verlauf der Emissionsenergie gemessen, welcher in den SC-SWNT-Verdünnungsexperimenten ein Kennzeichen für die CMC ist. Dieser Bereich wird deshalb ebenfalls mit einer Hill-Gleichung

angepasst (rot), um den Wendepunkt des sigmoiden Verlaufs zu bestimmen. Die Vorgehensweise hierbei ist die gleiche wie in Abschnitt 6.4, allerdings wird als Variable anstelle der Konzentration die Temperatur verwendet, woraus sich die Position des Wendepunkts zu 19.5 ± 0.1 °C ergibt. Diese Temperatur stimmt mit der Grenze überein, ab der die Hysterese der PL-Intensität einsetzt. Zudem sind sowohl der sigmoide Verlauf als auch die Hysterese ein Kennzeichen der Mizellenbildung. Vergleicht man diese Temperaturgrenze mit dem Literaturwert der Krafft-Temperatur von SDS (18 °C), so liegt diese nur 1.5 °C darüber [70]. Die höhere Temperatur kann dabei auf die mit $20.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ höhere SDS-Konzentration zurückgeführt werden, die über der CMC in einer reinen SDS-Lösung liegt, da die höhere Konzentration, wie in Abbildung 2.16 zu sehen ist, zur Folge hat, dass die Mizellenbildung erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Daher kann bei definierter SDS-Konzentration mit der Variation der Temperatur die Löslichkeitskurve zwischen hydratisierten Kristallen und SDS-SWNT-Mizellen bestimmt werden. Hierfür muss das Experiment bei unterschiedlichen SDS-Konzentrationen wiederholt und die jeweilige Konzentration bestimmt werden, ab der die Mizellenbildung einsetzt.

Im Vergleich zu einer SC-SWNT-Suspension, deren PL-Intensität und Emissionsenergie bei Temperaturerhöhung linear abfallen, zeigt die Emissionsenergie der SDS-SWNT-Suspension keine Temperaturabhängigkeit, wenn Mizellen in der Suspension vorliegen. Somit ist für die Verdünnungsexperimente der SDS-SWNT-Suspensionen bei allen Temperaturen oberhalb von 26 °C der gleiche Startwert für die Emissionsenergie zu erwarten. Die Suspensionen besitzen zu Beginn eine SDS-Konzentration von $20.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die OD am S_1 -Übergang der (6,5)-SWNTs beträgt 0.05. Die Verdünnung erfolgt mit Wasser und die hinsichtlich der SWNT-Konzentration korrigierte PL-Intensität sowie die Emissionsenergie sind in Abbildung 6.19 gegen die SDS-Konzentration aufgetragen.

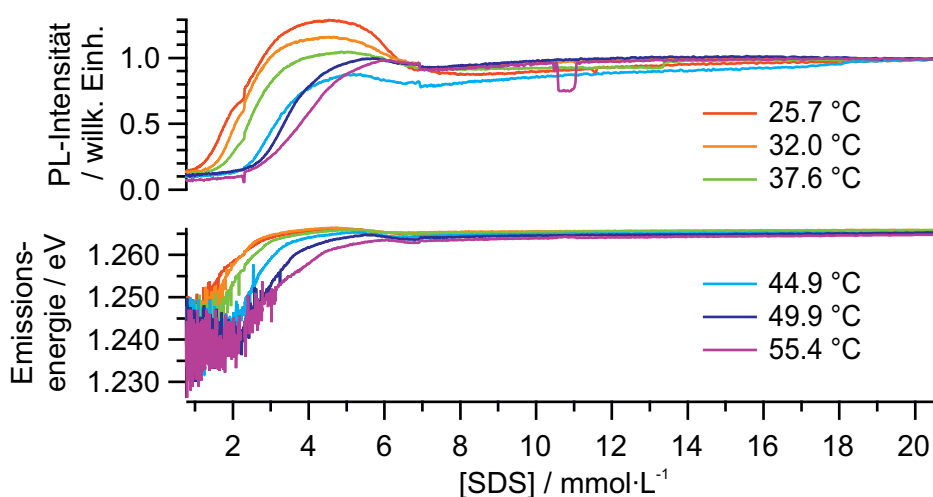


Abbildung 6.19: Die PL-Intensität und die Emissionsenergie der SDS-SWNT-Verdünnungsexperimente sind in Abhängigkeit von der Temperatur gegen die SDS-Konzentration aufgetragen.

Die PL-Intensitäten in Abbildung 6.19 sind auf die PL-Intensität zu Beginn der jeweiligen Verdünnung normiert. Mit fortlaufender Verdünnung von $20.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

nimmt die PL-Intensität zunächst bei SDS-Konzentrationen von $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf ein Minimum von 80 % bis 90 % ab. Danach erhöht sich die PL-Intensität, durchläuft ein Maximum und fällt im Anschluss daran auf 10 % ab. Die Position des Maximums verschiebt sich mit Erhöhung der Temperatur zu größeren SDS-Konzentrationen und der relative PL-Intensitätsunterschied vom Maximum zum Minimum nimmt mit Ausnahme der Kurve von $44.9 \text{ }^\circ\text{C}$ von niedrigeren zu höheren Temperaturen ab. Die Stufen im Intensitätsverlauf bei $6.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $2.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sind auf die Volumenentnahme und das Initiieren eines neuen Verdünnungsabschnitts zurückzuführen, während die niedrige Intensität bei der Temperatur von $55.4 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen $10.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $11.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ durch einen operativen Fehler verursacht wird, da die Emissionsenergie in diesem Bereich nicht beeinflusst wird. Die Emissionsenergie ist, wie es aufgrund der Ergebnisse aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der PL zu erwarten ist, bei allen Temperaturen gleich groß. Bis zu einem SDS-Konzentrationsbereich von $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bleibt die Emissionsenergie bei der Verdünnung konstant und durchläuft dann ebenfalls ein Maximum, wodurch die Emissionsenergie vom Anfangswert von 1.264 eV auf bis zu 1.266 eV ansteigt. Im Anschluss daran fällt die Emissionsenergie auf ca. 1.240 eV ab, wobei die Messwerte aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses bei den niedrigen Konzentrationen um diesen Wert schwanken. Die Maxima der Emissionsenergie weisen einen eindeutigen Trend auf: Je höher die Temperatur der SDS-SWNT-Suspension desto größer ist die SDS-Konzentration, bei der das Maximum auftritt. Die Maxima sind gegenüber denen der PL-Intensität zu niedrigeren Konzentrationen verschoben. Dieser Effekt, dass zuerst die PL-Intensität und erst dann die Emissionsenergie durch die veränderte Umgebung beeinflusst werden, ist bereits aus den Verdünnungsexperimenten in der SC-SWNT-Umgebung und aus den Tensidaustauschexperimenten bekannt. Die Abnahme der PL-Intensität auf 10 % und die Verringerung der Emissionsenergie um ca. 24 meV auf 1.240 eV ist vergleichbar mit der Abnahme der PL-Intensität auf 20 % und der Reduktion der Emissionsenergie von 1.265 eV auf 1.244 eV bei der Aggregation einer SC-SWNT-Suspension [115]. Aufgrund der vergleichbaren Verringerung von PL-Intensität und Emissionsenergie ist anzunehmen, dass die SWNT-Suspensionen bei niedrigen SDS-Konzentrationen nicht wie in den SC-Verdünnungsexperimenten durch die Tensidmoleküle ausreichend stabilisiert werden und deshalb aggregieren. Dieser Befund und die über einen großen SDS-Konzentrationsbereich von $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ abnehmende Emissionsenergie verhindern die Bestimmung einer scharfen CMC für das SDS-SWNT-System. Vor der Abnahme der PL-Intensität und der Emissionsenergie liegt eine SDS-Struktur auf den SWNTs vor, welche die Exzitonen besonders effektiv von der dielektrischen Umgebung abschirmt, was anhand der maximalen PL-Intensität und der Emissionsenergie zu erkennen ist. Die Emissionsenergien werden für eine bessere Vergleichbarkeit auf die Energie zu Beginn der Verdünnung normiert und in Abbildung 6.20 a) gegen die SDS-Konzentration aufgetragen.

Da die Emissionsenergie in Abbildung 6.20 a) vor dem Erreichen des Maximums durch die Verdünnung im Vergleich zum Anfangswert geringer wird, ist kein einheitliches Bild wie bei den SC-Verdünnungsexperimenten zu beobachten. Dennoch unterscheiden sich die Energie-

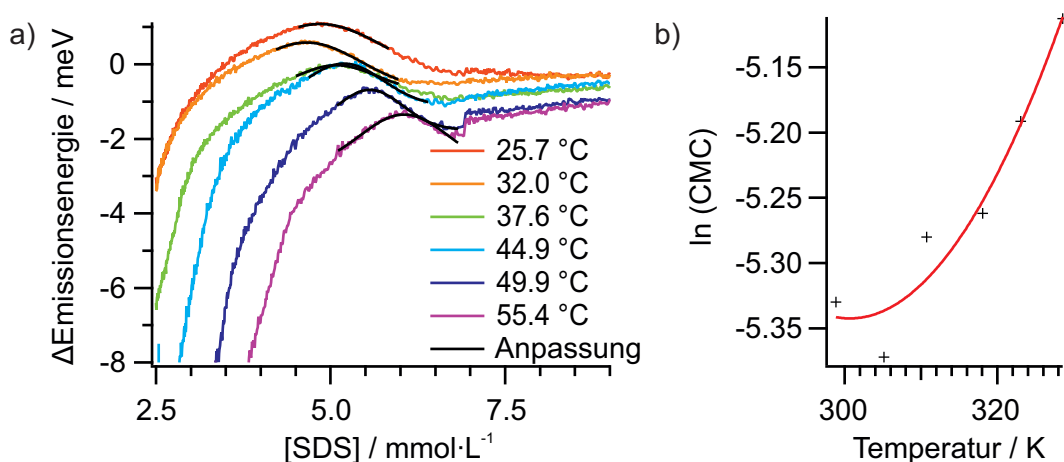


Abbildung 6.20: Die normierten Emissionsenergien sind in Teilbild a) gegen die SDS-Konzentration und die logarithmierten CMCs in Teilbild b) gegen die Temperatur aufgetragen. Die Maxima der Emissionsenergie sind mit einer Gauß-Funktion und die logarithmierten CMCs mit einem Polynom zweiten Grades angepasst.

differenzen zwischen lokalem Minimum und dem Maximum mit 0,7 meV bis 1,3 meV kaum. Somit ist auch im SDS-SWNT-System davon auszugehen, dass bei den untersuchten Temperaturen jeweils die gleichen Prozesse ablaufen. Allerdings müssen die CMCs in diesen Experimenten anders als jene in den SC-SWNT-Suspensionen bestimmt werden, da die weitere Verdünnung über das Maximum hinaus die Aggregation der SWNTs zur Folge hat. Deshalb verläuft die Abnahme der Emissionsenergie nicht sigmoid, wodurch nicht anhand dieses Kriteriums wie bei SC zwischen mizellar- und monomer-stabilisierten SWNTs unterschieden werden kann. Deshalb wird näherungsweise das Maximum der Emissionsenergie für die Bestimmung der CMC verwendet, das durch die Anpassung mit einer Gauß-Funktion ermittelt wird.

Mit der CMC wird analog zu Abschnitt 6.4 bei jeder Temperatur zunächst die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 bestimmt. Im Anschluss daran wird $\ln(\text{CMC})$ gegen die Temperatur aufgetragen und in 6.20 b) mit einem Polynom zweiten Grades angepasst. Die Ableitung des Polynoms wird für die Berechnung der Enthalpie ΔH_{Miz}^0 bei der Mizellenbildung verwendet:

$$\left(\frac{\partial \ln(\text{CMC})}{\partial T} \right)_p = B + 2C \cdot T \quad (6.11)$$

$$\Delta H_{\text{Miz}}^0 = -R \cdot T^2 (B + 2C \cdot T) = -R \cdot T^2 (-0,179 \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 2,97 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2} \cdot T) \quad (6.12)$$

Dadurch können im Anschluss die Entropieänderung ΔS_{Miz}^0 und der entropische Beitrag $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ zur Freien Mizellierungsenthalpie bestimmt werden. Die Freie Mizellierungsenthalpie ist mit den enthalpischen und entropischen Beiträgen in Abbildung 6.21 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die Enthalpie ist in Abbildung 6.21 bei einer Temperatur von 299 K positiv und die Mizellenbildung deshalb endotherm. Wird die Temperatur erhöht, läuft die Mizellenbildung exo-

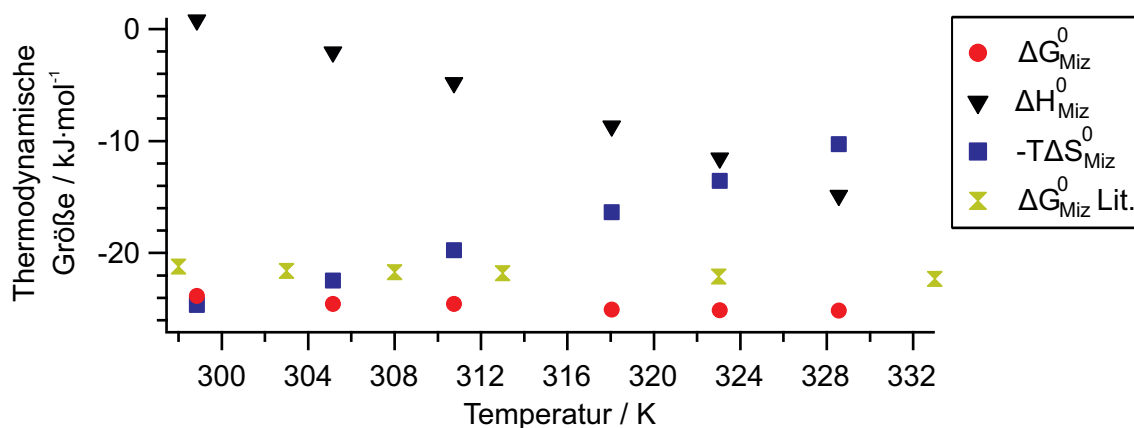


Abbildung 6.21: Die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 , die enthalpischen ΔH_{Miz}^0 und entropischen $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ Beiträge sind für das SDS-SWNT-System gegen die Temperatur aufgetragen. Die Literaturwerte von ΔG_{Miz}^0 für die Mizellenbildung in reinen SDS-Lösungen sind Marcolongo *et al.* entnommen [76].

therm ab und der Betrag der Enthalpie wächst mit zunehmender Temperatur an. Im Gegensatz dazu nimmt $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ mit Erhöhung der Temperatur zu, bleibt aber im gesamten Temperaturbereich negativ. In diesem Experiment werden somit vergleichbare Trends wie bei den SC-Verdünnungsexperimenten beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen wird die Freie Mizellierungsenthalpie vom entropischen Beitrag dominiert. Mit steigender Temperatur verringert sich der entropische Anteil an ΔG_{Miz}^0 und der enthalpische nimmt zu. Ab einer Temperatur von 329 K verändert sich das Verhältnis der beiden Beiträge und die Freie Mizellierungsenthalpie wird maßgeblich durch die Enthalpie bestimmt. So wie sich der entropische Beitrag zu ΔG_{Miz}^0 mit der Temperatur verringert, nimmt auch die Entropieänderung ΔS_{Miz}^0 ab, was durch die fehlende Hydratisierungsstruktur der SDS-Moleküle begründet ist. Wie in Abschnitt 6.4 beschrieben, wird diese aufgelöst, da bei der erhöhten Temperatur die Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr ausreichend stabil sind. Die Mizellenbildung läuft bei allen Temperaturen exergonisch ab und stabilisiert das SDS-SWNT-System stärker als in reinen SDS-Lösungen [76]. Die stärker exergonische Ausprägung von ΔG_{Miz}^0 kann auf die Anwesenheit der SWNTs und deren Konzentration zurückgeführt werden. Darüber hinaus beeinflusst die CMC die freie Mizellierungsenthalpie, welche nur näherungsweise aus dem Maximum der Emissionsenergie bestimmt werden kann. Die thermodynamischen Größen bei der Bildung der SDS-SWNT-Mizellen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Die Bildung der SDS-SWNT-Mizellen stabilisiert die Suspension bei allen SDS-Konzentrationen gegenüber dem monomeren Zustand. Im Vergleich zu den SC-SWNT-Suspensionen ist der Energiegewinn durch die Mizellenbildung um ca. $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer. Die Bestimmung der CMC kann, da kein sigmoider Verlauf vorliegt, allerdings nicht mit einer Hill-Analyse erfolgen, wodurch weder die Anzahl der beteiligten Moleküle noch die Ausprägung der Kooperativität untersucht werden kann.

Tabelle 6.3: Die CMCs sind bei verschiedenen Temperaturen mit den daraus berechneten Werten von ΔG_{Miz}^0 , ΔH_{Miz}^0 , ΔS_{Miz}^0 und $-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ für die Mizellenbildung in einer SDS-SWNT-Suspension aufgelistet.

Temperatur / K	CMC / mmol · L ⁻¹	ΔG_{Miz}^0 / kJ · mol ⁻¹	ΔH_{Miz}^0 / kJ · mol ⁻¹	ΔS_{Miz}^0 / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$-T \cdot \Delta S_{\text{Miz}}^0$ / kJ · mol ⁻¹
299	4.85	-23.84	0.804	82.5	-24.6
305	4.65	-24.53	-2.06	73.6	-22.5
311	5.09	-24.56	-4.81	63.5	-19.7
318	5.19	-25.05	-8.68	51.4	-16.4
323	5.56	-25.10	-11.5	42.0	-13.6
329	6.02	-25.14	-14.9	31.3	-10.3

6.7 Diskussion der Resultate

In diesem Kapitel werden die kritischen Mizellenkonzentrationen und die thermodynamischen Parameter bei der Mizellenbildung von Tensid-SWNT-Suspensionen bestimmt. Die CMCs der Suspensionen werden bei verschiedenen Temperaturen mit Verdünnungsexperimenten ermittelt, indem Tensid-SWNT-Proben kontinuierlich mit Wasser verdünnt werden. Die Veränderungen in der SWNT-Umgebung werden dabei unter Verwendung der PL-Intensität und der Emissionsenergie der (6,5)-SWNTs als Sonden detektiert.

Die Emissionsenergie bleibt bei der Verdünnung von SC-SWNT-Suspensionen über weite Konzentrationsbereiche konstant, bis sich diese in einem sigmoiden Verlauf verringert und im Anschluss linear mit der SC-Konzentration abnimmt. Im Vergleich dazu besitzt die PL-Intensität zwar bei allen Verdünnungsexperimenten ein Minimum im Bereich der sigmoiden Abnahme der Emissionsenergie, aber sie wird auch durch die SWNT-Konzentration beeinflusst. Diese ist direkt proportional mit der OD am S₁-Übergang der SWNTs verknüpft. Je höher die OD ist, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten von Reabsorptionsprozessen. Um diese zu unterbinden, wird deshalb eine SWNT-Suspension mit einer OD von 0.05 (d = 10 mm) verwendet. Die SWNT-Konzentration beeinflusst aber nicht nur den Emissionsenergiebetrag der sigmoiden Abnahme, sondern auch die Lage von dessen Wendepunkt auf der SC-Konzentrationsachse. Dieser ist bei umso geringeren SC-Konzentrationen zu finden, je höher die SWNT-Konzentration ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die (6,5)-SWNTs Fremdkörper mit großer lipophiler Oberfläche in der SC-Umgebung sind. Die SC-Moleküle lagern sich bevorzugt an die SWNT-Oberfläche an und reduzieren so die repulsiven lipophil-hydrophil-Wechselwirkungen. Ein vergleichbarer Effekt wird auch bei der Bestimmung von Tensid-CMCs mit dem fluoreszierenden Pyren beobachtet [55, 91]. Unter Verwendung der Pyrenmoleküle als Fluoreszenzsensor werden dabei im Vergleich zu anderen Methoden geringere CMCs bei den gleichen Tensiden gemessen. Es ist umso wahrscheinlicher, dass sich die SC-Moleküle durch die Anlagerung an die SWNT-Oberfläche und die Ausbildung von SC-SWNT-Mizellen stabilisieren, je höher die SWNT-Konzentration und damit die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen von SC-Molekülen und SWNT-Oberfläche ist. Im Gegensatz dazu kann

die Verschiebung der Wendepunkte auf der SC-Konzentrationskala durch die adsorbierten SC-Moleküle ausgeschlossen werden. Da selbst bei vollständiger SWNT-Bedeckung um drei bis vier Größenordnungen weniger SC-Moleküle adsorbiert sind als frei in Lösung vorliegen, ist es nicht möglich, dass aufgrund dessen eine Verschiebung auf der Konzentrationskala von über $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen wird.

Danach wird überprüft, ob sich das System aus SC-Molekülen und den SWNTs während der Verdünnung im Gleichgewicht befindet. Hierfür wird in drei Experimenten jeweils die gleiche Wassermenge in verschiedenen Varianten (kontinuierlich oder in Aliquoten) zugegeben. Da sich bei der anschließenden Auftragung der Emissionsenergie gegen die SC-Konzentration keine Unterschiede zeigen, befindet sich das System bei der Messung der PL-Spektren mit einer Akquisitionsdauer von 1 s im Gleichgewicht.

Im Anschluss daran wird untersucht, ob die Verringerung der PL-Intensität und der Emissionsenergie durch die Verdünnung reversibel ist. Deshalb wird direkt an die Verdünnung der SC-SWNT-Suspensionen auf $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ anknüpfend eine Aufkonzentration mit einer SC-Lösung von $34.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt, bis die Ausgangskonzentration von $24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ wieder erreicht wird. Aufgrund der Konzentrationserhöhung nimmt die Emissionsenergie in einem sigmoiden Verlauf wieder den Ausgangswert an, wobei sich der Wendepunkt des sigmoiden Verlaufs bei höheren Konzentrationen als bei der Verdünnung befindet und die Steigung am Wendepunkt geringer ausfällt. Im Vergleich dazu erreicht die PL-Intensität den Ausgangswert nicht mehr. Sie fällt bis zum sigmoiden Verlauf der Emissionsenergie kontinuierlich ab, durchläuft an dessen Wendepunkt ein Minimum und wächst im Anschluss mit ansteigender Konzentration an. Die PL-Intensität zeigt somit ebenso wie die Emissionsenergie die Grenze der SC-Konzentration an, ab der sich die dielektrische Umgebung der SWNTs ändert, aber ihre Änderung verläuft nicht reversibel. Dies kann durch eine unzureichende Korrektur der PL-Intensität bezüglich der SWNT-Konzentration im Bereich unterhalb des sigmoiden Verlaufs erklärt werden, da sich dort die dielektrische Umgebung der Exzitonen ändert.

Die Änderung der dielektrischen Umgebung kann auf die Bildung von SC-SWNT-Mizellen zurückgeführt werden, da sich die SC-Konzentration am Wendepunkt der sigmoiden Energieabnahme nur um wenige $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ von den reinen SC-CMC-Literaturdaten unterscheidet und sigmoide Verläufe charakteristisch für den Wechsel zwischen zwei unterschiedlichen SWNT-Umgebungen sind [15, 77, 127]. Zudem liegen die SC-Konzentrationen in den Verdünnungsexperimenten unterhalb der CMCs für reine SC-Lösungen, was bei der Bestimmung der CMCs mit der Fluoreszenzeinschlusspektroskopie ebenfalls beobachtet wird [55, 91].

Die Verdünnungs- und Aufkonzentrationsexperimente werden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die CMCs der SC-SWNT-Suspensionen zu bestimmen. Die Emissionsenergie der SC-SWNT-Suspensionen verändert sich, wie aus Kapitel 5 bekannt ist, mit der Temperatur, weshalb die Kurven der Emissionsenergie auf den Ausgangswert normiert werden. Die Emissionsenergien bleiben konstant, bis sie sich mit einem sigmoiden Kurvenverlauf verringern. Die Abnahme der Emissionsenergie ist für alle Temperaturen konstant, weshalb anzunehmen ist, dass immer der gleiche Prozess, die Auflösung der Mizellenstruktur um die

SWNTs, der Auslöser für die Änderung der dielektrischen Umgebung ist. Zudem ist die Steigung am Wendepunkt bei allen Temperaturen gleich groß und durch die Hill-Analyse kann auf die Anzahl der beteiligten Moleküle n_H geschlossen werden, die in diesem Experiment ca. 64 beträgt. Die Anzahl der beteiligten Moleküle kann in der Realität ein Vielfaches davon betragen, da die Diffusion der Exzitonen auf der Nanoröhre eingeschränkt ist [29]. Somit wird durch die PL nur die Strukturveränderung einzelner SWNT-Segmente und nicht die Mizellenbildung auf der kompletten SWNT untersucht. Zudem klassifiziert der Hill-Koeffizient n_H die Bildung der SC-SWNT-Mizellen innerhalb des allosterischen Modells als positiv kooperativ, da $n_H = 64 \gg 1$ gilt und das Umschalten zwischen beiden Zuständen innerhalb eines kleinen Konzentrationsfensters erfolgt [62].

Im Anschluss an die sigmoide Abnahme verringert sich die Emissionsenergie linear mit der SC-Konzentration. Die Steigungen sind dabei zwar vergleichbar groß, aber durch die unterschiedlichen CMCs werden am Ende der Verdünnung bei der gleichen SC-Endkonzentration unterschiedliche Differenzen der Emissionsenergie zum Ausgangswert gemessen. Die anschließende Aufkonzentration mit einer SC-Lösung weist bei allen Temperaturen ein sigmoides Ansteigen der Emissionsenergie auf, welches im Vergleich zu den Verdünnungsexperimenten von einer Hysterese und geringeren Steigungen am Wendepunkt begleitet wird. Bei diesen Experimenten ist es temperaturabhängig, ob der Ausgangswert der Emissionsenergie wieder erreicht wird. Je höher die Temperatur, desto früher ist der sigmoide Anstieg abgeschlossen, weshalb bei niedrigen Temperaturen die initiale Emissionsenergie nicht mehr erreicht wird. Zudem ist die Steigung bei den niedrigen Temperaturen deutlich geringer als bei hohen Temperaturen, was ein Anzeichen dafür ist, dass die Mizellenbildung bei diesen Temperaturen kinetisch gehemmt ist.

Für die Ermittlung der thermodynamischen Größen werden deshalb nur die Daten aus den Verdünnungsexperimenten verwendet, um die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 zu berechnen. Die Mizellenbildung in der SC-SWNT-Suspension stabilisiert das System bei allen Temperaturen, da die Mizellenbildung exergonisch abläuft. Dabei steigt der Grad der Stabilisierung mit zunehmender Temperatur an. Im Anschluss daran werden die Beiträge zur Freien Mizellierungsenthalpie berechnet und damit aufgeschlüsselt, ob die Enthalpie oder der Entropiegewinn die Triebkraft für die Mizellenbildung ist. Bei niedrigen Temperaturen von 287 K bis 316 K bestimmt der entropische Beitrag ($-T \cdot \Delta S_{Miz}^0$) die Mizellenbildung, während bei höheren Temperaturen ab 322 K die Enthalpie dominiert. Diese Änderung der Triebkraft wird in der Literatur ebenfalls in Tensidlösungen bei der Mizellenbildung beobachtet und auf das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt [57, 85, 145, 146]. Dadurch ist die Hydrathülle der einzelnen Tensidmoleküle ungeordneter und durch die Neuordnung der SC-Moleküle in einer Mizelle fällt der Entropiegewinn ΔS_{Miz}^0 in Bezug auf die zahlreichen Wassermoleküle beim Übergang von der Hydrathülle ins Lösemittel geringer aus als bei niedrigeren Temperaturen.

Danach werden die thermodynamischen Parameter bei der Mizellenbildung in einer DOC-SWNT-Suspension auf die gleiche Weise wie beim strukturell verwandten SC untersucht. Hier-

für werden Verdünnungsexperimente durchgeführt, bei denen allerdings über einen großen Konzentrationsbereich von $72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $0.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ keinerlei Änderung der Emissionsenergie eintritt, obwohl beide CMCs bei $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in reinen DOC-Lösungen unterschritten werden [77]. Dieses Verhalten könnte einerseits darauf zurückgeführt werden, dass DOC im Vergleich zu SC eine hydrophile Gruppe weniger auf der von der SWNT abgewandten hydrophilen Molekülseite besitzt und so weniger Wasserstoffbrückenbindungen für die Stabilisierung einer Mizelle bereitstellen [56]. Andererseits kann die Desorption der DOC-Moleküle von der SWNT-Oberfläche gehemmt sein, da die DOC-Moleküle eine größere Affinität zu Kohlenstoffoberflächen aufweisen als SC-Moleküle [47, 95]. Was letztlich der Grund ist, kann nicht abschließend geklärt werden.

Zuletzt werden die thermodynamischen Parameter bei der Mizellenbildung in SDS-SWNT-Suspensionen ermittelt. Im Gegensatz zu den SC- und DOC-Systemen ist hier die Abhängigkeit der PL von der Temperatur noch nicht aus Kapitel 5 bekannt und wird wie bei den SC- und DOC-SWNT-Suspensionen bestimmt. Die PL-Intensität der SDS-SWNT-Suspensionen steigt durch die Verringerung der Temperatur von $54 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einen maximalen Wert an und verringert sich durch die fortlaufende Abkühlung auf $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder. Die weitere Verringerung der Temperatur auf $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$ mit anschließender Erhöhung auf über $19 \text{ }^\circ\text{C}$ wird durch eine Hysterese der PL-Intensität beschrieben. Die Emissionsenergie beträgt oberhalb von $26 \text{ }^\circ\text{C}$ konstante 1.265 eV und nimmt bei Verringerung der Temperatur auf $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$ sigmoid ab. Die Hysterese der PL-Intensität sowie der sigmoide Verlauf bei der Abkühlung und der anschließenden Temperaturerhöhung kennzeichnen die Änderung der dielektrischen Umgebung der Exzitonen aufgrund von signifikant unterschiedlichen SWNT-Umgebungen. Die Ursache dieser Änderung ist die Mizellenbildung ab einer Temperaturgrenze, da die SDS-Konzentration während des gesamten Experiments konstant ist. Damit existiert in SDS-SWNT-Suspensionen keine lineare Temperaturabhängigkeit der PL, aber mit diesem Experiment werden die Temperaturen ermittelt, ab denen sich bei definierten SDS-Konzentrationen SDS-SWNT-Mizellen ausbilden.

Die Verdünnungsexperimente mit den SDS-SWNT-Experimenten beginnen, der Korrelation zwischen PL und Temperatur entsprechend, bei der gleichen Emissionsenergie, welche auch bei der Verdünnung von $21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf ca. $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ konstant bleibt. Danach durchlaufen die Emissionsenergien ein Maximum und nehmen schließlich um ca. 25 meV ab. Die korrigierte PL-Intensität verringert sich während der Verdünnung bis zu einer Konzentration von ca. $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ geringfügig und durchläuft ebenso wie die Emissionsenergie ein Maximum, nach dem die PL-Intensität auf 10 % des Ausgangswerts abfällt. Ein vergleichbarer Rückgang der PL-Intensität und der Emissionsenergie wird in der Literatur nur von Schöppler *et al.* bei der salzinduzierten Aggregation von SC-SWNT-Suspensionen beobachtet [115]. In den SC-SWNT-Verdünnungsexperimenten fallen jedoch sowohl die Reduktion der PL-Intensität als auch die der Emissionsenergie um 20 % bzw. um 6 meV deutlich geringer aus. Deshalb ist anzunehmen, dass die SWNTs im SDS-Experiment nach der Auflösung der stabilisierenden Mizellenstruktur direkt aggregieren. Möglicherweise spielt die Aggregation in

den SC-Verdünnungsexperimenten ebenfalls eine Rolle, ist dort aber aufgrund der höheren Affinität der SC-Moleküle zu Kohlenstoffoberflächen im Vergleich zu den SDS-Molekülen gehemmt [15, 47, 95]. Da die Aggregation die Verringerung der Emissionsenergie beeinflusst, ist eine Analyse mit einer Hill-Anpassung nicht möglich, wodurch die Anzahl der an der Mizellenbildung beteiligten Moleküle nicht bestimmt werden kann. Zudem werden bei den SDS-SWNT-Suspensionen keine Anzeichen für kooperatives Verhalten beobachtet, da sich die Änderung der Emissionsenergie über einen breiten Konzentrationsbereich erstreckt. Deshalb wird die CMC bei diesen Experimenten näherungsweise als die SDS-Konzentration definiert, bei der das Maximum der Emissionsenergie auftritt. Mit den CMCs werden im Anschluss die Freien Mizellierungsenthalpien und deren enthalpische sowie entropische Beiträge berechnet. Die Mizellenbildung verläuft bei jeder Temperatur exergonisch und der Betrag der Freien Mizellierungsenthalpie ist bei jeder Temperatur für das SDS-SWNT-System ca. $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als für das SC-SWNT-System. Somit stabilisiert die Mizellenbildung das SDS-SWNT-System stärker als das SC-SWNT-System. ΔG_{Miz}^0 wird ebenso wie bei SC bei niedrigen Temperaturen entropisch dominiert, während bei höheren Temperaturen die exotherme Enthalpie die Ursache der Mizellenbildung ist. Dieser Umstand kann ebenso wie bei SC auf das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen und die veränderte Hydratisierung der Tensidmonomere zurückgeführt werden.

Mit den Experimenten in diesem Kapitel werden somit wichtige thermodynamische Größen bei der Mizellenbildung von Tensid-SWNT-Suspensionen wie die CMCs und die Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 bestimmt. In den SDS-SWNT-Suspensionen kann zusätzlich noch die Temperaturschwelle in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ermittelt werden, ab der die Mizellenbildung eintritt. Darüber hinaus verdeutlicht der temperaturabhängige Verlauf der PL-Emissionsenergie erneut, wie wichtig es bei der Angabe der Emissionsenergie von SWNT-Suspensionen ist, sowohl die Konzentration des Dispergiermittels als auch die Temperatur anzugeben.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren und verschiedenen Dispergierreagenzien anhand der Photolumineszenzemission der (6,5)-Nanoröhren untersucht. Um den Einfluss der verschiedenen Reagenzien auf die exzitonschen Eigenschaften und die PL-Emission zu quantifizieren, wurden die Dispergierreagenzien ausgetauscht, die Temperaturabhängigkeit bestimmt und die Konzentration der Reagenzien variiert.

In Kapitel 4 wurden die Dispergierreagenzien eines in eine Agarosegelmatrix eingebetteten, chiral angereicherten (6,5)-SWNT-Ensembles im Mikrofluidikkanal ausgetauscht. Die Vergleichbarkeit des Ensembles in einer 1.5 (m/v)%-igen SC-Umgebung mit kolloidal SC-stabilisierten SWNTs ist wegen der übereinstimmenden PL-Emissionseigenschaften gegeben. Wird der Kanal mit Wasser gespült, verringert sich die PL-Intensität um 80 % und die Emissionsenergie von 1.2583 eV auf 1.2429 eV. Beim Austausch einer 1.5 (m/V)%-igen DOC-Umgebung gegen Wasser nimmt die PL-Intensität ebenfalls ab und die PL-Emissionsenergie verringert sich von 1.2565 eV auf 1.2492 eV. In beiden Umgebungen entfernt der Wasserfluss die Tensidmoleküle von der Oberfläche, wobei die größere Emissionsenergie in wässriger Umgebung im DOC-Experiment im Vergleich zum SC-Experiment auf die unvollständige Desorption von der SWNT-Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die Austauschexperimente verlaufen reversibel und höhere Fließgeschwindigkeiten von Wasser verringern die Desorptionszeit und erhöhen die Desorptionsrate. Der instantane Anstieg der Emissionsenergie bei der Tensidadsorption weist Merkmale von kooperativem Verhalten auf, weshalb anzunehmen ist, dass sich in der Tensid-SWNT-Suspension Heteromizellen ausbilden, deren Kern die Nanoröhre mit kooperativ angelagerten Tensidmolekülen ist. Abschließend werden mit den immobilisierten SWNTs die Emissionsenergie und die PL-Intensität in verschiedenen Dispergierreagenzien und in Wasser verglichen. Die größte Emissionsenergie (1.2654 eV) und PL-Intensität (118 %) werden während des Wechsels von einer SDS- zu einer (GT)₁₆-Lösung gemessen. Dies kann auf die lückenlose Bedeckung der SWNT-Oberfläche mit einer heterogenen Schicht aus SDS-Molekülen und (GT)₁₆-Strängen zurückgeführt werden. In der reinen SDS-Umgebung emittieren die Nanoröhren Licht mit der zweitgrößten Energie (1.2623 eV), aber die PL-Intensität (58 %) liegt unter der in einer SC-Umgebung (100 %). Die Emissionsenergie in der SC-Umgebung ist mit 1.2575 eV geringer und davon abhängig, ob die SWNTs bereits mit (GT)₁₆-Strängen stabilisiert worden sind, da diese eine permanente Rotverschiebung der Emissionsenergie in der SC-Umgebung (1.2565 eV) sowie eine ca. 35 % verringerte PL-Intensität verursachen. In wässriger Umgebung beeinflussen die (GT)₁₆-Stränge die Emissionsenergie (1.2421 eV) nicht, aber nach erfolgtem

(GT)₁₆-Kontakt verringert sich die PL-Intensität permanent von ca. 26 % auf 14 %. Somit sind (GT)₁₆-Stränge wie die DOC-Moleküle schwer von der (6,5)-SWNT-Oberfläche zu entfernen.

In Kapitel 5 wurde die Anlagerung von Tensidmolekülen an die (6,5)-SWNT-Oberfläche in Suspensionen mit der Temperatursprungmethode untersucht [132, 133]. Die Temperatur im Mikrofluidikkanal wurde anhand der linearen Abnahme der Emissionsenergie SC- und DOC-stabilerter SWNTs bestimmt, welche durch die Desorption einzelner Tensidmoleküle bedingt ist, wenn die Suspensionstemperatur von 5 °C auf bis zu 60 °C erhöht wird. Im Temperatursprungexperiment weist die Emissionsenergie und damit die Suspensionstemperatur einen exponentiellen Anstieg beim Fluss vom kalten in den warmen Bereich des Mikrofluidikkanals auf, der mit den Werten in der CFD-Simulation übereinstimmt. Die Suspensionstemperatur ist in den verschiedenen Kanalgeometrien unabhängig von der Messposition im Mikrofluidikkanal und wird durch die absolute Position auf den Peltier-Elementen bestimmt. Zudem stimmen die im Kanal gemessenen Temperaturen für SC- und DOC-stabilisierte (6,5)-SWNTs überein, weshalb in diesem Experiment nicht die erwartete Einstellung eines Gleichgewichts wie in einem Temperatursprungexperiment der Fall, sondern die Momentantemperatur gemessen wird. Um die Einstellung des Gleichgewichts dennoch bestimmen zu können, muss die Probe mit einer größeren Rate erhitzt werden, was durch weitere Verringerung des Probenvolumens oder den Einsatz eines IR-Heizlasers möglich wäre.

Die schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen freien und auf der SWNT-Oberfläche adsorbierten Tensidmolekülen beim Temperatursprung zeigt, dass die SC- und DOC-(6,5)-SWNT-Suspensionen thermochrome Farbstoffe sind. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie ist es bei wissenschaftlichen Arbeiten wichtig, neben dem verwendeten Dispergierreagenz auch die Temperatur der SWNT-Suspension anzugeben.

In Kapitel 6 wurden die kritischen Mizellenkonzentrationen von Tensid-SWNT-Suspensionen in Verdünnungsexperimenten und daraus die thermodynamischen Bildungsparameter der Tensid-SWNT-Heteromizellen ermittelt. Während der kontinuierlichen Verdünnung mit Wasser wurde die Emissionsenergie der (6,5)-SC-SWNTs gemessen, welche oberhalb der CMC konstant ist, im Bereich der CMC sigmoid abnimmt und sich bei weiterer Verdünnung linear mit der SC-Konzentration verringert. Die CMC ist umso geringer, je höher die SWNT-Konzentration ist, weshalb die CMCs bei einer konstanten SWNT-Konzentration bestimmt wurden, der am S₁-Übergang eine OD von 0.05 (d = 10 mm) entsprach. Die CMCs wurden in einer Hill-Analyse am Wendepunkt des sigmoiden Verlaufs der Emissionsenergie ermittelt, der sich bei umso größeren SC-Konzentrationen befindet, je höher die Temperatur ist. Zusätzlich wird bei der Analyse der SC-SWNT-Mizellenbildung ein konstanter Hill-Koeffizient ($n_H = 64$) zwischen 287 K und 328 K erhalten. Die Mizellenbildung verläuft somit positiv kooperativ, aber die Anzahl der SC-Moleküle liegt signifikant unter den 1200 SC-Molekülen bei vollständiger Bedeckung einer 260 nm langen (6,5)-SWNT. Dies ist durch die eingeschränkte Diffusion der Exzitonen auf der SWNT zu erklären, weshalb nur ein Röhrensegment durch die PL beschrieben und die Anzahl der SC-Moleküle nur lokal detektiert wird [29]. Deswegen ist die SC-Molekülanzahl bei der Bildung einer SC-SWNT-Mizelle ein Vielfaches von 64. Für die Bestimmung der Freien Mizel-

lierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 wurden die CMCs aus den Verdünnungsexperimenten verwendet, da die Mizellenbildung bei der Aufkonzentration unterhalb von 25.6 °C kinetisch gehemmt ist. Da ΔG_{Miz}^0 bei allen Temperaturen negativ ist, stabilisiert die Bildung der Heteromizellen das System und der Betrag von ΔG_{Miz}^0 wächst mit zunehmender Temperatur an. Die Triebkraft für die Mizellenbildung ist bei Temperaturen über 322 K die Enthalpie, während unterhalb von 316 K der Entropiegewinn dominiert. Die Verdünnung einer DOC-SWNT-Suspension zeigt selbst bei einer Verringerung der DOC-Konzentration von 72 mmol · L⁻¹ auf 0.33 mmol · L⁻¹ keine Änderung der Emissionsenergie, obwohl dabei sowohl die primäre als auch die sekundäre CMC von DOC unterschritten werden. Die konstante Emissionsenergie ist auf die hohe Affinität der DOC-Moleküle zu Kohlenstoffoberflächen zurückzuführen, weshalb sie in diesem Experiment nicht desorbieren. Zuletzt wurden die Verdünnungsexperimente mit einer SDS-SWNT-Suspension durchgeführt und die thermodynamischen Parameter der Mizellenbildung bestimmt. Deren Emissionsenergie ist oberhalb von 26 °C konstant und verringert sich darunter sigmoid, weshalb die Verdünnungsexperimente oberhalb dieser Temperaturschwelle durchgeführt wurden. Die Emissionsenergie durchläuft bei den Verdünnungen ein Maximum und fällt danach ab, ohne ein Plateau zu erreichen. Dieser Verlauf ist auf eine Auflösung der Mizellen mit angeschlossener Nanoröhrenaggregation zurückzuführen, weshalb für die Ermittlung der CMC näherungsweise die Konzentration des Maximums verwendet wurde. Daraus ergibt sich bei jeder Temperatur eine negative Freie Mizellierungsenthalpie ΔG_{Miz}^0 , deren Beiträge analog zu SC bei kleineren Temperaturen als 323 K entropisch und bei höheren Temperaturen enthalpisch dominiert werden.

Somit ermöglichen die Experimente mit SC- und SDS-SWNT-Suspensionen die temperaturabhängige Bestimmung der CMC und damit die Berechnung der Freien Mizellierungsenthalpie sowie der zugehörigen enthalpischen und entropischen Beiträge. Zukünftig können mit den Verdünnungs- und Aufkonzentrationsexperimenten Tensid-SWNT-Systeme mit mehreren Tensiden untersucht werden. Hält man dabei eine Tensidkonzentration konstant und variiert die andere, kann durch die Messung der PL-Intensität und der PL-Emissionsenergie bestimmt werden, welches Tensid sich bei definierten Tensidkonzentrationsverhältnissen bevorzugt an die SWNTs anlagert. Zudem kann durch die Verwendung eines PLE-Aufbaus eine SWNT-Suspension mit mehreren Chiralitäten gleichzeitig untersucht werden. Somit kann bestimmt werden, bei welchen Konzentrationen sich die Tensidmoleküle an die einzelnen Chiralitäten anlagern.

8 Summary and outlook

The goal of this dissertation is to study the interplay between the SWNT surface and various dispersion agents. The influence of different surfactants on PL intensity and emission energy of (6,5)-SWNTs was quantified experimentally. The experiments are separated into three categories: surfactant exchange, determination of the temperature dependency of the PL, and the variation of surfactant concentration.

In chapter 4 experiments are presented in which the dispersion agents of chirally enriched (6,5)-SWNT ensembles, that are immobilized by agarose gel and placed in a microfluidic channel, are exchanged. The initial PL characteristics of the immobilized SWNTs in a 1.5 (m/V)% SC environment are comparable to those of colloidally stabilized SWNTs. Purging water through the microfluidic channel diminishes the PL intensity by 80 % and red shifts PL emission energy from 1.2583 eV to 1.2429 eV. The decrease of the PL intensity and emission energy from 1.2565 eV to 1.2492 eV are also observed if 1.5 (w/V)% DOC solution is exchanged for water. In both systems the water flow removes the surfactant layer from the SWNT-surface, although the emission energy is higher in the aqueous environment of the DOC-water exchange compared to the SC-water exchange due to incomplete surfactant desorption. The surfactant exchange is reversible, and higher water flow rates increase the desorption rate and decrease the desorption delay time. The surfactant adsorption is almost completed instantaneously and is accompanied by cooperativity features, which provide evidence for the cooperative formation of a hetero micelle consisting of a SWNT core with a surfactant shell. This chapter is closed by a comparison of the PL intensity and PL emission energy in different dispersing agents and water. The peak values for PL emission energy and PL intensity are measured when exchanging the SDS surfactant for (GT)₁₆ ssDNA (1.2654 eV, 118 %). They are caused by a complete coverage of the SWNT surface with a hetero-layer consisting of both species. The second highest PL emission energy is emitted in pure SDS environment (1.2623 eV) followed by SC environment (1.2575 eV). Regarding the PL intensity the opposite effect is observed. A SC shell (100 %) yields higher PL-intensities than the SDS shell (58 %). If the SWNTs had previously been in contact with the (GT)₁₆ ssDNA, the PL intensity was permanently reduced by 35 % in the SC environment and was accompanied by a permanent red shift of the PL emission energy to 1.2565 eV. The decreased PL intensity renders the water environment (1.2421 eV, 26 %) indistinguishable from the (GT)₁₆ ssDNA covered SWNTs (1.2421 eV, 14 %) because they now exhibit not only the same emission energy, but also an equally low intensity. The (GT)₁₆ ssDNA are expected to exhibit a high affinity to the SWNTs and like the DOC molecules cannot be removed completely from the SWNT surface.

In chapter 5 the attachment of surfactant molecules to the surface of colloiddally stabilized SWNTs is analyzed by using a temperature jump method [132, 133]. The temperature in the microfluidic channel was measured using the linear relationship between the temperature increase from 5 °C to 60 °C and the decrease of the PL emission energy of SC- and DOC-SWNT solutions, which is due to the desorption of single surfactant molecules. In temperature jump experiments, SWNTs displayed an exponential increase of PL emission energy upon leaving the cold zone and subsequently entering the hot zone of the microfluidic channel. This increase was transformed to a temperature value and is in accordance with the simulated temperature development. The solution temperature is independent of the channel position in different channel geometries but determined by the absolute position on the Peltier element. In addition, the use of DOC instead of SC as surfactant showed no difference in temperature development, which leads to the conclusion that instead of the equilibration process, the actual liquid temperature is measured since the former is too fast for this experimental approach. Possible solutions to these obstacles would be the further reduction of the sample volume or the use of an IR heating laser.

The instantaneous equilibration of free and adsorbed surfactant molecules allows to deduce the solution temperature. Thus, SC- and DOC-SWNT solutions can be used as thermochromic dyes. More importantly, the correlation of PL intensity and PL emission energy with temperature emphasizes the importance of providing solution temperatures alongside the dispersing agents and their respective concentrations in scientific studies.

In chapter 6, critical micelle concentrations of surfactant SWNT solutions are determined in dilution experiments. Afterwards, thermodynamic parameters of the SWNT surfactant hetero-micelle formation process are calculated. In these experiments, the PL emission energy of (6,5)-SC-SWNT solutions is constant above the CMC, decreases sigmoidally at the CMC and declines linearly afterwards with decreasing surfactant concentration. The CMC is lower if high SWNT concentrations are used. Therefore the CMCs in this work were determined, using a fixed SWNT concentration yielding an OD of 0.05 ($d = 10$ nm) at the S_1 excitonic transition. Hill analysis was used to identify the CMC at the inflection point of the sigmoidal PL emission energy decrease, which is shifted to higher SC-concentrations with increasing temperature. Another result of the analysis is the constant Hill-coefficient ($n_H = 64$) of micelle formation in the temperature range from 287 K to 328 K. In conclusion, the hetero-micelles form cooperatively although the aggregation number is significantly lower than the 1200 surfactant molecules needed for the complete coverage of a 260 nm long (6,5)-SWNT. This is explained by investigating the diffusion range of the excitons, which is limited and smaller than the length of a SWNT [29]. Thus, it is only possible to describe a SWNT segment instead of the complete SWNT by detecting the excitonic PL. Therefore, the n_H value of 64 only represents one segment of the SWNT and needs to be extrapolated to describe the whole SWNT. The CMCs of the dilution experiments were used to calculate the micellar Gibbs energies ΔG_{Miz}^0 , since the micelle formation in the titration experiments is kinetically hindered below 25.6 °C. ΔG_{Miz}^0 is negative at all temperatures indicating a system stabilization by the micelle formation

while the magnitude of this stabilization increases with temperature. At temperatures above 322 K, ΔG_{Miz}^0 is dominated by the enthalpic contribution while the micelle formation is driven entropically below 316 K. The same experiment was conducted using DOC as dispersion agent, but showed no difference in the PL emission energy in the concentration range from $72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ passing both the primary and the secondary CMCs of a pure DOC solution. The constant emission energy is traced back to the strong affinity of DOC to carbon surfaces preventing the desorption from the SWNT surface in this experiment. The final experiments of this chapter feature the dilution of SDS-SWNT solutions and the calculation of the thermodynamic parameters. The dilution experiments were carried out above $26 \text{ }^\circ\text{C}$, since the emission energy is constant above this threshold and diminishes by cooling with sigmoidal shape. At first, the PL emission energy is nearly constant followed by displaying a maximum and a subsequent decrease without leveling out at a plateau. This progress can be explained by reaching the CMC of the solution directly followed by SWNT aggregation. Since this transition shape prevents the determination of the CMC as inflection point, it is approximately defined as concentration at the PL emission energy maximum. By using these CMC values, ΔG_{Miz}^0 was calculated. As ΔG_{Miz}^0 is always negative, the micelle formation provides a stabilization of the SDS-SWNT System, which is driven entropically below 323 K and dominated by enthalpy at higher temperatures.

In conclusion, dilution experiments allow for the temperature dependent determination of CMCs and calculation of ΔG_{Miz}^0 with corresponding entropic and enthalpic contributions. If these experiments are conducted using a PLE setup and a polydisperse SWNT solution, it will be possible to determine preferred surfactant concentrations for chirality dependent SWNT stabilization. Furthermore, it is possible to examine surfactant mixtures stabilizing SWNTs. By varying one concentration and measuring PL intensity and PL emission energy, the surfactant stabilizing the SWNT can be determined for each surfactant composition.

Literaturverzeichnis

- [1] Bajpai, D. und Tyagi, V. Laundry detergents: An overview. *Journal of Oleo Science*, 56 (7):327–340, 2007. <http://dx.doi.org/10.5650/jos.56.327>.
- [2] Bonard, J.-M.; Stora, T.; Salvétat, J.-P.; Maier, F.; Stöckli, T.; Duschl, C.; Forró, L.; de Heer, W. A. und Châtelain, A. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 9 (10):827–831, 1997. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19970091014>.
- [3] Arnold, M. S.; Stupp, S. I. und Hersam, M. C. Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. *Nano Letters*, 5 (4):713–718, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/nl050133o>.
- [4] Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I. und Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1 (1):60–65, 2006. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.52>.
- [5] Green, A. A. und Hersam, M. C. Ultracentrifugation of single-walled nanotubes. *Materials Today*, 10 (12):59 – 60, 2007. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70309-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70309-7).
- [6] Hartleb, H.; Kröker, K. und Hertel, T. Density gradient ultracentrifugation and stability of SWNT–peptide conjugates. *Chemical Physics Letters*, 535:131–135, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.071>.
- [7] Haggemueller, R.; Rahatekar, S. S.; Fagan, J. A.; Chun, J.; Becker, M. L.; Naik, R. R.; Krauss, T.; Carlson, L.; Kadla, J. F.; Trulove, P. C.; Fox, D. F.; DeLong, H. C.; Fang, Z.; Kelley, S. O. und Gilman, J. W. Comparison of the quality of aqueous dispersions of single wall carbon nanotubes using surfactants and biomolecules. *Langmuir*, 24 (9):5070–5078, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/la703008r>.
- [8] Duque, J. G.; Hamilton, C. E.; Gupta, G.; Crooker, S. A.; Crochet, J. J.; Mohite, A.; Htoon, H.; Obrey, K. A. D.; Dattelbaum, A. M. und Doorn, S. K. Fluorescent single-walled carbon nanotube aerogels in surfactant-free environments. *ACS Nano*, 5 (8):6686–6694, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/nn202225k>.
- [9] O’Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B. und Smalley, R. E. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297 (5581):593–596, 2002. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1072631>.

- [10] Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W. und Mioskowski, C. Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. *Science*, 300 (5620):775–778, 2003. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1080848>.
- [11] Xu, Z.; Yang, X. und Yang, Z. A molecular simulation probing of structure and interaction for supramolecular sodium dodecyl sulfate/single-wall carbon nanotube assemblies. *Nano Letters*, 10 (3):985–991, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/nl9041005>.
- [12] Lin, S. und Blankschtein, D. Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Physical Chemistry B*, 114 (47):15616–15625, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/jp1076406>.
- [13] Angelikopoulos, P. und Bock, H. The science of dispersing carbon nanotubes with surfactants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:9546–9557, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP23436J>.
- [14] Kato, Y.; Niidome, Y. und Nakashima, N. Thermodynamics of the exchange of solubilizers on single-walled carbon nanotubes. *Chemistry Letters*, 40 (7):730–732, 2011. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.730>.
- [15] Oh, H.; Sim, J. und Ju, S.-Y. Binding affinities and thermodynamics of noncovalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants. *Langmuir*, 29 (35):11154–11162, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/la4022933>.
- [16] Saito, R.; Dresselhaus, G. und Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, 1. Auflage, 1998.
- [17] Saito, R. und Kataura, H. *Carbon nanostructures: Synthesis, structure, properties and application*, Band 80. Springer Verlag, Heidelberg, 2001.
- [18] Haug, H. und Koch, S. W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, 2009.
- [19] Dukovic, G.; Wang, F.; Song, D.; Sfeir, M. Y.; Heinz, T. F. und Brus, L. E. Structural dependence of excitonic optical transitions and band-gap energies in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5 (11):2314–2318, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0518122>.
- [20] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. und Jorio, A. Exciton photophysics of carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58 (1):719–747, 2007. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104628>.
- [21] Ando, T. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66 (4):1066–1073, 1997. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.66.1066>.

- [22] Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. und Weisman, R. B. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298 (5602):2361–2366, 2002. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1078727>.
- [23] Scholes, G. D. und Rumbles, G. Excitons in nanoscale systems. *Nature Materials*, 5 (9):683–696, 2006. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1710>.
- [24] Ando, T. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74 (3):777–817, 2005.
- [25] Ando, T. und Uryu, S. Theory of excitons in carbon nanotubes. *physica status solidi (c)*, 6 (1):173–180, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200879805>.
- [26] Guldi, D. M. und Martin, N. *Carbon nanotubes and related structures*, Kapitel 1, 1–26. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1. Auflage, 2010.
- [27] Perebeinos, V.; Tersoff, J. und Avouris, P. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92:257402, 2004. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.257402>.
- [28] Cagnet, L.; Tsyboulski, D. A.; Rocha, J.-D. R.; Doyle, C. D.; Tour, J. M. und Weisman, R. B. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316 (5830):1465–1468, 2007. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1141316>.
- [29] Hertel, T.; Himmelein, S.; Ackermann, T.; Stich, D. und Crochet, J. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4 (12):7161–7168, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101612b>.
- [30] Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, 9:14–19, 1950. <http://dx.doi.org/10.1039/DF9500900014>.
- [31] Choi, J. H. und Strano, M. S. Solvatochromism in single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 90 (22):223114, 2007. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2745228>.
- [32] Silvera-Batista, C. A.; Wang, R. K.; Weinberg, P. und Ziegler, K. J. Solvatochromic shifts of single-walled carbon nanotubes in nonpolar microenvironments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:6990–6998, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/B927053A>.
- [33] Liu, K.; Deslippe, J.; Xiao, F.; Capaz, R. B.; Hong, X.; Aloni, S.; Zettl, A.; Wang, W.; Bai, X.; Louie, S. G.; Wang, E. und Wang, F. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nature Nanotechnology*, 7 (5):325–329, 2012. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.52>.
- [34] Ohno, Y.; Iwasaki, S.; Murakami, Y.; Kishimoto, S.; Maruyama, S. und Mizutani, T. Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant. *physica status solidi (b)*, 244 (11):4002–4005, 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200776124>.

- [35] Ohno, Y.; Iwasaki, S.; Murakami, Y.; Kishimoto, S.; Maruyama, S. und Mizutani, T. Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73:235427, 2006. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235427>.
- [36] Chiashi, S.; Watanabe, S.; Hanashima, T. und Homma, Y. Influence of gas adsorption on optical transition energies of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8 (10):3097–3101, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801074j>.
- [37] Atkins, P. und de Paula, J. *Atkins' physical chemistry*, Kapitel 22, 804–807. Oxford University Press, 8. Auflage, 2006.
- [38] Cambré, S.; Santos, S. M.; Wenseleers, W.; Nugraha, A. R. T.; Saito, R.; Cognet, L. und Lounis, B. Luminescence properties of individual empty and water-filled single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6 (3):2649–2655, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/nn300035y>.
- [39] Lüer, L.; Crochet, J.; Hertel, T.; Cerullo, G. und Lanzani, G. Ultrafast excitation energy transfer in small semiconducting carbon nanotube aggregates. *ACS Nano*, 4 (7):4265–4273, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/nn100674h>.
- [40] Koyama, T.; Miyata, Y.; Asaka, K.; Shinohara, H.; Saito, Y. und Nakamura, A. Ultrafast energy transfer of one-dimensional excitons between carbon nanotubes: a femtosecond time-resolved luminescence study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:1070–1084, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP22781E>.
- [41] Mehlenbacher, R. D.; Wu, M.-Y.; Grechko, M.; Laaser, J. E.; Arnold, M. S. und Zanni, M. T. Photoexcitation dynamics of coupled semiconducting carbon nanotube thin films. *Nano Letters*, 13 (4):1495–1501, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/nl304591w>.
- [42] Grechko, M.; Ye, Y.; Mehlenbacher, R. D.; McDonough, T. J.; Wu, M.-Y.; Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. und Zanni, M. T. Diffusion-assisted photoexcitation transfer in coupled semiconducting carbon nanotube thin films. *ACS Nano*, 8 (6):5383–5394, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/nn4041798>.
- [43] Schöppler, F. E. *Photolumineszenzmikroskopie und -spektroskopie halbleitender Kohlenstoffnanoröhren*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bvb:20-opus-73329>.
- [44] Hefner, T. *Einfluss von Dispergierungsmethode und Rohmaterialaufreinigung auf die Beschaffenheit einwandiger Kohlenstoffnanorohrsuspensionen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bvb:20-opus-105839>.

- [45] Bang, J. H. und Suslick, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*, 22 (10):1039–1059, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [46] Arnold, M. S.; Suntivich, J.; Stupp, S. I. und Hersam, M. C. Hydrodynamic characterization of surfactant encapsulated carbon nanotubes using an analytical ultracentrifuge. *ACS Nano*, 2 (11):2291–2300, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800512t>.
- [47] Sasaki, Y.; Igura, T.; Miyassu, Y.-I.; Lee, S.; Nagadome, S.; Takiguchi, H. und Sugihara, G. The adsorption behavior of four bile salt species on graphite in water—evaluation of effective hydrophobicity of bile acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 5 (5):241–247, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-7765\(95\)01218-5](http://dx.doi.org/10.1016/0927-7765(95)01218-5).
- [48] Rastogi, R.; Kaushal, R.; Tripathi, S.; Sharma, A. L.; Kaur, I. und Bharadwaj, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2):421–428, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>.
- [49] Cheng, Q.; Debnath, S.; Gregan, E. und Byrne, H. J. Ultrasound-assisted SWNTs dispersion: Effects of sonication parameters and solvent properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (19):8821–8827, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/jp101431h>.
- [50] Duque, J. G.; Densmore, C. G. und Doorn, S. K. Saturation of surfactant structure at the single-walled carbon nanotube surface. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (45):16165–16175, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/ja106836f>.
- [51] Fagan, J. A.; Zheng, M.; Rastogi, V.; Simpson, J. R.; Khripin, C. Y.; Silvera Batista, C. A. und Hight Walker, A. R. Analyzing surfactant structures on length and chirality resolved (6,5) single-wall carbon nanotubes by analytical ultracentrifugation. *ACS Nano*, 7 (4):3373–3387, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/nn4002165>.
- [52] Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E. und Tassi, N. G. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials*, 2 (5):338–342, 2003. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat877>.
- [53] Zheng, M.; Jagota, A.; Strano, M. S.; Santos, A. P.; Barone, P.; Chou, S. G.; Diner, B. A.; Dresselhaus, M. S.; Mclean, R. S.; Onoa, G. B.; Samsonidze, G. G.; Semke, E. D.; Usrey, M. und Walls, D. J. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly. *Science*, 302 (5650):1545–1548, 2003. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1091911>.
- [54] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2147453.htm. Aufgerufen am 19.09.2015.

- [55] Sugioka, H.; Matsuoka, K. und Moroi, Y. Temperature effect on formation of sodium cholate micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259 (1):156–162, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00191-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00191-1).
- [56] Mukhopadhyay, S. und Maitra, U. Chemistry and biology of bile acids. *Current Science*, 87 (12):1666–1683, 2004. http://www.currentscience.ac.in/Downloads/download_pdf.php?titleid=id_087_12_1666_1683_0.
- [57] Paula, S.; Sues, W.; Tuchtenhagen, J. und Blume, A. Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: A high sensitivity titration calorimetry study. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (30):11742–11751, 1995. <http://dx.doi.org/10.1021/j100030a019>.
- [58] Mukerjee, P.; Moroi, Y.; Murata, M. und Yang, A. Y. S. Bile salts as atypical surfactants and solubilizers. *Hepatology*, 4 (S2):61S–65S, 1984. <http://dx.doi.org/10.1002/hep.1840040811>.
- [59] Perutz, M. F. Mechanisms of cooperativity and allosteric regulation in proteins. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 22:139–237, 1989. <http://dx.doi.org/10.1017/S0033583500003826>.
- [60] Shinkai, S.; Ikeda, M.; Sugasaki, A. und Takeuchi, M. Positive allosteric systems designed on dynamic supramolecular scaffolds: Toward switching and amplification of guest affinity and selectivity. *Accounts of Chemical Research*, 34 (6):494–503, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/ar000177y>.
- [61] Whitty, A. Cooperativity and biological complexity. *Nature Chemical Biology*, 4 (8):435–439, 2008. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-435>.
- [62] Hunter, C. A. und Anderson, H. L. What is cooperativity? *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (41):7488–7499, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200902490>.
- [63] Chou, K.-C. Low-frequency resonance and cooperativity of hemoglobin. *Trends in Biochemical Sciences*, 14 (6):212, 1989. [http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004\(89\)90026-1](http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004(89)90026-1).
- [64] Connors, K. A.; Paulson, A. und Toledo-Velasquez, D. Complexing of α -cyclodextrin with sym-4,4'-disubstituted biphenyls. *Journal of Organic Chemistry*, 53 (9):2023–2026, 1988. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00244a033>.
- [65] Benson, S. W. Statistical factors in the correlation of rate constants and equilibrium constants. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (19):5151–5154, 1958. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01552a035>.
- [66] Rebek, J.; Costello, T.; Marshall, L.; Wattlely, R.; Gadwood, R. C. und Onan, K. Allosteric effects in organic chemistry: binding cooperativity in a model for subunit interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 107 (25):7481–7487, 1985. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00311a043>.

- [67] Bisson, A. P.; Hunter, C. A.; Morales, J. C. und Young, K. Cooperative Interactions in a Ternary Mixture. *Chemistry – A European Journal*, 4 (5):845–851, 1998. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291521-3765%2819980515%294:5%3C845::AID-CHEM845%3E3.0.CO;2-%23/abstract>.
- [68] Hill, A. V. The combinations of haemoglobin with oxygen and with carbon monoxide. I. *Biochemical Journal*, 7 (5):471–480, 1913. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1550542/>.
- [69] Taketa, K. und Pogell, B. M. Allosteric inhibition of rat liver fructose 1,6-diphosphatase by adenosine 5'-monophosphate. *Journal of Biological Chemistry*, 42 (2):651–662, 1965. <http://www.jbc.org/content/240/2/651.citation>.
- [70] Fennel Evans, D. und Wennerström, H. *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology and technology meet*. WILEY-VCH, 2. Auflage, 1999.
- [71] Nguyen, N.-T. und Wereley, S. T. *Fundamentals and applications of microfluidics*. Artech House INC., Norwood, MA 02062, 1. Auflage, 2002.
- [72] Shah, S.; Jamroz, N. und Sharif, Q. Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178 (1–3):199–206, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00697-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00697-X).
- [73] Mukerjee, P. The thermodynamics of micelle formation in association colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 66 (7):1375–1376, 1962. <http://dx.doi.org/10.1021/j100813a513>.
- [74] Harrap, B. S. und O'Donnell, I. J. On the permeability of cellophane membranes to sodium dodecyl sulfate solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 58 (12):1097–1099, 1954. <http://dx.doi.org/10.1021/j150522a013>.
- [75] Emerson, M. F. und Holtzer, A. On the ionic strength dependence of micelle number. *Journal of Physical Chemistry*, 69 (11):3718–3721, 1965. <http://dx.doi.org/10.1021/j100895a010>.
- [76] Marcolongo, J. P. und Mirenda, M. Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment. *Journal of Chemical Education*, 88 (5):629–633, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/ed900019u>.
- [77] Matsuoka, K. und Moroi, Y. Micelle formation of sodium deoxycholate and sodium ursodeoxycholate (Part 1). *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1580 (2–3):189–199, 2002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388198101002037>.

- [78] Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J. und Tondre, C. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (9):905–922, 1976. <http://dx.doi.org/10.1021/j100550a001>.
- [79] Helenius, A.; McCaslin, D. R.; Fries, E. und Tanford, C. [63] Properties of detergents. In L. P. Sidney Fleischer, Hg., *Biomembranes Part G: Bioenergetics: Biogenesis of Mitochondria, Organization, and Transport*, Band 56 von *Methods in Enzymology*, 734–749. Academic Press, 1979. [http://dx.doi.org/10.1016/0076-6879\(79\)56066-2](http://dx.doi.org/10.1016/0076-6879(79)56066-2).
- [80] Coello, A.; Meijide, F.; Rodriguez Nunez, E. und Vazquez Tato, J. Aggregation behavior of sodium cholate in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 97 (39):10186–10191, 1993. <http://dx.doi.org/10.1021/j100141a046>.
- [81] Li, G. und McGown, L. B. A new approach to polydispersity studies of sodium taurocholate and sodium taurodeoxycholate aggregates using dynamic fluorescence anisotropy. *Journal of Physical Chemistry*, 97 (25):6745–6752, 1993. <http://dx.doi.org/10.1021/j100127a028>.
- [82] Hao, L.; Lu, R.; Leaist, D. G. und Poulin, P. R. Aggregation number of aqueous sodium cholate micelles from mutual diffusion measurements. *Journal of Solution Chemistry*, 26 (2):113–125, 1997. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02767916>.
- [83] Reis, S.; Moutinho, C. G.; Matos, C.; de Castro, B.; Gameiro, P. und Lima, J. L. Noninvasive methods to determine the critical micelle concentration of some bile acid salts. *Analytical Biochemistry*, 334 (1):117–126, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ab.2004.07.017>.
- [84] Turro, N. J. und Yekta, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society*, 100 (18):5951–5952, 1978. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00486a062>.
- [85] Carey, M. C. und Small, D. M. Micellar properties of sodium fusidate, a steroid antibiotic structurally resembling the bile salts. *Journal of Lipid Research*, 12 (5):604–613, 1971. <http://www.jlr.org/content/12/5/604.abstract>.
- [86] Moroi, Y.; Sato, K. und Matuura, R. Solubilization of phenothiazine in aqueous surfactant micelles. *Journal of Physical Chemistry*, 86 (13):2463–2468, 1982. <http://dx.doi.org/10.1021/j100210a045>.
- [87] Blow, D. M. und Rich, A. Studies on the formation of helical deoxycholate complexes^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society*, 82 (14):3566–3571, 1960. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01499a023>.

- [88] Igimi, H. und Carey, M. C. pH-solubility relations of chenodeoxycholic and ursodeoxycholic acids: physical-chemical basis for dissimilar solution and membrane phenomena. *Journal of Lipid Research*, 21 (1):72–90, 1980. <http://www.jlr.org/content/21/1/72.abstract>.
- [89] Terech, P.; Smith, W. G. und Weiss, R. G. Small-angle scattering study of aqueous gels of sodium lithocholate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92:3157–3162, 1996. <http://dx.doi.org/10.1039/FT9969203157>.
- [90] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id\\$t=default-doc.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$id=022830](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default-doc.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=022830). Aufgerufen am 19.09.2015.
- [91] Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y. und Sakai, M. Solubilization of benzene, naphthalene, anthracene, and pyrene in 1-dodecanesulfonic acid micelle. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (8):2372–2376, 1995. <http://dx.doi.org/10.1021/j100008a020>.
- [92] Bouchard, D.; Zhang, W.; Powell, T. und Rattanaudompol, U.-s. Aggregation kinetics and transport of single-walled carbon nanotubes at low surfactant concentrations. *Environmental Science & Technology*, 46 (8):4458–4465, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/es204618v>.
- [93] Grossiord, N.; van der Schoot, P.; Meuldijk, J. und Koning, C. E. Determination of the surface coverage of exfoliated carbon nanotubes by surfactant molecules in aqueous solution. *Langmuir*, 23 (7):3646–3653, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/la062684f>.
- [94] Green, A. A. und Hersam, M. C. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Letters*, 9 (12):4031–4036, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902200b>.
- [95] Sasaki, Y.; Nagata, H. D.; Fujii, Y.-K.; Lee, S.; Nagadome, S. und Sugihara, G. A thermodynamic study on the adsorption behavior of four bile salt species on graphite in water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 9 (3–4):169–176, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7765\(97\)00011-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7765(97)00011-8).
- [96] Jeng, E. S.; Moll, A. E.; Roy, A. C.; Gastala, J. B. und Strano, M. S. Detection of DNA hybridization using the near-infrared band-gap fluorescence of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 6 (3):371–375, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/nl051829k>.
- [97] Schöppler, F.; Mann, C.; Hain, T. C.; Neubauer, F. M.; Privitera, G.; Bonaccorso, F.; Chu, D.; Ferrari, A. C. und Hertel, T. Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (30):14682–14686, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/jp205289h>.
- [98] Duque, J. G.; Cognet, L.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Nicholas, N.; Schmidt, H. K. und Pasquali, M. Stable luminescence from individual carbon nanotubes in acidic, basic, and

- biological environments. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (8):2626–2633, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0777234>.
- [99] Silvera-Batista, C. A.; Weinberg, P.; Butler, J. E. und Ziegler, K. J. Long-term improvements to photoluminescence and dispersion stability by flowing SDS-SWNT suspensions through microfluidic channels. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (35):12721–12728, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/ja903705k>.
- [100] Nguyen, N.-T. Micro-optofluidic lenses: A review. *Biomicrofluidics*, 4 (3):031501, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3460392>.
- [101] Liberale, C.; Cojoc, G.; Bragheri, F.; Minzioni, P.; Perozziello, G.; La Rocca, R.; Ferrara, L.; Rajamanickam, V.; Di Fabrizio, E. und Cristiani, I. Integrated microfluidic device for single-cell trapping and spectroscopy. *Scientific Reports*, 3 (1258):1–6, 2013. <http://dx.doi.org/10.1038/srep01258>.
- [102] Vyawahare, S.; Griffiths, A. D. und Merten, C. A. Miniaturization and parallelization of biological and chemical assays in microfluidic devices. *Chemistry & Biology*, 17 (10):1052–1065, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chembiol.2010.09.007>.
- [103] Choong, C.-L.; Milne, W. I. und Teo, K. B. Review: carbon nanotube for microfluidic lab-on-a-chip application. *International Journal of Material Forming*, 1 (2):117–125, 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/s12289-008-0379-3>.
- [104] Li, P.; Lei, N.; Sheadel, D. A.; Xu, J. und Xue, W. Integration of nanosensors into a sealed microchannel in a hybrid lab-on-a-chip device. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166–167:870–877, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.047>.
- [105] Pfund, D.; Rector, D.; Shekarriz, A.; Popescu, A. und Welty, J. Pressure drop measurements in a microchannel. *AIChE Journal*, 46 (8):1496–1507, 2000. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460803>.
- [106] Yang, L.; Li, M.; Qu, Y.; Dong, Z. und Li, W. J. Carbon nanotube-sensor-integrated microfluidic platform for real-time chemical concentration detection. *Electrophoresis*, 30 (18):3198–3205, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.200900126>.
- [107] Fu, Q. und Liu, J. Integrated single-walled carbon nanotube/microfluidic devices for the study of the sensing mechanism of nanotube sensors. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (28):13406–13408, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0525686>.
- [108] Chopra, S.; McGuire, K.; Gothard, N.; Rao, A. M. und Pham, A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Applied Physics Letters*, 83 (11):2280–2282, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1610251>.

- [109] Homma, Y.; Hanashima, T. und Chiashi, S. Suspended single-wall carbon nanotubes as a sensor of molecular adsorption. *Sensors and Materials*, 21 (7):331–338, 2009. <http://myukk.org/SM0773.html>.
- [110] Barone, P. W.; Baik, S.; Heller, D. A. und Strano, M. S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nature Materials*, 4 (1):86–92, 2005. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1276>.
- [111] Barone, P. W.; Yoon, H.; Ortiz-García, R.; Zhang, J.; Ahn, J.-H.; Kim, J.-H. und Strano, M. S. Modulation of single-walled carbon nanotube photoluminescence by hydrogel swelling. *ACS Nano*, 3 (12):3869–3877, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/nn901025x>.
- [112] Ando, T. Effects of environmental dielectric screening on optical absorption in carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43 (3):798–803, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2010.07.055>.
- [113] Chen, Q.; Saltiel, C.; Manickavasagam, S.; Schädler, L. S.; Siegel, R. W. und Yang, H. Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (1):91–97, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.028>.
- [114] Bergler, F. F.; Schöppler, F.; Brunecker, F. K.; Hailman, M. und Hertel, T. Fluorescence spectroscopy of gel-immobilized single-wall carbon nanotubes with microfluidic control of the surfactant environment. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (25):13318–13323, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/jp403711e>.
- [115] Schöppler, F.; Rühl, N. und Hertel, T. Photoluminescence microscopy and spectroscopy of individualized and aggregated single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics*, 413:112–115, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.08.011>.
- [116] Li, H.; Hain, T. C.; Muzha, A.; Schöppler, F. und Hertel, T. Dynamical contact line pinning and zipping during carbon nanotube coffee stain formation. *ACS Nano*, 8 (6):6417–6424, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/nn501957y>.
- [117] Homma, Y.; Chiashi, S. und Kobayashi, Y. Suspended single-wall carbon nanotubes: synthesis and optical properties. *Reports on Progress in Physics*, 72 (6):066502, 2009. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/72/6/066502>.
- [118] Shaver, J.; Kono, J.; Portugall, O.; Krstić, V.; Rikken, G. L. J. A.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S. und Perebeinos, V. Magnetic brightening of carbon nanotube photoluminescence through symmetry breaking. *Nano Letters*, 7 (7):1851–1855, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/nl070260f>.
- [119] Serwer, P. Agarose gels: Properties and use for electrophoresis. *Electrophoresis*, 4 (6):375–382, 1983. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.1150040602>.

- [120] Pernodet, N.; Maaloum, M. und Tinland, B. Pore size of agarose gels by atomic force microscopy. *Electrophoresis*, 18 (1):55–58, 1997. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.1150180111>.
- [121] Maaloum, M.; Pernodet, N. und Tinland, B. Agarose gel structure using atomic force microscopy: Gel concentration and ionic strength effects. *Electrophoresis*, 19 (10):1606–1610, 1998. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.1150191015>.
- [122] Fernández, E.; López, D.; Mijangos, C.; Duskova-Smrckova, M.; Ilavsky, M. und Dusek, K. Rheological and thermal properties of agarose aqueous solutions and hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46 (3):322–328, 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.21370>.
- [123] Perneti, M.; Poncelet, D.; Thouand, G.; Annesini, M. C. und Merli, C. Characterization of agarose as immobilization matrix model for a microbial biosensor. *Hemijska industrija*, 57 (12):600–604, 2003. <http://dx.doi.org/10.2298/HEMIND0312600P>.
- [124] Kestin, J.; Sokolov, M. und Wakeham, W. A. Viscosity of liquid water in the range $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7 (3):941–948, 1978. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555581>.
- [125] Bergler, F. F. *Photolumineszenzstudien an Kohlenstoffnanoröhren in mikrofluidischer Umgebung*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010.
- [126] Perebeinos, V.; Tersoff, J. und Avouris, P. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5 (12):2495–2499, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/nl051828s>.
- [127] Kato, Y.; Inoue, A.; Niidome, Y. und Nakashima, N. Thermodynamics on soluble carbon nanotubes: How do DNA molecules replace surfactants on carbon nanotubes? *Scientific Reports*, 2 (733):1–7, 2012. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00733>.
- [128] Kato, Y.; Niidome, Y. und Nakashima, N. Spectroscopic analysis of two distinct equilibrium states for the exchange reaction of sodium cholate and oligo-DNA on single-walled carbon nanotubes. *ChemPhysChem*, 14 (8):1652–1655, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201300020>.
- [129] Ulbricht, H.; Kriebel, J.; Moos, G. und Hertel, T. Desorption kinetics and interaction of Xe with single-wall carbon nanotube bundles. *Chemical Physics Letters*, 363 (3-4):252–260, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01175-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01175-2).
- [130] Zacharia, R.; Ulbricht, H. und Hertel, T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B*, 69:155406, 2004. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155406>.

- [131] Eigen, M. *Nobel Lectures: Immeasurably fast reactions*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1967/eigen-lecture.html.
- [132] Czerlinski, G. und Eigen, M. Eine Temperatursprungmethode zur Untersuchung chemischer Relaxation. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63 (6):652–661, 1959. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19590630603/abstract>.
- [133] Eigen, M.; Hammes, G. G. und Kustin, K. Fast reactions of imidazole studied with relaxation spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 82 (13):3482–3483, 1960. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01498a063>.
- [134] Froese, A.; Schon, A. H. und Eigen, M. Kinetic studies of protein-dye and antibody-hapten interactions with the temperature-jump method. *Canadian Journal of Chemistry*, 40 (9):1786–1797, 1962. <http://dx.doi.org/10.1139/v62-273>.
- [135] Kirschner, K.; Eigen, M.; Bittman, R. und Voigt, B. The binding of nicotinamide-adenine dinucleotide to yeast D-glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase: temperature-jump relaxation studies on the mechanism of an allosteric enzyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 56 (6):1661–1667, 1966. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.56.6.1661>.
- [136] Narayanan, R.; Zhu, L.; Velmurugu, Y.; Roca, J.; Kuznetsov, S. V.; Prehna, G.; Lapidus, L. J. und Ansari, A. Exploring the energy landscape of nucleic acid hairpins using laser temperature-jump and microfluidic mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (46):18952–18963, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ja301218e>.
- [137] Miralles, V.; Huerre, A.; Malloggi, F. und Jullien, M.-C. A review of heating and temperature control in microfluidic systems: Techniques and applications. *Diagnostics*, 3 (1):33–67, 2013. <http://dx.doi.org/10.3390/diagnostics3010033>.
- [138] Pennell, T.; Suchyna, T.; Wang, J.; Heo, J.; Felske, J. D.; Sachs, F. und Hua, S. Z. Microfluidic chip to produce temperature jumps for electrophysiology. *Analytical Chemistry*, 80 (7):2447–2451, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/ac702169t>.
- [139] Spataru, C. D. und Léonard, F. Tunable band gaps and excitons in doped semiconducting carbon nanotubes made possible by acoustic plasmons. *Physical Review Letters*, 104:177402, 2010. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.177402>.
- [140] Velve-Casquillas, G.; Costa, J.; Carlier-Grynkorn, F.; Mayeux, A. und Tran, P. T. Chapter 11 - A fast microfluidic temperature control device for studying microtubule dynamics in fission yeast. In L. Cassimeris und P. Tran, Hg., *Microtubules: in vivo*, Band 97 von *Methods in Cell Biology*, 185–201. Academic Press, 2010. [http://dx.doi.org/10.1016/S0091-679X\(10\)97011-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0091-679X(10)97011-8).

- [141] Khandurina, J.; McKnight, T. E.; Jacobson, S. C.; Waters, L. C.; Foote, R. S. und Ramsey, J. M. Integrated system for rapid PCR-based DNA analysis in microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 72 (13):2995–3000, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/ac991471a>.
- [142] Stocker, T. K. G. *Entwicklung eines Mikrofluidikchips zur Photolumineszenzspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [143] Lorenz, H.; Despont, M.; Fahrni, N.; Brugger, J.; Vettiger, P. und Renaud, P. High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS. *Sensors and Actuators A: Physical*, 64 (1):33–39, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)80055-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-4247(98)80055-1).
- [144] Roxbury, D.; Tu, X.; Zheng, M. und Jagota, A. Recognition ability of DNA for carbon nanotubes correlates with their binding affinity. *Langmuir*, 27 (13):8282–8293, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/la2007793>.
- [145] Nusselder, J. J. H. und Engberts, J. B. Toward a better understanding of the driving force for micelle formation and micellar growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148 (2):353–361, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90174-K](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(92)90174-K).
- [146] Jolicoeur, C. und Philip, P. R. Enthalpy-Entropy compensation for micellization and other hydrophobic interactions in aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 52 (10):1834–1839, 1974. <http://dx.doi.org/10.1139/v74-262>.

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich allen ein herzliches Dankeschön aussprechen, die mich bei der Anfertigung der Dissertation unterstützt haben oder immer wieder dafür gesorgt haben, dass sich bei mir gute Laune ausgebreitet hat.

Prof. Dr. **Tobias Hertel** gilt mein Dank dafür, dass ich in seiner Arbeitsgruppe meine Promotion durchführen konnte. Er begrenzte mich nicht auf rein physikalisch-chemische Fragestellungen, sondern erlaubte mir das interdisziplinäre Forschen und die Entwicklung neuer Techniken. Darüber hinaus hat er mich angespornt neue Wege zu beschreiten und es mir ermöglicht meine Forschungsergebnisse auf Konferenzen zu präsentieren.

Dr. **Friedrich Schöppler** danke ich für das freundschaftliche Verhältnis und die hervorragende Betreuung von der Diplomarbeit bis zum Abschluss meiner Dissertation inklusive des Korrekturlesens. Alle unsere wissenschaftlichen bis hin zu den sinnbefreiten Diskussionen waren bereichernd und haben mir enormen Spaß bereitet. Dein Humor und die Mitwirkung in der Essgruppe haben unser gemeinsames Arbeitsumfeld positiv belastet und auch öde Phasen erträglich gemacht.

Sabine Stahl, du gute Seele unserer WG, hast mich sowohl als tolle Freundin als auch beruflich während der ganzen Dissertation mit qualitativ hochwertigen Proben, unzähligen Ausflügen zur Essensbeschaffung und interessanten Gesprächen begleitet. Dein Engagement dabei war für mich unentbehrlich und ist es auch für die restliche Arbeitsgruppe.

Dr. Frank Brunecker und **Dr. Christoph Mann**, ihr seid dafür verantwortlich, dass ich vier Jahre im besten (und vermutlich sportlichsten) Büro arbeiten konnte. Die gegenseitigen Hilfestellungen und unsere Diskussionen in unserer Südseitensommersauna werde ich vermissen.

Florian Späth, selten habe ich so eine Frohnatur wie dich kennengelernt, mit der ich so exquisit feiern gehen konnte. Danke auch für den reibungslosen Ablauf im gemeinsamen Forschungslabor und die Möglichkeit meine Fähigkeiten beim Aufbau meines PL-Setups zu trainieren.

Meinen lieben Arbeitskollegen **Dr. Dominik Stich**, **Dr. Kristin Kröker**, **Dr. Timo Hefner**, **Dr. Holger Hartleb**, **Daniel Schilling**, **Dr. Nicolas Rühl**, **Imge Namal**, **Han Li** und der neuen Generation **Kerstin Müller**, **Klaus Eckstein**, **Matthias Kastner** sowie **Melanie Achsnich** sage ich Dankeschön für die tollen Freundschaften, die angenehme Zeit mit euch und unsere gemeinsamen Unternehmungen.

Zum Glück konnte ich in meiner Zeit als Doktorand auch Diplom- und Bachelorarbeiten sowie Praktika betreuen. **Thomas Stocker**, **Wolfram Nahrath**, **Matthias Müller**, **Dominika Roos** und **Annika Goy** es hat Spaß gemacht mit euch zu forschen. Danke dafür, dass ihr so engagiert wart und zuverlässig gemessen habt, um meine Forschungsprojekte zu unterstützen.

Sabine Walther, Sabine Fuchs und **Belinda Böhm**, ihr wisst immer, wo man etwas suchen muss, um es im Dickicht von Anträgen oder Schränken voller optischer Bauteile zu finden. Vielen Dank für die Hilfe in allen organisatorischen Belangen, bei der Abwicklung von Bestellungen, bei der Mitarbeit in Forschungsprojekten und vor allem für euer offenes Ohr bei Problemen.

Für interessante Gespräche, schnelle Problemlösungen und unkomplizierte Hilfe bei feinmechanischen, elektronischen und handwerklichen Projekten aller Art bedanke ich mich bei **Wolfgang Liebler, Katharina Schreckling, Ralf Kohrmann, Rainer Eck, Jürgen Zimmermann, Peter Lang** und **Gerhard Bömmel**. Wir Doktoranden sind froh, so kompetente Werkstätten direkt im Haus zu haben.

Dr. Tilman Hain du bist nicht nur ein geschätzter Freund und Fußballexperte mit gebremst optimistischem Blickwinkel, sondern vor allem auch ein sehr zuverlässiger und akribischer Korrektor. Vielen Dank für die Zeit, die du für mich geopfert hast. Ich wünsche dir alles Gute als Patentanwalt, ich könnte mir für diese Aufgabe keinen Besseren vorstellen.

Meinen weiteren Korrekturlesern **Dr. Jens Giegerich, Sabine Schulz** und **Simone Futter** danke ich für die investierte Zeit und die guten Verbesserungsvorschläge.

Meiner Freundin **Dr. Kathrin Fischer** danke ich für ihre gewissenhaften Korrekturen, die direkt zur besseren Lesbarkeit der Dissertation geführt haben. Viel mehr noch bedanke ich mich bei dir für die schöne gemeinsame Zeit, die Unterstützung und das Verständnis während des Schreibens. Du bist eine wichtige Säule für mich und ein toller Rückhalt in schwierigen Zeiten. Bei meiner Mutter **Gudrun Bergler** bedanke ich mich für den bedingungslosen Zusammenhalt von Anbeginn des Studiums bis zum Abschluss meiner Promotion. Es ist grandios so unkompliziert in den schwersten Phasen unterstützt zu werden und auch auf den familiären Rückhalt meiner Schwester **Martina Bergler** vertrauen zu können.