

Stabilisierung von CdS Nanopartikeln mittels Pluronic P123

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

vorgelegt von
Bernhard Schummer

aus Würzburg

Würzburg, Januar 2020



Eingereicht am: 31.01.2020
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Randolph Hanke
 2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
- der Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Trefzger

1. Prüfer: Prof. Dr. Randolph Hanke
 2. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
 3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Kadler
- im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 27.11.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am:

1. Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Stabilisierung von Cadmiumsulfid (CdS) mit Pluronic P123, einem Polymer.

CdS ist ein Halbleiter, der zum Beispiel in der Photonik und bei optischen Anwendungen eingesetzt wird und ist deshalb äußerst interessant, da seine Bandlücke als Nanopartikel verschiebbar ist. Für die Photovoltaik ist es ein attraktives Material, da es im sichtbaren Licht absorbiert und durch die Bandlückenverschiebung effektiver absorbieren kann [1–3]. Dies ist unter dem Namen Quantum Size Effekt bekannt [4–6]. Als Feststoff ist CdS für einen solchen Anwendungsbereich weniger geeignet, zumal der Effekt der Bandlückenverschiebung dort nicht auftritt. Wissenschaftler bemühen sich deshalb CdS als Nanopartikeln zu stabilisieren, weil CdS in wässrigen Lösungen ein stark aggregierendes System, also stark hydrophob ist.

Es wurden zwei Kriterien für die erfolgreiche Stabilisierung von CdS festgelegt. Zum einen muss das CdS homogen im Medium verteilt sein und darf nicht agglomerieren. Zum anderen, müssen die CdS Nanopartikel kleiner als 100 Å sein.

In meiner Arbeit habe ich solche Partikel hergestellt und stabilisiert, d.h. verhindert, dass die Partikel weiterwachsen und gleichzeitig ihre Bandlücke verschoben wird. Die Herausforderung liegt nicht in der Herstellung, aber in der Lösung von CdS im Trägerstoff, da CdS in den meisten Flüssigkeiten nicht löslich ist und ausfällt. Die Stabilisierung in wässrigen Lösungen wurde das erste Mal durch Herrn Prof. Dr. Rempel mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) erfolgreich durchgeführt [7]. Mit EDTA können jedoch nur sehr kleine Konzentrationen stabilisiert werden. Zudem können Parameter wie Größe und Geschwindigkeit der Reaktion beim Stabilisieren der CdS-Nanopartikel nicht angepasst oder beeinflusst werden.

Dieses Problem ist dem, vieler medizinischer Wirkstoffe sehr ähnlich, die in hohen Konzentrationen verabreicht werden sollen, aber nicht oder nur schwer in Wasser löslich sind (Bsp. Kurkumin) [8]. Ein vielversprechender Lösungsweg ist dort, die Wirkstoffe in große Trägerpartikel (sog. Mizellen) einzuschleusen, die ihrerseits gut löslich sind [9]. In meiner Arbeit habe ich genau diesen Ansatz für CdS verfolgt. Als Trägerpartikel/Mizelle wurde das bekannte Copolymer Pluronic P123 (P123) verwendet. Aus dieser Pluronic Produktreihe wird P123 gewählt, da es die größte Masse bei gleichzeitig höchstem Anteil von Polypropylenoxid PPO im Vergleich zur Gesamtkettenlänge hat [10]. P123 ist ein ternäres Polyether oder Dreiblockcopolymer und wird von BASAF industriell produziert. Es besteht aus drei Blöcken, dem mittlere Block Polypropylenoxid (PPO) und den beiden äußeren Blöcken Polyethylenoxid (PEO). Der Buchstabe P steht für pastös, die ersten beiden Ziffern in P123 mit 300 multipliziert ergeben das molare Gewicht und die letzte Ziffer mit 10 multipliziert entspricht dem prozentualen Gewichtsanteil PEO. Die Bildung von Mizellen aus den P123 Molekülen kann bewusst über geringe Temperaturänderungen gesteuert werden. Bei ungefähr Raumtemperatur liegen Mizellen vor [11], die sich bei höheren Temperaturen von sphärischen in wurmartige Mizellen umwandeln [12]. Oberhalb einer Konzentration von 30 Gewichtsprozent (wtp) bilden die Mizellen außerdem einen Flüssigkristall [10, 13]. Ich habe in meiner Arbeit zunächst P123 mit Hilfe von Röntgenstreuung untersucht. Anders als andere Methoden gibt Röntgenstreuung direkten Aufschluss über die Morphologie der Stoffe. Röntgenstreuung kann die Mischung von P123 mit CdS abbilden und lässt darauf schließen,

ob das Ziel erreicht werden konnte, stabile CdS Nanopartikel in P123 zu binden.

Für die Stabilisierung der Nanopartikel ist es zunächst notwendig die richtigen Temperaturen für die Ausgangslösungen und gemischten Lösungen zu finden. Dazu muss P123 viel genauer untersucht werden, als der momentane Kenntnisstand in der Literatur. Zu diesem Zweck als auch für die Analyse des stabilisierten CdS habe ich ein neues Instrument am LRM entwickelt, sowie eine temperierbare Probenumgebung für Flüssigkeiten fürs Vakuum, um morphologische Eigenschaften aus Streuamplituden und -winkeln zu entschlüsseln. Diese Röntgenstreuungsanlage wurde konzipiert und gebaut, um auch im Labor P123 in kleinen Konzentrationen messen zu können. Röntgenkleinwinkelstreuung eignet sich besonders als Messmethode, da die Probe mit einer hohen statistischen Relevanz in Flüssigkeit und in verschiedenen Konzentrationen analysiert werden kann.

Für die Konzentrationen 5, 10 und 30 wtp konnte das temperaturabhängige Verhalten von P123 präzise mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) gemessen und dargestellt werden. Für 5 wtp konnten die Größen der Unimere und Mizellen bestimmt werden. Trotz der nicht vorhandenen Absolutkalibration für diese Konzentration konnten dank des neu eingeführten Parameters κ eine Dehydrierung der Mizellen mit steigender Temperatur abgeschätzt, sowie eine Hysterese zwischen dem Heizen und Abkühlen festgestellt werden. Für die Konzentration von 10 wtp wurden kleinere Temperaturschritte gewählt und die Messungen zusätzlich absolut kalibriert. Es wurden die Größen und Streulängendichten (SLD) der Unimere und Mizellen präzise bestimmt und ein vollständiges Form-Phasendiagramm erstellt (siehe Abb. 9.11). Auch für diese Konzentration konnte eine Hysterese eindeutig an der Größe, SLD und am Parameter κ gezeigt werden, sowie eine Dehydrierung des Mizellenkerns. Dies beweist, dass der Parameter κ geeignet ist, um bei nicht absolut kalibrierten Messungen, Aussagen über die Hydrierung und Hysterese komplexer Kern-Hülle Modelle zu machen. Für die Konzentration von 30 wtp konnte zwischen 23 °C und 35 °C eine FCC Struktur nachgewiesen werden. Dabei vergrößert sich die Gitterkonstante der FCC Struktur von 260 Å auf 289 Å in Abhängigkeit der Temperatur.

Durch das Mischen zweier Lösungen, zum einen CdCl₂ und 30 wtp P123 und zum anderen Na₂S und 30 wtp P123, konnte CdS erfolgreich stabilisiert werden. Mit einer Kamera wurde die Gelbfärbung der Lösung, und somit die Bildung des CdS, in Abhängigkeit der Zeit untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass das Bilden der CdS Nanopartikel je nach Konzentration und Temperierprogramm zwischen 30 und 300 Sekunden dauert und einer logistischen Wachstumsfunktion folgt. Höhere Konzentrationen CdS bewirken einen schnelleren Anstieg der Wachstumsfunktion. Mittels UV-Vis Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Bandlücke von CdS mit steigender Konzentration konstant bei 2,52 eV bleibt. Eine solche Verschiebung der Bandlücke von ungefähr 0,05 eV im Vergleich zum Festkörper, deutet auf einen CdS Partikeldurchmesser von 80 Å hin. Mit SAXS konnte gezeigt werden, dass sich die flüssigkristalline Struktur des P123 bei zwei verschiedenen Konzentrationen CdS, von 0,005 und 0,1 M, nicht ändert. Das CdS wird zwischen den Mizellen, also durch die Bildung des Flüssigkristalls, und im Kern der Mizelle aufgrund seiner Hydrophobizität stabilisiert. Die Anfangs definierten Kriterien für eine erfolgreiche Stabilisierung wurden erfüllt.

P123 ist ein hervorragend geeignetes Polymer, um hydrophobes CdS, sowohl durch die Bildung eines Flüssigkristalls, als auch im Kern der Mizelle zu stabilisieren.

2. Abstract

Aim of this work was the stabilization of cadmium sulphide (CdS) with Pluronic P123, a polymer.

CdS is a semiconductor, which is used for photonics and for optical applications. It is highly interesting since its band gap can be shifted if it has the size of a nanoparticle. Due to this band gap shift and the fact that CdS is absorbing in the visible range, it is highly attractive material [1–3]. This is known as the quantum size effect [4–6]. As a solid, CdS is less interesting in this area because of the non-existing band gap shift. Scientists endeavor to stabilize CdS as a nanoparticle, since CdS is hydrophobic in aqueous solutions and thus a strongly aggregating system.

Two criteria of a successful stabilization process were set. Firstly, CdS has to be homogeneously distributed in the solution and must not aggregate. Secondly, the nanoparticles must be smaller than 100 Å.

During my thesis I produced such particles and stabilized them homogeneously in an aqueous solution, which meant to hinder the further growth of those nanoparticles while shifting their band gap. The challenge is not the production, but the encapsulation of CdS in a carrier, since CdS is not soluble in most solutions and precipitates. Such a stabilization in an aqueous solution was succeeded by Prof. Dr. Rempel with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as a stabilizer for the first time [7]. But with EDTA only very small concentrations of CdS can be stabilized. Moreover, properties like size and reaction speed during the stabilization of the CdS nanoparticles cannot be adjusted or influenced.

This problem is also known from medical agents, which should be administered in high doses, but are not or barely soluble in water like Curcumin [8]. A promising solution is to encapsulate these medical agents in big carrier, so-called micelles [9], which themselves are soluble in water. In my thesis I followed this approach for CdS.

As a carrier/micelle the well known copolymer Pluronic P123 was used. Compared to other Pluronics, P123 was chosen since it offers the biggest mass with the highest proportion of polypropylene oxide (PPO) compared to the total chain length [10]. P123 is a ternary polyether and is produced industrially by BASF. It consists of three blocks, where the middle one is PPO and the outer blocks are polyethylene oxide (PEO). The letter P stands for pasty while the first two numbers in P123 multiplied with 300 equal the molar mass and the last number multiplied with 10 equals the mass proportion of PEO. The formation of micelles can be triggered on purpose with a change in temperature. Micelles are present at approximately room temperature [11], which transform from spherical to worm-like micelles at higher temperatures [12]. Above a certain concentration of 30 weight percent, the micelles will form a liquid crystal [10, 13].

In my work I first examined P123 with X-ray scattering. Unlike other methods, X-ray scattering gives direct information about the morphology of the substances. X-ray scattering can also be used to study the mixture of P123 with CdS and indicates, whether the goal of encapsulate stable CdS nanoparticles in P123 could be achieved.

To stabilize the nanoparticles, it is first necessary to find the right temperatures for both the starting point and the end point of the stabilization process. For this purpose, P123 has

to be examined much more precisely than the current state of knowledge in the literature. For this purpose as well as for the analysis of the stabilized CdS, I have developed a new instrument at the chair of X-ray microscopy, as well as a temperature controllable sample holder for liquids in vacuum to decipher morphological properties from scattering amplitudes and angles. This X-ray scattering system was designed and built in order to be able to measure P123 in small concentrations in the laboratory. Small-angle X-ray scattering is particularly suitable as a measurement method, since the sample can be analyzed with a high statistical relevance in liquid and in various concentrations.

For the concentrations 5, 10 and 30 wtp, the temperature-dependent behavior of P123 could be precisely measured and presented using small-angle X-ray scattering. The sizes of the unimers and micelles could be determined for 5 wtp without an absolute calibration. With a newly introduced parameter κ , the dehydration of the micelles with increasing temperature could be estimated, despite the lack of the absolute calibration for this concentration, as well as a hysteresis between heating and cooling. Smaller temperature steps were chosen for the concentration of 10 wtp, furthermore the measurements were also absolutely calibrated. The sizes and scattering length densities (SLDs) of the unimers and micelles were precisely determined and a complete shape-phase diagram was created (see Fig. 9.11). Also for this concentration, a hysteresis was clearly shown in terms of size, SLD and the parameter κ , as well as dehydration of the micellar nucleus. This proves that the parameter κ is suitable for making statements about the hydrogenation and hysteresis of complex core-shell models in the case of measurements that are not absolutely calibrated. For the concentration of 30 wtp an FCC structure could be detected between 23 °C and 35 °C. The lattice constant of the FCC structure increases from 260 Å to 289 Å depending on the temperature.

By mixing two solutions, CdCl₂ in a 30 wtp P123 and Na₂S in 30 wtp P123, CdS could be successfully stabilized. The yellow coloration of the solution, and thus the formation of CdS, was examined as a function of time with the help of a camera. It was found that the formation of the CdS nanoparticles takes between 30 and 300 seconds, depending on the concentration and temperature protocol and follows a logistical growth function. Higher concentrations of CdS cause a more rapid increase in growth function. Using UV-Vis spectroscopy it could be shown that the band gap of CdS remains constant at 2.52 eV with increasing concentration. The shift in the band gap of approximately 0.05 eV compared to the solid state, indicates a CdS particle diameter of 80 Å. With SAXS it could be shown that the liquid-crystalline structure of the P123 does not change at two different concentrations of CdS, of 0.005 and 0.1 M. The CdS is stabilized between the micelles due to the formation of the liquid crystal and in the core of the micelles due to their hydrophobicity. The initially defined criteria for successful stabilization were met.

P123 is an excellent polymer to stabilize hydrophobic CdS nanoparticles, both through the formation of a liquid crystal and in the core of the micelles.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	1
2. Abstract	3
3. Motivation	1
4. Theoretische Grundlagen	3
4.1. Photonen: Welle oder Teilchen?	3
4.2. Röntgenstrahlen mit Wellencharakter	3
4.3. Wechselwirkung von Photonen mit Materie	4
4.3.1. Photoeffekt	5
4.3.2. Compton-Streuung	7
4.3.3. Thomson- und Rayleigh-Streuung	8
4.3.4. Totaler Wirkungsquerschnitt	11
5. SAXS - small angle x-ray scattering	13
5.1. Streutheorie an einem Verbund von Elektronen	13
5.2. Streuung im Experiment	16
5.2.1. Differentieller Wirkungsquerschnitt	16
5.2.2. Kohärenz	17
5.3. Formfaktoren	19
5.3.1. Atomarer Formfaktor	19
5.3.2. Molekularer Formfaktor	19
5.3.3. Streuung an Partikeln in Lösung	21
5.4. Strukturfaktor	22
5.5. Absolut gestreute Intensität	23
5.6. Differentieller Wirkungsquerschnitt in einer realen Messung	23
5.7. SAXS-Anlage am Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie	24
5.7.1. Röntgenquelle	24
5.7.2. Göbelspiegel	25
5.7.3. Kollimation	26
5.7.4. Probenkammer und Probenhalter	27
5.7.5. Detektoren	27
5.7.6. Spezifikationen	28
5.7.7. Absolutkalibration	28
5.7.8. Datenreduktion	29
5.8. Fitmodelle	30
5.8.1. Unimere	30
5.8.2. Sphärische Mizellen	31
5.8.3. Zylindrische Mizellen	32
5.8.4. Darstellung der unterschiedlichen Modelle	32
5.8.5. Dehydrationsparameter für SAXS Messungen ohne Absolutkalibration	33

6. WAXS - wide angle x-ray scattering	35
6.1. Der ideale Kristall	35
6.1.1. Kristallstruktur	35
6.1.2. Beugung am Kristall	37
6.1.3. Amplitude der gebeugten Welle	37
6.2. WAXS an der SAXS-Anlage	40
7. UV-Vis Spektroskopie	41
7.1. Grundlagen	41
7.2. Messaufbau	42
8. Probensystem	43
8.1. Ternäre Polyether	43
8.1.1. Polyether in Lösung	43
8.1.2. Pluronic P123	44
8.2. Cadmiumsulfid	53
9. SAXS-Messungen an verschiedenen Konzentrationen Pluronic P123	55
9.1. 5 wtp	55
9.2. 10 wtp	61
9.3. 30 wtp	70
10. Stabilisierung von Cadmiumsulfid mit Pluronic P123	79
10.1. Mischmethode	79
10.2. Zeitabhängige Messungen der Synthese von CdS	81
10.3. UV-Vis Messungen von CdS stabilisiert mit 30 wtp P123	84
10.4. SAXS von CdS stabilisiert mit P123	87
10.4.1. 0,005M CdS stabilisiert mit 30wtp P123	87
10.4.2. 0,01M CdS stabilisiert mit 30wtp P123	90
10.4.3. 0,005M CdS stabilisiert mit 23wtp P123	92
11. Zusammenfassung	95
Glossar	99
A. Anhang	i
A.1. Tabellen	i
A.2. Veröffentlichungen	v
A.3. Konferenzbeiträge	vi
A.3.1. Proceeding Papers	vi
A.3.2. Vorträge	vi
A.3.3. Poster	vi
Literaturverzeichnis	xi
Danksagung	xxi

3. Motivation

Hydrophobe Partikel oder Moleküle in wässrigen Lösungen zu stabilisieren, ist für die Medizin und Technik von großer Bedeutung. In der Medizin werden immer mehr Wirkstoffe entwickelt, die hydrophob sind und somit stabilisiert werden müssen, bevor sie verabreicht werden können [9]. Denn hydrophobe Moleküle würden andernfalls in Lösung agglomerieren und verklumpen. Polymere, die Mizellen bilden, eignen sich durch ihre Kern-Hüllen Struktur, um Wirkstoffe in ihrem hydrophoben Kern zu stabilisieren [14–16]. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind jedoch noch nicht lückenlos erforscht. In der Zukunft müssen weitere neue Systeme zum Stabilisieren hydrophober Stoffe gefunden und erforscht werden.

Zusätzlich zur medizinischen Anwendung gibt es in der Technik bei optischen Anwendungen die unterschiedlichsten Nanopartikel, die aufgrund ihrer Größe besondere Eigenschaften aufweisen, wie den Quantum Size Effect [4–6]. Dieser tritt dann auf, wenn der Wannier Excitonenradius größer als der Partikelradius ist. Die Bandlücke verschiebt sich auf grund des Quantum Size Effects und somit die Wellenlänge, bei der dieser Stoff Licht absorbiert. Bei Solarzellen beispielsweise könnten so höhere Effizienzen erzielt werden, da ein größerer Anteil des sichtbaren Lichtes absorbiert werden kann. Cadmiumsulfid (CdS) als Halbleiter, zeigt den Quantum Size Effekt [6] und kann vielseitig eingesetzt werden [1–3]. Nanopartikel wie CdS, würden, wenn sie hydrophob sind, in wässrigen Lösungen agglomerieren. Um den Effekt, der nur bei Nanopartikeln auftritt, zu erhalten, müssen diese aufgrund ihrer hydrophoben Natur stabilisiert werden.

Es wurden zwei Kriterien für die erfolgreiche Stabilisierung von CdS festgelegt. Zum einen muss das CdS homogen im Medium verteilt sein und darf nicht agglomerieren. Zum anderen, müssen die CdS Nanopartikel kleiner als 100 Å sein, da erst dann eine Verschiebung der Bandlücke auftritt.

In wässrigen Lösungen ist es bisher lediglich gelungen CdS mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zu stabilisieren [7]. Bei dieser Synthese kann weder die Größe noch die Nukleationsgeschwindigkeit durch das EDTA beeinflusst werden. Dreiblock-Copolymere mit einer Kern-Hülle-Struktur und einem ABA Aufbau eignen sich dagegen besonders gut, wenn der mittlere Block stark hydrophob ist und die beiden äußeren Monomere hydrophil sind. Ihr Verhalten kann oft durch Temperatur, Konzentration und vom Salzgehalt in der Lösung gesteuert werden [17, 18]. Dadurch kann die Dynamik der Nukleation bzw. die Bildung der CdS Nanopartikel beeinflusst werden.

Interessant ist hier die Produktreihe Pluronic von BASF, da sie großindustriell hergestellt wird und nicht giftig ist [19]. Sie wird in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt wie beispielsweise in der Medizin [20–22], in der Entwicklung von Materialien [23, 24] oder um Nanopartikel herzustellen [25]. Aus dieser Pluronic Produktreihe wird P123 ein Dreiblockcopolymer, bestehend aus dem mittleren Block Polypropylenoxid (PPO) und den beiden äußeren Blöcken Polyethylenoxid (PEO), gewählt, da es die größte Masse bei gleichzeitig dem höchsten Anteil von PPO im Vergleich zur Gesamtkettenlänge hat [10] und Mizellen bildet [26]. So soll gewährleistet werden, dass CdS in dem hydrophoben Kern aufgenommen wird. Aus der Literatur ist nur grob das Verhalten von P123 bekannt [11, 27, 28]. Bei tiefen Temperaturen von ungefähr 2-3 °C liegt P123 in Wasser als unelongierte Kette vor. Einige dieser Ketten

formen sich in Abhängigkeit von der Konzentration bei der kritischen Mizellationstemperatur zu Mizellen um [10, 13]. Bei ungefähr Raumtemperatur liegen Mizellen vor [11], die sich von sphärischen zu wurmartigen Mizellen umwandeln [12]. Bei höheren Konzentrationen ab 27 Gewichtsprozent bilden sich hexagonale und kubische Strukturen [29]. Diese wurden hauptsächlich detailliert an Oberflächen untersucht, jedoch nicht im Volumen [27, 30]. Um die genauen Temperaturen in Abhängigkeit der Konzentration für die Synthese von CdS festzulegen, sind viel detailliertere Untersuchungen der Form- und Phasenumwandlungen notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wird P123 über den momentanen Kenntnisstand der Literatur hinaus vorwiegend mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Die Anlage dafür wurde während dieser Dissertation entwickelt, aufgebaut, programmiert und verwendet. Dabei wurden die Parameter festgelegt mit denen CdS stabilisiert werden kann. Nur mit Streumethoden lassen sich im Volumen mit statistischer Relevanz und im benötigten Lösemittel Informationen über Größen, Elektronendichteverteilungen und Strukturinformationen von Partikeln oder Teilchen bestimmen und daraus Form- und Phasenumwandlungen ableiten [11]. Zur Untersuchung der Phasenänderung kommen für gewöhnlich Messverfahren wie Rheologie [31], dynamische Lichtstreuung (DLS) [32], dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [33] und Infrarot-Fourier-Transformation Spektroskopie (IRFTS) [34] zum Einsatz. Rheologische Messungen sowie DSC- und IRFTS-Experimente liefern keine Information über die Größe und Form der Partikel. DLS wird als Standardmethode zur Größenbestimmung im nm-Bereich verwendet. Für das vorgestellte gelartige Nanopartikel-Flüssigkristallsystem liefert DLS allerdings keine Ergebnisse. Mikroskopie an einem REM oder TEM können im Vakuum nur dann durchgeführt werden, wenn die Probe Schockgefroren wird. Dies stellt einen hohen Aufwand dar und spiegelt die gewünschte Probenumgebung nicht wieder.

Das mittels P123 erfolgreich stabilisierte CdS wurde wiederum mit Klein- und Weitwinkelstreuung untersucht, um die strukturellen Informationen zu gewinnen, darüber wie und wo das CdS stabilisiert wird.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften wird UV-Vis Spektroskopie verwendet. Damit können die vorhandenen Bandlücken bestimmt werden [35–37]. CdS hat im Festkörper eine Bandlücke von 2,45 eV, welche sich aufgrund des Quanten Size Effektes bis auf 3,25 eV verschieben kann [35]. Aus den optischen Eigenschaften können so zusätzlich Informationen über die Größe der CdS Nanopartikel abgeleitet werden, aber nicht präzise bestimmt werden.

Da im Labor mittels SAXS oder UV-Vis Spektroskopie keine Zeitaufösungen unterhalb einer Sekunde erreicht werden, um z.B. den CdS Synthese-Prozess dynamisch auflösen zu können, wird hierfür eine spezielle Mikroskopkamera verwendet. Mit deren Hilfe kann anhand der Farbänderung der Probe die Dynamik der Synthese bestimmt werden.

Zunächst werden in den Kapiteln 4, 5, 6, 7 die allgemeinen theoretischen Grundlagen, sowie die der Röntgenkleinwinkelstreuung, Röntgenweitwinkelstreuung und UV-Vis Spektroskopie für das nötige Verständnis der Arbeit aus verschiedenen Quellen zusammengefasst. Das Probensystem wird in Kapitel 8 vorgestellt und die relevanten Eigenschaften erläutert. Die Messungen und Ergebnisse dieser Arbeit sind auf zwei Kapiteln aufgeteilt. In Kapitel 9 werden alle Messungen zu purem P123 ohne CdS dargestellt und ausgewertet. Die verschiedenen Messungen und Ergebnisse zum Stabilisierungsprozess und zur Strukturbestimmung vom stabilisierten CdS sind in Kapitel 10 zusammengefasst.

4. Theoretische Grundlagen

4.1. Photonen: Welle oder Teilchen?

Quantenmechanisch können sehr kleinen Objekten sowohl Eigenschaften von klassischen Wellen als auch von klassischen Teilchen zugeschrieben werden. Dies wird als Welle-Teilchen Dualismus bezeichnet [38]. Je nach Experiment können diese beiden unterschiedlichen Eigenschaften nachgewiesen werden. Sieht man ein Objekt klassisch als Teilchen an, das einen Impuls und eine Masse besitzt, so kann dieses zu einem Zeitpunkt nur an einem einzigen Ort sein. Als klassische Welle betrachtet, kann diese durch Überlagerungen geschwächt oder verstärkt werden und an verschiedenen Stellen gleichzeitig einwirken. Dazu führte Thomas Young das Doppelspalt-Experiment, erstmals 1802, mittels Licht durch und zeigte den Wellencharakter [39]. Im Jahre 1897 bestimmte Joseph John Thomson die Masse der Teilchen [40], die Emil Wiechert als negativ geladene Teilchen beschrieb, welche leichter als Atome sein sollen. Damit wurde das Elektron zunächst als Teilchen kategorisiert. 1961 zeigt Claus Jönsson das Doppelspaltexperiment mit Hilfe von Elektronen [41]. Hierdurch konnte eindeutig gezeigt werden, dass die von der Lichtoptik her bekannten Beugungserscheinungen an zwei oder mehr Spalten auch bei Elektronen beobachtet werden können.

Es kann nach De Broglie einem Teilchen mit einem Impuls \mathbf{p} , eine Wellenlänge λ oder ein Wellenvektor \mathbf{k} zugeordnet werden [42]:

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|} = \frac{c_{\text{Licht}}}{\nu}. \quad (4.1)$$

Die Gleichung 4.1 zeigt deutlich den gerade genannten Welle-Teilchen Dualismus. Durch die Postulierung des Wirkungsquantums durch Plank wurde gezeigt, dass Energiezustände von Photonen

$$E = h \cdot \nu = \hbar\omega \quad (4.2)$$

immer ein ganzzahliges Vielfaches des Wirkungsquantums $h \equiv \hbar \cdot 2\pi$ sind, mit der Kreisfrequenz ω bzw. der Frequenz ν [43]. Dies bedeutet, dass Energiezustände in Atomen oder Molekülen nicht kontinuierlich, sondern quantisiert sind. Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit Streuung von Photonen befasst, wird im Folgenden jede elektromagnetische Strahlung als Welle betrachtet.

4.2. Röntgenstrahlen mit Wellencharakter

Wie in Kapitel Kapitel 4.1 erwähnt, wird die Röntgenstrahlung hier als elektromagnetische Welle betrachtet, die für gewöhnlich als ebene Welle

$$\mathbf{E} = E_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$$

angenommen werden kann [44]. Dabei ist \mathbf{k} der Wellenvektor, \mathbf{r} der Ortsvektor, an dem die Welle betrachtet wird, ω die Kreisfrequenz und t der Zeitparameter (siehe Abb. 4.1).

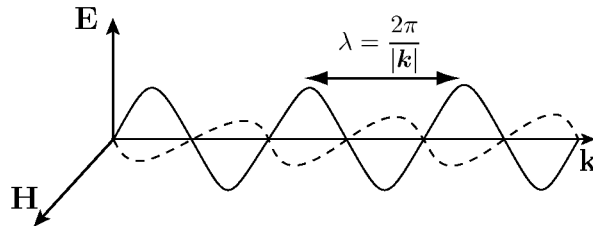


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle. Das elektrische (\mathbf{E}) und magnetische Feld (\mathbf{H}) stehen senkrecht aufeinander. Die während einer Periodendauer zurückgelegte Wegstrecke wird als Wellenlänge λ beschrieben.

James Clerk Maxwell beschrieb alle Eigenschaften mit Hilfe folgender Gleichungen [45]:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (4.6)$$

die nach ihm benannt sind. Dabei ist \mathbf{H} die magnetische Feldstärke, \mathbf{D} die elektrische Flussdichte, \mathbf{J} die Stromdichte, \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, \mathbf{B} die magnetische Flussdichte und ρ die Ladungsdichte. Aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass elektromagnetische Wellen transversal sind, \mathbf{D} und \mathbf{B} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen, \mathbf{B} und \mathbf{E} orthogonal sind, \mathbf{B} und \mathbf{H} in Phase sind und eine Änderung des elektrischen Feldes zu einer Änderung des magnetischen Feldes und umgekehrt führt; magnetische und elektrische Felder induzieren sich also gegenseitig.

4.3. Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Die Wechselwirkung von Photonen mit Materie lässt sich grundsätzlich durch folgende Prozesse beschreiben, die jeweils nur in gewissen Energiebereichen auftreten:

- ⊙ Thomson-Streuung
- ⊙ Rayleigh-Streuung
- ⊙ Compton-Streuung
- ⊙ Raman-Streuung
- ⊙ Mie-Streuung
- ⊙ Photoeffekt
- ⊙ Resonanzabsorption, spontane Emission, Fluoreszenz und Phosphoreszenz
- ⊙ Stimulierte Emission
- ⊙ Paarbildung
- ⊙ Kernphotoeffekt
- ⊙ Photodesintegration

Da für die vorliegende Arbeit nicht alle Wechselwirkungen für Röntgenstrahlen von Bedeutung sind, werden nur diejenigen behandelt, die für das Verständnis relevant sind, wie der Photoeffekt und die beiden Streuprozesse, Compton-Streuung sowie Rayleigh-Streuung.

Allgemein wird die Wechselwirkung von Photonen mit Materie durch das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz [46–48] beschrieben:

$$I = I_0 e^{-\mu(\lambda)d}. \quad (4.7)$$

Es besagt, dass die gemessene Intensität I hinter einem Objekt von der Intensität der Strahlung vor dem Objekt I_0 , der Dicke d des Objekts und dessen Absorptionskoeffizienten μ abhängig ist. Im Falle von Röntgenstrahlung setzt sich der Absorptionskoeffizient $\mu = n\sigma$ aus der Anzahldichte n und aus dem Gesamtwirkungsquerschnitt σ zusammen. Dabei ist der Gesamtwirkungsquerschnitt, oder auch totaler Wechselwirkungsquerschnitt genannt, $\sigma = \sigma_{\text{Photo}} + \sigma_{\text{Rayleigh}} + \sigma_{\text{Compton}}$ bei Röntgenstrahlen im niedrigen keV-Bereich (≈ 8 keV) die Summation der Wirkungsquerschnitte aller beitragenden Wechselwirkungen, die im Folgenden beschrieben werden.

4.3.1. Photoeffekt

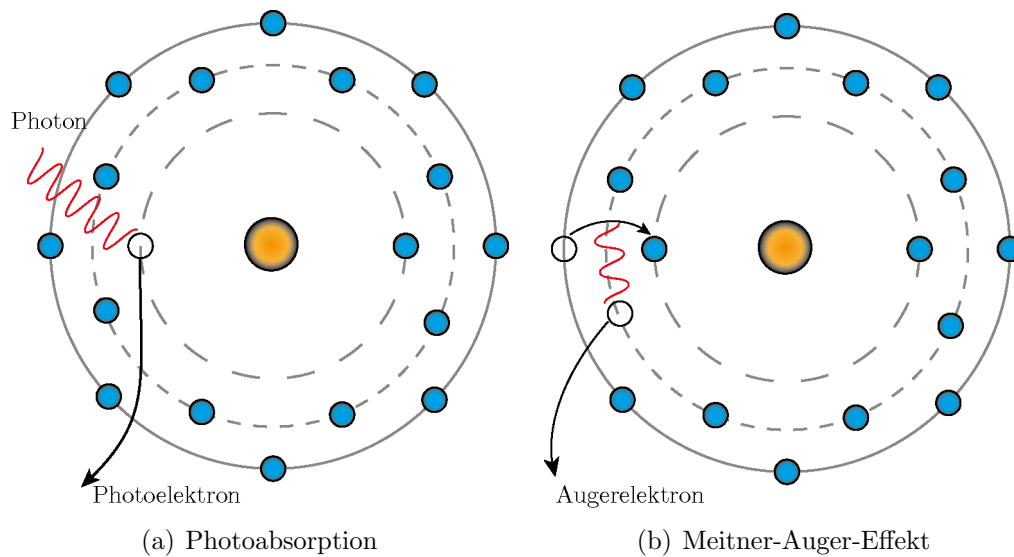


Abbildung 4.2. Darstellung der Photoabsorption: links bei der ein Elektron aus der Hülle geschlagen wird. Rechts ist die Erzeugung eines Augerelektrons zu sehen. Die K-Schale ist dabei mit einer gestrichelten Linie und weiten Abständen dargestellt, die L-Schale gestrichelt mit kleinen Abständen und die M-Schale als durchgezogene Linie. Die Augerelektronen sind ein Nebeneffekt, bei dem freie und energiearme Elektronen (kinet. Energie im eV-Bereich) durch Sekundärprozesse entstehen.

Der Photoeffekt oder die Photoabsorption tritt ab Energien von 5 eV bis ungefähr 100 keV auf. Bei Bestrahlung werden einfallende Photonen von den Hüllenelektronen absorbiert. Dabei wird die gesamte Energie auf das Elektron übertragen, welches aus dem Atom gestoßen wird, vergleiche Abb.4.2a. Die Energie dieses Elektrons kann mit:

$$E = h\nu - E_{\text{Bind}} \quad (4.8)$$

angegeben werden [49]. E_{Bind} bezeichnet die Bindungsenergie des jeweiligen Elektronenzustandes. Der photoelektrische Effekt findet immer an gebundenen Elektronen statt, da freie Elektronen aufgrund der Impulserhaltung keine Photonen absorbieren können. Bei diesen Prozessen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch Meitner-Augerelektronen entstehen [50, 51]. Diese werden über einen Sekundärprozess erzeugt. Der freie Platz des fehlenden Elektrons, das bei der Photoabsorption emittiert wird, wird von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Dabei gibt das Elektron Energie in Form eines Photons ab, das wiederum ein Elektron aus einer höheren Schale herauslösen kann. Dieses wird als Augerelektron bezeichnet.

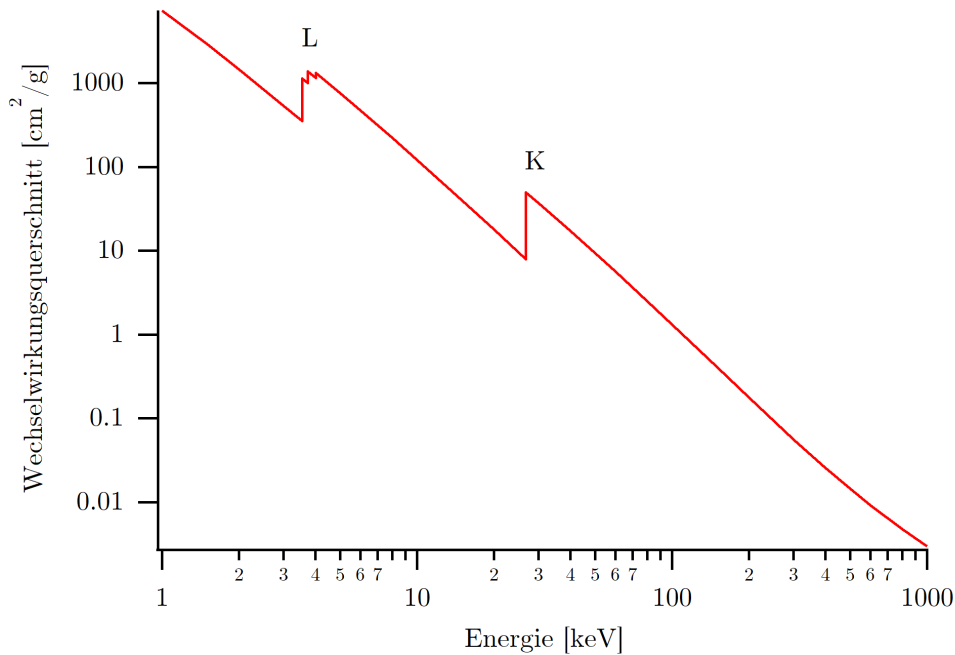


Abbildung 4.3. Darstellung des Wirkungsquerschnittes der Photoabsorption von Cadmium mit gekennzeichneten K- und L-Kanten [52].

In Abb.4.3 ist der Wechselwirkungsquerschnitt von Cadmium in Abhängigkeit von der Photonenenergie angetragen. Von großen zu kleinen Energien gehend, fällt der Wechselwirkungsquerschnitt bei ungefähr 30 keV abrupt ab. Ab dieser Schwelle sind die Photonenenergien zu gering um die Bindung eines Elektrons der K-Schale zu brechen. Dasselbe gilt für den nächsten abrupten Abfall, bei dem keine Elektronen mehr aus der L_1 -, L_2 - und L_3 -Schale geschlagen werden können. Der Wechselwirkungsquerschnitt lässt sich mit der Born-Näherung (Verwendung der ersten Ordnung der Störungstheorie bei der Streuung von Wellen) für die K-Schale nicht-relativistisch angeben [53]:

$$\sigma_{\text{Photo}} = 4\alpha^4 \sqrt{2} Z^5 \frac{8\pi r_e^2}{3} \left(\frac{m_e c^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (4.9)$$

wobei $\alpha = \frac{1}{137}$ die Feinstrukturkonstante, r_e^2 der Elektronenradius, Z die Anzahl der Elektronen und m_e die Masse eines Elektrons ist.

4.3.2. Compton-Streuung

Der Compton-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von Photonen an freien Elektronen [54]. Ist die Energie der Photonen viel höher als die Bindungsenergie der Elektronen in Materie ($h\nu \gg E_{\text{Bind}}$), können diese Elektronen als quasi frei angenommen werden. Bei der Compton-Streuung wird ein Teil der Energie des Photons auf das Elektron übertragen.

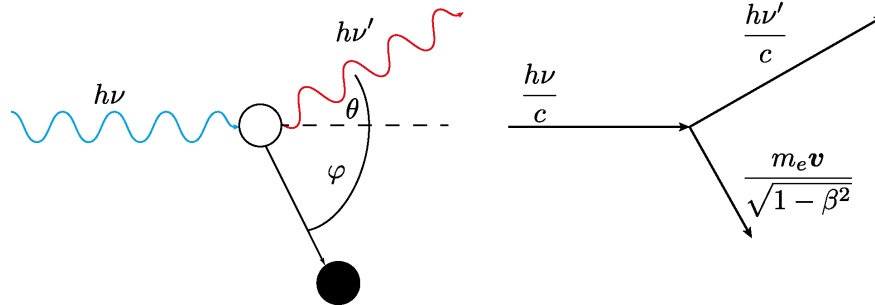


Abbildung 4.4. Schematische Darstellung der Compton-Streuung. Links ist die einfallende Welle in Blau und die ausfallende energieärmere Welle in Rot dargestellt. Rechts sind analog die zugehörigen Impulse dargestellt [54].

Compton zeigte, dass beim Anwenden der Impulserhaltung

$$\mathbf{p}'_e = \mathbf{p}_\nu - \mathbf{p}'_\nu \quad (4.10)$$

$$p_e'^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 + 2\frac{h\nu}{c} \cdot \frac{h\nu'}{c} \cos\theta, \quad (4.11)$$

der Energieerhaltung

$$E_e + E_\nu = E'_e + E'_\nu \quad (4.12)$$

und der Energie-Impuls Beziehung

$$E_e^2 = E_e'^2 - p_e'^2 c^2, \quad (4.13)$$

sich die Verschiebung

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} \cdot (1 - \cos\theta) \quad (4.14)$$

der Wellenlänge des gestreuten Photons ergibt [54], wobei $\beta = v/c$. Anders ausgedrückt gilt:

$$\begin{aligned} h\nu' - h\nu &= \frac{1}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \\ h\nu' - h\nu &= h\nu \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \\ \cot\varphi &= (1 + \gamma) \tan\frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei $\gamma = \frac{h\nu}{m_e c^2}$ ist. Gleichung 4.15 stellt die Beziehung zwischen dem gestoßenen Elektron und dem energieärmeren Photon dar. Die Änderung der Wellenlänge λ' (Gleichung 4.14) stellt einen weiteren Beweis der Lichtquantenhypothese dar [55]. Der Faktor

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c}$$

wird Comptonwellenlänge genannt. Mit Hilfe der Klein-Nishina-Formel wurde quanten-elektrodynamisch erstmals der differentielle Wirkungsquerschnitt für die inelastische Compton-Streuung berechnet [56]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \frac{1}{[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]^2} \left(1 + \cos^2\theta + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \right). \quad (4.16)$$

Durch Integration ergibt sich die Wahrscheinlichkeit eines Compton-Streuereignisses an einem Elektron:

$$\sigma_{\text{Compton}} = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \gamma}{\gamma^2} \left[\frac{2(1 + \gamma)}{1 + 2\gamma} - \frac{1}{\gamma} \ln(1 + 2\gamma) \right] + \frac{1}{2\gamma} \ln(1 + 2\gamma) - \frac{1 + 3\gamma}{(1 + 2\gamma)^2} \right\}. \quad (4.17)$$

Gleichungen 4.16 und 4.17 gehen für kleine Energien in den Grenzfall der Thomson-Streuung über. Zur Veranschaulichung wird in Abb. 4.5 der Wirkungsquerschnitt der Compton-Streuung von Cd dargestellt.

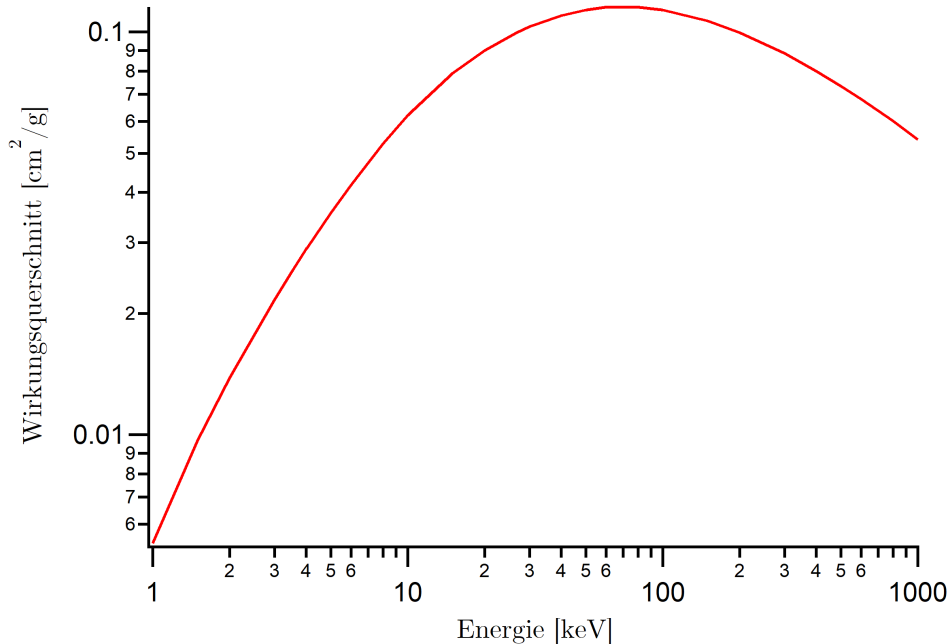


Abbildung 4.5. Compton-Wirkungsquerschnitt von 1–1000 keV von Cadmium [52]. Bei kleinen Energien unter 3 keV ist der Beitrag der Compton-Streuung sehr gering. Der größte Anteil entsteht für Cadmium bei ungefähr 50 keV.

4.3.3. Thomson- und Rayleigh-Streuung

Das Folgende bezieht sich, wenn nicht anders referenziert wird, auf das Buch [57]. Die Thomson-Streuung ist die Streuung von Photonen an freien Elektronen am klassischen Limit. Bei kleinen Energien reduziert sich die Klein-Nishina-Formel (Gleichung 4.17) mit Hilfe der Taylorentwicklung zu:

$$\sigma_{\text{Thomson}} = r_e^2 \left(\frac{8\pi}{3} - \frac{16\pi\gamma}{3} + \frac{208\pi\gamma^2}{15} - \frac{532\pi\gamma^3}{15} + \mathcal{O}(\gamma^4) \right) \approx 2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_e^2. \quad (4.18)$$

Der Wirkungsquerschnitt ist eine Fläche, auf der Photonen wirken können. Bei einem Elektron entspricht diese Fläche $8/3$ der Kreisfläche mit dem Elektronenradius r_e und ist somit konstant. Dieser Radius wird im Allgemeinen als klassische Thomson-Streulänge bezeichnet:

$$r_e = \frac{e}{m_e c^2} = 2,8179 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}. \quad (4.19)$$

Die Streuung an einem Atom, also an einem Ensemble von gebundenen Elektronen, wird Rayleigh-Streuung genannt. Es wird nicht von der Streuung an einem Elektron ausgegangen, wie bei Compton, sondern an vielen Elektronen. Um hier den Wirkungsquerschnitt zu berechnen wird ein Oszillatormodell betrachtet. Zunächst muss eine Gleichung für die Bewegung jedes einzelnen gebundenen Elektrons gefunden werden. Von diesem wird die Beschleunigung \mathbf{a} und die so ausgehende Strahlung berechnet. Es wird in einem semi-klassischen Modell ein Atom mit mehreren Elektronen als ein Zusammenschluss mehrerer harmonischer Oszillatoren mit den Resonanzen $\hbar\omega_s$ gedeutet. In einer quantenmechanischen Betrachtung würde das Einwirken eines zeitabhängigen externen elektrischen Feldes, welches das Atom stört, eine zeitabhängige Wahrscheinlichkeit hervorrufen, das Atom in verschiedenen stationären Zuständen zu finden. Dies wäre anders ausgedrückt eine zeitabhängige Oszillation der Ladungsverteilung. In dem semi-klassischen Modell oszillieren die Elektronen in einer einfachen harmonischen Bewegung, hervorgerufen durch ein aufgezwungenes elektrisches Feld. Die Gleichung für die Bewegung x eines quasi freien Hüllen-Elektrons lautet:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + m\omega_s^2 \mathbf{x} = e(\mathbf{E}_i + \underbrace{\mathbf{v} \times \mathbf{B}_i}_{\simeq 0}). \quad (4.20)$$

Der erste Term steht für die Beschleunigung $m\mathbf{a}$, der zweite Term beschreibt den Energieverlust, wenn angenommen wird $\gamma \ll \omega$ und der dritte Term stellt den Oszillator mit der Frequenz ω_s dar. Für kleine nicht-relativistische Oszillationsgeschwindigkeiten \mathbf{v} kann $\mathbf{v} \times \mathbf{B}_i$ mit Null angenommen werden. Die Verschiebung der Bewegung \mathbf{x} wird mit $-i\omega t$ angenommen, da das anregende Feld

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i e^{-i\omega t} \quad (4.21)$$

die zeitliche Abhängigkeit $-i\omega t$ hat. Somit folgt für die Gleichung 4.20

$$m(-i\omega)^2 \mathbf{x} + m\gamma(-i\omega)\mathbf{x} + m\omega_s^2 \mathbf{x} = -e\mathbf{E}_i. \quad (4.22)$$

Die harmonische Verschiebung und somit die Beschleunigung betragen:

$$\mathbf{x} = \frac{1}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{e\mathbf{E}_i}{m} \quad (4.23)$$

$$\mathbf{a} = \frac{-\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{e\mathbf{E}_i}{m}. \quad (4.24)$$

Als Wirkungsquerschnitt wird die durchschnittlich emittierte Leistung in alle Richtungen $\overline{\mathbf{P}}_{\text{streu}}$ pro auftreffende Leistung in einer Einheitsfläche $\overline{\mathbf{S}}_i$ definiert:

$$\sigma = \frac{\overline{\mathbf{P}}_{\text{streu}}}{|\overline{\mathbf{S}}_i|}.$$

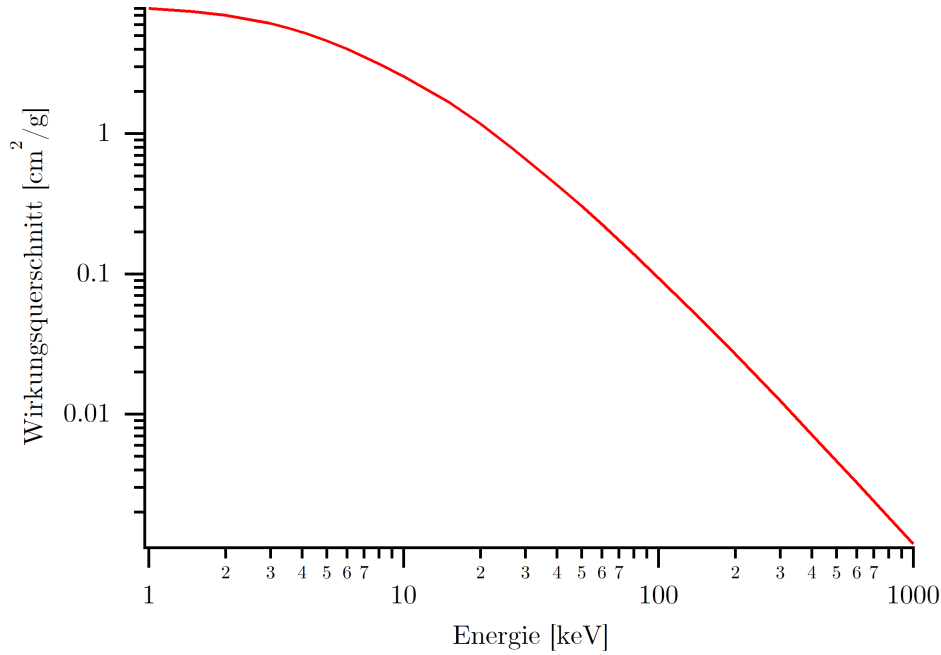


Abbildung 4.6. Rayleigh-Wirkungsquerschnitt von 1–1000 keV von Cadmium [52]

Mit

$$\bar{\mathbf{S}}_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathbf{E}_i|^2 \mathbf{k}_0 \quad (4.25)$$

lässt sich anschließend der Wirkungsquerschnitt für ein gebundenes Elektron berechnen:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + (\gamma\omega^2)}. \quad (4.26)$$

Für sehr große Frequenzen, $\omega \gg \omega_s$ nähert sich der hier berechnete Wirkungsquerschnitt dem Thomson-Wirkungsquerschnitt aus Gleichung 4.18.

$$\sigma_{\text{Thomson}} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_e^2. \quad (4.27)$$

Für den Fall, dass die Frequenz der einlaufenden Welle kleiner ist als die Eigenfrequenz, $\omega \ll \omega_s$ und $\gamma \ll \omega_s$ ergibt sich der Rayleigh-Wirkungsquerschnitt zu:

$$\sigma_{\text{Rayleigh}} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_s} \right)^4 = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_e^2 \left(\frac{\lambda_s}{\lambda} \right)^4. \quad (4.28)$$

In Abbildung 4.6 ist der Rayleigh-Wirkungsquerschnitt für Cadmium exemplarisch aufgetragen.

4.3.4. Totaler Wirkungsquerschnitt

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben setzt sich der totale Wirkungsquerschnitt (Abb. 4.7) aus der Addition der einzelnen relevanten Wirkungsquerschnitte zusammen:

$$\sigma = \sigma_{\text{Photo}} + \sigma_{\text{Rayleigh}} + \sigma_{\text{Compton}}. \quad (4.29)$$

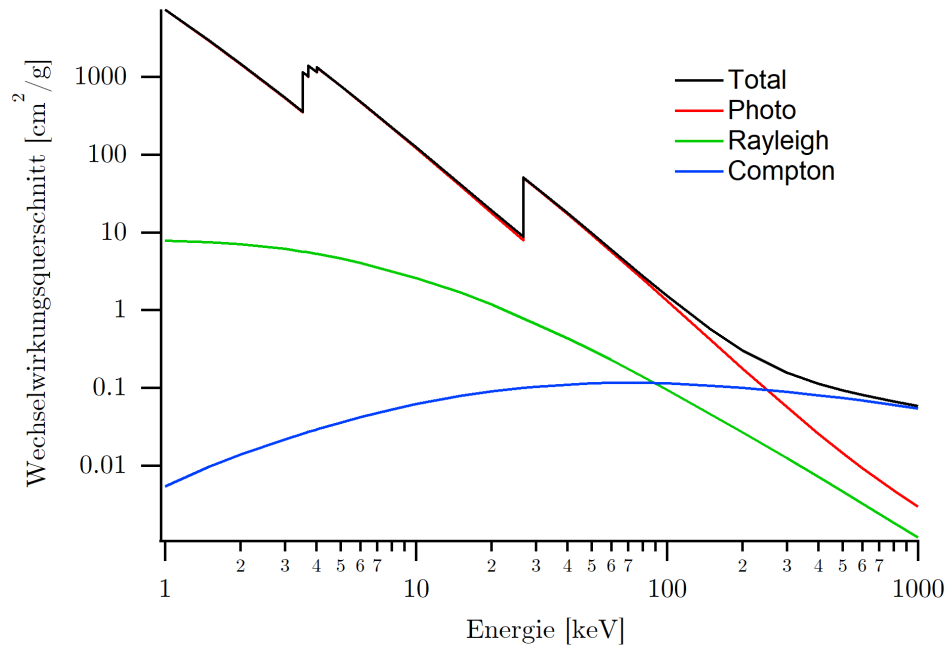


Abbildung 4.7. Totaler Wirkungsquerschnitt von 1 – 1000 keV von Cadmium [52]

5. SAXS - small angle x-ray scattering

SAXS ist eine Methode zur Ermittlung der Struktur von Partikeln hinsichtlich Größe, Größenverteilung, Form und Dichte. Die zu messenden Proben können fest oder flüssig sein, und sie können flüssige, feste oder gasförmige Domänen im gleichen oder in unterschiedlichen Materialien aufweisen. Bei der Kleinwinkelstreuung illuminiert ein möglichst paralleler und monochromatischer Röntgenstrahl eine Probe. Nachdem der Röntgenstrahl mit der Probe interagiert hat, wird die gestreute Strahlung detektiert. Dieses Kapitel bezieht sich wenn nicht anders zitiert auf [44, 58, 59].

5.1. Streutheorie an einem Verbund von Elektronen

In Kapitel 4.3.3 wurde die Streuung an einem Elektron bzw. an einem Atom mit mehreren Elektronen klassisch beschrieben. Aufgrund des Welle-Teilchen Dualismus ist die Betrachtung von Photonen als Teilchenwelle und nicht mehr als klassische elektromagnetische Welle (siehe Kapitel 4) unter Berücksichtigung des richtigen Kopplungsparameters erlaubt. Der Kopplungsparameter beschreibt die Interaktion zwischen dem Teilchen bzw. der Teilchenwelle und dem Potential. Es wird von einer einlaufenden ebenen Wellenfront ausgegangen. Die zeitunabhängige Wellengleichung lautet:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m e}{\hbar^2} \{E + \varphi(\mathbf{r})\} \Psi = 0, \quad (5.1)$$

die auch als

$$[\nabla^2 + 4\pi^2 k_0^2 + \mu\varphi(\mathbf{r})] \Psi = 0 \quad (5.2)$$

inhomogene Helmholtzgleichung geschrieben werden kann. Dabei ist k_0 die Wellenzahl der einlaufenden Welle und μ der Kopplungsparameter, der die Stärke der Interaktion mit dem Potential $\varphi(\mathbf{r}')$ beschreibt. In der äquivalenten Integraldarstellung bedient man sich der Green-Funktion $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, um das Integral wie folgt darzustellen:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \mu \int \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (5.3)$$

Dabei stellt die Green-Funktion, für die Streuung an einem Potential, die Amplitude an einem Punkt der Observation X relativ zu dem Nullpunkt 0 einer Dichtverteilung dar (siehe Abbildung 5.1). $\Psi^{(0)}(\mathbf{r})$ ist die einlaufende Welle und das Integral die gestreute Welle. Die physikalisch sinnvolle Green Funktion zum Lösen des Integrals ist:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{-2\pi i k |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.4)$$

da von einer einlaufenden ebenen Welle $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \exp(-2\pi i \mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ ausgegangen wird. [60]. Analytisch kann diese Gleichung nicht gelöst werden, da zum Berechnen des gestreuten Anteils der Welle die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r})$ bekannt sein muss. Um dieses Integral

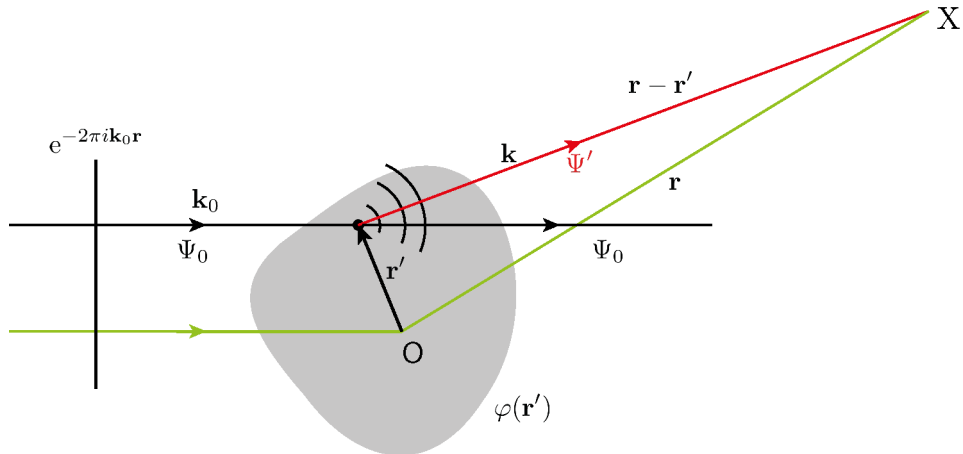


Abbildung 5.1. Schematische Darstellung der Interaktion einer ebenen einlaufenden Welle an einem Punkt in einem Potential, wobei dieser Punkt einen Abstand \mathbf{r}' zum Nullpunkt 0 hat. An einem Punkt X betrachtet ein Beobachter die gestreute Welle, wobei der Abstand \mathbf{r} vom Nullpunkt zum Betrachter viel größer ist als zum Punkt der Interaktion. \mathbf{r} ist auch viel größer als die Wellenlänge der Photonen.

trotzdem lösen zu können, wird die Born-Näherung verwendet [60]. Zunächst wird die Green Funktion 5.4 in 5.3 eingesetzt:

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\ &+ \frac{\mu}{4\pi} \int \frac{e^{-2\pi i k |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Hieraus kann gefolgert werden, dass in jedem Punkt eine neue Kugelwelle entsteht, deren Stärke vom Potential $\varphi(\mathbf{r}')$ und der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}')$ abhängt. Bei einem gewöhnlichen Streuexperiment ist der Ort des Betrachters X (siehe Abbildung 5.1) sehr weit vom Ort der Dichteverteilung entfernt und groß im Vergleich zur Wellenlänge. Es gilt dann folgende Vereinfachung mit der Annahme $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$:

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= \sqrt{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2} = \sqrt{\mathbf{r}^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' + \mathbf{r}'^2} \\ &= \sqrt{\mathbf{r}^2 \left(1 - \frac{2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{\mathbf{r}^2} + \frac{\mathbf{r}'^2}{\mathbf{r}^2} \right)} = |\mathbf{r}| \sqrt{1 + \frac{1}{\mathbf{r}^2} (-2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' + \mathbf{r}'^2)} = \\ &= \mathbf{r}^2 \left(1 + \frac{(-2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' + \mathbf{r}'^2)}{2|\mathbf{r}^2|} + \mathcal{O}((-2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'^2)^2) \right) \\ &= |\mathbf{r}| - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}|} + \mathcal{O}(\mathbf{r}'^2) \approx |\mathbf{r}| - \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$k_0 \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx k_0 |\mathbf{r}| - k_0 \cdot \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r}' = k_0 |\mathbf{r}| - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'.$$

Gleichung 5.5 lässt sich nun schreiben als:

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\
 &+ \frac{\mu}{4\pi} \int \frac{e^{-2\pi i k_0 |\mathbf{r}|} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}|} \varphi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
 \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\
 &+ \frac{\mu}{4\pi} \frac{e^{-2\pi i k_0 |\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} \int e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \tag{5.6}
 \end{aligned}$$

Die Born-Näherung nullter Ordnung besagt, dass die Amplitude der gestreuten Welle gleich der einlaufenden Welle ist. Dann kann $\Psi(\mathbf{r})$ durch $\Psi^{(0)}(\mathbf{r})$ ersetzt werden. Durch Iteration lassen sich höhere Ordnungen finden. Die Born-Näherung erster Ordnung lässt eine Wechselwirkung zu, wenn die Amplitude der gestreuten Welle viel kleiner als die der einlaufenden Welle ist. Es ergibt sich die erste Ordnung, indem $\Psi(\mathbf{r})$ mit $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r})$ ersetzt wird. Born-Näherung allgemein ist:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(2)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(3)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(4)}(\mathbf{r}) + \dots$$

Dabei stehen die Indizes 1,2,3... für Einfach-, Zweifach-, Dreifachstreuung. Mit $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \exp(-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ als ebene einlaufende Welle, lässt sich die erste Born-Näherung der Gleichung 5.6 schreiben als:

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\
 &+ \frac{\mu}{4\pi} \frac{e^{-2\pi i k_0 |\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} \int e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \tag{5.7}
 \end{aligned}$$

Wird dabei der Impulsübertrag \mathbf{Q} der einlaufenden Welle \mathbf{k}_0 auf die gestreute Welle \mathbf{k} betrachtet (siehe Kapitel 5.2 und Abb. 5.2), kann die Gleichung 5.7 mit $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\
 &+ \frac{\mu}{4\pi} \frac{e^{2\pi i k_0 |\mathbf{r}|}}{\mathbf{r}} \int \varphi(\mathbf{r}') e^{2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \tag{5.8}
 \end{aligned}$$

Die Wellengleichung, Gleichung 5.1, lässt sich nun wie folgt darstellen:

$$\Psi = e^{-2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \frac{e^{-2\pi i k_0 |\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} f(\mathbf{Q}) \tag{5.9}$$

mit

$$f(\mathbf{Q}) = \frac{\mu}{4\pi} \int \varphi(\mathbf{r}') e^{-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \tag{5.10}$$

Diese Gleichung stellt die Wellenfront nach der Wechselwirkung mit einem Potential dar. Sie ist eine Addition der ebenen ungestreuten Welle und der Interferenz von Kugelwellen nach der Interaktion mit dem Potential. $f(\mathbf{Q})$ wird in dieser Darstellung als Streuamplitude der gestreuten Welle aufgefasst und ist gleichzeitig die Fourier-Transformation des Potentials $\varphi(\mathbf{r}')$. Hierbei ist μ der Kopplungsparameter der Interaktion zwischen dem Potential $\varphi(\mathbf{r}')$ und der Welle.

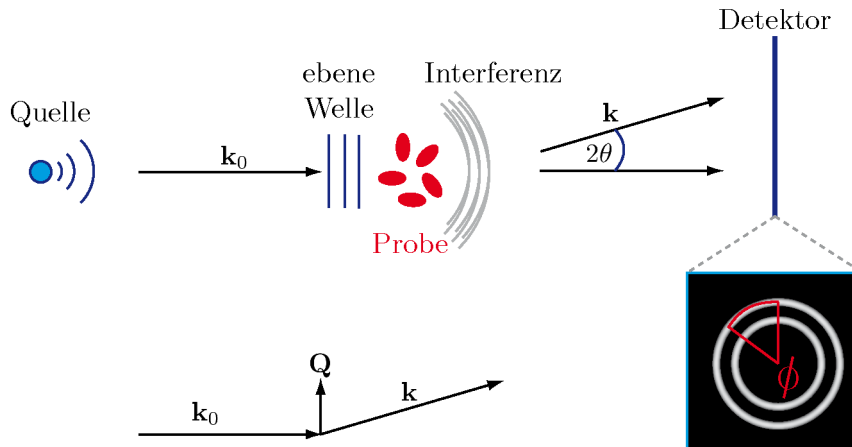


Abbildung 5.2. Schematische Darstellung eines Streuexperimentes. Die in einer Röntgenquelle erzeugten Wellen treffen auf eine Probe und interferieren mit ihr. In einem gewissen Abstand wird die Intensität der gestreuten Welle an einem Detektor gemessen. So kann der Impulsübertrag \mathbf{Q} zwischen der einlaufenden Welle und der gestreuten Welle bestimmt werden.

5.2. Streuung im Experiment

In einem Experiment werden mit einer Röntgenquelle elektromagnetische Wellen erzeugt, die mit der Probe wechselwirken (vgl. Abbildung 5.2). Die am Ort der Probe erzeugten und konstruktiv interferierenden Kugelwellen werden mit einem Detektor erfasst. Dabei wird der Impulsübertrag \mathbf{Q} des Impulses der einlaufenden Welle \mathbf{k}_0 auf den Impuls der gestreuten Welle \mathbf{k} wie folgt beschrieben:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} \quad \text{mit} \quad |\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_0| |\mathbf{k}| \sin \theta = |\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5.11)$$

und $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$. Da bei der Streuung zu sehr kleinen Winkeln keine Energie verloren geht, was eine direkte Folge der Klein-Nishina Formel ist (Gleichung 4.16), können die Beträge der beiden \mathbf{k} -Vektoren gleichgesetzt werden. In einem Experiment ist $f(\mathbf{Q})$ jedoch nicht direkt messbar. Die theoretische Streuintensität $I(\mathbf{Q})$ ist definiert als Betragsquadrat der Streuamplitude und entspricht dem differentiellen Wirkungsquerschnitt. Der Detektor misst eine Intensität I_{gemessen} in jedem Pixel. Sie ist proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt und abhängig von Faktoren, wie zum Beispiel dem Proben-Detektor-Abstand oder der Pixelgröße (vgl. Kapitel 5.3.3). Demnach kann die Intensität angegeben werden mit:

$$I(\mathbf{Q}) = |f(\mathbf{Q})|^2 = f(\mathbf{Q}) \cdot f^*(\mathbf{Q}) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto I_{\text{gemessen}}; \quad (5.12)$$

$d\sigma/d\Omega$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt, welcher die Interaktion der einlaufenden Welle mit dem Potential beschreibt.

5.2.1. Differentieller Wirkungsquerschnitt

Per Definition ist der Wirkungsquerschnitt die Fläche eines Teilchens, die als Zielfläche aufgefasst werden kann. Diese wird so gewählt, dass die Wechselwirkung mit einem punktförmigen gedachten Teilchen stattfindet, wenn dieses auf die Zielscheibe trifft, und nicht stattfindet,

wenn das Teilchen die Zielscheibe verfehlt. Diese Fläche wäre dann der Wechselwirkungsquerschnitt bei einer gewissen Energie für eine Wechselwirkung der einfallenden Teilchen:

$$\sigma = \frac{\mathbb{W}}{N \cdot F} = \frac{N_W}{N \cdot F \cdot N_E}. \quad (5.13)$$

Dabei ist \mathbb{W} die Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung, die auch als Verhältnis von wechselwirkenden Teilchen N_W zu einlaufenden Teilchen N_E geschrieben werden kann, F die bestrahlte Fläche und N die Anzahl der Teilchen in der Fläche F .

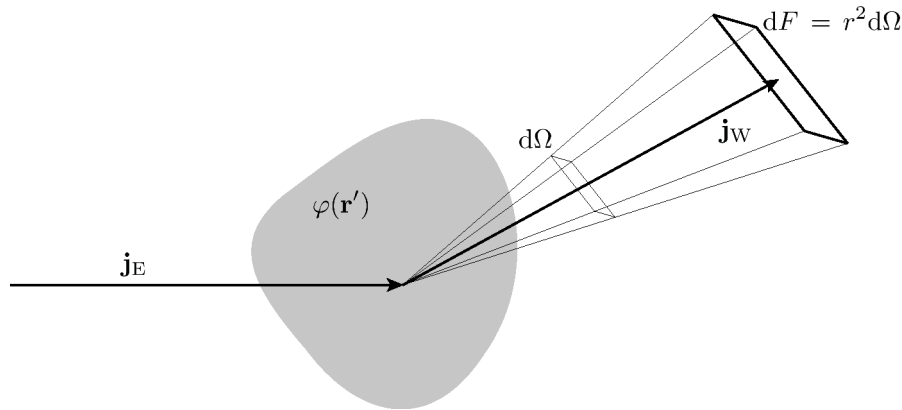


Abbildung 5.3. Schematische Darstellung zum differentiellen Wechselwirkungsquerschnitts. Die einlaufende Flussdichte \mathbf{j}_E wechselwirkt mit dem Potential $\varphi(\mathbf{r}')$. Die gestreute Flussdichte \mathbf{j}_W wird im Flächenstück dF gezählt.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt beschreibt dann die Anzahl der gestreuten Teilchen bzw. wechselwirkenden Teilchen in ein Flächenstück dF unter dem Raumwinkel $d\Omega$ pro Anzahl der einlaufenden Teilchen (in Abbildung 5.3 veranschaulicht für ein Potential $\varphi(\mathbf{r}')$). Die Anzahl der gestreuten bzw. einlaufenden Teilchen ist der Betrag der quantenmechanischen Stromdichte. Somit lässt sich der Wirkungsquerschnitt mit

$$d\sigma = \frac{N_W}{N_E} dF = \frac{|\mathbf{j}_E|}{|\mathbf{j}_W|} dF = \frac{|\mathbf{j}_E|}{|\mathbf{j}_W|} r^2 d\Omega \quad (5.14)$$

beschreiben. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung 4.6 lässt sich zeigen, dass

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{Q})|^2 \quad (5.15)$$

ist [61]. Zusammengefasst ist der differentielle Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl der in } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen pro Zeit}}{\text{Anzahl der einlaufenden Teilchen pro Einheitsfläche und Zeit}}$$

5.2.2. Kohärenz

Bisher wurde immer davon ausgegangen, dass die einlaufende Wellenfront aus perfekt übereinander liegenden ebenen Wellen besteht. Dies ist weder an einem Synchrotron und schon gar nicht an einer Laborquelle zu verwirklichen. Zu unterscheiden ist zwischen der longitudinalen Kohärenz, welche durch die Wellenlängenunschärfe definiert wird, und die transversale Kohärenz, die durch die Divergenz des Röntgenstrahls entsteht.

Longitudinale Kohärenz

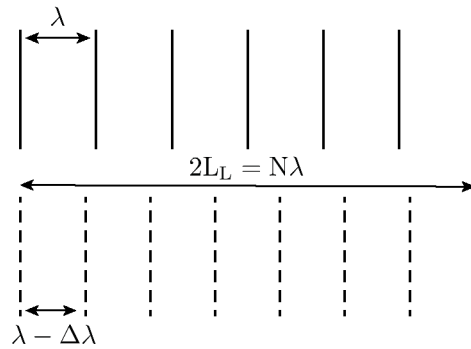


Abbildung 5.4. Darstellung der longitudinalen Kohärenz L_L . In einem Bereich $2L_L$ hat die obere Welle 7 Maxima, wobei die untere Welle 8 Maxima besitzt.

In Abb. 5.4 sind zwei ebene Wellen zu sehen, die sich nur durch die etwas unterschiedliche Wellenlänge λ und $\lambda - \Delta\lambda$ unterscheiden. Beide Wellen propagieren jedoch in dieselbe Richtung. Am Startpunkt links sind beide Wellen in Phase. Die longitudinale Kohärenzlänge L_L ist der Abstand, bis zu dem beide Wellen komplett außer Phase sind. Sind zwei Wellen nach L_L außer Phase, sind sie nach der doppelten Länge $2L_L$ wieder in Phase. Somit gilt:

$$2L_L = N\lambda = (N + 1)(\lambda - \Delta\lambda). \tag{5.16}$$

Aus Gleichung 5.16 folgt, dass $(N + 1)\Delta\lambda = \lambda$ und somit $N \approx \lambda/\Delta\lambda$. Folglich beträgt die longitudinale Kohärenzlänge:

$$L_L = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}, \tag{5.17}$$

Transversale Kohärenz

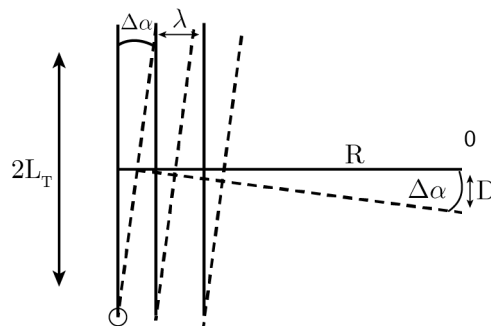


Abbildung 5.5. Darstellung der transversalen Kohärenz L_T , welche die räumliche Aufspaltung eines Röntgenstrahls beschreibt.

Die transversale Kohärenz beschreibt die räumliche Aufspaltung eines fast parallelen Röntgenstrahls. Zwei von einer Quelle im Punkt 0 ausgesendete Strahlen, mit dem Abstand D zueinander, entfernen sich in leicht unterschiedliche Richtungen. Im Abstand R zum Punkt 0 sind die beiden Wellen nicht mehr in Phase (vgl. Abb. 5.5). Da nur sehr kleine Winkel auftreten, kann die Kleinwinkelnäherung angenommen werden. Somit gilt, dass $2L_T\Delta\alpha = \lambda$

ist und somit $L_T = \lambda/(2\Delta\alpha)$. In Ausbreitungsrichtung ergibt sich dann $\Delta\alpha = D/R$. Somit folgt für die die transversale Divergenz:

$$L_T = \frac{\lambda R}{2 D}. \quad (5.18)$$

Kohärenzvolumen

Das Kohärenzvolumen lässt sich aus Gleichungen 5.17 und 5.18 mit:

$$V = L_x L_y L_z = L_L L_T L_T = \frac{1}{6} \frac{\lambda^4 R^2}{\Delta\lambda D^2} = \frac{1}{6} \frac{\lambda^4}{\Delta\lambda} \frac{1}{\Delta\alpha^2} \quad (5.19)$$

berechnen, wobei $\Delta\alpha$ die Divergenz des Röntgenstrahls wäre. Nur im Kohärenzvolumen können gestreute Photonen kohärent interferieren. Somit gibt das Kohärenzvolumen eine obere Begrenzung der mit Röntgenbeugung für messbaren Größen.

5.3. Formfaktoren

5.3.1. Atomarer Formfaktor

Zunächst wird die Interaktion einer einlaufenden Welle mit einem Atom betrachtet. Wie schon in Abbildung 5.1 angedeutet, hat ein Atom eine Elektronendichteverteilung $\rho_e(\mathbf{r}')$, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Elektron in einem Einheitsvolumen an der Position \mathbf{r}' zu finden. Mit Hilfe der Partialwellenzerlegung (für $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$) ist es möglich Kugelwellen in winkelabhängige Anteile zu zerlegen. Somit können die Streuamplituden der Kugelwellen berechnet werden [61]. Wird nun φ durch $\rho_e(\mathbf{r}')$ ersetzt, \mathbf{r}' der Überschaubarkeit halber durch \mathbf{r} substituiert und die Gleichung 5.9 in Elektroneneinheiten ausgedrückt, ergibt sich die Streuamplitude eines Atoms zu:

$$f(Q) = -r_0 \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = -r_0 f^0. \quad (5.20)$$

Dabei ist f^0 der atomare Formfaktor. Jedes Volumenelement $d\mathbf{r}$ trägt einen Beitrag von $-r_0 \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ zur Gesamtamplitude der Wellenfunktion bei. Zusätzlich muss die Streuamplitude mit dem Phasenfaktor $e^{-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}$ gewichtet werden. Zunächst werden die Grenzfälle $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ und $\mathbf{Q} \rightarrow \infty$ betrachtet.

$$f^0 = \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \begin{cases} Z & \text{für } \mathbf{Q} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{für } \mathbf{Q} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (5.21)$$

Für $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ findet keine Richtungsänderung statt. Alle Volumenelemente streuen in Phase und $f(Q)$ gibt die Anzahl der Elektronen Z im Atom an.

Für $\mathbf{Q} \rightarrow \infty$ streuen immer weniger Volumenelemente in Phase. Die Streuamplitude nimmt kontinuierlich ab [59].

5.3.2. Molekularer Formfaktor

Für gewöhnlich bestehen die meisten Proben nicht aus einzelnen Atomen sondern aus einem Verbund von Atomen, den Molekülen. Ein Atom, das sich an der Position \mathbf{R}_j relativ zu einem

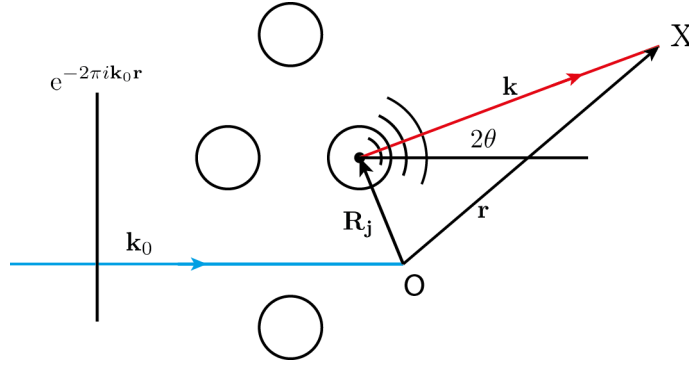


Abbildung 5.6. Schematische Darstellung der Streuung an einem Molekül. Ein Atom des Moleküls befindet sich im Abstand \mathbf{R}_j zu einem Nullpunkt 0. Der Beobachter betrachtet die gestreute Welle weit weg am Punkt X.

Nullpunkt in dem Molekül befindet, hat einen Beitrag von

$$\Psi_j = \frac{f_j(\mathbf{Q})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} e^{i\mathbf{k}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \quad (5.22)$$

wie in Gleichung 5.7 beschrieben zur gestreuten Welle Ψ_f (vgl. Abb. 5.6). $f_j(\mathbf{Q})$ ist der Formfaktor des j -ten Atoms im Molekül. Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann im Nullpunkt durch die Summation aller Einzelbeiträge zu

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_j \frac{f_j(\mathbf{Q})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}_0|\mathbf{r}|}. \quad (5.23)$$

Da $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{R}_j|$ (siehe Abb. 5.6) angenommen werden kann, gilt:

$$\Psi_{\text{mol}}^{\text{sc}} = \sum_j \frac{f_j(\mathbf{Q})}{r} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}_0 r}. \quad (5.24)$$

Der molekulare Formfaktor bzw. die molekulare Streuamplitude kann nur dann diskret angegeben werden, falls man die Position aller Atome in einem Molekül kennen würde. Die Streuamplitude kann durch Einführung der Streulängendichte ρ^s als kontinuierlich, ähnlich wie Gleichung 5.20, angegeben werden, wobei gilt:

$$F_{\text{mol}} = \frac{N}{V} \int d^3R \rho^s(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}}. \quad (5.25)$$

Der Vorfaktor N/V gibt die mittlere Teilchenanzahl pro Volumen an und \mathbf{R} die Position der Atome im Molekül. Die Streulängendichte wird durch

$$\rho^s = \rho r_0 \sum_j \frac{n_j Z_j}{n_j m_j} \quad (5.26)$$

mit der makroskopischen Dichte ρ verknüpft, wobei r_0 der Elektronenradius, n_j die stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe, Z die Anzahl der Elektronen und m_j die Masse des jeweiligen Atoms ist.

5.3.3. Streuung an Partikeln in Lösung

Um die Intensität von Streuung an Molekülen in Flüssigkeit berechnen zu können, muss das Betragsquadrat der molekularen Streuamplitude gebildet werden:

$$\begin{aligned} I_{mol} &= \frac{d\sigma}{d\Omega} = F_{mol} F_{mol}^* = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int \int d^3R_i d^3R_j \rho^s(\mathbf{R}_j) \rho^s(\mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = \\ &= \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d^3R \hat{\rho}^2 e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (5.27)$$

wobei $\mathbf{R} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ ist. Bei der Integration über R_i beschreibt die Patterson-Funktion

$$\hat{\rho}^2(\mathbf{R}) = (\rho^s \star \rho^s)(\mathbf{R}) = \int d^3R_i \rho^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \rho^s(\mathbf{R}_i) \quad (5.28)$$

die Autokorrelation $(\rho^s \star \rho^s)$ der Streulängendichte [62]. Für gewöhnlich bewegen sich die Moleküle in flüssigen Probensystemen und sind nicht, wie in den bisherigen Betrachtungen angenommen, starr an einem Ort zu finden. Es können alle möglichen Orientierungen eines Moleküls vorkommen. Deshalb wird die Streuintensität gemittelt über alle Raumrichtungen berechnet:

$$\langle I_{mol} \rangle = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \left\langle \int d^3R \hat{\rho}^2 e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \right\rangle. \quad (5.29)$$

Schon in Gleichung 5.28 findet eine räumliche Mittlung der Streulängendichte ρ^s statt. Da ab einem bestimmten Abstand \mathbf{R} die Moleküle nicht mehr miteinander korrelieren, wird für die Streulängendichte der Mittelwert $\bar{\rho}^s$ angenommen. Folglich nimmt die Patterson Funktion einen konstanten Wert $V_T \bar{\rho}^2$ an. V_T ist hierbei das Teilchenvolumen. Zudem wird immer die Streulängendichte des Lösungsmittles ρ_0 mitgemessen. Deshalb ist die reine Molekülstreu- längendichte $\bar{\rho}_r^s$ nicht direkt messbar. Es gilt aber

$$\bar{\rho}^s = \bar{\rho}_r^s - \rho_0 \quad (5.30)$$

womit die mittlere Streulängendichte beschrieben werden kann. Diese stellt also die Fluktuation der Streulängendichte zwischen den Molekülen und dem Lösungsmittel dar. Wie schon in Gleichung 5.29 beschrieben, muss räumlich gemittelt werden. Somit gilt für den Phasenfaktor eines rotations-symmetrischen Teilchens:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta e^{iQR \cos(\theta)} R^2 \sin(\theta)}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R^2 \sin(\theta)} = \frac{\sin(QR)}{QR}, \quad (5.31)$$

da durch Festlegen der Richtung von \mathbf{Q} entlang nur einer Raumrichtung $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R} = QR \cos(\theta)$ gilt. Es ergibt sich demnach zusammenfassend

$$I_{mol} = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{NV_T}{V} (\bar{\rho}^s)^2 \left\langle \left| \int d^3R e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \right|^2 \right\rangle = \frac{NV_T}{V} (\bar{\rho}^s)^2 \left(\int dR \frac{\sin(QR)}{QR} \right)^2 \quad (5.32)$$

für die gestreute Intensität einer Probe in einem Lösungsmittel. Dies gilt nur für rotations-symmetrische Teilchen. Bei anderen Formen muss 5.31 neu berechnet werden.

5.4. Strukturfaktor

Der Strukturfaktor tritt dann auf, wenn Abstände von Teilchen korreliert sind, diese also miteinander wechselwirken. Dabei befinden sich die Atome an dem Ort \mathbf{R}_j . Wird phasenrichtig über alle Atome summiert ergibt sich der Strukturfaktor:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (5.33)$$

wobei

$$f_j(\mathbf{Q}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

ist, der Formfaktor des j -ten Atoms. Da der differentielle Streuquerschnitt das Betragsquadrat der Streuamplitude ist, ergibt sich [59] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \langle |f(\mathbf{Q})|^2 \rangle S(\mathbf{Q}) \quad (5.34)$$

mit [63]

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{1 + 3k \left(\frac{\sin(Q\xi) - Q\xi \cos(Q\xi)}{(Q\xi)^3} \right)} \quad (5.35)$$

dem Interferenz-Strukturfaktor. Hier ist k der Parameter, der die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Atomen angibt und ξ der Abstand, also die Korrelationslänge. Zur Übersicht ist der Strukturfaktor in Abb. 5.7 für verschiedene Werte von k gezeigt

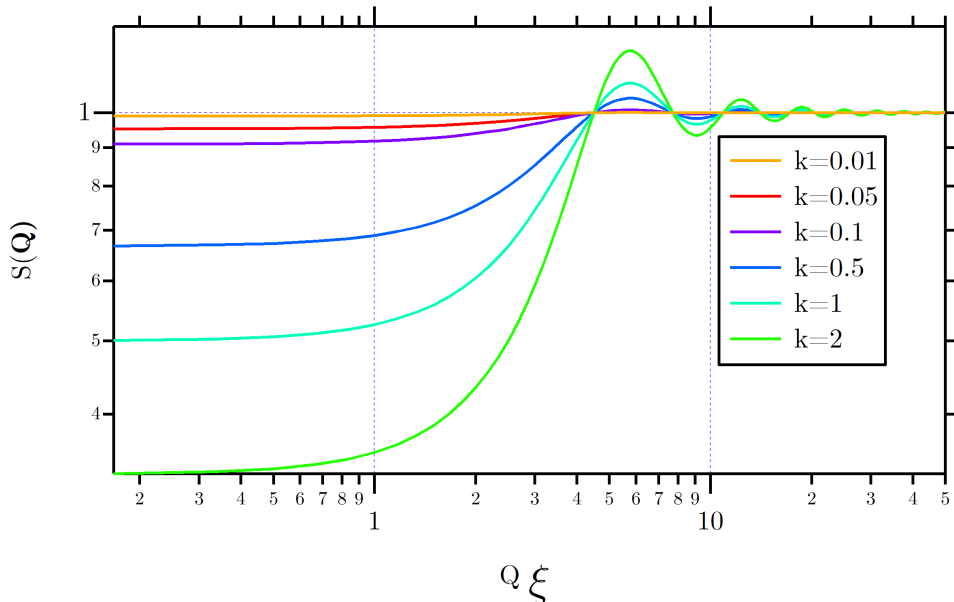


Abbildung 5.7. Darstellung des Strukturfaktors für verschiedene Wechselwirkungsstärken k .

5.5. Absolut gestreute Intensität

Die gemessene Intensität am Detektor hängt von mehreren Größen ab. Diese wird wie folgt mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt in Verbindung gebracht [64]:

$$I_s = \frac{N_s(q)}{t_s} = I_0(\lambda) A \Delta\Omega \eta(\lambda) T_s d_s \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_s(\mathbf{Q}) + \text{BG} \quad (5.36)$$

Dabei ist I_s die vom Detektor gemessene Intensität, welche der Anzahl der Photonen N_s einer bestimmten Energie und in einem bestimmten Winkel θ pro Zeit entspricht. Der einfallende Röntgenstrahl hat den Fluss $I_0(\lambda)$ (in $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) und beleuchtet die Fläche A auf der Probe. Er durchläuft mit der Transmission T_s die Probe mit der Dicke d_s . Am Detektor, mit der Effizienz η , definiert die Pixelgröße und der Abstand zur Probe das Winkelement $\Delta\Omega$. Durch Streuung an der restlichen Luft in der Kammer, an der Probenzelle oder an den Blenden entsteht bei einer Messung immer ein unerwünschter Untergrund BG, der immer mitgemessen wird. Der differentielle Wirkungsquerschnitt (siehe Kapitel 5.2.1) $d\sigma/d\Omega$ (in cm^{-1}) ist die gemessene Intensität der Streuung nach absoluter Kalibration der Anlage.

5.6. Differentieller Wirkungsquerschnitt in einer realen Messung

Der differentielle Streuquerschnitt wurde bis dato noch nicht vollständig erklärt, denn in einer realen Messung, beispielsweise an Polymeren in wässriger Lösung, setzt sich dieser aus folgenden Faktoren zusammen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \phi \cdot (\Delta\rho^s)^2 \cdot S(Q) \cdot \sum P(X) \cdot F(Q). \quad (5.37)$$

ϕ ist der Volumenanteil der Probe in Lösung, $(\Delta\rho^s)^2$ der Streukontrast, $S(Q)$ der Strukturfaktor, $\sum P(X)$ eine Verteilungsfunktion und $F(Q)$ der Formfaktor.

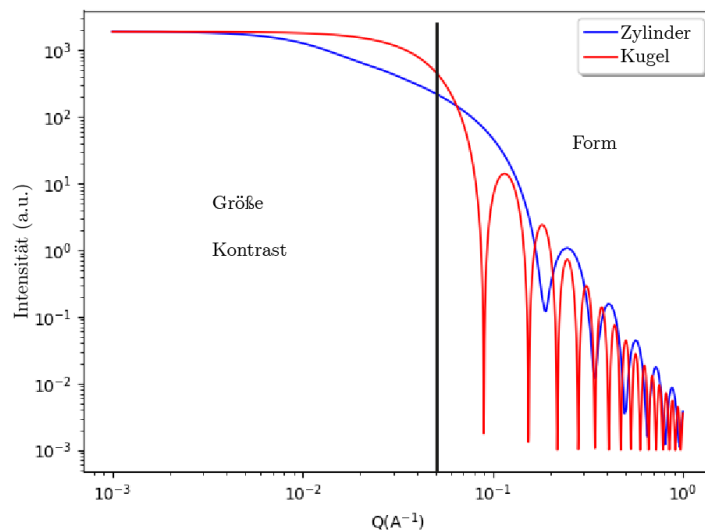


Abbildung 5.8. Darstellung der Streukurven eines Zylinders und einer Kugel mit demselben Volumen und derselben Streulängendichte.

Der einzige Parameter, der in den vorherigen Kapiteln noch nicht detailliert beschrieben wurde, ist die Verteilungsfunktion. Diese lässt eine Verteilung der Teilchengrößen zu, da die untersuchten Proben nur in den seltensten Fällen monodispers sind. In Abb. 5.8 ist der Unterschied der Streukurven eines Zylinders und einer Kugel gezeigt. Dabei wird das Plateau hauptsächlich von der Größe und dem Kontrast bestimmt und der Rest der Kurve wird überwiegend durch die Form bestimmt.

5.7. SAXS-Anlage am Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie

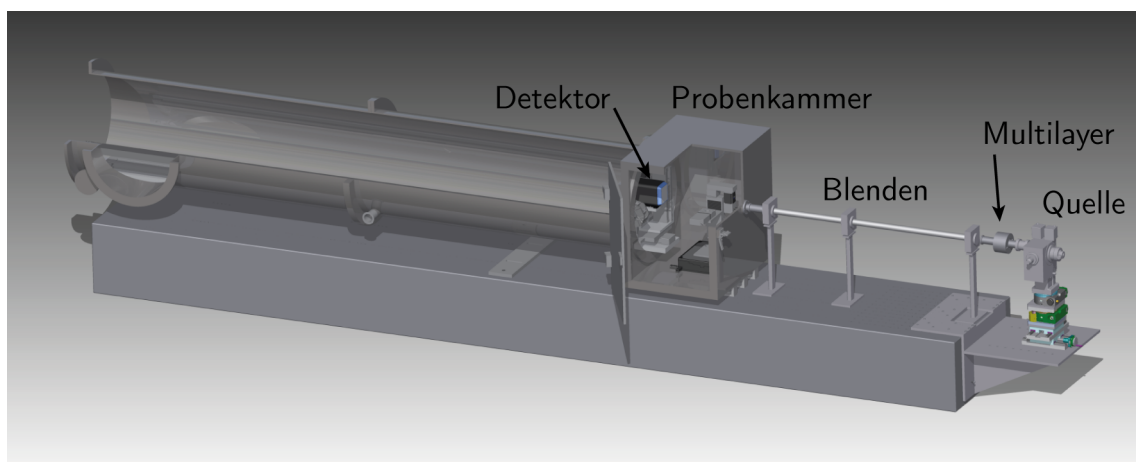


Abbildung 5.9. 3D Zeichnung der SAXS-Anlage ,mit Röntgenquelle, Multilayer Spiegel, Blenden Probenkammer und Detektor sowie der Vakuumkammer.

Der Aufbau der SAXS-Anlage am Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie LRM entspricht im Allgemeinen einem Standardaufbau, welcher aus Röntgenquelle, Monochromator, Kollimation, Probenkammer und Detektor besteht. Diese Anlage wurde von mir speziell für Messungen an kontrastarmen wässrigen Proben entwickelt. Dafür wird ein sehr intensiver und schmaler "paralleler" Röntgenstrahl benötigt, der kleiner ist als die Probenzelle. Die Anlage wurde von mir zudem aufgebaut und programmiert. In folgenden Kapiteln werden die einzelnen Komponenten beschrieben.

5.7.1. Röntgenquelle

Als Röntgenquelle dient eine MIKROMAX™ -007HF des Herstellers RIGAKU mit einer Kupferanode. Sie erzeugt Photonen mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 – 40 kV und einem Strom von 30 mA, was einer maximalen Leistung von 1,2 kW entspricht. Das Austrittsfenster der Röntgenquelle ist 200 μm dick und besteht aus Beryllium.

5.7.2. Göbelspiegel

Eines der beiden Strahlformungselemente ist der Göbelspiegel. Dieser monochromatisiert und parallelisiert den Kegelstrahl aus der Röntgenquelle. Er funktioniert nach der Bragg-Bedingung (siehe Kapitel 6.1.2). Der Göbelspiegel besteht aus zwei Multilayer-Elementen, die senkrecht zueinander angeordnet sind. Die Multilayer-Elemente sind ein Schichtsystem aus zwei alternierenden Materialien, wobei die eine Schicht stark und die andere schwach streuend ist. Die Spiegelfläche hat die Form eines Paraboloiden (siehe Abb. 5.10), welcher durch die Gleichung

$$y^2 = 2px \quad (5.38)$$

definiert ist. Dabei ist p die halbe Weite der Parabel auf Höhe des Brennpunktes F .

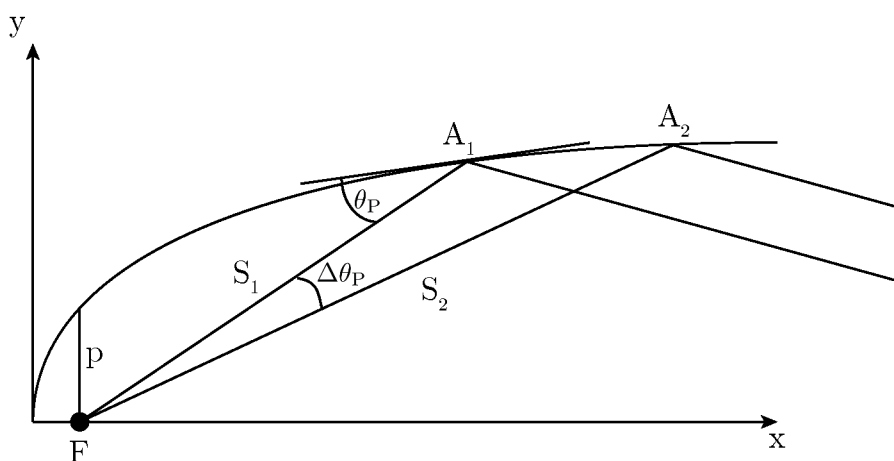


Abbildung 5.10. Darstellung des parabolischen Multilayers. Die im Fokuspunkt F ausgehenden Röntgenstrahlen werden nach der Bragg-Bedingung gebeugt. Durch die parabolische Form und den sich ändernden Dicken des Schichtsystems entsteht ein fast paralleler auslaufender Röntgenstrahl.

Der Einfallswinkel lässt sich mit

$$\theta_P = \operatorname{acot} \left(\frac{2S_n}{p} - 1 \right)^{1/2} \quad (5.39)$$

berechnen, wobei S_n der Abstand zwischen dem Fokuspunkt F und dem Punkt A_n des Auftreffens am Multilayer ist. Da der Multilayer die Bragg-Bedingung erfüllen muss, ist es notwendig, dass die Periode D über die Länge des Multilayers mit der Bedingung

$$d(S_n) = \frac{\lambda}{2 \sin \left[\operatorname{acot} \left(\frac{2S_n}{p} - 1 \right)^{1/2} \right]}, \quad (5.40)$$

variiert, mit λ der zu bündelnden Wellenlänge. Für den Göbelspiegel an der SAXS-Anlage am LRM wurden Nickel und Kohlenstoff als alternierendes Schichtmaterial verwendet.

Da der Kristall nicht als unendlich groß angesehen werden kann und nicht eine absolut perfekte Periode aufweist, ist das Ausgangsspektrum nicht ein scharfer Peak, sondern ein verbreitertes Spektrum der Kupfer K_{α_1} und K_{α_2} Linien (siehe Abb. 5.11). Zudem hat der Göbelspiegel eine räumliche Divergenz von ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ rad [65].

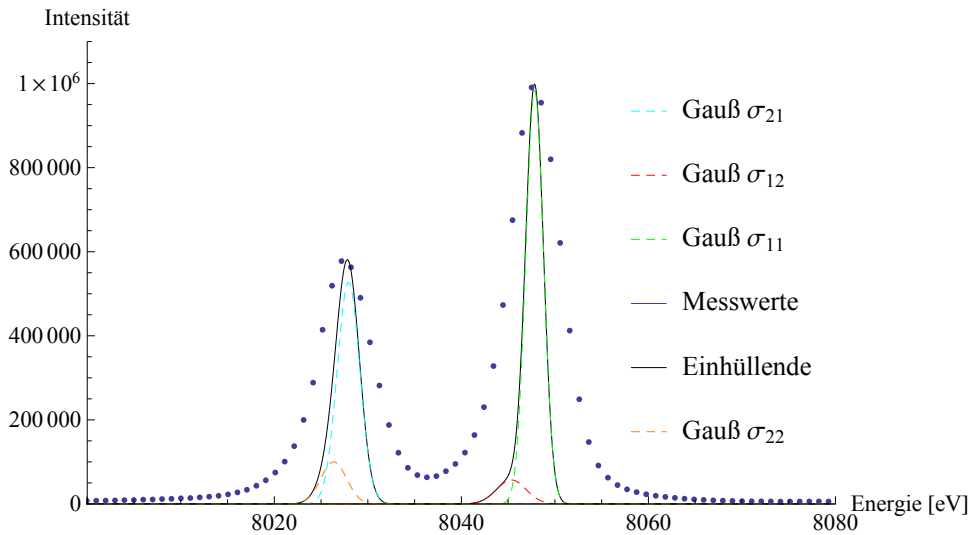


Abbildung 5.11. Darstellung der spektralen Verteilung nach dem Göbelspiegel in Blau gepunktet. Die anderen Kurven zeigen das berechnete Ausgangsspektrum der Röntgenquelle. Die Indizes im σ stehen für die K_{α_11} , K_{α_12} usw. Linien. [65]

5.7.3. Kollimation

Die Kollimation des Röntgenstrahls nach dem Göbelspiegel ist von hoher Bedeutung, da der Strahl nach dem Göbelspiegel einen Durchmesser von ungefähr 1,5 mm hat, die Kapillare der Messzelle aber nur 1 mm im Durchmesser misst. Mit Hilfe von drei „streufreien“ Kollimatoren der Firma Xenocs lässt sich der Röntgenstrahl auf die gewünschte Größe „zuschneiden“. Ein Kollimator besteht aus vier separat verfahrbaren Klingen. Die Klingen der Blenden sind aus einem Germanium-Einkristall um in Vorwärtsrichtung die Streuung der Blenden zu minimieren.

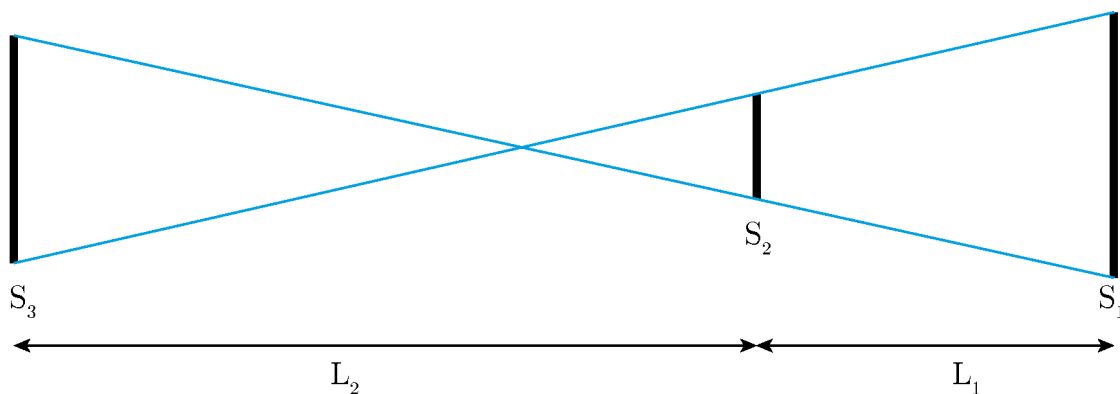


Abbildung 5.12. Schematische Darstellung der Blenden und des Strahlverlaufs. Strahlrichtung von rechts nach links.

Die ersten beiden Kollimatoren werden dazu verwendet, den Strahl auf die gewünschte Größe zu bringen, die dritte Blende verringert die Streustrahlung der ersten beiden Kollimatoren. Um die Größe des dritten Spalts S_3 zu berechnen, wird folgende Formel [66] verwendet

$$S_3 = S_2 + (S_1 + S_2) \frac{L_2}{L_1}. \quad (5.41)$$

Dabei ist L_1 der Abstand der ersten S_1 zur zweiten Blende S_2 und L_2 der Abstand von der zweiten zur dritten Blende S_3 . Im Allgemeinen werden Strahldurchmesser bei großen Detektor-Probenabständen von ungefähr $300 - 400 \mu\text{m}$ verwendet.

5.7.4. Probenkammer und Probenhalter

Da die Photonen mit Energien von $\approx 8 \text{ keV}$ an der Luft stark absorbiert werden, befindet sich der gesamte Aufbau im Vakuum bei ungefähr $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$. Dies verhindert zusätzlich ungewollte Streuung an der Luft. Die Blenden und die Probenkammer sind mit einer Kaptonfolie vom Göbelspiegel entkoppelt, um den Röntgenstrahl leichter durch die Blenden auf den Detektor richten zu können. Die Probe befindet sich auf 4 Achsen, welche in x-, y- und z-Richtung einen Verfahrweg von 10 cm haben und mit einer Drehachse um 360° gedreht werden können. Auf den Probenhalter können feste oder flüssige Proben, sowie Pulver montiert werden. Die flüssigen Proben werden in Quarzglas-Kapillaren gemessen die ungefähr einen Durchmesser von 1 mm haben, mit einer Wandstärke von $10 \mu\text{m}$. Zur Untersuchung der Form-Phasenübergänge von P123 wurde eine temperierbare Messzelle entwickelt, mit der stufenlos von 0°C bis 70°C Flüssigkeiten gemessen werden können.

5.7.5. Detektoren

Es werden zwei Detektoren verwendet, einer zur Detektion der Streuung und einer zur Bestimmung der Transmission. Beide Detektoren sind im Vakuum auf einem Drei-Achs-System befestigt um beliebige Proben Detektor Abstände zu realisieren. In x- und y- Richtung (Detektorfläche) sind 10 cm Verfahrweg möglich, in z-Richtung 3,5 m. Der hauptsächlich zur Detektion der Streuung verwendete Detektor ist ein Eiger R 1M von Dectris. Dabei handelt es sich um einen Hybrid-Pixel Detektor, der ein quasi rauschfreies 2D-Bild erzeugt.

Dieser besteht aus zwei Elementen mit jeweils 8 Chips, die eine Sensordicke von $450 \mu\text{m}$ Silizium haben [68]. Ein Chip hat 256×256 Pixel mit einer Größe von $75 \times 75 \mu\text{m}^2$. Da zwischen dem oberen und unterem Element aufgrund der Bauform ein kleiner Spalt überwunden werden muss, und zwischen den Chips auch ein winziger Spalt ist, hat der Detektor eine Gesamtpixelanzahl von 1030×1065 Pixeln auf einer Fläche von $77,2 \times 79,9 \text{ mm}^2$.

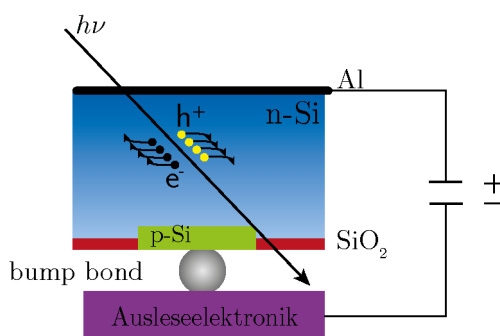


Abbildung 5.13. Schematische Darstellung eines Pixels aus einem Hybrid-Pixel-Detektor. Ein Photon erzeugt Elektron-Loch-Paare, welche durch ein sogenanntes bump bond abgezogen werden und in der Ausleseelektronik mit einer Schwellenwert, verglichen werden. Ist die deponierte Ladung größer als die Schwellenwert so wird ein Photon gezählt [67].

Wie in Abb. 5.13 schematisch dargestellt, erzeugt ein Photon beim Durchlaufen der Verarmungszone, aus n- und p-dotiertem Silizium, Elektron-Loch-Paare. Diese werden durch ein angelegtes elektrisches Feld über bump bonds, kugelförmige Lötverbindungen zwischen dem Silizium und der Ausleseelektronik, abgezogen. Da die bump bonds sehr klein sind im Vergleich zur Größe des Pixels, wird der charge sharing Effekt (Ladungsverteilung eines Photons auf mehrere Pixel) stark reduziert. In der Ausleseelektronik in jedem Pixel wird die deponierte Ladung mit einer Schwelle verglichen. Nur wenn die Ladung größer ist, wird ein Photon gezählt. Dadurch wird das Rauschen völlig unterdrückt. Bei einer Darkfield-Messung zählt der Detektor auch über mehrere Stunden keine Photonen, außer der kosmischen Strahlung. Mit dieser Art von Detektor kann ein sehr gutes Signal zu Rausch Verhältnis erreicht werden, weswegen diese besonders gut für Streuexperimente geeignet ist [69].

Ein weiterer Detektor wird zur Bestimmung der Probentransmission verwendet. Dieser ist eine Si-Pin Diode mit einer Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Er ist auf einem Halter so angebracht, dass er jederzeit direkt vor dem Detektor platziert werden kann. Mit einer Verstärkerschaltung wird eine Spannung gemessen, welche direkt proportional zur Intensität am Detektor ist.

Es können zudem verschieden große Beamstops an unterschiedlichen Stellen vor den Detektor gefahren werden, um den sehr intensiven Primärstrahl auszublenden.

5.7.6. Spezifikationen

Mit dem hier in Kapitel 5.7 beschriebenen Setup lassen folgende Spezifikationen erreichen:

Winkelbereich wenige Gradminuten bis 60°

Wellenlänge $1,5 \text{ \AA}$ (Cu-K α_1 :Cu-K α_2 =2:1)

Q-Bereich $0.005 - 5 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe als Beispiel Abb. 5.14)

Größen im Realraum $5 \text{ \AA} - 150 \text{ nm}$

Temperaturen für flüssige Proben $0 - 70^\circ \text{ C}$

5.7.7. Absolutkalibration

Wie in Kapitel 5.5 und in Gleichung 5.36 beschrieben, ist die gemessene Intensität abhängig von der Anzahl der gestreuten Photonen pro Pixel in einer gewissen Messzeit. Dies entspricht jedoch nicht der absolut gestreuten Intensität, die als Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses im Einheitsraumwinkelement (sr^{-1}), pro Einheitszeit (s^{-1}), pro Einheitsvolumen (cm^{-3}) und pro Einheitsphotonenfluß ($\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) definiert ist [70]. Damit die absolut gestreute Intensität mit der gemessenen Intensität im Verhältnis steht, kann diese mit Hilfe einer Kalibrationsmessung angepasst werden. Dafür wird Glassy Carbon (GC), eine polymerische Kohlenstoffverbindung, die aus der Pyrolyse von duroplastischen Harzen gewonnen wird, verwendet. Sie ist 1mm dick und wurde erstmals vom Argonne National Laboratory (APS, Illinois) absolut gemessen. Mit Hilfe eines Skalierungsfaktors wird die Streuintensität von GC (siehe Abb. 5.15 links) bei einem bestimmten Abstand mit der absoluten Messung vom APS verglichen [71]. Mit dem Skalierungsfaktor können dann die gemessenen Daten auf absolute Intensität kalibriert werden.

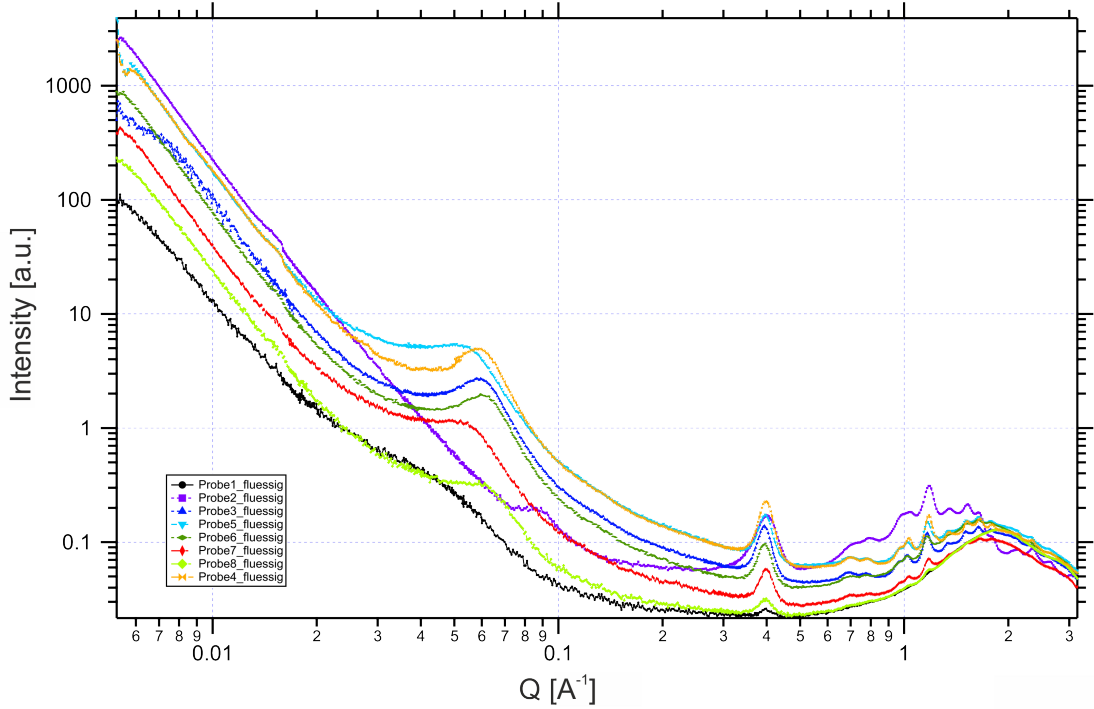


Abbildung 5.14. SAXS-Messung von Kartoffelstärke in Wasser. Die Messungen wurden bei vier verschiedenen Detektor Proben Abständen gemacht und dann zusammengesetzt mit einer Messzeit von 2h pro Messung. Hier reicht der messbare Q-Bereich von $0,005 - 3 \text{ \AA}^{-1}$. Mit Dank an Barbara Pfitzner (ETH Zürich) für die Bereitstellung der Proben.

5.7.8. Datenreduktion

Damit die gemessenen Daten ausgewertet werden können, müssen zunächst die 2D Messungen in eine Funktion der Form $I(Q)$ umgewandelt oder reduziert werden (wie in Abb. 5.14). Ist das Streusignal radialsymmetrisch, also unabhängig vom Winkel ϕ in Abb. 5.2, so kann radial integriert werden. Dazu muss zunächst der Mittelpunkt gefunden werden. Mit Silber(I)behenat (Silberdocosanoat, CAS:2489-05-6) wird gleichzeitig der Abstand zwischen Detektor und Probe bestimmt, sowie das Streuzentrum. Da Silberbehenat ein kristallines Pulver ist und symmetrische Ringe als Streusignal hat (siehe Abb. 5.15 links), kann durch Analyse der Reflexmaxima der Ringmittelpunkt gefunden werden und somit der Mittelpunkt für die radiale Integration.

Bei dieser wird die Intensität in jedem Pixel addiert, welche sich auf einem Kreis mit bestimmtem Radius r um den Mittelpunkt befinden. Mit der Gleichung 5.11 und dem Detektor-Proben-Abstand kann der Radius in den Impulsübertrag $|Q|$ umgeformt werden und in Abhängigkeit der Intensität dargestellt werden. Der Proben-Detektor-Abstand kann auch mit Hilfe von Silberbehenat, seinem sehr großem Netzebenenabstand ($d = 58,38 \text{ \AA}$) und der Bragg-Gleichung 6.5 bestimmt werden [72]. Aufgrund des im nm-Bereich befindlichen Netzebenenabstandes streut das kristalline Silberbehenats bei sehr kleinen Winkeln (siehe Abb. 5.15) und kann so mit dem SAXS-Aufbau gemessen werden. Die Reduktion der Messdaten wurde mit dem Makro "Nika" durchgeführt [73]. Die absolute Streuintensität berechnet sich mit [64] zu

$$I_{mess_{abs}} = \frac{F_{skal}}{T_H} \frac{1}{d_P} \left(\frac{1}{T_P} \left(I_P - \frac{t_P}{t_D} I_D \right) - \frac{t_P}{t_H} \left(I_H - \frac{t_H}{t_D} I_D \right) \right). \quad (5.42)$$

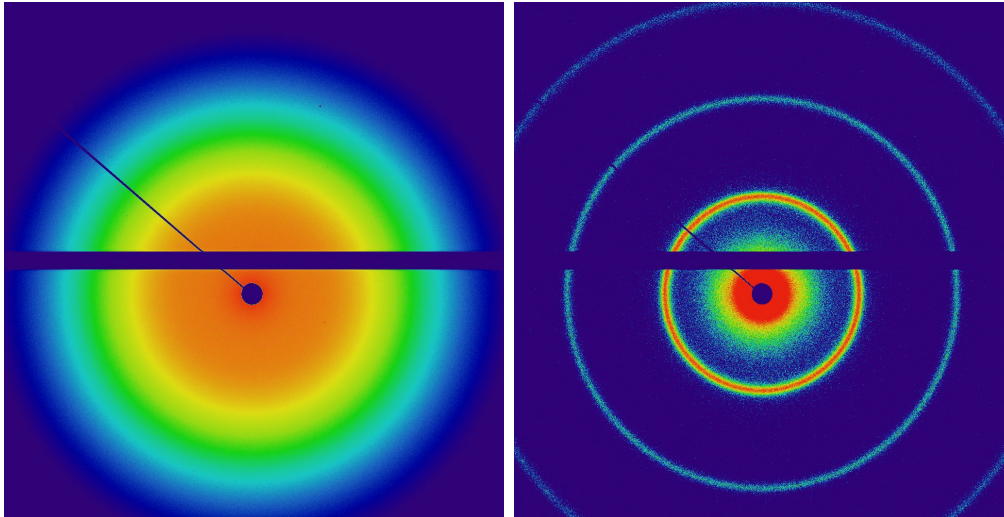


Abbildung 5.15. Darstellung der Streukurven von GC links und Silberbehenate rechts, wie sie am Detektor gemessen werden.

Hierbei ist F_{skal} der mit GC gewonnene Skalierungsfaktor. I_H , I_D und I_P die am Detektor gemessenen Intensitäten des Hintergrundes, des Dunkelfeldes und der Probe. Der Hintergrund wird abgezogen um die reine Streuung der Probe zu erhalten. Wird beispielsweise in einer Kapillare ein in Wasser gelöstes Polymer gemessen, so erfolgt die Hintergrundmessung vom Wasser in der Kapillare. Dabei wird die ungewollte Streuung von Wasser und die der Kapillare unter Berücksichtigung der Transmission von der Probenstreuung abgezogen. Dabei ist d_P die Dicke der Probe und T_H und T_P die Transmission des Hintergrundes und der Probe. Zudem werden unterschiedliche Messzeiten für die Probe t_P , den Hintergrund t_H und das Dunkelfeld t_D einberechnet. Das Dunkelfeld muss dann mit berücksichtigt werden, wenn nicht auszuschließen ist, dass der Detektor das Dunkelrauschen der Ausleseelektronik oder hoch energetische kosmische Strahlung mitzählt. Durch die hier beschriebene Datenreduktion ist es möglich, Messkurven bei verschiedenen Detektor-Proben-Abständen zu messen und diese nach der Reduktion ohne weitere Behandlung zusammensetzen.

5.8. Fitmodelle

Nach der in Kapitel 5.7.8 beschriebenen Datenreduktion werden Modelle (siehe Abb. 5.16) für den Fit der reduzierten Messdaten benötigt. Durch die verschiedenen Modelle für Unimere, sphärischen und zylinderförmigen Mizellen werden mit den Gleichungen 5.29 - 5.32 Verläufe berechnet und an die gemessenen Daten angepasst.

5.8.1. Unimere

Ein Modell, mit dem die Unimere beschrieben werden können, ist das Gauß-Ketten Modell mit dem Gyrationradius R_G . Dieser beschreibt die mittlere Ausbreitung

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s|^2 \quad (5.43)$$

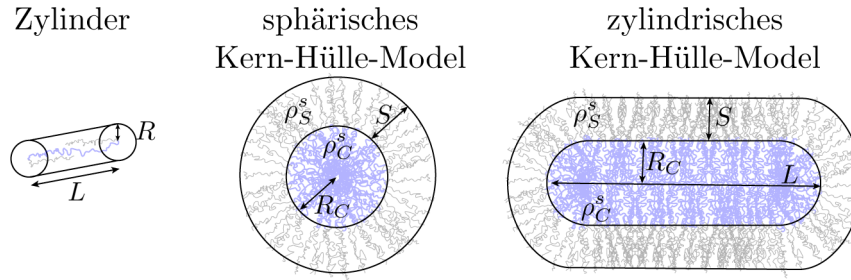


Abbildung 5.16. Schematische Darstellung der Modelle zum Fitten der Streudaten.

der Kette vom Massenschwerpunkt [74]. Hier ist N die Anzahl der Kettenglieder, \mathbf{r}_s der Mittelpunkt aller Kettenglieder und \mathbf{r}_i der Vektor zu i -ten Kettenglied. Anders lässt sich der Gyrationradius

$$R_G^2 = \frac{\int_{V_T} \rho_S r^2 dV_T}{\int_{V_T} \rho_S dV_T} \quad (5.44)$$

auch mithilfe der Streulängendichte ρ_S und dem Teilchenvolumen V_T schreiben, aus der Mittlung über alle Raumrichtungen [44, 75, 76]. Für den Formfaktor eine Gauß-Kette mit mehr als einem Kettenglied gilt:

$$F_G = \frac{2}{Q^4 R_G^4} \left(e^{-Q^2 R_G^2} - 1 + Q^2 R_G^2 \right) \quad (5.45)$$

und stellt einen exponentiell abfallenden Verlauf dar [75]. Als Fit-Parameter ergibt sich der Gyrationradius, welcher die mittlere Ausbreitung zu einem Massenschwerpunkt beschreibt. Als Fitmodell kann auch ein Zylinder verwendet werden anstatt einer Gauß-Kette. Da der Zylinder nicht so symmetrisch ist wie eine Kugel, werden die Variablen R und L für den Radius und die Länge benötigt, um einen Zylinder zu beschreiben. Die Verwendung des Zylinders als Fitmodell anstatt der Gauß-Kette ist dann zulässig, falls der Gyrationradius gleich $\sqrt{\frac{1}{12}}$ der Länge des Zylinders ist oder eine $\frac{1}{Q^2}$ Abhängigkeit der Streuintensität vorliegt [44, 75]. Mit den Gleichungen 5.29 - 5.32 kann die Streuintensität für den Zylinder

$$I_S^{zyl}(Q, R, L) = 4V_{zyl} \underbrace{\frac{NV_{zyl}}{V}}_{=\phi} (\Delta\rho^s)^2 \int_0^{\pi/2} d\theta \left| j_0 \left(Q \frac{L}{2} \cos(\theta) \right) \frac{j_1(QR \sin(\theta))}{QR \sin(\theta)} \right|^2 \sin(\theta) \quad (5.46)$$

berechnet werden, mit ϕ dem Volumenanteil, der sich aus der Anzahl N der Unimere, $V_{zyl} = LR^2\pi$ dem Volumen des Zylinders und V dem illuminierten Volumen zusammensetzt, j_0 der sphärischen Besselfunktion nullter Ordnung, j_1 der Besselfunktion erster Ordnung; die numerisch berechnet werden muss, dem Kontrast zwischen Probe und Lösemittel $(\Delta\rho^s)^2$ und dem Orientierungswinkel θ des Zylinders [77].

5.8.2. Sphärische Mizellen

Um Mizellen möglichst genau beschreiben zu können, werden diese mit einem kugelförmigen Kern-Hülle-Modell (KKH) gefittet. Dabei sind die Streulängendichten (SLD, siehe Gleichung 5.26) vom Kern ρ_C von der Hülle ρ_S und vom Lösemittel ρ unterschiedlich. Es wird der Radius des Kerns mit R_C , die Dicke der Hülle mit S und der Radius der Mizelle mit R_M

angegeben. Mit Hilfe der Gleichungen 5.29 - 5.32 lässt sich die Streuintensität

$$I_S^{KKH}(Q, R) = \frac{9}{V_M} \underbrace{NV_M}_V \left(\frac{V_C (\rho_C^s - \rho_S^s) j_1(QR_C)}{(QR_C)} + \frac{V_s (\rho_S^s - \rho^s) j_1(QR_M)}{(QR_M)} \right)^2 \quad (5.47)$$

für ein Kern-Hülle-Kugel-Modell berechnen. Dabei ist ϕ der Volumenanteil, N die Anzahl der Mizellen, V_M das Gesamtvolumen der Mizelle, V das illuminierte Volumen, $R_M = R_C + S$ der Radius der Mizelle und j_1 die sphärischen Besselfunktion erster Ordnung. Da bei diesem Modell Interferenzen der gestreuten Wellen von Kern und Hülle mitberücksichtigt werden, ist es einem Fit mit zwei Kugeln unterschiedlicher Größe vorzuziehen.

5.8.3. Zylindrische Mizellen

Analog zu den Kapiteln 5.8.2 und 5.8.1 kann die Streuintensität

$$I_S^{KHZ}(Q, R, L) = \frac{4}{V_{zyl}} \underbrace{NV_{zyl}}_V \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \left[V_C (\rho_C - \rho_S) j_0 \left(\frac{QL}{2} \cos(\theta) \right) \frac{j_1(QR \sin(\theta))}{QR \sin(\theta)} + V_S (\rho_S - \rho) j_0 \left(Q \left[\frac{L}{2} + 2S \right] \cos(\theta) \right) \frac{j_1(Q[R_C + S] \sin(\theta))}{Q[R_C + S] \sin(\theta)} \right]^2 \quad (5.48)$$

für zylindrische Kern-Hülle-Modelle (KHZ) berechnet werden. Dabei ist L die Länge des Kerns mit seinem Radius R_C und der Streulängendichte ρ_C und S die Dicke und ρ_S die Streulängendichte der Hülle. Hier ist wieder der Gesamtradius $R_M = R_C + S$ und die Gesamtlänge $L_M = S + L + S$. Der Volumenanteil ϕ setzt sich aus der Anzahl N der zylindrischen Mizellen, V_{zyl} dem Volumen der Zylinder und V dem illuminierten Volumen.

5.8.4. Darstellung der unterschiedlichen Modelle

In Abb. 5.17 sind die Modelle passend zu Abb. 5.16 in einem doppellogarithmischen Plot dargestellt, um die Unterschiede der Streukurve darzustellen.

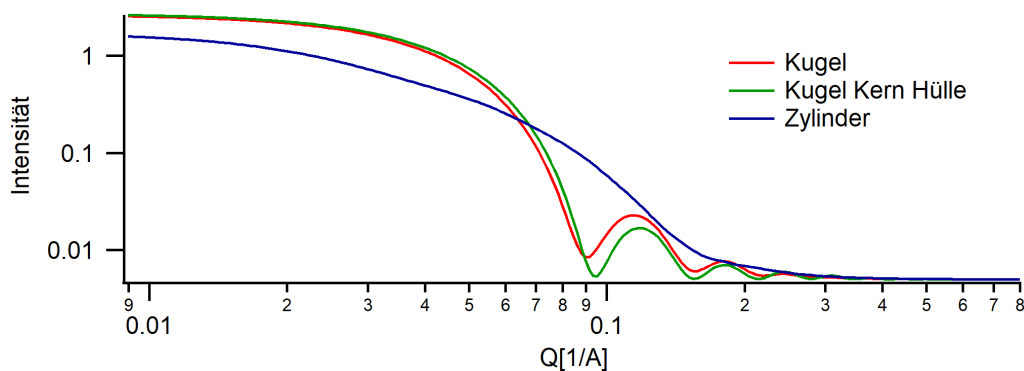


Abbildung 5.17. Darstellung der Streukurven unterschiedlicher Modelle von Zylindern, Kern Hülle Kugeln und Kern Hülle Zylindern.

5.8.5. Dehydrationsparameter für SAXS Messungen ohne Absolutkalibration

Um bei Messungen an einem mizellaren System, die nicht absolut kalibriert sind, eine Aussage über die Hydratation zu machen, wird der Parameter κ eingeführt. Mit der Hydratation ist hier der Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen gemeint, die sich entweder innerhalb der Polymerketten bilden oder zwischen der Kette und dem umgebenden Wasser. Bei Mizellen sind die Streulängendichten von Kern ρ_C und Hülle ρ_S unterschiedlich. Da im Modell für die Berechnung der Streuintensität, die Streulängendichten (SLD, siehe Gleichungen 5.26 und 5.47) in eine binomiale Formel eingehen, entstehen gemischte Produkte und sie sind somit korreliert. Es können keine physikalisch verlässlichen Aussagen gemacht werden, da weder die Streulängendichte des Kerns noch die der Hülle bekannt sind. Mithilfe des Parameters κ können trotzdem Aussagen über die Dehydratation gemacht werden. Dieser Parameter κ wird als Kombination der einzelnen Streulängendichten verwendet und stellt die relative Änderung der Hydratation dar. Diese relativen Änderungen können aus dem Phasenverhalten der Welle abgeleitet werden, die eine Mizelle durchläuft.

Wenn zwei anfangs gleiche Wellen unterschiedliche Medien durchlaufen, so resultiert ein Phasenversatz zwischen den beiden Wellen. Beispielsweise durchläuft eine Vakuum und die andere zusätzlich ein Medium mit einer Anzahldichte der Elektronen ρ_n [78]. Wird die Absorption außer Acht gelassen so kann eine Welle nach Durchlaufen eines Mediums wie folgt geschrieben werden:

$$u(z) \approx e^{ik \int (1-\delta(z)) dz} \quad (5.49)$$

wobei $\delta = \frac{2\pi r_0 \rho_{ed}}{k^2}$ und ρ_{ed} die Anzahldichte der Elektronen ist [78]. Der Phasenschub u einer Welle durch eine Mizelle muss mit einer Welle verglichen werden, die nur die Flüssigkeit durchläuft. Dieser lässt sich durch

$$u \approx e^{ik[(\delta_0 - \delta_S)2S + (\delta_0 - \delta_R)2R_C]} \quad (5.50)$$

$$u \approx e^{ik(\delta_0 - \delta_S)2S \left[1 + \frac{(\delta_0 - \delta_R)2R}{(\delta_0 - \delta_S)2S} \right]}$$

beschreiben, falls die Welle genau durch die Mitte der Mizelle durchläuft, wobei S die Dicke der Hülle ist und R_C der Radius des Kerns. Analog zu dem Phasenschub wird der Parameter κ definiert als

$$\kappa = \frac{(\rho_C - \rho)R_C}{(\rho_S - \rho)S}, \quad (5.51)$$

wobei ρ die Streulängendichte des Lösemittels ist.

Mit dem Parameter κ kann auch bei Messungen ohne absolute Kalibration eine Aussage über die relative Änderung der Elektronendichte getroffen werden.

6. WAXS - wide angle x-ray scattering

Weitwinkelröntgenstreuung ist eine Technik der Diffraktion und ist der Kleinwinkelröntgenstreuung sehr ähnlich. Bei WAXS ist lediglich der Detektor Probenabstand viel geringer als bei SAXS und damit können viel größere Winkel detektiert werden. Es wird verwendet, um die kristalline Strukturen von Materialien zu untersuchen. Wenn nicht anders zitiert bezieht sich dieses Kapitel auf [79].

6.1. Der ideale Kristall

6.1.1. Kristallstruktur

Im Allgemeinen ist ein Gitter eine periodische Anordnung von Atomen. Dessen Gitterpunkte werden einer Gruppe von Atomen zugeordnet und wird Basis genannt. Wiederholt sich die Basis immer wieder im periodischen Gitter, ergibt sich ein Kristall.

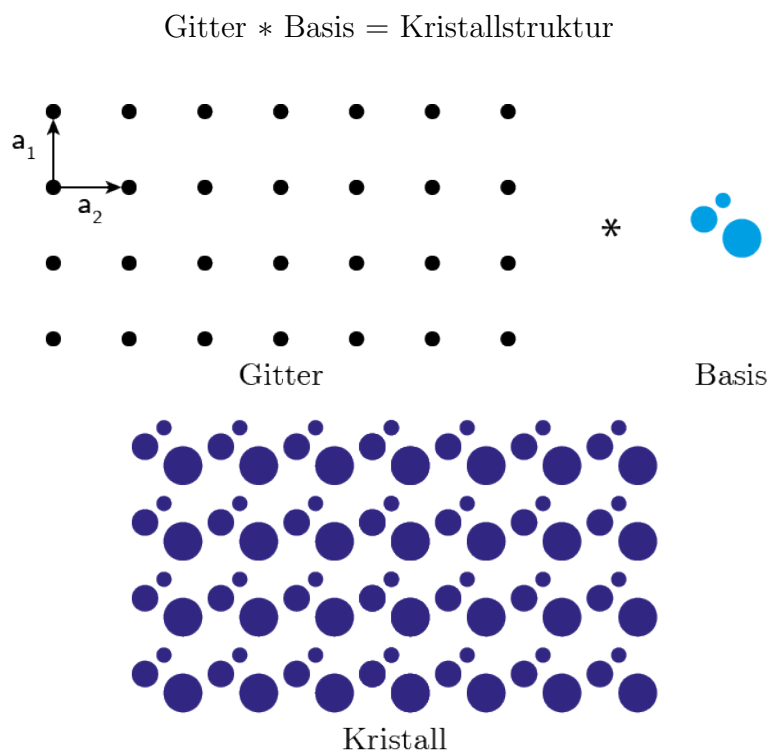


Abbildung 6.1. Anschauliche Darstellung eines Kristalls mit seinem Gitter und der dazugehörigen Basis.

Durch die drei Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 wird das Gitter so definiert, dass von jedem beliebigen Punkt \mathbf{r} die Anordnung der Atome identisch mit der Anordnung am Punkt \mathbf{r}' ist:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3. \quad (6.1)$$

Dabei sind u_1, u_2 und u_3 ganze Zahlen. Wenn von allen Punkten \mathbf{r}' und \mathbf{r} und passend gewählten u_1, u_2 und u_3 die Anordnungen identisch ist und zudem Gleichung 6.1 gilt, heißt das Gitter und die Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 primitiv. Zwei Gitterpunkte können immer nur durch den Translationsvektor

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (6.2)$$

verbunden werden. Jedem Gitterpunkt wird eine Basis von Atomen zugeordnet. Es gibt Strukturen, in denen die Zahl der Atome eins beträgt. In anderen Strukturen kann die Basis 1000 Atome enthalten. Innerhalb der Basis wird der Mittelpunkt eines i-ten Atoms mit dem Vektor

$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a}_1 + y_i\mathbf{a}_2 + z_i\mathbf{a}_3 \quad (6.3)$$

beschrieben. Dabei gilt $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$. Die primitive Einheitszelle ist per Definition die Zelle mit dem kleinstmöglichen Volumen. Sie ist gleichzeitig eine Einheitszelle. Durch Wiederholen der Translationsoperation füllt eine Zelle den ganzen Raum aus. Auf jeden Gitterpunkt fällt dann eine Elementarzelle. Ihr Volumen beträgt:

$$V_E = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|. \quad (6.4)$$

Es gibt insgesamt 14 verschiedene Gittersysteme. Das Einfachste ist das kubische Gittersystem, das aus drei Gittern, dem einfach kubischen Gitter (sc), dem raumzentrierten Gitter (bcc) und dem flächenzentrierten Gitter (fcc) besteht. In einem Kristall spielen Kristal-

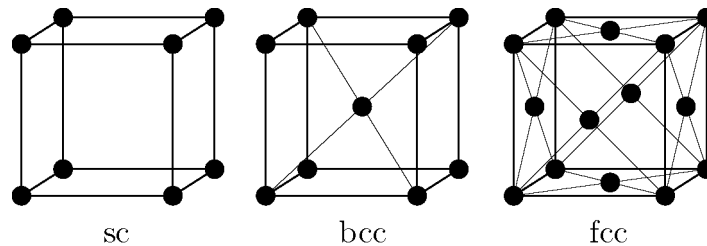


Abbildung 6.2. Darstellung der drei kubischen Gittersysteme: einfach kubisch (sc), raumzentriert (bcc) und flächenzentriert (fcc).

lebenen eine wichtige Rolle zur Beschreibung der Orientierung. Eine Ebene ist durch drei Punkte definiert, wenn diese nicht kollinear sind. Die Ebene ist dann durch Gitterparameter zu beschreiben, wenn diese drei Punkte auf den Kristallachsen liegen. Dafür ist es nützlich die Millerschen Indizes einzuführen [80]. Zunächst werden die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 bestimmt und in Einheiten der Gitterparameter ausgedrückt. Es werden die Kehrwerte gebildet und drei kleinste ganzen Zahlen gesucht, so dass diese drei Zahlen im gleichen Verhältnis stehen wie die zunächst gebildeten Kehrwerte. Das Ergebnis wird in runden Klammern geschrieben: (hkl) . Für eine Ebene mit den Schnittpunkten 2,6,4 auf den Kristallachsen, lauten die Kehrwerte $\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4}$ und die dazu gehörigen Millerschen Indizes $(6,2,3)$.

6.1.2. Beugung am Kristall

Mit Photonen, Neutronen und Elektronen können mittels Beugung Kristallstrukturen untersucht werden, sobald die Wellenlänge der verwendeten Strahlung vergleichbar oder kleiner als die zu untersuchende Gitterkonstante ist. Bragg lieferte eine anschauliche Begründung für die am Kristall gebeugten Strahlen [81]. Wie in Abbildung 6.3 dargestellt, werden ein-

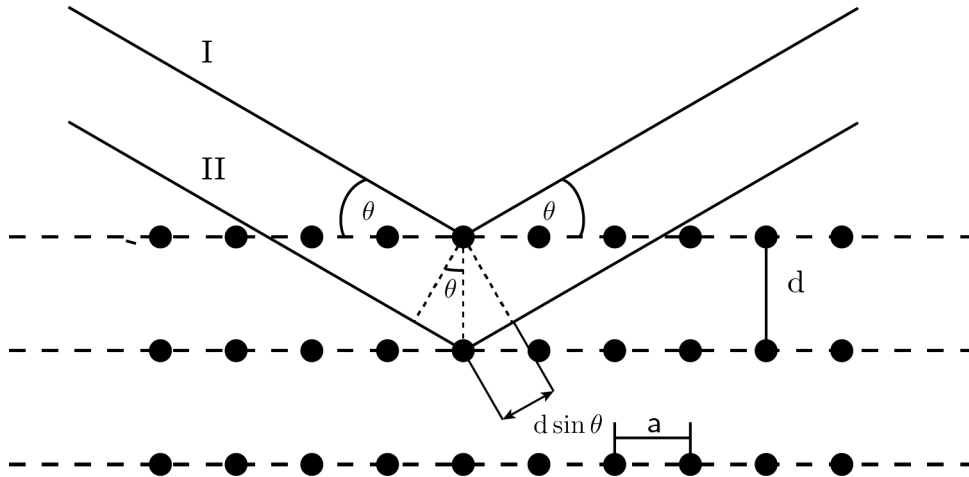


Abbildung 6.3. Schematische Darstellung der Beugung von Photonen nach Bragg [81].

fallende Röntgenstrahlen von den Atomebenen im Kristall gespiegelt. Das heißt, dass der Einfallswinkel θ gleich dem Ausfallswinkel θ ist. Bei den Winkeln, unter denen die gebeugten Strahlen konstruktiv interferieren, wird Intensität gemessen werden. Es wird hier davon ausgegangen, dass der Beugungsprozess elastisch stattfindet. Entsprechend sind die Energien der einfallenden und ausfallenden Strahlen gleich. Es werden in Abb. 6.3 mehrere Ebenen mit dem gleichen Abstand d betrachtet. Werden die zwei Strahlen I und II verglichen, ist festzustellen, dass ein Wegunterschied zwischen Strahlen an zwei aufeinanderfolgenden Ebenen entsteht. Dieser lässt sich mit $2d \sin \theta$ beziffern. Dabei ist θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der reflektierenden Ebene. Ist der Weglängenunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ , so tritt konstruktive Interferenz auf. Die Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.5)$$

wird Bragg-Bedingung genannt. Nur wenn $\lambda \leq 2d$ erfüllt ist können Bragg-Reflexe auftreten.

6.1.3. Amplitude der gebeugten Welle

Eine Fourieranalyse eignet sich bei regelmäßigen Strukturen, wie bei einem Kristall, zur Analyse der Eigenschaften. Wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben ist ein Kristall translationsinvariant gegenüber \mathbf{T} (siehe Gleichung 6.2). Somit gilt für die Elektronendichte in einem Kristall:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \rho(\mathbf{r}). \quad (6.6)$$

Die Elektronendichte ist also am Ort \mathbf{r} dieselbe, wie an einem Ort $\mathbf{r} + \mathbf{T}$ und somit invariant. Mit Hilfe der Fourier-Reihe [82]

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} [a_k \cos(kx) + b_k \sin(kx)] \quad (6.7)$$

kann die Funktion $\rho(x)$ mit der Periode a eindimensional in x -Richtung entwickelt werden:

$$\rho(x) = \rho_0 + \sum_{k>0}^{\infty} [a_k \cos(2\pi kx/a) + b_k \sin(2\pi kx/a)] \quad (6.8)$$

wobei p ganze Zahlen sind, a_k und b_k die reellen Fourier-Konstanten der Entwicklung sind. Durch den Faktor $2\pi/a$ ist die Periode von $\rho(x)$ gleich a . Gleichung 6.8 lässt sich schreiben als

$$\rho(x) = \sum_p \rho_p e^{i2\pi kx/a} \quad (6.9)$$

wobei darauf geachtet werden muss, dass $\rho_p^* = \rho_p$, damit $\rho(x)$ reell ist. Wird die Fourieranalyse mit Hilfe einer Verteilung $\rho(\mathbf{r})$ auf periodische Strukturen im Dreidimensionalen erweitert, lassen sich Vektoren \mathbf{G} finden, sodass

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.10)$$

invariant ist. Um diese Vektoren zu bestimmen werden die Achsvektoren

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (6.11)$$

des reziproken Gitters gebildet. Diese sind die primitiven Vektoren des reziproken Gitters, wobei \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 die primitiven Vektoren des Kristallgitters sind. Jeder Vektor des reziproken Gitters steht senkrecht auf zwei Vektoren des Kristallgitters. Es gilt also für die Vektoren:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{wenn } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{wenn } i \neq j. \end{cases} \quad (6.12)$$

Die Vektoren \mathbf{G} , die Gitterpunkte im reziproken Raum beschreiben, sind mit

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (6.13)$$

definiert, wobei v_1 , v_2 und v_3 ganze Zahlen sind. Diese bestimmen die möglichen Reflexe der Röntgenstrahlung. Wie schon in Kapitel 5.1 und in Abb.5.1 gezeigt, ergibt sich eine Differenz der Phase von

$$e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}'}, \quad (6.14)$$

wenn zwei Wellen in zwei Volumenelementen mit dem Abstand \mathbf{r}' zueinander gestreut werden. Der Übersichtlichkeit halber wird, wie in Kapitel 5.3.1, \mathbf{r}' als \mathbf{r} geschrieben. Die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional zum Integral über die Elektronenverteilung im Kristall $\int \rho(\mathbf{r}) dV$ gewichtet mit dem Phasenfaktor. Es berechnet sich die Streuamplitude mit:

$$F = \int dV \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.15)$$

mit $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$, (siehe Gleichung 5.11). Das Einsetzen von Gleichung 6.10 in 6.15 ergibt:

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int dV \rho_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (6.16)$$

Nur wenn

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} \quad (6.17)$$

ist die Exponentialfunktion gleich eins und die Amplitude ist $F = V\rho_{\mathbf{G}}$. F ist zu vernachlässigen wenn \mathbf{Q} wesentlich verschieden zu \mathbf{G} ist. Da bei der elastischen Streuung keine Energie verloren geht (siehe Kapitel 5.2), kann $\mathbf{k}_0 + \mathbf{G} = \mathbf{k}$ zur Beugungsbedingung $(\mathbf{k}_0 + \mathbf{G})^2 = k_0^2$ oder

$$2\mathbf{k}_0^2 \cdot \mathbf{G} = -G^2 = G^2 \quad (6.18)$$

umgeformt werden. Wenn $-\mathbf{G}$ ein Gittervektor ist, so ist auch \mathbf{G} ein Gittervektor. Gleichung 6.18 wird Beugungsbedingung genannt. Wenn Gleichung 6.17 erfüllt ist, so ergibt sich die Amplitude für einen Kristall mit N Zellen zu:

$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{\text{Zelle}} dV \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = NS_{\mathbf{G}}. \quad (6.19)$$

$S_{\mathbf{G}}$ wird Strukturfaktor genannt, ist aber als Integral über eine Zelle definiert. Dabei ist $\mathbf{r} = 0$ ein Eckpunkt und sollte sinnvollerweise in der Mitte liegen. Dies hätte zur Folge, dass die Elektronenverteilung als Überlagerung von $\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ zu sehen ist, wobei \mathbf{r}_j der Vektor zur Mitte der Zelle ist. Die gesamte Verteilung wäre dann

$$\rho_{\mathbf{r}} = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (6.20)$$

mit s der Atomanzahl in der Zelle. Da diese Zerlegung nicht eindeutig ist, wird der atomare Formfaktor $f^0 = \int dV \rho(\mathbf{R}_{\mathbf{K}}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{K}}}$ wie in Kapitel 5.3 verwendet, um den Strukturfaktor:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \sum_j \int dV \rho_{\mathbf{r}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int dV \rho(\mathbf{R}_{\mathbf{K}}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{K}}} \end{aligned}$$

mit $\mathbf{R}_{\mathbf{K}} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ zu berechnen. Zusammengefasst ergibt sich der Strukturfaktor zu:

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f^0 e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (6.21)$$

und somit die Amplitude der gebeugten Welle zu:

$$F_{WAXS} = N \sum_j f^0 e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} = NS_{\mathbf{G}}. \quad (6.22)$$

Analog zu Kapitel 5.2 berechnet sich die Intensität aus dem Betragsquadrat der Streuamplitude eines Kristalls.

6.2. WAXS an der SAXS-Anlage

Um die Weitwinkelstreuung von Proben messen zu können, müssen viel größere Winkel als bei SAXS gemessen werden können. Dazu kann der in Kapitel 5.7 beschriebene Aufbau verwendet werden. Zur Messung der großen Winkel muss der Detektor nahe an die Probe herangefahren werden. So ist es möglich Winkel von bis zu 60° zu detektieren. Die Datenreduktion findet analog zu Kapitel 5.7.8 statt. Zusätzlich zu muss berücksichtigt werden, dass der Detektor eine zweidimensionale Fläche ist, wobei alle Pixel gleich groß sind. Dadurch entstehen mit größer werdendem Abstand zu Primärstrahl geometrische Verzerrungseffekte, die korrigiert werden.

7. UV-Vis Spektroskopie

7.1. Grundlagen

Wenn nicht anders referenziert, bezieht sich dieses Kapitel auf [83]. Die theoretische Grundlage für die UV-Vis Spektroskopie bildet das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz [46–48], wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Da es sich hier um die Wechselwirkung von Photonen im Bereich des sichtbaren Lichtes handelt, wird eine wie in der Theorie übliche Schreibweise gewählt:

$$A_{\tilde{\nu}} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} \quad (7.1)$$

oder anders formuliert:

$$I = I_0 e^{\epsilon_{\tilde{\nu}} C d} . \quad (7.2)$$

Das Gesetz beschreibt die Extinktion $A_{\tilde{\nu}}$ eines Lichtstrahls beim Durchlaufen eines Gases oder einer Lösung. Dabei ist I_0 die Intensität des monochromatischen Lichtes vor der Probe, I die Intensität danach, C die Konzentration der Lösung und d die Dicke der Probe. Der Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\tilde{\nu}}$, der eine Materialkonstante ist, ist stark abhängig von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ bzw. der Wellenlänge $\lambda = 1/\tilde{\nu}$. Typischerweise bewegen sich Messungen, wie der Name schon sagt, im Bereich des ultravioletten und nah-infraroten Lichtes zwischen 200 und 800 nm.

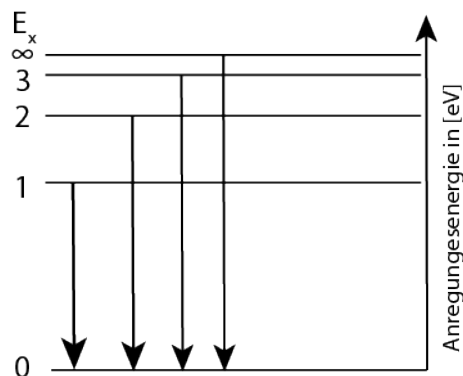


Abbildung 7.1. Schematische Darstellung eines Termschemas. Dabei ist E_0 der energetische Grundzustand und $E_1 - E_3$ sind die angeregten Zustände.

Dieser wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient begründet sich aus der Bohr-Einsteinschen Beziehung [84]:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu = h \tilde{\nu} c \quad (7.3)$$

welche die energetischen Zustände eines Atoms, Moleküls oder Makromoleküls mit der Frequenz ν bzw. der Wellenzahl des Lichtes verbindet. Ein Molekül bzw. ein Atom hat sogenannte Energiezustände, je nach dem auf welchen Schalen sich die Elektronen befinden [85]. Es werden die Energiezustände eines Moleküls oder Atoms zu einem sogenannten Termschema

zusammengefasst (siehe Abbildung 7.1), wobei die einzelnen Terme Energiezuständen entsprechen. Wird eine Energie eines Übergangs getroffen, so regt das Photon ein Elektron an und hebt es in eine höhere Schale an. Dieses Photon wird also nicht transmittiert. In diesem vereinfachten Schema werden keine Rotations- bzw. Schwingungszustände berücksichtigt. Bei einer realen Messung jedoch wird eine Überlagerung der Energiezustände mit den Rotations- und Schwingungsniveaus gemessen. Da das Termschema diskreten Molekülzuständen zugeordnet werden kann, können hieraus die Zustände der Elektronen bestimmt werden. Diese hängen von der Anzahl der Elektronen sowie von der Geometrie und Symmetrie des Moleküls ab.

Das Absorptionsspektrum macht also die Schwingungsquanten des Anregungszustandes messbar.

7.2. Messaufbau

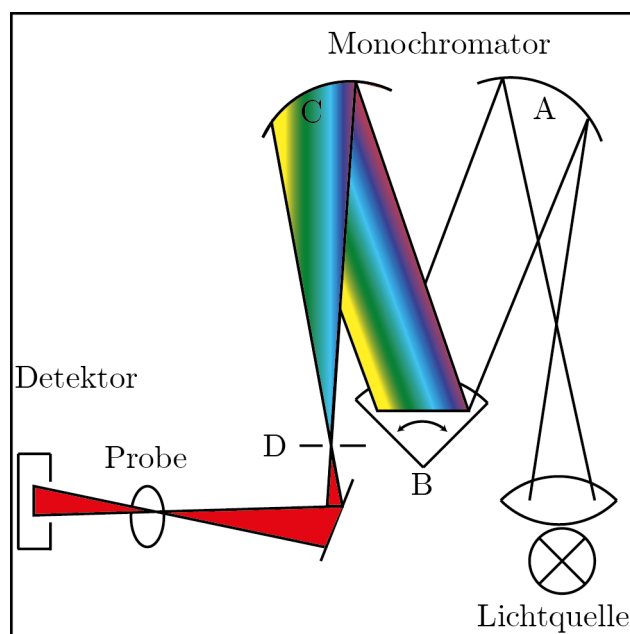


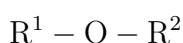
Abbildung 7.2. Aufbau eines Einstrahl UV-Vis-Spektrometers mit einer Lichtquelle, Monochromator, Probe, und Detektor

Das verwendete Spektrometer war ein FS-5 Spectrofluorometer von Edinburgh Instruments. Es kann Messungen im Bereich von 230 – 1000 nm mit einem Fehler von ± 0.5 nm durchführen. Dieses UV-Vis Spektrometer ist ein typisches Einstrahlenspektrometer. Es besteht aus einer Lichtquelle aus Xenon, mit 150W, einem Monochromator, der Probe und dem Detektor. Das breitbandige Licht, das in der Lichtquelle erzeugt wird, wird über einen parallelisierenden Spiegel (A) auf ein Gitter (B) geleitet. Dort wird das Licht spektral aufgespalten. Durch Drehen des Gitters (B) wird die Wellenlänge ausgewählt, die durch den Spalt (D) durchgelassen wird. Bei diesem Aufbau werden Referenz und Probe nacheinander in den Strahlengang gebracht. Gemessen wird die Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Hinter der Probe wird I gemessen. Durch das Tauschen der Probe mit der Referenz wird I_0 gemessen.

8. Probensystem

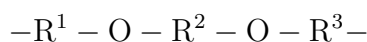
8.1. Ternäre Polyether

Viele ternäre Polyether sind zur Zeit im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen zur Stabilisierung von Nanopartikeln [86,87] oder als Träger von Wirkstoffen in der Medizin [88–90]. Ternär, das für 'aus drei Grundeinheiten bestehend' steht, kommt aus dem lateinischen *ter* für dreimal. Ein Polyether besteht aus vielen Ethern. Ein Ether



wird als eine chemische Verbindung aus einem Sauerstoffatom, der Ethergruppe, und zwei substituierten Organylresten (R), wie zum Beispiel Alkyl- oder Aryl-Reste, bezeichnet.

Ein Polyether



sind langkettige Verbindungen wie zum Beispiel Polyethylenoxid (PEO), das auch Polyethylenglycol (PEG) genannt wird. Die Wiederholeinheit dieses Polymers ist:



Ein ternäres Polyether oder Tri-Blockcopolymer besteht aus drei Grundeinheiten verschiedener Polyether oder Blockcopolymeren. Monomere sind niedermolekulare Moleküle, wie zum Beispiel Ethylenglykol oder Propylethylenglykol, die sich zu einem Blockcopolymeren zusammenschließen können. Solche Stoffe sind in der Regel oberflächenaktiv und sind in der Lage die Oberflächenspannung oder Reibung an Grenzschichten zu verringern [91].

8.1.1. Polyether in Lösung

Polyethylenoxid (PEO) ist im Gegensatz zu anderen Polyethern (Polymethylenoxid, Polytrimethylenoxid) in Wasser löslich [92,93]. Dieses binäre System zeigt komplexe Zusammenhänge im Phasendiagramm. Beispielsweise weist es eine Löslichkeitslücke auf, die abhängig von der Länge der Polymer-Ketten ist [92]. Durch NMR-Studien wurde gezeigt, dass PEO Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) mit Wasser eingeht [94]. Ein EO (Ethylenoxid) Monomer bindet im Durchschnitt 2-3 H₂O-Moleküle bei tiefen Temperaturen bis 10 °C [95]. Je höher die Temperatur, desto weniger WBB kann ein EO eingehen. Zusätzlich ist die Anzahl der WBB proportional zur Hydrophilizität des Monomers.

Die Lösungstemperatur für PEO_m nimmt deshalb mit länger werdenden Ketten (m) ab [92]. Im Gegensatz dazu ist Polypropylenoxid (PPO) bei ähnlicher molekularer Masse nur in kleinen Konzentrationen und tiefen Temperaturen wasserlöslich und somit signifikant hydrophober als PEO [96]. Dies lässt sich anhand der Bindungsenergien der CH, CH₂ und CH₃-Bindungen mit Hilfe der Fouriertransformations-Ramanspektroskopie zeigen [34]. Hier wird die Änderung der Absorption in einem Wellenzahl-Bereich betrachtet, der mit Valenzschwingungen der C-H Bindung korrespondiert. Wie bei PEO nimmt die Lösungstemperatur

auch beim PPO_m mit zunehmender Kettenlänge(m) ab [92]. Der Unterschied zwischen PEO und PPO kann nicht nur durch die unterschiedliche Geometrie, basierend auf der chemischen Zusammensetzung beschrieben werden, sondern auch durch Entropie und Enthalpie. Die Entropie und Enthalpie von PPO sind negativ und nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab [92]. Wird PPO in Wasser gelöst, bildet sich eine Hydrathülle, was durch eine negative Entropie und Enthalpie gezeigt wird. Auch wenn PEO ein ähnliches Grundgerüst wie PPO hat, kann durch eine sterische Hinderung der Methyl-Gruppen des PPOs keine optimale Anbindung des Wassers erfolgen [34, 97]. Diese Verzerrung der Struktur der Hydrathülle führt zu einer geringeren WBB-Energie als im Falle des PEOs [92]. PPO wird mit steigender Temperatur wahrscheinlich aufgrund von Konformationsänderung von einer trans-gauche-trans zu einer all-trans Konfiguration hydrophober [97].

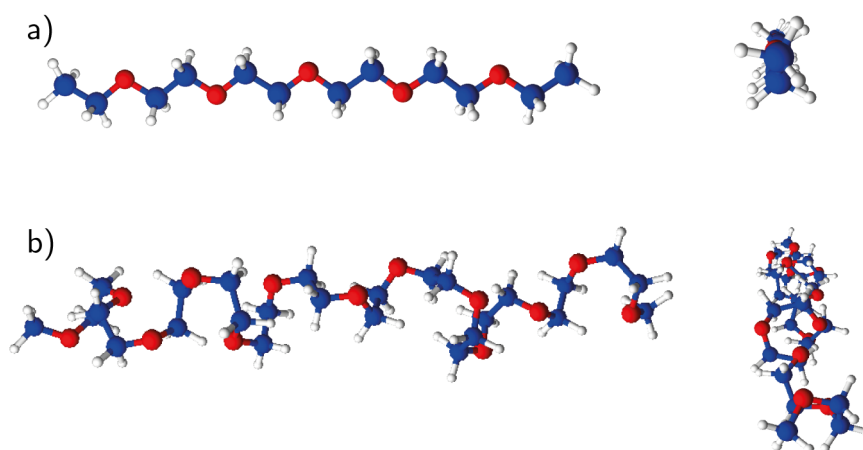


Abbildung 8.1. Mögliche Konformationen von P123 a) all-trans und b) trans-gauche-trans der C-C-O, wobei C in Blau, O in Rot und H in Weiß dargestellt ist. Links ist die Seiten- und rechts die Frontansicht dargestellt.

8.1.2. Pluronic P123

Das hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchte Probensystem Pluronic[®] P123 (PEO_{19} - PPO_{69} - PEO_{19}) ist ein ternäres Polyether. von BASF [98]. Sein Name setzt sich aus einem Buchstaben und zwei bis drei Ziffern zusammen.

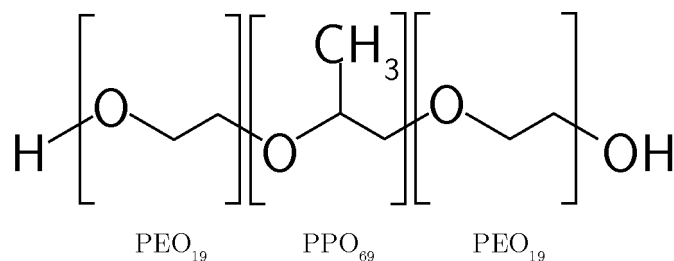


Abbildung 8.2. Darstellung der ternären Polyethers Pluronic[®] P123 mit 69 Wiederholeinheiten Polypropylenoxid im mittleren Block und jeweils 19 Wiederholeinheiten Polyethylenoxid in den äußeren Blöcken.

Der Buchstabe gibt den Zustand des Ausgangsstoffes an, dabei steht L für flüssig, F für flockig und P für pastös. Die erste bzw. die ersten beiden Ziffern geben mit 300 multipliziert

die molekulare Masse des PPO in Dalton, die letzte Ziffer mit 10 multipliziert den prozentualen Gewichtsanteil des PEO an. Der mittlere Block aus Polypropylenoxid ist dabei jeweils von Polyethylenoxid umgeben (PEO_x-PPO_y-PEO_x, siehe Abb. 8.2). Hierbei bezeichnet x bzw. y die jeweilige Wiederholungen des Monomers. Diverse Pluronic[®] wurden schon auf ihre Hydrations- und Konformationsabhängigkeiten untersucht wie z.B. P103, P104, P105, F88 und P85 [34], [99–101].

In wässrigen Lösungen und bei tiefen Temperaturen sind PEO-PPO-PEO-Kopolymere hydrophile unabhängige Ketten und werden Unimere genannt (siehe Abb. 8.3). Bei Unimere wird die Größe üblicherweise mit dem Gyrationradius (radius of gyration) angegeben, welcher beispielsweise bei F127 ungefähr 22 Å beträgt [99]. Wie in Kapitel 8.1.1 beschrieben wird der PPO-Block mit steigender Temperatur hydrophober, was eine Dehydrierung und somit Agglomeration von Kopolymeren energetisch begünstigt [96].

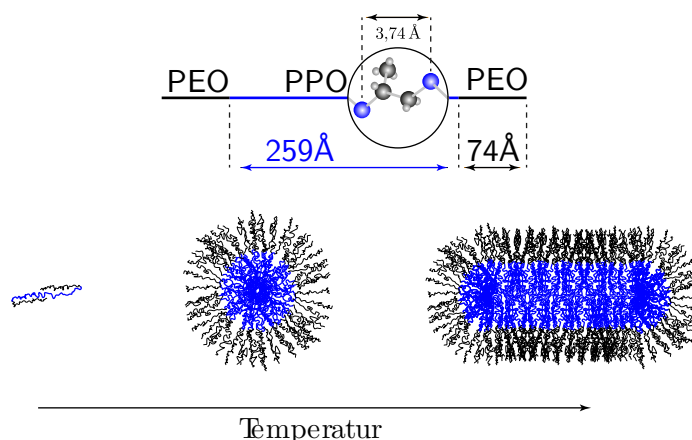


Abbildung 8.3. Schematische Darstellung der Umformung von Unimer zur sphärischen Mizelle hin zur zylindrischen Mizelle in Abhängigkeit der Temperatur.

Die EO- und PO-Fragmente reagieren unterschiedlich auf die Erhöhung der Temperatur. Dies kann mit Fouriertransformations-Ramanspektroskopie anhand der Änderung der Moden der Methylgruppe gezeigt werden. Eine Erhöhung in der Temperatur erzeugt einen Anstieg der Wellenzahl der CH₂ Streckschwingung, gemessen im EO Block. Dieser Anstieg kann mit einer höheren Population von gauche-Konformationen korreliert werden. Dies erhöht die Hydratisierung zum Wasser und stabilisiert den hydrophoben PO-Block. Das EO wird durch viele gauche-Konformationen, also mit steigender Temperatur, hydrophiler; anders das PO welches durch die all-trans Konformation hydrophober wird [97].

Die Unimere falten sich mit steigender Temperatur und bilden Mizellen. In Abbildung 8.4 wird dieser Effekt durch den Übergang von dem Bereich I in den Bereich II getrennt. Im Bereich I, bei tiefen Temperaturen und geringen Konzentrationen, liegt das Polymer P123 als Unimer vor. Bei genügend hoher Temperatur bzw. Konzentration bildet sich eine Mischung von Mizellen und Unimere (Bereich II). Der Kern der Mizellen wird dabei vom PPO dominiert und von hydratisiertem PEO umgeben [102]. Durch die in 8.1.1 beschriebene all-trans Konformation des PPO-Blockes ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geometrisch innerhalb der Kette bevorzugt. Deshalb ist die Bildung der Mizellen dem PPO zuzuschreiben [102]. Wird die Temperatur bei geringen Konzentrationen erhöht, liegen nur noch Mizellen vor (Bereich III). Der Kernradius der Mizellen ist nicht von der Konzentration abhängig. Dies zeigt, dass die Agglomeration von Kopolymeren durch die Temperatur ge-

steuert wird. Der Radius kann mit zwei Modellen bestimmt werden, dem Kern-Hüllen-Modell und einem Kugel-Modell. Dabei sind beim Kern-Hüllen-Modell die Dichte des Kerns und der Hülle unterschiedlich, beim Kugel-Modell wird jedoch eine einheitliche Dichte angenommen. Der Kernradius für $\text{PEO}_{25}\text{-PPO}_{40}\text{-PEO}_{25}$ beispielsweise vergrößert sich von 30 \AA bei 5°C auf 50 \AA bei 50°C , wobei der Hüllenradius ungefähr 20 \AA beträgt. Gleichzeitig vergrößert sich auch der Kugelradius von 50 \AA auf 70 \AA [102]. Bei hohen Konzentrationen und Temperaturen bildet sich ein Flüssigkristall (Bereich IV in Abb. 8.4). Die Lösung erfährt eine Phasenänderung erster Ordnung [27, 98, 103].

Kleinwinkelstreuung (SAXS, siehe Kapitel 5) ist das Mittel der Wahl, wenn die Größe von Teilchen im Bereich weniger nm bestimmt werden soll. Dabei wird die einfallende Welle an den Mizellen gestreut und am dahinterliegenden Detektor das Interferenzmuster gemessen. SAXS und SANS (Small Angle Neutron Scattering: Neutronen-Kleinwinkelstreuung) Messungen an den unterschiedlichsten Drei-Block-Kopolymeren [13, 77, 101, 102, 104] haben gezeigt, dass es möglich ist die Streuexperimente durch die Annahme eines Kugel Modells anzunähern. Je nach Temperatur und Konzentration unterscheidet sich die Größe und Form der einzelnen Mizellen. Im Falle hoher Temperaturen und Konzentrationen wird zusätzlich ein Strukturfaktor (siehe Kapitel 5.4) detektiert. Dieser wird als mittlerer Abstand zwischen den einzelnen Mizellen interpretiert.

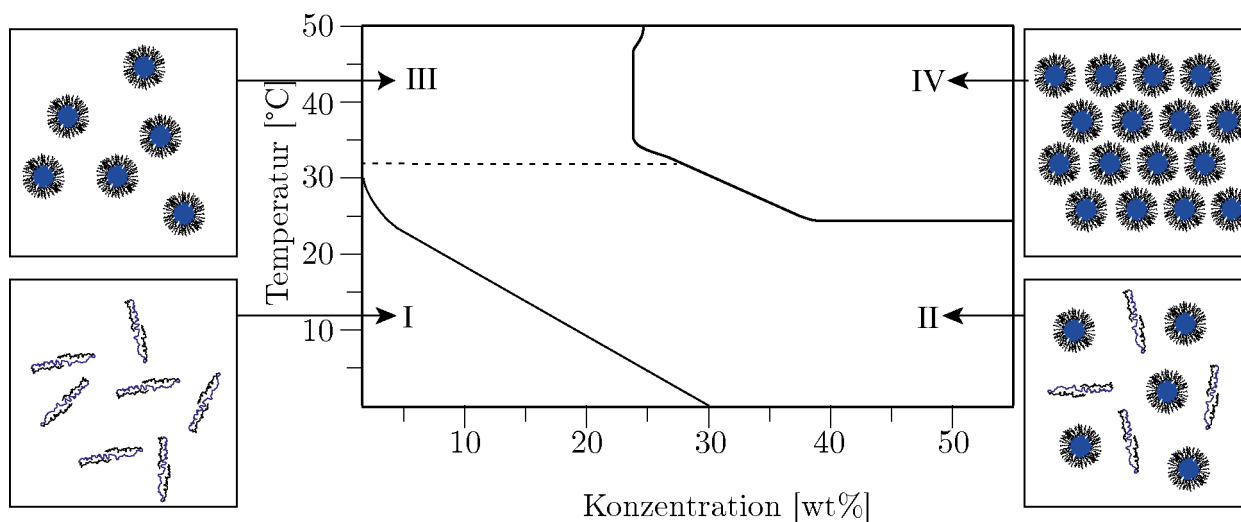


Abbildung 8.4. Schematisches Form-Phasendiagramm von Pluronic P123. Dieses ist ein Tri-Blockcopolymer, wobei die beiden äußeren Blöcke aus Polyethylenoxid (PEO) bestehen und der innere Block aus Polypropylenoxid (PPO). Bei tiefen Temperaturen (Bereich I) liegt P123 als Unimer, eine lange Kette, vor. Wird die Temperatur erhöht bilden sich aufgrund von Konformationsänderungen Mizellen. Es entsteht ein Mischbereich in dem Unimere und Mizellen vorkommen (Bereich II). Ab einer gewissen Temperatur besteht die Lösung hauptsächlich aus Mizellen (Bereich III). Bei hohen Konzentrationen bildet sich ein Flüssigkristall (Bereich IV).

Voruntersuchungen

Die ersten Untersuchungen und Ergebnisse zum Verhalten von Pluronic P123 wurden an einer Lösung von 5 wtp (engl. Gewichtsprozent) anhand von Streudaten durchgeführt ohne absolute Kalibration. Es können zwar die Größen der Mizellen bestimmt werden, da die Dichte des Pluronic in Wasser zunächst nicht bekannt war, sind die Ergebnisse jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Zudem können so nur die Verhältnisse der Streulängendichten korrekt bestimmt werden (siehe Kapitel 9.1). Um absolut kalibrierte SAXS-Messungen richtig auszuwerten zu können, muss die Dichte der Lösungen gemessen werden [26]. In dieser Arbeit wurde das Form-Phasendiagramm mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Densitometrie bestimmt, sowie eine temperaturabhängige SAXS-Messung von 5wtp Pluronic P123. Alle folgenden Ergebnisse und Graphen sind aus dieser Masterarbeit [26].

Mit Hilfe des Densimeters DMA 4100M von Anton Paar, mit einer Messungenauigkeit von $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0,00005\text{ g/cm}^3$ wurde die Dichte verschieden konzentrierter P123-Lösungen gemessen. Dieses Gerät folgt dem Funktionsprinzip der Biegeschwinger-Methode. Dabei wird ein U-förmig gebogenes Röhrchen mit der Referenzflüssigkeit zur Schwingung angeregt. Wird die Probe hinzugegeben, ändert sich die Frequenz und es kann darüber die Dichte bestimmt werden. Zunächst auffallend ist an Abb. 8.6, dass nach einem linear leicht abfallenden Verlauf immer ein Knick auftritt, gefolgt von einem Bereich größerer Steigung. Nach einem weiterem Knick stellt sich wieder ein linearer leicht abfallender Verlauf ein. Dieses Verhalten in der Änderung der Dichte stellt den Umwandlungsprozess von Unimeren zu Mizellen dar. Da die Unimere anfangen zu agglomerieren, ändert sich die Anzahl der Ketten pro Volumen. Ist die Phase der Mizellierung abgeschlossen, bleibt die Anzahl der Polymere in einem Volumen ungefähr gleich. Die Positionen der Knicke beim Heizprozess definieren also den Anfang und das Ende der Mizellierung. Diese werden "cmt" (engl.: critical micellation temperature) und "cmt end" genannt. Wird die Lösung wieder gekühlt wird von "cdmt" (engl.: critical demicellation temperature) und "cdmt end" gesprochen.

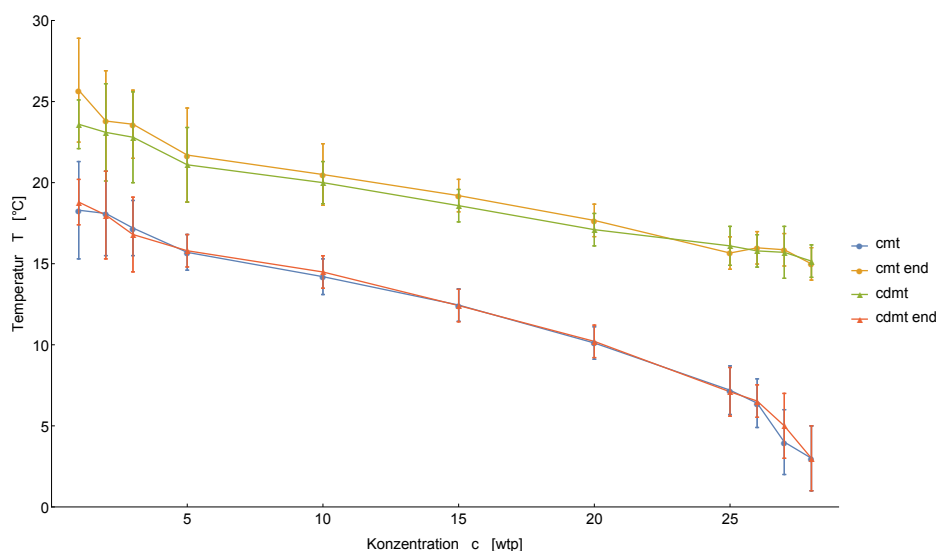
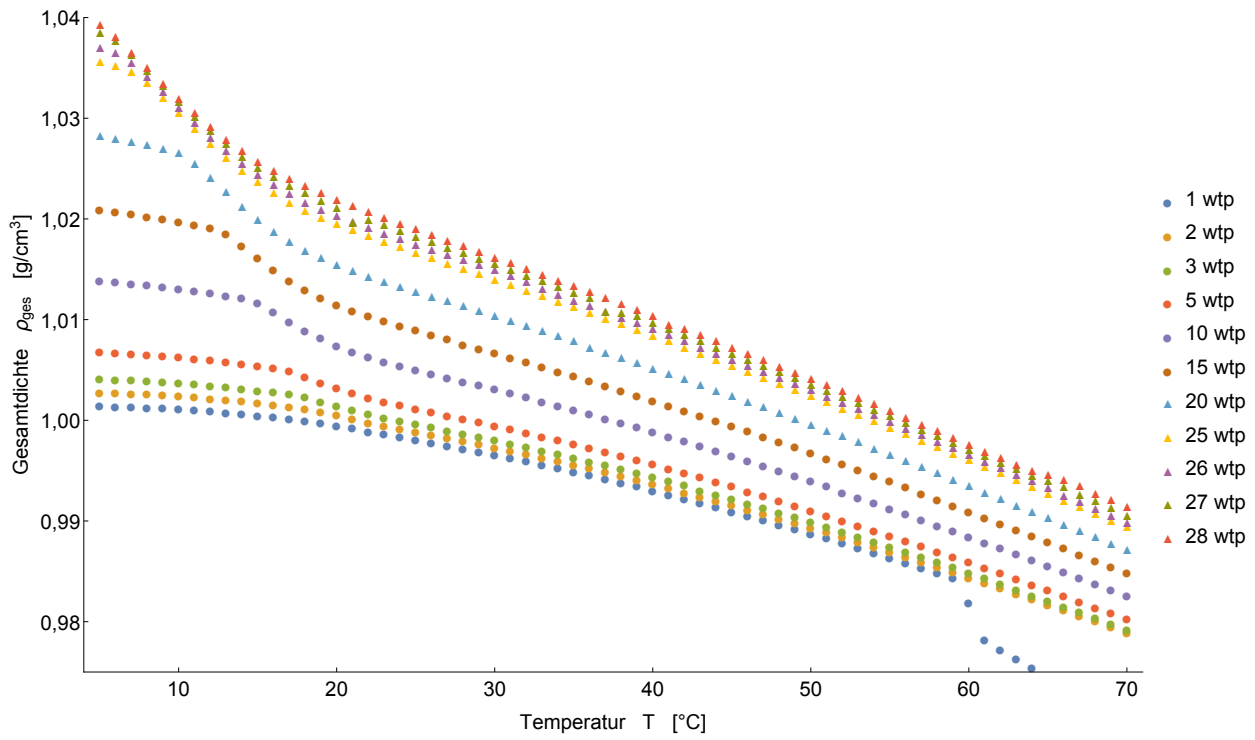
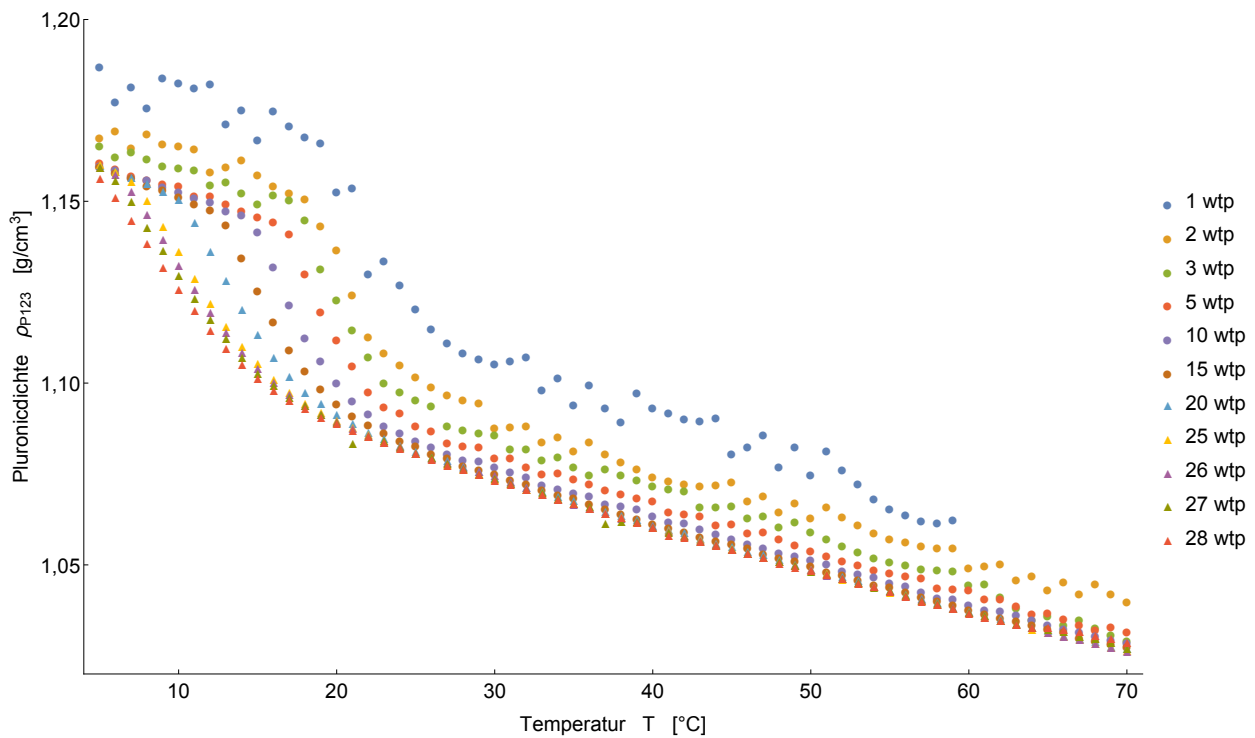


Abbildung 8.5. Berechnetes Form-Phasendiagramm von Pluronic P123 bestimmt mit Hilfe eines DMA 4100M Densimeters von Anton Paar. Im unteren Bereich bei niedrigen Temperaturen liegen nur Unimere vor (unter cmt). Wird die Temperatur erhöht so entsteht ein Bereich in dem messbar Unimere und Mizellen vorliegen (zwischen cmt und cmt end). Ab der grünen Kurve liegen vorwiegend Mizellen vor (über cmt end) [26].

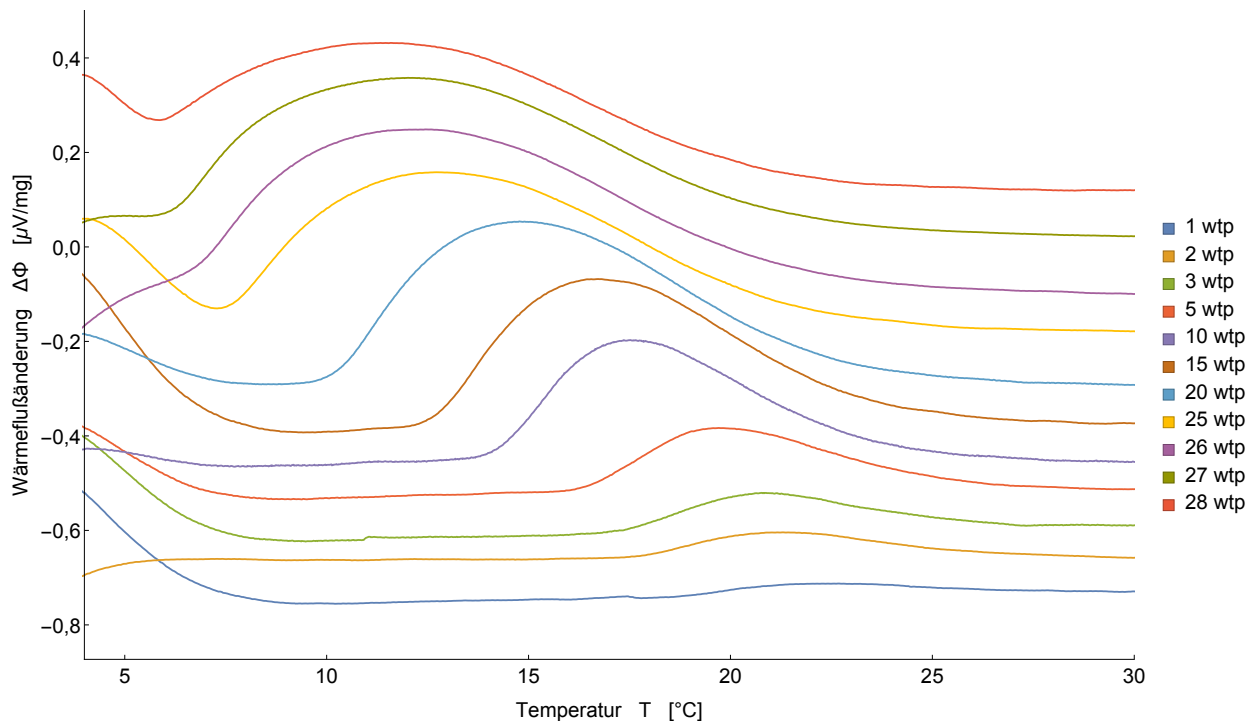


(a) Gesamtdichte der Lösung

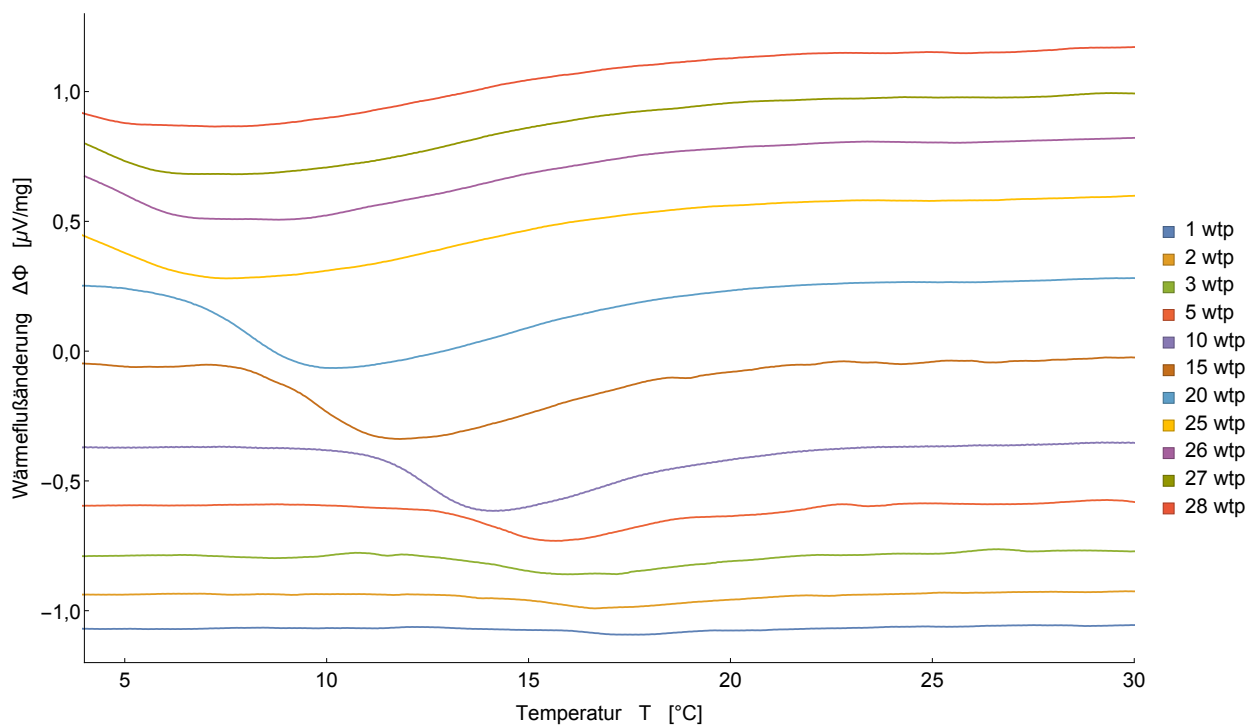


(b) Berechnete Dichte von P123

Abbildung 8.6. Ergebnisse der Dichtemessung von Plutonic P123 verschiedener Konzentrationen [26].



(a) Heizen



(b) Kühlen

Abbildung 8.7. DSC Messungen von Pluronic P123 mit verschiedenen Konzentrationen. [26]

So kann mit Hilfe der Densiometrie ein Form-Phasendiagramm (siehe Abb. 8.5) für die Umwandlung der Unimere zu Mizellen erstellt werden. Zudem werden die gewonnenen Daten zur Berechnung des Volumenanteils für die Auswertung der SAXS-Daten verwendet.

Um Phasenübergänge zu beobachten, wird in der Chemie oft Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verwendet. Dabei werden in einem Ofen zwei Tiegel (Probe und Wasser als Referenz) mit der selben Heizrate (z.B. $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ erwärmt oder gekühlt. Dabei wird die Differenz des Wärmeflusses zwischen der Probe und Referenz gemessen (siehe Abb. 8.7). Da bei den DSC Messungen beim Heizvorgang nicht unerheblich viel Wasser verdunstet ist, wurden die DSC Daten zusätzlich mit Thermogravimetrie korrigiert. Als Ergebnis dieser Messungen lässt sich wiederum ein Phasendiagramm für DSC angeben. Da beide Methoden das gleiche Ergebnis liefern sollen, werden die Ergebnisse beider Messmethoden gemittelt um ein aussagekräftiges Form-Phasendiagramm zu erhalten (siehe Abb. 8.8).

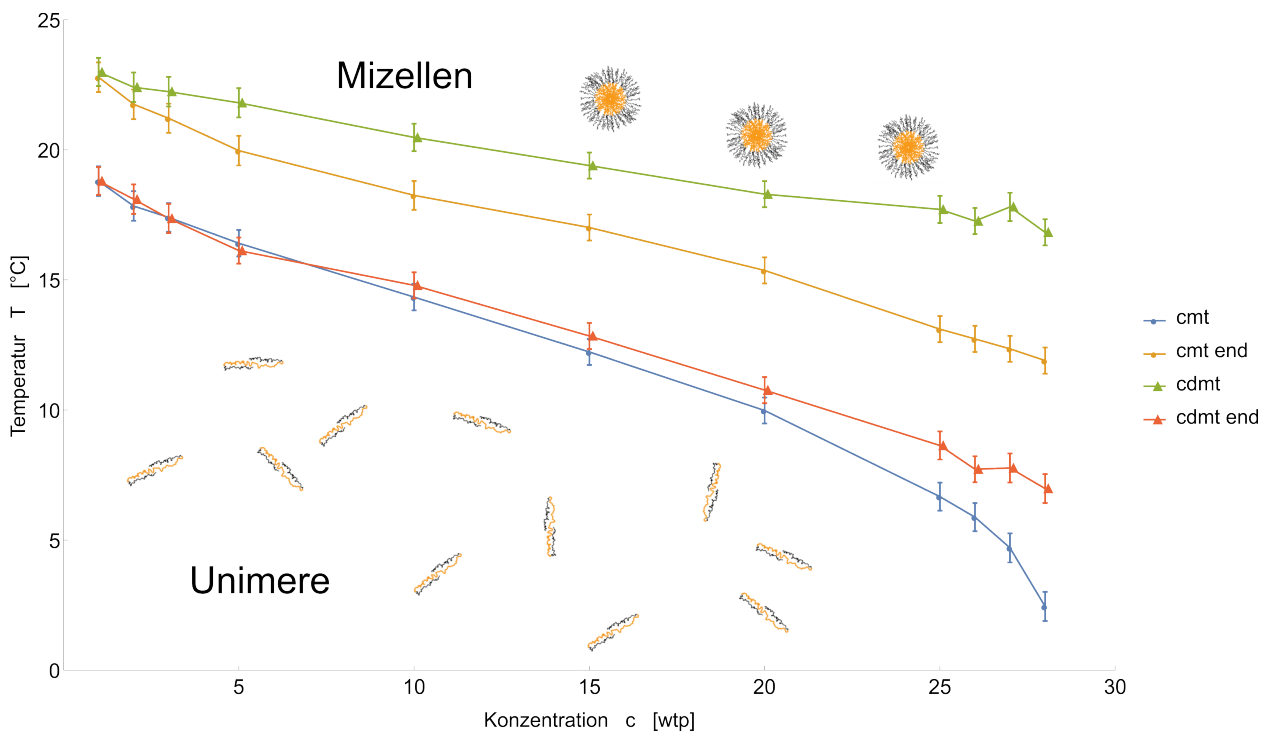


Abbildung 8.8. Form-Phasendiagramm von Pluronic P123 gemittelt aus Densiometrie und DSC [26]

Als Beispiel wurden für 5 wtp temperaturabhängige SAXS-Messungen von P123 durchgeführt (siehe Abb. 9.1). Wie in Kapitel 5 beschrieben ist die Streukurve abhängig von der Partikelform, vom Volumenanteil, usw.. Werden die Unimere als Zylinder, die Mizellen als Sphere-Core-Shell- und als Zylinder-Core-Shell-Modell gefittet, lässt sich die Form-Phasenbeziehung für eine Konzentration auch mit einer SAXS-Messung darstellen (siehe Abb. 8.9). Durch SAXS (gemessen am Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie) lassen sich nicht nur die Punkte der Form-Phasenumwandlung bestimmen, sondern auch viele weitere Ergebnisse, wie Größen der Unimere, des Mizellkerns und der Mizellhülle sowie deren Streulängendichten oder der Abstand der Mizellen zueinander. In der Abb. 8.9 ist zu sehen, dass bei tiefen Temperaturen nur Unimere (in Blau eingezeichnet) vorliegen. Ab $17\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt der Anteil der Unimere stark ab und ab $21\text{ }^\circ\text{C}$ sind keine Unimere mehr zu messen. Genau andersherum verhält es sich natürlich mit den sphärischen Mizellen, diese bilden sich ab ab $17\text{ }^\circ\text{C}$ und haben ab $21\text{ }^\circ\text{C}$ einen Volumenanteil von 100%.

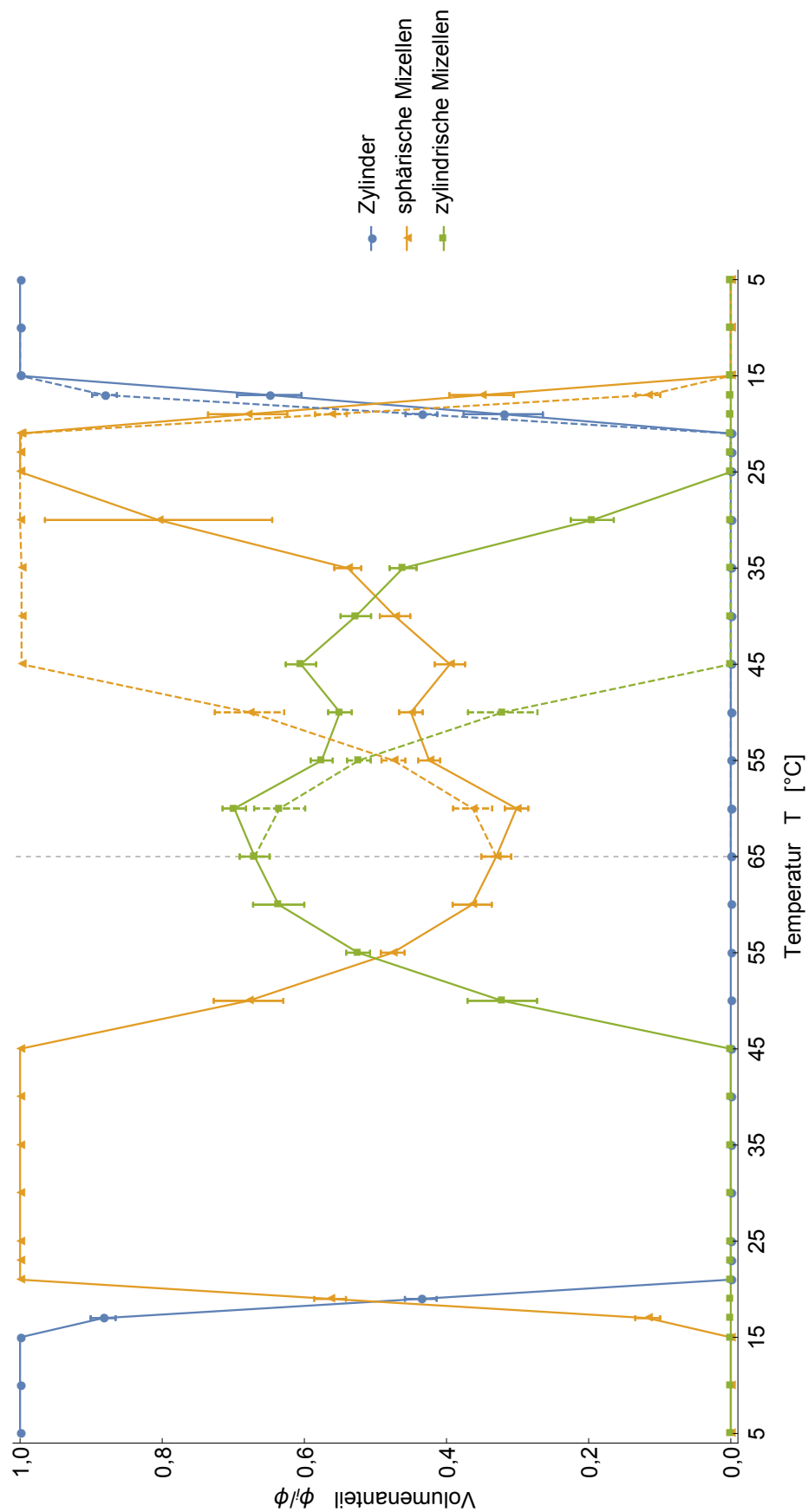


Abbildung 8.9. Darstellung der Volumenprozentanteile der Formen des Copolymers P123 in einer 5 wtp Konzentration beim Heizen und Kühlen. Die gestrichelte Linie beim Kühlen, stellt zum Vergleich den Zustand des P123 beim Heizvorgang dar. Die Zylinder stellen Unimere dar [26].

Ab ungefähr $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ bilden sich wurmartige Mizellen. Beim Abkühlen von $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist eine eindeutige Hysterese zu sehen. In Abb. 8.8 ist die Kurve des Heizprozesses gestrichelt eingezeichnet um sie mit dem Kühlprozess vergleichen zu können. Zu sehen ist, dass sich die wurmartigen Mizellen beim Abkühlen erst bei viel tieferen Temperaturen komplett zu sphärischen Mizellen zurück formen, als beim Heizprozess.

Gleichgewichtszustand

Um zunächst sicher gehen zu können, ob sich das System bei Temperaturänderung im Gleichgewichtszustand befindet, wurden DLS (Dynamic Light Scattering) Messungen von Yulia Kuznetsova am Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences gemacht. Dabei wurde der hydrodynamische Durchmesser einer 5wtp Lösung P123 in Abständen von 2 Minuten nach Erreichen der gewünschten Temperatur gemessen. Zunächst befindet sich die Probe bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und wird auf $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt. Dieser Vorgang dauert ungefähr 2-3 Minuten. Danach wurden 33 Messung alle 2 Minuten bei konstanten $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Daraufhin wird die Probe innerhalb von ungefähr 2 Minuten auf $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt. Bei konstanten $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden wieder 33 Messungen alle 2 Minuten durchgeführt.

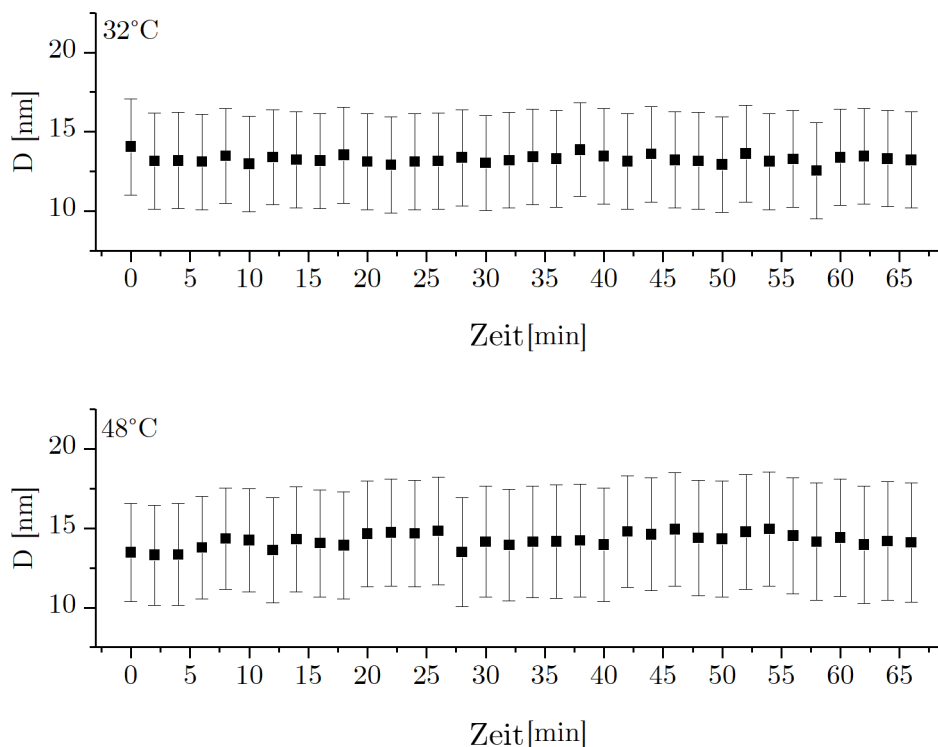
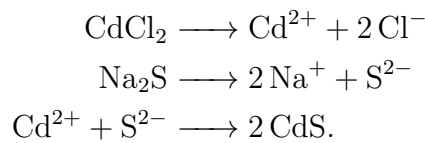


Abbildung 8.10. Grafische Darstellung des hydrodynamischen Durchmessers in Abhängigkeit der Zeit mit Hilfe von DLS. Dabei war der Beginn der Messung das Erreichen der im Graphen angegebenen Temperatur. Bei der Messtemperatur von $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrug die Ausgangstemperatur $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrug die Ausgangstemperatur $32\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es ist eindeutig, dass sich nach 2 Minuten ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, denn im Rahmen des Fehlers ändert sich der Durchmesser nicht in Abhängigkeit der Zeit.

8.2. Cadmiumsulfid

Cadmiumsulfid (CdS) ist ein gelb bis orangefarbener Feststoff der in drei Arten vorkommen kann [105]. In einer zitronengelben bis orangen Form hat Cadmiumsulfid eine Wurtzit-Struktur (α -Form). Beta-Cadmiumsulfid, das eine kubische Kristallstruktur hat, ist scharlachrot. Amorphes Cadmiumsulfid ist gelb braun. Im allgemeinen ist Cadmiumsulfid nicht brennbar und kaum löslich in Wasser, also sehr hydrophob. Bei 18 °C lösen sich maximal 1,3mg/l. Es ist gesundheitsschädlich und gewässergefährdend. Zur Herstellung von Cadmiumsulfid-Nanopartikel werden zwei Lösungen benötigt: Cadmiumchlorid (CdCl_2) und Natriumsulfid (Na_2S). Aus den gelösten Salzen fällt bei entsprechender Konzentration das reine CdS als Pulver aus:



Um CdS zu stabilisieren, kann EDTA disodium salt $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) verwendet werden, damit die CdS Nanopartikel nicht agglomerieren und in Lösung bleiben [7]. CdS zeigt als Nanopartikel besondere Eigenschaften [7, 35, 36, 106–109]. Beispielsweise treten Quanteneffekte in kleinen Cadmiumsulfid-Kristallen auf. Die Absorption von Licht ist in CdS Nanopartikeln abhängig von deren Größe [35, 36]. Zuerst wurde dieser Quanten Size Effekt von Burs berechnet [6]. Die quantenmechanische Beschreibung hierzu beruht auf der Berechnung der niedrigsten Eigenzustände eines Wannier-Exzitons, welches aus einem Elektron und einem Loch besteht, deren Abstand auf die Größe der Nanopartikel beschränkt sind [6, 36]. Diese Nanosize-Effekte treten bei Größen von ungefähr 60 Å auf, wenn der Exzitonenradius durch den Partikelradius bestimmt wird [36]. Da somit die Energie des niedrigsten Zustandes von der Teilchengröße abhängt, variiert die Bandlücke mit Änderung des Partikelradius; es entsteht eine Blauverschiebung. Wird beispielsweise der Durchmesser von 100 Å auf 40 Å verringert, verschiebt sich die Bandlücke um 0.43 eV zu höheren Energien. CdS hat als Feststoff eine Bandlücke von 2,45 eV, welche sich bis zu 3,25 eV, bei einer Größe von 3 nm, verschieben kann [110].

9. SAXS-Messungen an verschiedenen Konzentrationen Pluronic P123

Zunächst wurde detailliert das Verhalten von Pluronic P123 studiert, um für die Stabilisierung von CdS die besten Parameter herauszufinden. Dazu wurden zunächst temperaturabhängige Messungen bei 5 wtp durchgeführt, siehe Kapitel 9.1, um den Einfluss des Strukturfaktors so gering wie möglich zu halten. Da diese Messungen aber nicht absolut kalibriert waren (siehe Kapitel 9.1) und nur wenige Temperaturschritte beinhalteten, wurde P123 zusätzlich bei 10 wtp gemessen. Trotz nicht absolut kalibrierter Messungen, können durch das Abschätzen der Streulängendichte von Polypropylenoxid PPO und Polyethylenoxid PEO die Messdaten analysiert werden. Mit Hilfe eines neu eingeführten Parameters κ (siehe Kapitel 5.8.5) sind Aussagen über die Hydrationsänderung in Abhängigkeit der Temperatur möglich. Die Messungen der 10 wtp Probe wurden auf absolute Intensität kalibriert und konnten ohne Abschätzungen der Streulängendichte SLD ausgewertet werden. Aussagen über die Hydrationsänderungen können hier direkt getroffen werden, da durch die Bestimmung der Dichte von P123 dessen Volumenanteil als Variable im Fit eliminiert werden kann. Da CdS vor allem durch hoch konzentriertes P123 stabilisiert werden soll, muss das Verhalten von P123 im Flüssigkristall erforscht werden. Hierzu wird eine Konzentration von 30 wtp temperaturabhängig gemessen.

9.1. 5 wtp

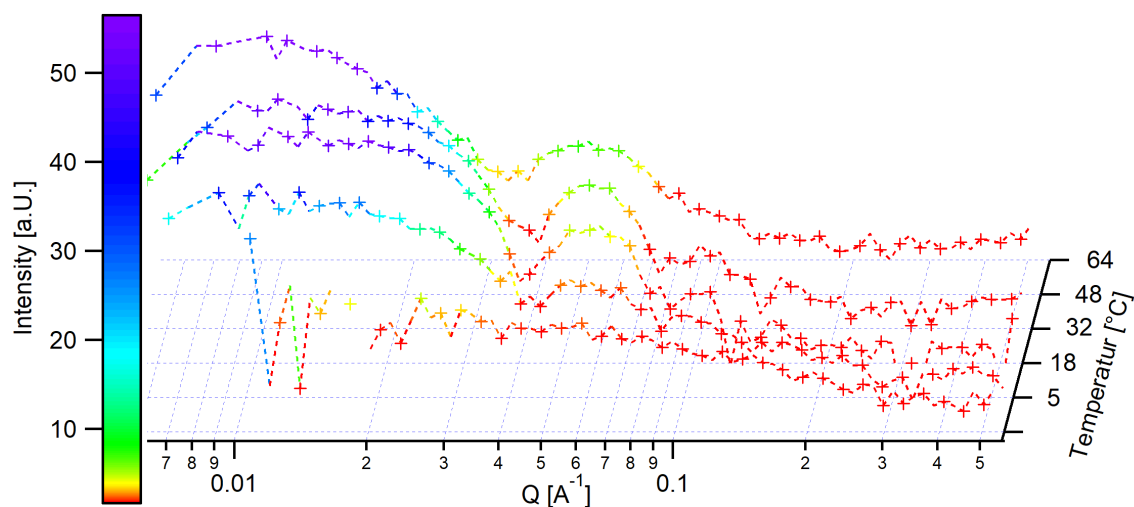


Abbildung 9.1. Reduzierte SAXS-Daten von 5 wtp P123 beim Heizen von 5 °C bis 64 °C. Die Farbskala stellt die Intensität dar, wobei Rot eine geringe Intensität darstellt und Blau eine Hohe.

Die SAXS-Messungen von den 5 wtp in destilliertem Wasser wurden an einem S3-Micro-Pix System von Hecus an der FRM-2 (Forschungsreaktor München) in München gemessen, aber im Zuge dieser Arbeit reduziert und anschließend ausgewertet. Da an dieser Anlage kein Standard zur Absolutkalibration zur Verfügung stand, konnten die Messungen nicht auf absolute Intensität kalibriert werden. Es wurden temperaturabhängige Messungen bei 5, 18, 32, 48 und 64 °C durchgeführt. Jede Messung wurde beim Heizen und Kühlen jeweils bei der selben Temperatur eine Stunde integriert. Die Referenzmessung von purem, destilliertem Wasser für die Reduktion wurde ebenfalls eine Stunde integriert. Da hier für eine absolute Kalibration keine glassy carbon (GC)- und keine Transmissionsmessungen vorlagen und die Hintergrundmessung und die Dunkelfeldmessung ebenfalls dieselbe Messdauer hatten, wurde für die Reduktion analog zu Kapitel 5.7.8 folgende Formel verwendet:

$$I_{mess_{abs}} = (I_P - I_D) - (I_H - I_D). \quad (9.1)$$

In Abb. 9.1 sind die reduzierten Daten für das Heizen zu sehen. Am Streusignal ist deutlich zu erkennen, dass sich die Probe mit steigender Temperatur verändert. Für 5 °C ist ein Verlauf ohne Features zu erkennen. Bei kleineren Q-Werten unter $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ist ein flaches Plateau zu sehen, das in einen exponentiellen Abfall übergeht. Bei 18 °C hat sich die Kurve stark verändert. Das Plateau ist angestiegen und ein kleines Maximum hat sich um $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ ausgebildet. Die Höhe des Plateaus steigt bei 32 °C nochmals an, sowie die Höhe des Maximums bei $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Dieses ist deutlich ausgeprägter im Vergleich zu 18 °C. Zudem bildet sich bei ungefähr $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ein zweiter Peak aus. Die Kurve bei 48 °C unterscheidet sich nicht in der Höhe des Plateaus im Vergleich zu 32 °C, aber die abfallende Flanke nach dem Plateau verschiebt sich bei ungefähr $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ zu etwas kleineren Q-Werten. Auch der erste Peak bei $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ verbreitert sich leicht. Bei der höchsten gemessenen Temperatur von 64 °C hebt sich das Plateau um das Doppelte an. Die Flanke bei $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ verschiebt sich weiter nach links. Der Peak bei $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ verbreitert sich weiter und verschmilzt mit dem bei $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Der Verlauf der Kurven zeigt eindeutig, dass sich die Form der Probe verändert.

Bei 5 °C entspricht der Verlauf der Kurve einer typischen Gaußkette, also einem exponentiellen Abfall von ungefähr $\frac{1}{Q}$ ohne charakteristischen Peaks. Um die Form der Polymere zunächst zu validieren, wird in einer linearen Auftragung der Verlauf mit einem Potenzgesetz der Form

$$f(x) = a \cdot x^n \quad (9.2)$$

gefittet und in der Abb. 9.2 links dargestellt. Als Ergebnis ergibt sich $n = -1,019 \pm 0,019$ und $a = 0,106 \pm 0,0029$, was einem $\frac{1}{Q}$ Verlauf und somit einem stab- oder zylinderförmigen Teilchen entspricht [44] (siehe Kapitel 5.8.1). Typischerweise werden solche Polymere mit einem "random chain"(Gauß-Ketten) Ansatz analysiert. Daher werden die 5 wtp P123 bei 5 °C mit einem Guinier-Porod Fit für dieses Gauß-Ketten Modell gefittet. In Softwaretool Irena [111] wird der Unified Fit verwendet, um den Verlauf zu fitten (siehe Abb. 9.2).

Es ergibt sich ein Gyrationradius von $R_G = 14,4 \pm 3,4 \text{ \AA}$ und ein Porodkoeffizient von $P = 0.8 \pm 0.3$. Dieser stimmt im Rahmen des Fehlers auch mit dem Ergebnis aus Abb. 9.2a, dem Exponenten n , überein. Der Gyrationradius beschreibt nur die mittlere Ausbreitung des Massenschwerpunktes. Im Gegensatz zum Gauß-Ketten Modell resultieren beim Zylinder zwei Ergebnisse, dessen Radius und Länge, wodurch eine genauere Darstellung der Unimere erfolgen kann. Wenn $1/\sqrt{12}$ mal die Länge des Zylinders dem Gyrationradius entspricht (siehe Kapitel 5.8.1), können Unimere mit dem Zylinder Modell gefittet werden. Das Ergebnis der Analyse mit dem Zylinder Modell ist in Tabelle 9.1 dargestellt. Da $1/\sqrt{12} \cdot 41.9 = 12.1$

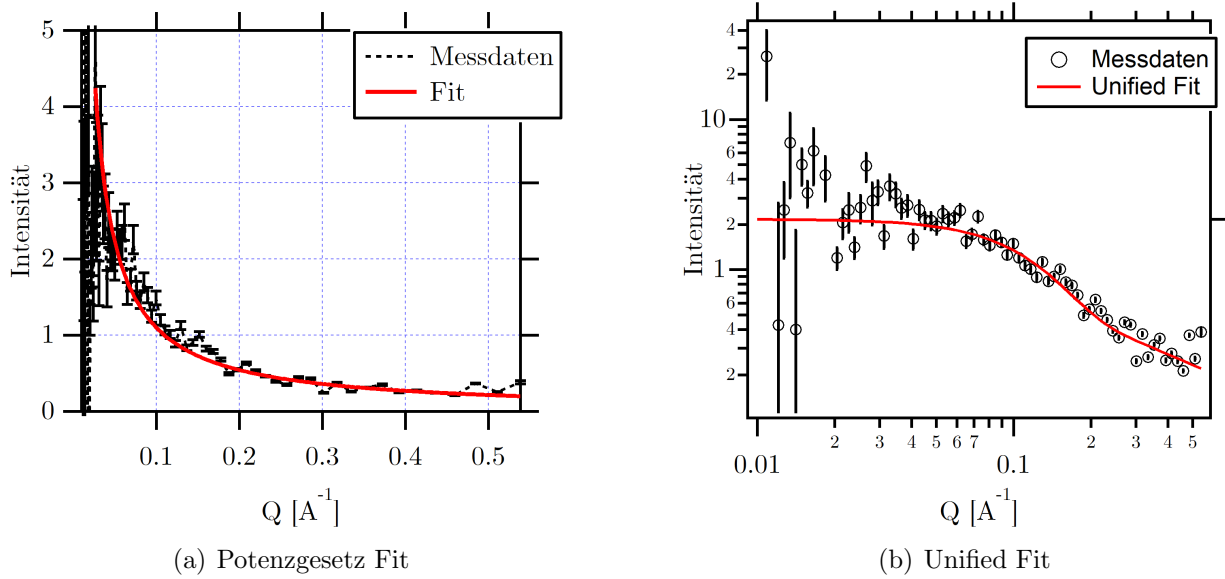


Abbildung 9.2. Darstellung der Messdaten von 5wtp P123 bei 5°C in einer linearen Auftragung und dem dazugehörigen Fit mit dem Potenzgesetz Gleichung 9.2, links, und die selben Messdaten in logarithmischer Auftragung mit dem Guinier-Porod Gesetz gefittet, rechts.

ist und im Rahmen des Fehlers mit $R_G = 14.4 \pm 3.4$ übereinstimmt, ist das Fitten mit einem Zylindermodell korrekt. Im Vergleich zum Gauß-Ketten Modell ergeben sich bei der Verwendung eines Zylinder Modells zusätzlich die Länge und deren Fehler.

Tabelle 9.1. Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit der Temperatur T die Dimension des Radius R_C des Kerns, der Hülle S sowie die Länge L und den Parameter κ der gefitteten Modelle (Z=Zylinder, KKH=Kugel Kern-Hülle, ZKH=Zylinder Kern-Hülle)

T [°C]	$R_{C_{KKH}}$ [Å]	$R_{C_{Z/ZKH}}$ [Å]	S [Å]	L [Å]	κ	Modell
5	-	$9,92 \pm 0,14$	-	$41,9 \pm 2,5$	-	Z
18	$48,0 \pm 2,0$	$10,4 \pm 0,19$	$37,9 \pm 2,4$	42 ± 24	-0,07	KKH
32	$52,8 \pm 5,8$	-	$36,4 \pm 6,9$	-	-0,19	KKH
48	$58,5 \pm 8,1$	-	31 ± 10	-	-0,29	KKH
64	$57,8 \pm 3,9$	$45,7 \pm 1,6$	$37,2 \pm 4,3$	324 ± 22	-0,55	ZKH
48	$43,1 \pm 1,4$	$43,12 \pm 0,96$	$34,4 \pm 1,7$	$115,3 \pm 2,8$	-0,57	ZKH
32	$42,0 \pm 8,3$	$43,59 \pm 0,50$	$30,5 \pm 9,3$	$99,7 \pm 1,9$	-0,40	KKH
18	$41,8 \pm 1,3$	-	$45,2 \pm 1,7$	-	-0,23	KKH
5	-	$10,05 \pm 0,91$	-	$44,9 \pm 2,8$	-	Z

Wird die Temperatur erhöht, so ändert sich der Verlauf und ein für Kugeln typischer Abfall stellt sich ein. Da aus der Theorie bekannt ist (siehe Kapitel 8.1.2), dass sich Mizellen ausbilden und sich das hydrophobere PPO vorwiegend im Kern und das weniger hydrophobe PEO sich in der Hülle sammelt, ist es sinnvoll, das sphärische Kern-Hülle Modell aus Kapitel 5.8.2 (KKH) zur Analyse zu verwenden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zu finden. Bei

18 °C liegen aber nicht nur Mizellen vor, sondern auch Unimere. Dies ist auch eindeutig an Abb. 9.1 zu sehen, da im Gegensatz zu 32 °C das Plateau bei kleinen Q-Werten noch nicht vollständig ausgebildet ist. Die Zylinder haben bei 18 °C einen Radius von ungefähr 10 Å und eine Länge von 42 Å. Um die Mizellen mit dem KKH Modell fitten zu können, sind im Gegensatz zu einfacheren Modellen wie einer Kugel zwei SLD's nötig, für den Kern und für die Hülle. Da die Messungen nicht absolut kalibriert waren, kann ohne Abschätzungen der SLD's kein physikalisch sinnvoller Fit gemacht werden. Dafür mussten die Startwerte der SLD's für den Fit mit einem anderen Polymer, Pluronic L51, zunächst abgeschätzt werden.

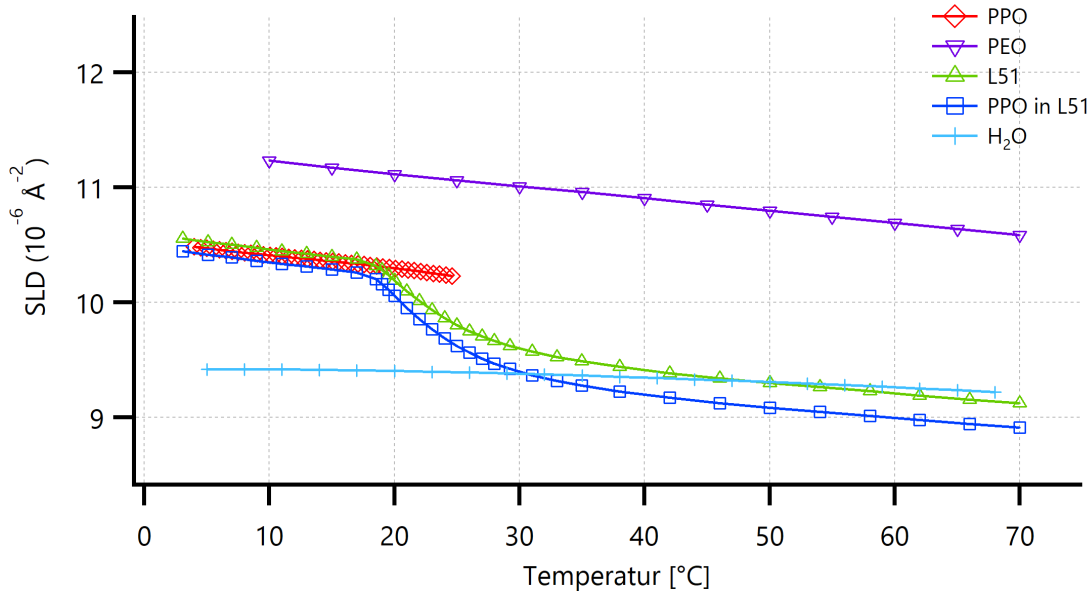


Abbildung 9.3. Vergleich der Streulängendichten von L51, PO in L51 [112], PEG 4600 [113], PPG 1025 [114] und H₂O [115].

Dazu wurden aus der Literatur die Dichten oder Streulängendichten für PO in L51 [112], PEG 4600 [113], PPG 1025 [114] und H₂O [115] erfasst und in Abb. 9.3 visualisiert. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\rho_{PO} = \frac{1 + \frac{1}{\eta}}{\rho_{tot}} - \frac{1}{\eta \rho_{EO}} \quad (9.3)$$

und 5.26 lässt sich aus der Dichte des Polymers ρ_{tot} , hier L51, und aus der Dichte von PEO ρ_{EO} , die Dichte und somit die SLD von PPO in L51 abschätzen. Dabei ist η die Anzahl der PO Monomere pro EO Monomer. Bei 32 °C liegen messbar keine Unimere mehr vor. Die Messkurve kann einzig durch das KKH Modell beschrieben werden. Bei 48 °C genügt ein Modell zum Fitten nicht mehr. Nach [12] bilden sich bei höheren Temperaturen zylindrische Mizellen. Um die Kurve bei 48 °C fitten zu können wurde zum KKH Modell zusätzlich ein ZKH Modell (Zylinder Kern-Hülle) verwendet, wie in Kapitel 5.8.3 beschrieben. Bei 64 °C kann der Verlauf vorwiegend durch ein ZKH Modell gefittet werden, es sind jedoch immer noch sphärische Mizellen vorhanden. Für den Kühlprozess sind die reduzierten Daten in Abb. 9.4 aufgetragen. Bei dem Abkühlprozess ist auffällig, dass die Höhe des Plateaus sich von 64 °C bis 32 °C nicht verändert. Die abfallende Flanke nach dem Plateau bei ungefähr $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ verschiebt sich leicht zu größeren Q-Werten und der Peak bei $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ verschmälert sich.

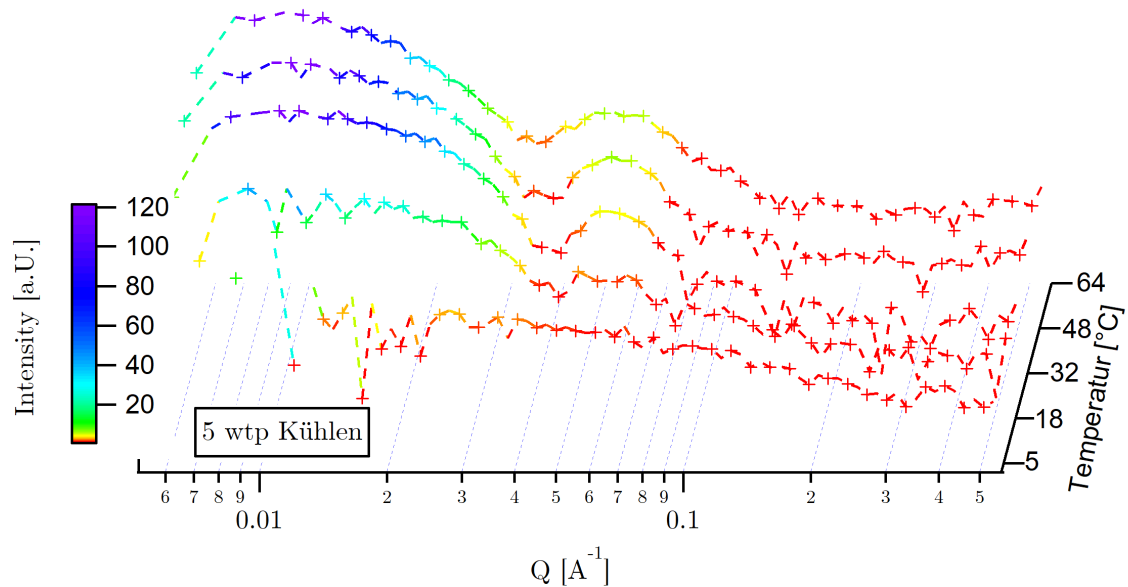


Abbildung 9.4. Gemessene und reduzierte Daten von P123 beim Kühlen von 64°C bis 5°C. Die Farbskala stellt die Intensität dar, wobei Rot eine geringe Intensität darstellt und Blau eine Hohe.

Zudem verschiebt sich die Position des Maximums vom ersten Peak zu größeren Q -Werten. Ab 48°C lässt sich wieder ein zweiter Peak erkennen. Bei 18°C sinkt das Plateau stark ab. Auch der Peak bei $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ hat an Intensität verloren und ist etwas schmaler geworden als bei 32°C.

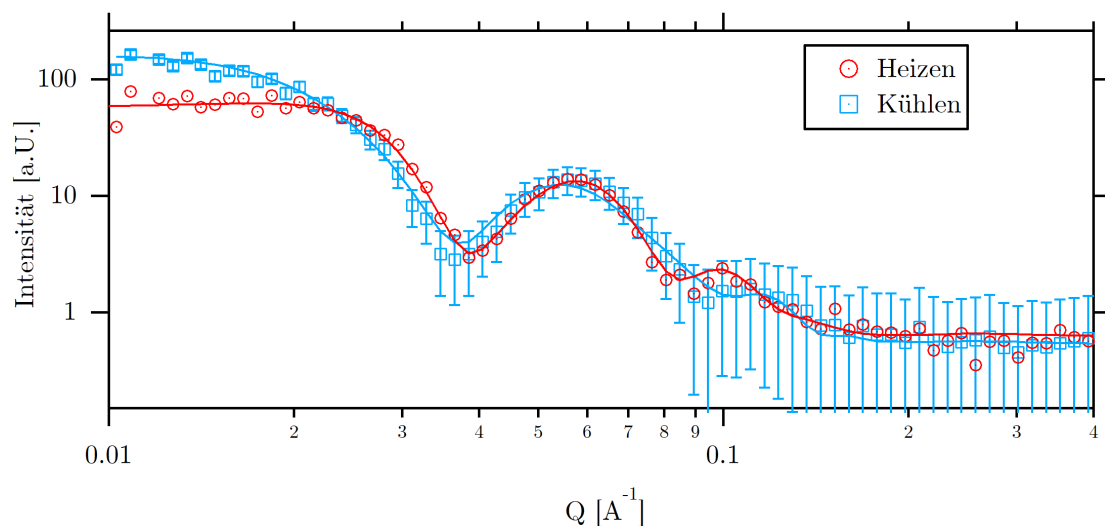


Abbildung 9.5. Vergleich der Streukurven von P123 5 wtp bei 48°C des Heiz- und Kühlvorgangs zum verdeutlichen der Hysterese.

Bei 5°C sinkt das Plateau erneut ab und geht in einen exponentiellen Verlauf über. Es ergibt sich wieder ein Verlauf ohne Merkmale. Alle Ergebnisse aus den Fits sind in Tabelle 9.1 gelistet. Da sich das Plateau von 64°C bis 32°C kaum verändert, werden hier das KKH und das ZKH Modell benötigt, um die Q -Plots zu fiten. Für den Fit bei 18°C wird eine Kombination aus Zylinder und KKH Modell verwendet. Im Vergleich zum Heizprozess

wandeln sich beim Kühlen die zylindrischen Mizellen erst unter 32 °C wieder zu sphärischen Mizellen um. Daraus folgt eine Hysterese der Form. Es ist energetisch für die Mizelle von Vorteil, beim Abkühlen länger die zylindrische Form beizubehalten [116]. Beim Heizprozess sind erst bei 48 °C zylindrische Mizellen messbar. Dies wird in Abb. 9.5 deutlich. Da keine Absolutmessungen vorliegen und die Streulängendichten von Kern und Hülle korreliert sind, wird, wie in Kapitel 5.8.5 beschrieben, der Parameter κ verwendet, um eine Aussage über die Hydratation treffen zu können. Der Parameter κ ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 9.1 aufgelistet und stellt die relative Änderung der Streulängendichte dar. Diese Ergebnisse sind in Abb. 9.6 graphisch in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

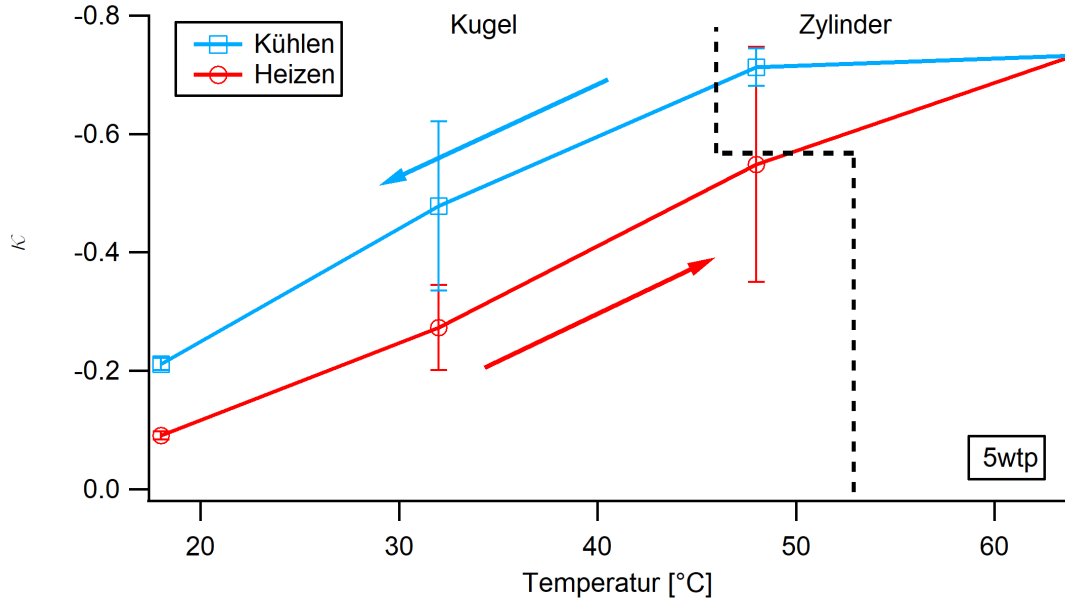


Abbildung 9.6. Darstellung des Parameters κ für 5 wtp Pluronic P123 beim Heizen und Kühlen.

Wird zunächst die rote Kurve für das Heizen betrachtet, ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur das κ kleiner wird. Für eine Aussage über die Dehydratation muss Gleichung 5.51 genau betrachtet werden und verschiedenen Fälle müssen diskutiert werden. Die SLD des umgebenden Wassers ändert sich mit steigender Temperatur nur marginal und kann somit als konstant angenommen werden (siehe Abb. 9.3). Die SLD für PEO ist größer als die für PPO, zeigt in Abhängigkeit der Temperatur keine sprunghaften Änderungen und hat nur einen sehr flachen Abfall. Daher kann $\rho_S = \rho_{PEO} \approx konstant$ angenommen werden. Diese Annahmen und Erkenntnisse lassen lediglich einen Fall für Gleichung 5.51 zu: Aufgrund des abfallendem κ bei steigender Temperatur, wobei $\rho_C < \rho$ und $\rho_S > \rho$, muss ρ_C kleiner werden. Das Abfallen der SLD des Kerns bedingt eine Verringerung der Elektronen pro Einheitsvolumen oder der makroskopischen Dichte (siehe Gleichung 5.26). Deshalb wird nun die Änderung von κ ($\Delta\kappa$) mit der Änderung des Kernvolumens ΔV_C für den Schritt von 32 °C auf 48 °C betrachtet: $\Delta\kappa = 0,345 \pm 0,025$ und $\Delta V_C = 0,26 \pm 0,047$. Wird das Volumen des Kerns größer, so muss das Kappa kleiner werden. Dies ist hier der Fall. Im Rahmen des Fehlers überschneiden sich die Werte $\Delta\kappa$ und ΔV_C nicht. Der Unterschied zwischen der relativen Änderung des Kernvolumens und Kappa beträgt 23%. Es ist zu vermuten, dass die Abnahme von κ bzw. ρ_C nicht nur von der Vergrößerung des Kernvolumens, sondern wahrscheinlich auch von einer Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) zwischen Wasser und den Polymerketten entsteht. Es bilden sich stattdessen mehr intramolekulare WBBs. Was-

ser wird aus dem Kern vertrieben. Diese Annahme wird durch die Aussage von Guo [97] bekräftigt. Eindeutig zeigt sich die auftretende Hysterese in Abb. 9.6. Beim Kühlvorgang ist für jeweils die gleiche Temperatur im Vergleich zum Heizvorgang κ deutlich kleiner. Dies könnte daran liegen, dass beim Kühlen von 64 °C das Wasser länger vom Eindringen in den Kern abgehalten werden kann, wenn die Mizelle eine zylindrische Form aufweist. Abb. 9.3 und Abb. 9.6 zeigen, dass die Umwandlung von Unimeren zur Mizelle hauptsächlich durch die Konformations- und Hydrationsänderung des Kerns ausgelöst wird.

9.2. 10 wtp

Um Pluronic P123 noch genauer temperaturabhängig, konzentrationsabhängig und vor allem absolut kalibriert analysieren zu können, wurde von 10 wtp und bei kleinen Temperaturschritten SAXS gemessen. Hier wurde, wie bei 5 wtp, die Probe in Wasser gelöst und an der SAXS-Anlage am Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie gemessen. Es wurde jeweils bei 5, 10, 13, 15, 17, 19, 21, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 und 65 °C beim Heizen und Kühlen 3600s integriert. Alle Messungen wurden nach Kapitel 5.7.7 und Kapitel 5.7.8 absolut kalibriert und reduziert.

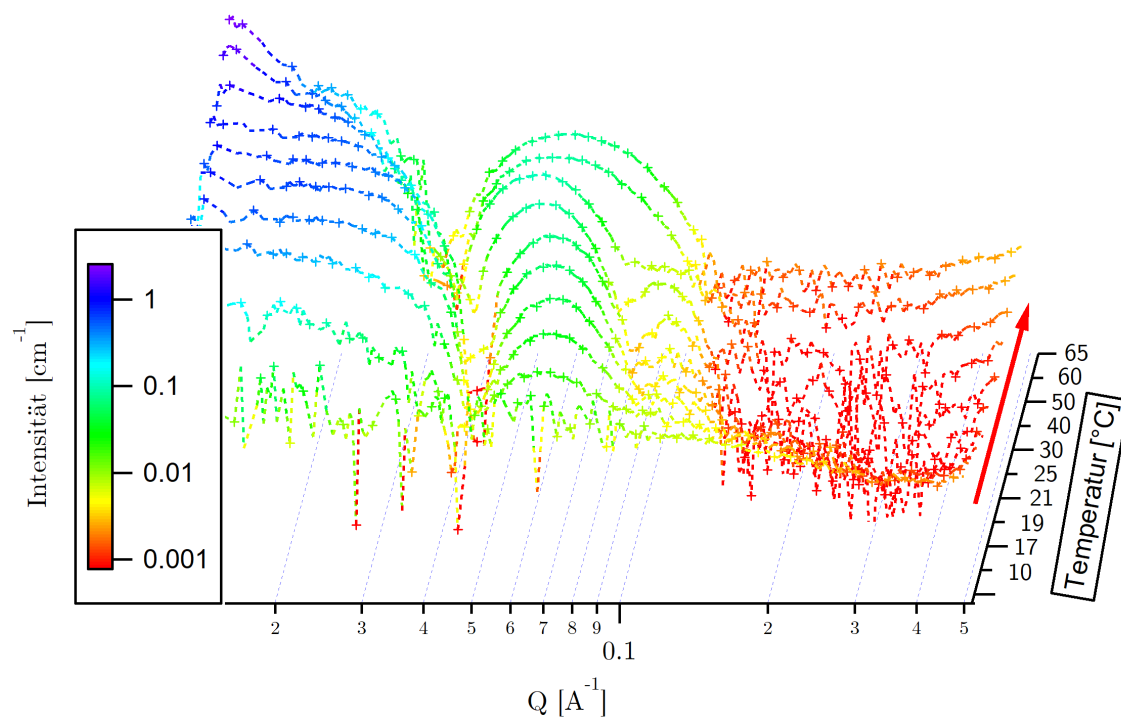


Abbildung 9.7. Graphische Darstellung der gemessenen Daten beim Heizvorgang von 10 °C bis 65 °C. Dabei wurden der Übersichtlichkeit halber nicht alle Messdaten zu allen Temperaturen aufgetragen.

In Abb. 9.7 sind einige Graphen des Heizprozesses abgebildet um die temperaturabhängigen Veränderungen darzustellen. 10 wtp P123 verhält sich ähnlich wie 5wtp. Bei tiefen Temperaturen zeigt ein exponentiell abfallender Verlauf, dass Unimere vorliegen. Zwischen 15 °C und 17 °C wandeln sich die ersten Unimere zu Mizellen um, denn ab 17 °C nimmt die Intensität des Plateaus zu und ein Peak bildet sich bei ungefähr $0,07\text{\AA}^{-1}$ aus. Bis zu 21 °C koexistieren Mizellen und Unimere, wobei der Anteil der Mizellen von 17 °C bis 21 °C immer

größer wird. Zwischen 25 °C und 45 °C ändert sich die Streukurve kaum. Das Plateau bleibt in der Höhe konstant. Der Peak bei ungefähr $0,07\text{\AA}^{-1}$ verschiebt sich leicht zu kleineren Q-Werten und wird schmaler. Ein zweiter Peak bei ungefähr $0,1\text{\AA}^{-1}$ bildet sich aus. Diese Änderungen im Kurvenverlauf deuten auf eine Größen- bzw. Streulängendichteänderung hin. Ab 50 °C fangen die beiden Peaks bei $0,07\text{\AA}^{-1}$ und $0,1\text{\AA}^{-1}$ an zu verschmelzen. Zudem verändert sich die Steigung der Flanke des Plateaus. Ab 60 °C kommt noch ein Anstieg des Plateaus bei kleinen Q-Werten hinzu. Diese Veränderungen deuten darauf hin, dass die Mizellen ihre Form ändern und eher eine zylindrische Form annehmen. Für das Fitten der gemessenen Daten wurde, wie in Kapitel 9.1, bei tiefen Temperaturen ein Zylinder Modell für die Unimere verwendet und für die Mizellen bei mittleren Temperaturen ein sphärisches Kern-Hülle Modell. Bei hohen Temperaturen werden die Messdaten, wie in Kapitel 5.8 beschrieben, mit einem zylindrischen Kern-Hülle Modell in Kombination mit einem sphärischen Kern-Hülle Modell gefittet. Die Höhe der Streukurve wird wesentlich durch zwei Parameter bestimmt, dem Anteil der Streuer, also dem Volumenanteil und dem Vermögen der Probe zu streuen, der Streulängendichte. Da die Messungen absolut kalibriert wurden, kann beim Fitten einzelner Modelle, also nicht in der Mischphase zweier Formen oder Modelle, der Volumenanteil durch eine zusätzliche Dichtmessung für jede Temperatur festgelegt werden. Die Messung der Dichte von Pluronic verschiedener Konzentrationen wurde in [26] durchgeführt (siehe auch Kapitel 8.1.2). Zudem kann mit Hilfe der Dichte von Wasser [115] und Gleichung 5.26 die Streulängendichte von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Für das Zylinder Modell bleiben folgende zu bestimmende Parameter: Kontrast, Radius, Länge und Größenverteilung. Beim Kugel Kern-Hülle Modell müssen folgende Parameter berechnet werden: Radius des Kerns, Hüllendicke, SLD der Hülle, SLD des Kerns, Größenverteilung und der Strukturfaktor, der die Wechselwirkungsstärke und den Abstand der Partikel als Parameter enthält. Für das Zylinder Kern-Hülle Modell kommt zusätzlich im Vergleich zu dem Kugel Kern-Hülle Modell noch die Länge des Zylinders als Fitparameter hinzu. Für die beiden Kern-Hülle Modelle können die SLD's wie in Kapitel 9.1 abgeschätzt werden und als Startwerte für den Fit eingesetzt werden. Wie gerade erwähnt, ist die Dichtemessung dann von Vorteil, wenn nur eine Form vorliegt. Deswegen wurden zunächst die Kurven gefittet, bei denen keine Mischphase vorliegt, um die Parameter für die Größe und die Elektronendichte sicher zu bestimmen.

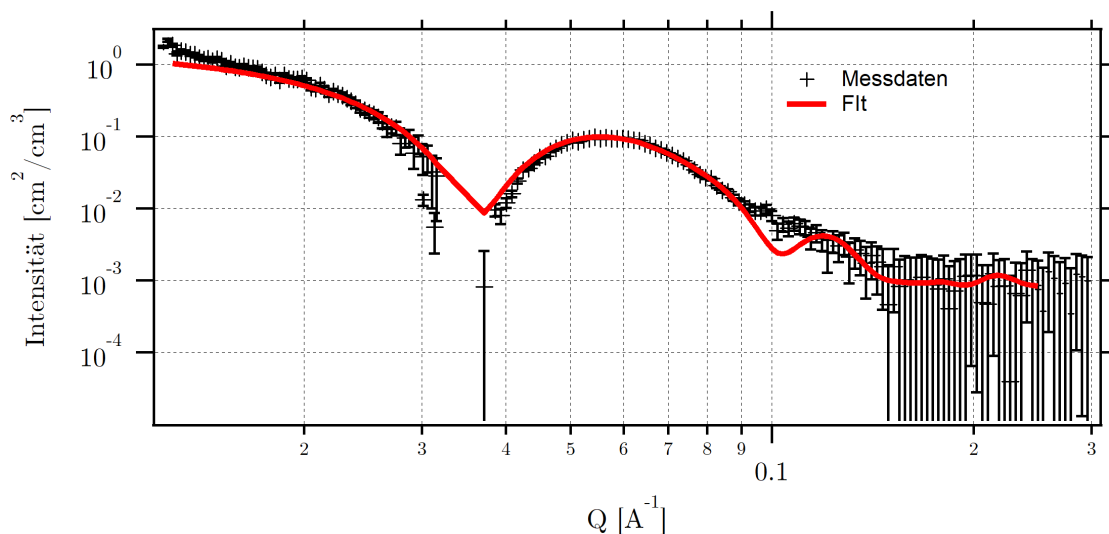


Abbildung 9.8. Auftragung der Messwerte sowie des Fits mit einem Zylinder Kern-Hülle Modell von 10wtp P123 bei 55 °C beim Aufheizen.

Erst danach wurden die Mischphasen gefittet, da hier zusätzlich beide Volumenteile mitbestimmt werden müssen und die vorher gefitteten Daten als Startparameter verwendet werden können. Addiert man die Volumenanteile aller Formen, muss sich der Gesamtvolumenanteil, der mit den Dichtedaten berechnet wurde, ergeben. In Tabelle A.1 und Tabelle A.2 (im Anhang) sind alle wichtigen Ergebnisse für den Leser aufgelistet, da in der Literatur solch genaue Werte nicht zu finden sind. Hier kann das in Abb. 9.7 erwartete Verhalten der Streukurven durch die Fits bestätigt werden. Von 5 °C bis 15 °C liegen nur Unimere vor, zwischen 15 °C und 17 °C bilden sich die ersten Mizellen (siehe Tabelle A.1 Volumenanteil). Zwischen 25 °C und 45 °C liegen nur Mizellen vor. Ab 50 °C fangen die sphärischen Mizellen an länger zu werden und sich zu Zylindern umzuformen. Leider ist das Modell zum Fitten der zylindrischen Mizellen, ein zylindrisches Kern-Hülle Modell, beschrieben in Kapitel 5.8.3, nicht ausreichend zufriedenstellend, wie in Abb. 9.8 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass der Fit die Messwerte nicht richtig darstellen kann. Im niedrigen Q-Bereich weicht dieser stark von den Messwerten ab. Zwischen 0,3 und 0,4 1Å werden die Flanken nicht richtig getroffen. Im hohen Q-Bereich bei 0,1 1Å zeigen die Messwerte einen langsamen exponentiellen Abfall, wobei die Anpassung dort ein Minimum hat. Bei noch höheren Temperaturen wurden die Abweichungen noch größer. Wie in [12] mittels Cryo-TEM gezeigt wird, bilden Pluronic bei höheren Temperaturen zylindrische Mizellen, die nicht nur stabförmig, also geradlinig sind, wie in Abb. 5.16 gezeigt, sondern weisen Knicke auf, bzw. sind gebogen. Um diese wurmartigen Mizellen richtig beschreiben zu können, müsste ein zylindrisches Kern-Hülle Modell verwendet werden, das zusätzlich solche Verformungen zulässt. Ein solches Modell wurde bis heute, auch in dieser Arbeit nicht entwickelt.

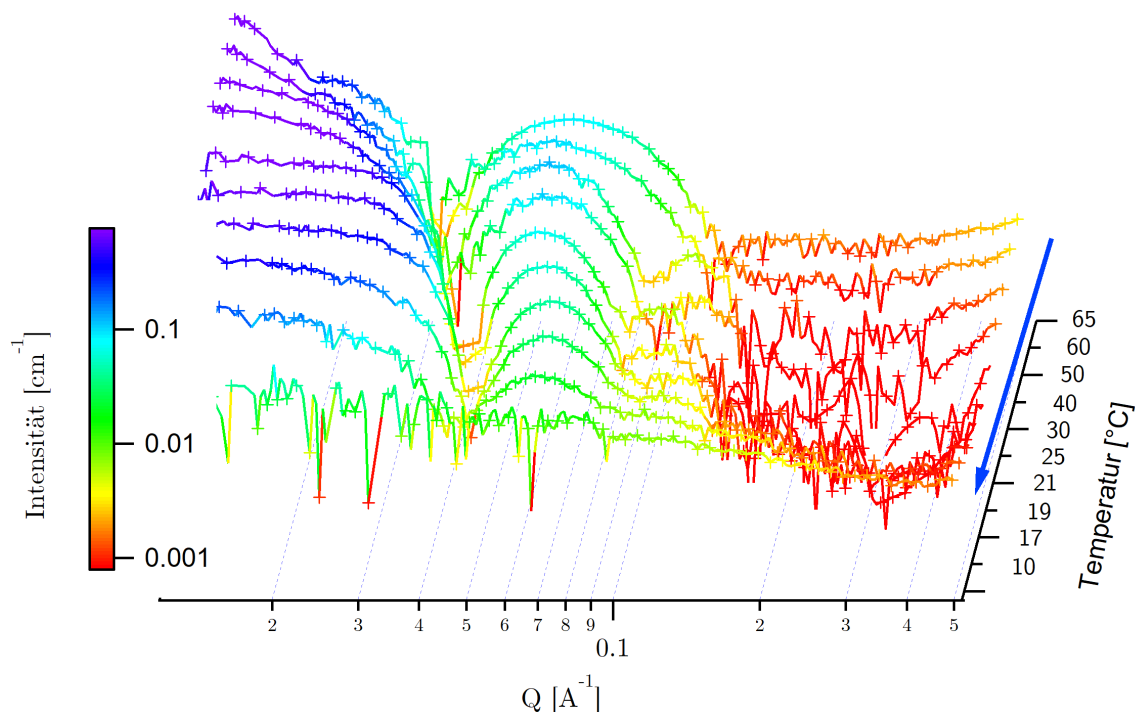


Abbildung 9.9. Graphische Darstellung der gemessenen Daten beim Kühlvorgang von 65 °C bis 10 °C. Dabei wurden der Übersichtlichkeit halber nicht alle Messdaten zu allen Temperaturen aufgetragen.

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit der Stabilisierung von CdS befasst und nicht mit der

Formumwandlung von sphärischen zu zylindrischen Mizellen, genügt diese Darstellung der Messergebnisse hier mit dem Wissen, dass das zylindrische Kern-Hülle Modell mit steigender Temperatur immer ungenauer wird und größere Fehler zur Folge hat. Dies war auch der Grund, warum die Daten nur bis 55 °C ausgewertet wurden. Die Fehler für das ZKH Modell können nicht berechnet werden, da weder die genaue Form der zylindrischen Mizellen bekannt ist, noch ein geeignetes Modell zum Modellieren existiert.

In Abb. 9.9 sind die Messdaten für den Kühlvorgang exemplarisch aufgetragen worden. Invers zu Abb. 9.7 bilden sich die Kurven von 65 °C zu 5 °C wieder zu einer einfachen exponentiellen abfallenden Kurve zurück. Dies geschieht jedoch nicht bei den selben Temperaturen wie beim Heizen. Das Plateau bzw. die Erhöhung des Plateaus bei kleinen Q-Werten, das sich beim Heizen bei hohen Temperaturen ausgebildet hat, bildet sich zwar zurück, bleibt aber bis 30 °C sichtbar.

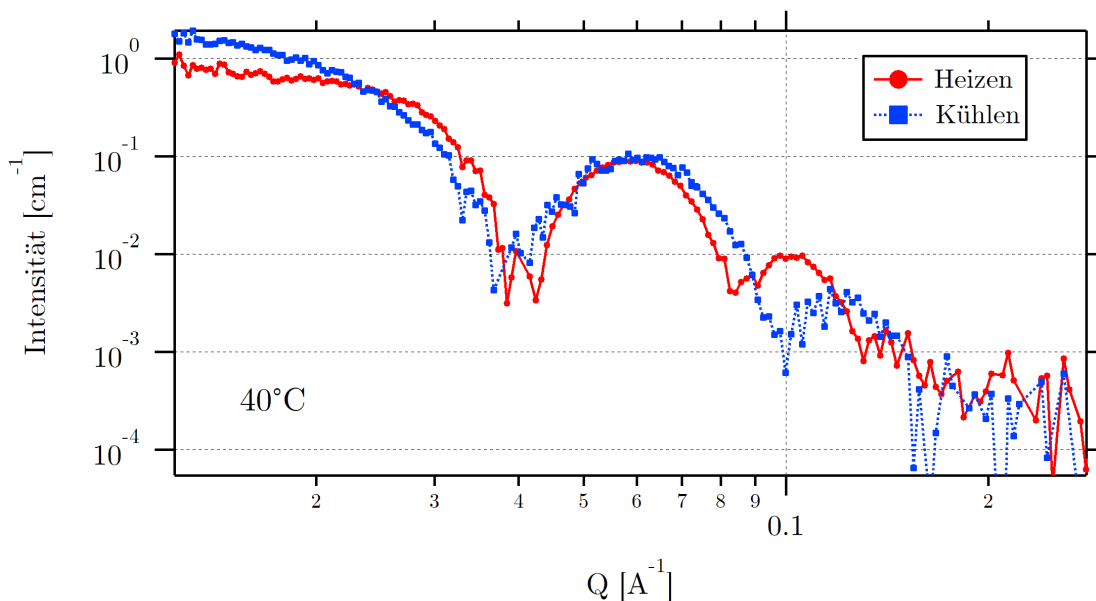


Abbildung 9.10. Darstellung der Messdaten bei 40 °C beim Heizen und Kühlen von 10 wtp P123.

Dies ist in Abb. 9.10 verdeutlicht, in der bei 40 °C die Messdaten beim Kühlen und Heizen dargestellt werden. Beim Kühlen ist das Plateau höher als beim Heizen; der zweite Peak bei ungefähr 0,1Å⁻¹ ist noch zu höheren Q-Werten verschoben und der Peak bei ungefähr 0,06Å⁻¹ ist beim Kühlen breiter als beim Heizen. Dies lässt auf eine Form-Hysterese schließen. Hier ist zu vermuten, dass es für das Polymer energetischer vorteilhafter ist, seine zylindrische Form länger zu behalten. Die Umwandlung von Mizellen zu Unimeren erfolgt beim Kühlen bei den gleichen Temperaturen wie beim Heizen. Zwischen 17 °C und 15 °C lösen sich die Mizellen auf und es bleiben messbar nur noch Unimere übrig. Die Messdaten werden ähnlich wie beim Heizen für jeden Temperaturschritt ausgewertet. Dafür wurden zunächst die Temperaturen ausgewertet, bei denen nur eine Form und keine Mischphase vorliegt. Beim Kühlen trifft das für die Mizellen lediglich bei 30 °C und für die Unimere unter 15 °C zu. In Tabelle A.3 und Tabelle A.4 sind die berechneten Werte beim Kühlen (im Anhang) für den Leser gelistet aufgelistet, da in der Literatur solch genaue Werte nicht zu finden sind. Hier ist besonders auffallend, dass die ZKH Mizellen beim Kühlen von 55 °C bis 35 °C einen sehr hohen Volumenanteil haben. Erst bei 30 °C fällt der Anteil der ZKH stark ab und der Anteil der KKH Mizellen nimmt zu. Dies ist auch in Abb. 9.11 in einer prozentualen Auftragung

dargestellt.

Im Gegensatz zum Heizprozess, bei dem sich die zylindrischen Mizellen erst bei 50 °C bilden, formen sich die zylindrischen Mizellen beim Kühlen erst unter 30 °C wieder vollständig zu sphärischen Mizellen zurück. In Abb. 9.11 ist links von der gestrichelten senkrechten Linie der prozentuale Anteil der Formen beim Heizen dargestellt. Rechts davon ist der Kühlprozess mit durchgezogenen Linien dargestellt und zusätzlich zum Vergleich der Heizprozess mit gestrichelten Linien eingetragen. Der Sprung der Anteile zwischen dem Heizen und Kühlen kommt daher, dass beim Heizen auf 65 °C temperiert wurde. Wie oben erwähnt, wurden die Daten oberhalb von 55 °C nicht ausgewertet. Durch diese Auftragung wird die starke Hysterese der Form sichtbar und stellt ein "Form-Phasen Diagramm" dar. Da spätestens nach zwei Minuten der Gleichgewichtszustand erreicht wird (siehe Abb. 8.10), verändert sich das System über die Zeit nicht mehr. Der Anteil der vorkommenden Formen ist daher im Gleichgewichtszustand nur von der Temperatur abhängig und kann darüber auch gesteuert werden. Die Umwandlung zurück zu Unimern ist im Rahmen der Fehler bei dieser Messmethode und bei diesen Temperaturschritten identisch zum Heizen. Wie schon bei der Beschreibung des Heizprozesses erläutert, ist das ZKH Modell nicht das passendste Modell zum Fitten der zylindrischen Mizellen. Daher sollte immer bedacht werden, dass die Fehler der Fits des ZKH Modells größer als die des KKH Modells sind.

In Abb. 9.12 sind die Radien des KKH Modells beim Heizen und Kühlen aufgetragen. Während des Heizens wächst der Kern der Mizelle von 37 Å im Radius bei 19 °C bis 52 Å bei 45 °C. Dieses Wachstum des Kerns wird als zuverlässiges Ergebnis eingestuft, da von 25 °C bis 45 °C nur eine Form vorliegt. Dadurch kann der Radius sehr vertrauenswürdig bestimmt werden. Beim Kühlen sind die Radien zwischen 35 °C und 55 °C stärker fehlerbehaftet, da das ZKH Modell einen großen Einfluss auf Ereignisse des KKH Modells haben kann. Bei der Mischphase von Unimern und Mizellen sind die Ergebnisse bis auf die 17 °C verlässlich, da die Streukurve der Unimere keine Minima oder Features aufweist, wie die der Mizellen und die Fitparameter kaum beeinflussen kann. Bei 17 °C ist der Anteil der Mizellen noch so gering, dass die Werte mit einem größeren Fehler behaftet sind. Dies ist deutlich an dem größeren Fehlerbalken zu sehen.

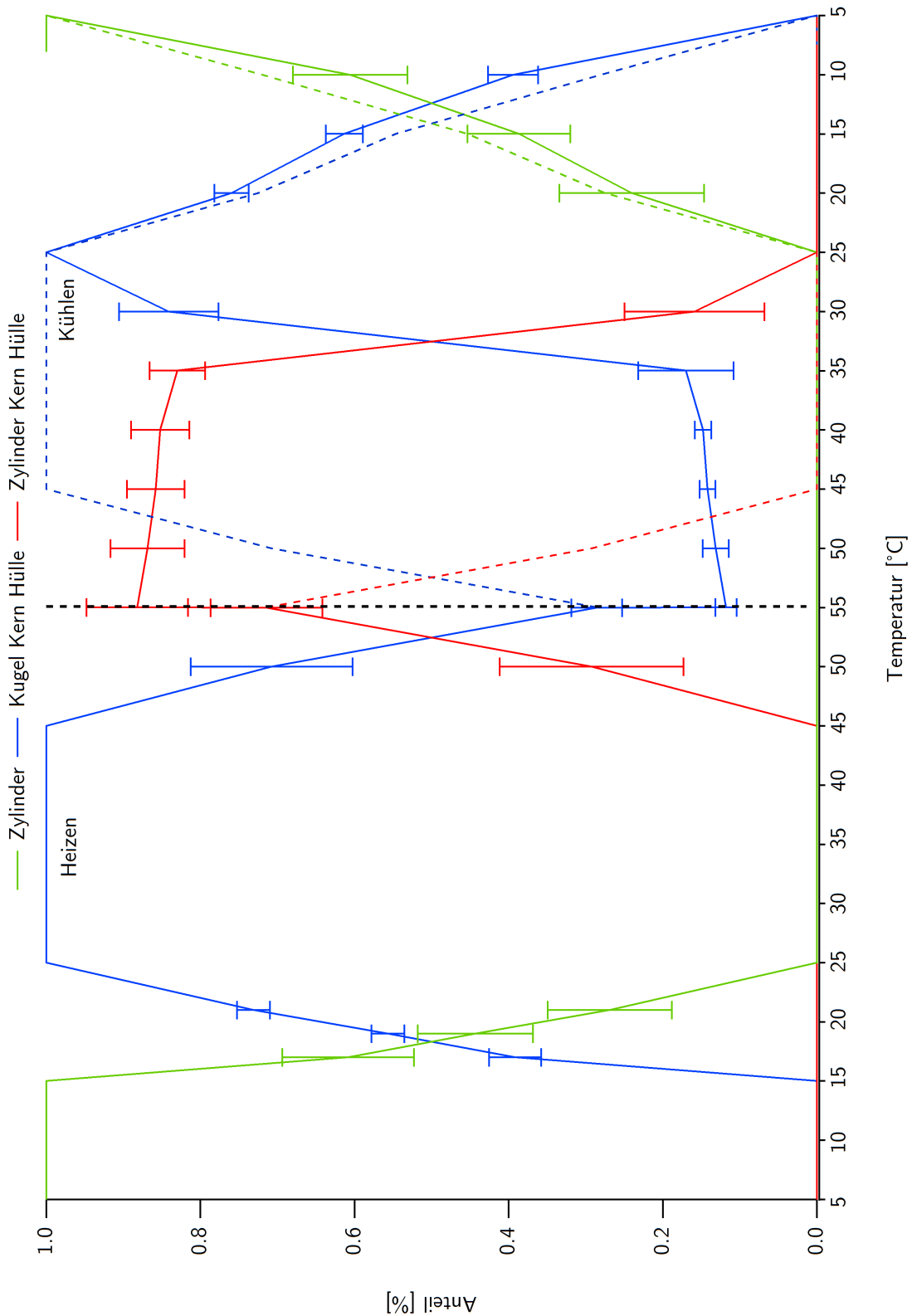


Abbildung 9.11. Darstellung der prozentualen Anteile der Formen beim Heizen und Kühlen. Der Heiz- und Kühlvorgang sind durch eine gestrichelte Linie getrennt. Aufgrund der Ungenauigkeit des ZKH Modells wurden die Daten über 55°C nicht ausgewertet. Beim Kühlen sind die Ergebnisse des Heizprozesses in einer gestrichelten Linie zur Veranschaulichung mit eingezeichnet.

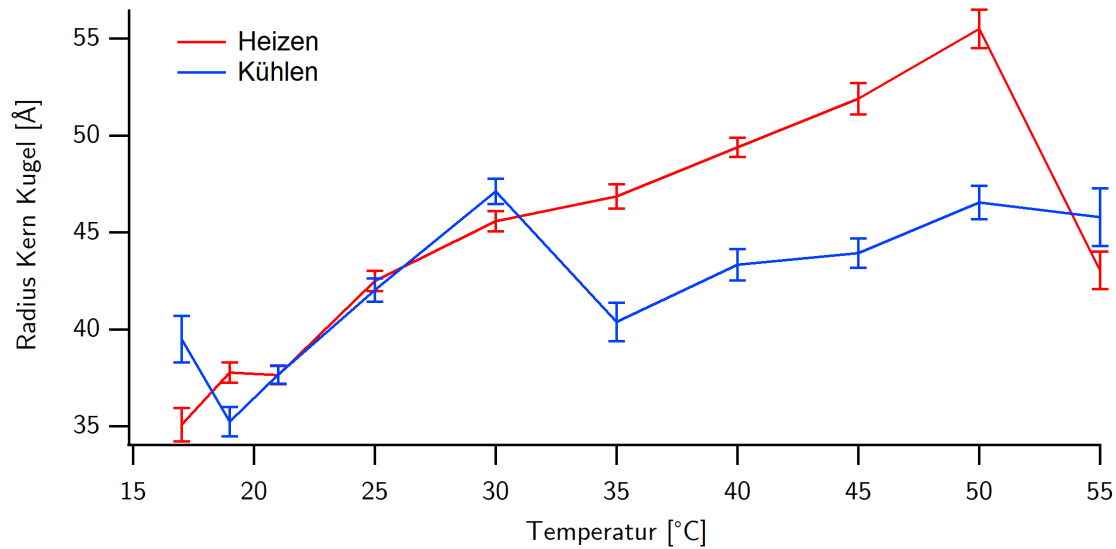


Abbildung 9.12. Graphische Darstellung des Radius des KKH Modells beim Heizen und Kühlen.

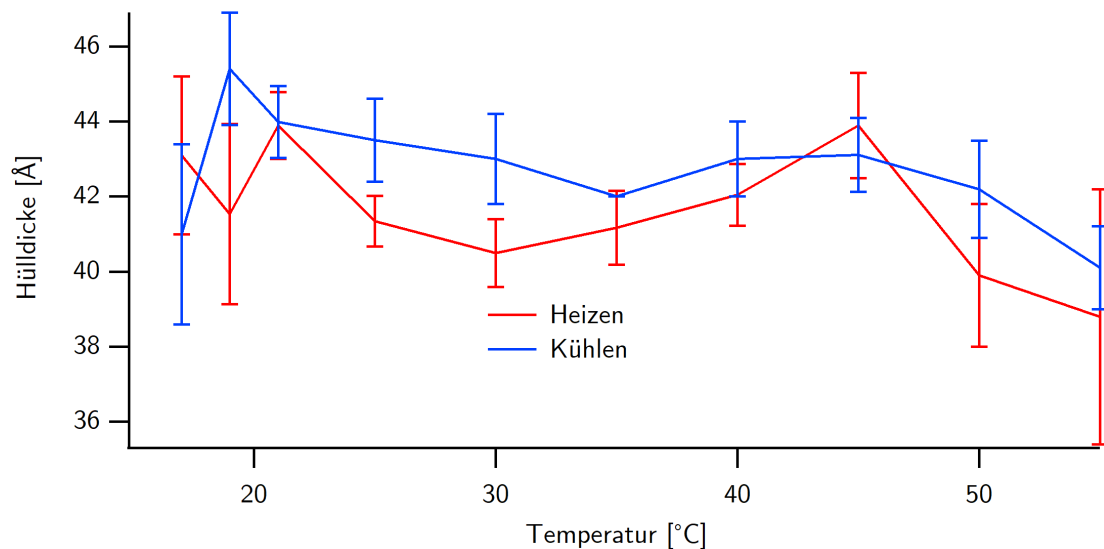


Abbildung 9.13. Graphische Darstellung der Hülldicke des KKH Modells beim Heizen und Kühlen.

In Abb. 9.13 ist die Hüllendicke der sphärischen Mizellen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Dicke der Hülle ist beim Heizen und Kühlen ungefähr konstant groß und pendelt um $42.0 \pm 1.4 \text{ \AA}$. Dies lässt darauf schließen, dass die Mizellisierung hauptsächlich durch die Veränderungen des Kerns, dem PPO, hervorgerufen wird.

In Abb. 9.14 sind die SLD's des Kerns und der Hülle für das Heizen und Kühlen aufgetragen. Während sich die SLD der Hülle beim Heizen nur gering von 9.72 bei 25 °C auf $9,66 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2}$ bei 50 °C verändert, nimmt die SLD des Kerns viel stärker von $9,25$ auf $9,10 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2}$ ab. Dies verstärkt die Annahme, dass hauptsächlich der Kern, also das PPO, für die Bildung der Mizellen verantwortlich ist.

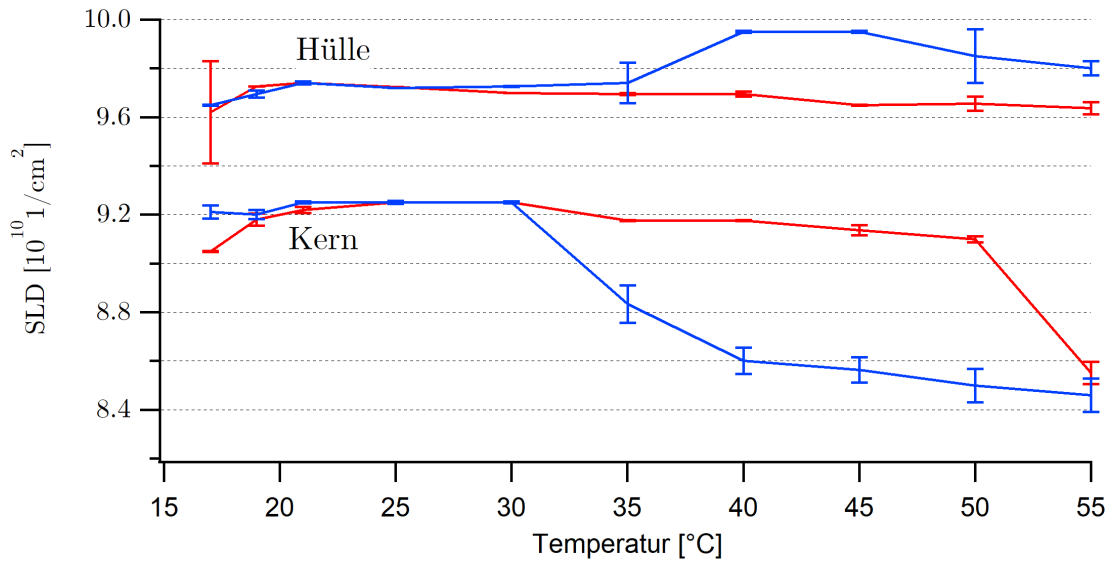


Abbildung 9.14. Darstellung der Streulängendichten des Kerns und der Hülle beim Heizen und Kühlen von P123 10 wtp.

Um die 10 wtp mit den 5 wtp aus Kapitel 9.1 und dem dort dargestellten Kappa in Abb. 9.6 vergleichen zu können, ist Kappa in Abb. 9.15 für den Heizprozess links von der gestrichelten Linie und für den Kühlprozess rechts davon in einer durchgezogenen Linie dargestellt. Als Vergleich zum Kühlvorgang sind die Kappas für das Heizen in einer gestrichelten Linie geplottet. Auch hier sind die Werte beim Kühlen kleiner als für das Heizen und zeigen den selben Verlauf wie bei 5 wtp (siehe Abb. 9.6). Der Unterschied zwischen den Kappas bei 5wtp und 10 wtp ist, dass die Daten bei 5 wtp nicht absolut kalibriert waren. Bei den 10wtp wurde das Verhalten von der SLD's aufgrund der absoluten Kalibration genau berechnet. Hier zeigt sich, dass auch ohne absolute Kalibration mit κ (siehe Kapitel 5.8.5) eine Aussage über das Hydrationsverhalten von P123 in Abhängigkeit der Temperatur getroffen werden kann und physikalisch sinnvoll ist.

Nichtsdestotrotz ist es verlässlicher, wenn mittels Absolutkalibration, die SLDs direkt berechnet werden, da dann weniger Näherungen verwendet werden müssen. Zudem ist es sinnvoll auch hier den Parameter Kappa zu verwenden, da dieser die Größe des Kerns und der Hülle mitberücksichtigt. Die Messung mit Absolutkalibration zeigt das selbe Ergebnis wie die mit 5 wtp. Beim Heizen nimmt die SLD des Kerns viel stärker ab, als die der Hülle. Die Abnahme der Streulängendichte wird durch eine Abnahme der Elektronendichte herbeigeführt. Bei P123 kann dies durch die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser also durch eine Verdrängung des Wassers aus dem Kern begründet werden (siehe Kapitel 8.1.1).

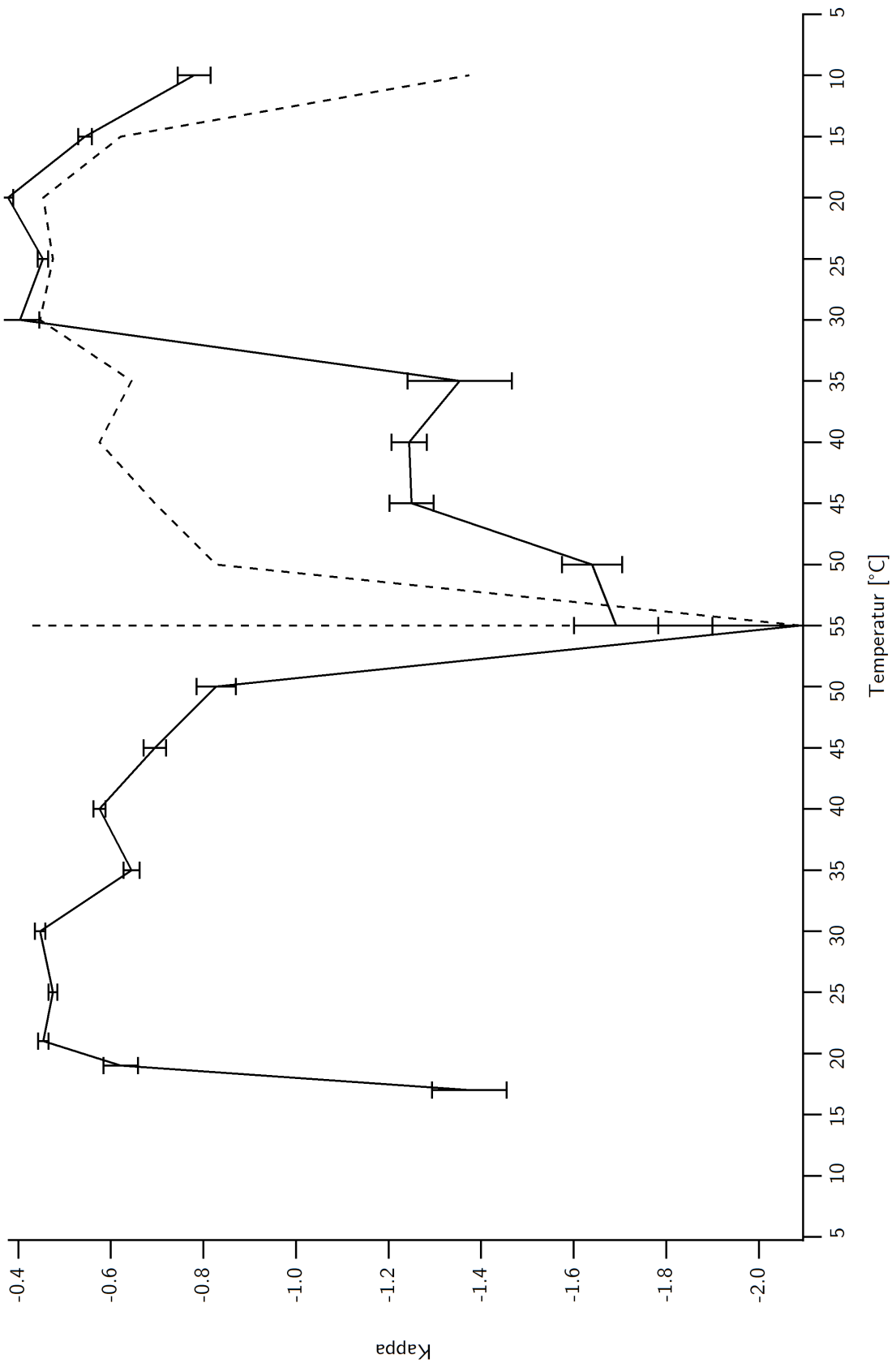


Abbildung 9.15. Darstellung des Dehydrationsparameters κ (siehe Kapitel 5.8.5) für 10 wtp P123 beim Heizen links von der gestrichelten horizontalen Linie und beim Kühlen rechts von der gestrichelten Linie. Beim Kühlen sind zum Vergleich zusätzlich noch die Kappas des Heizvorgangs mit dargestellt.

9.3. 30 wtp

Das Verhalten von P123 bei geringen Konzentrationen, genauer die temperaturabhängige Formänderung, wurde im Kapitel 9.1 und Kapitel 9.2 eingehend untersucht. Bei hohen Konzentrationen ab 27 wtp bilden sich Flüssigkristalle. Diese Bildung des Flüssigkristalls wird auch dazu verwendet um CdS zu stabilisieren. Um diese regelmäßige Anordnung zu untersuchen, wurde P123 bei 30 wtp temperaturabhängig gemessen. Die reduzierten Streukurven sind zur Übersicht in Abb. 9.16 dargestellt.

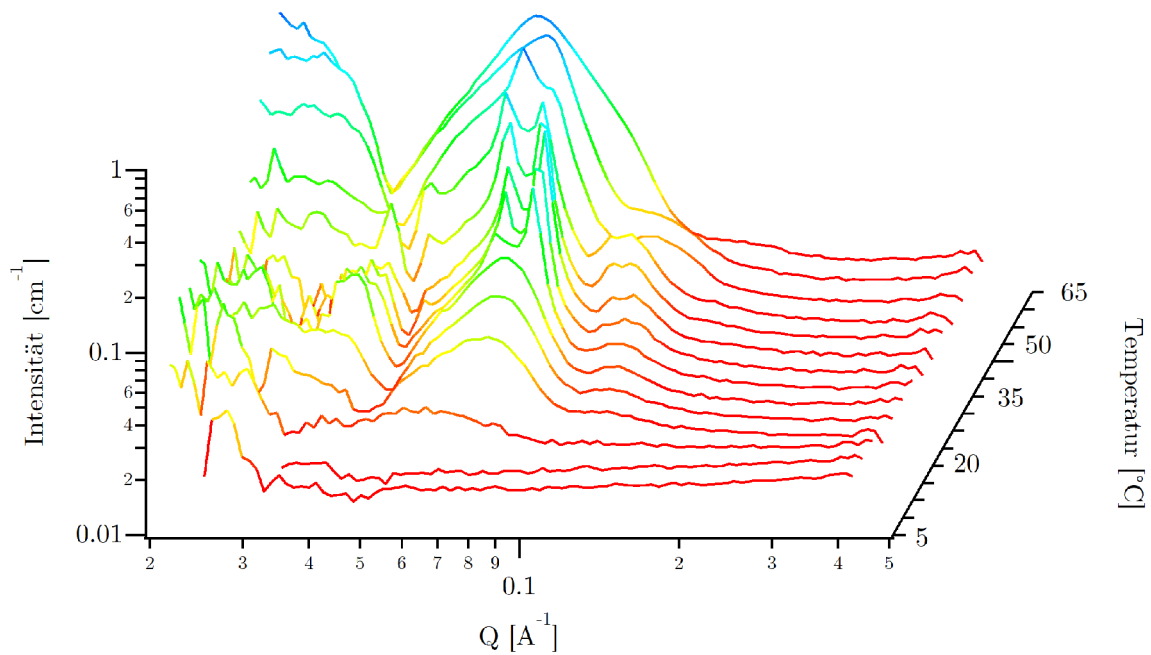


Abbildung 9.16. Übersicht der reduzierten Streudaten von 30 wtp P123 beim Heizen.

Hier ist der Unterschied zu den kleinen Konzentrationen deutlich zu sehen, nicht nur durch den hohen Strukturfaktor, geschuldet der hohen Konzentration, sondern auch durch die Bildung eines Flüssigkristalls ab ungefähr 25 °C.

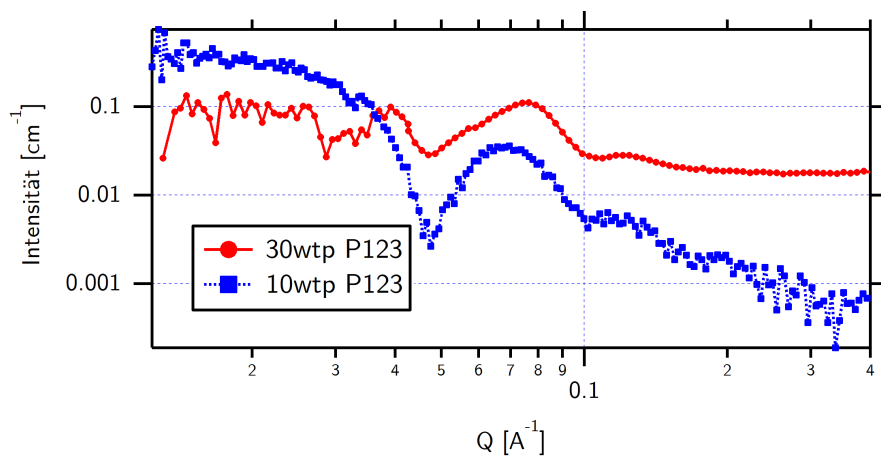


Abbildung 9.17. Vergleich der Konzentrationen von 10 und 30 wtp P123 bei 19 °C.

Der Einfluss des reinen Strukturfaktors, also der des Flüssigkristalls, ist in Abb. 9.17 verdeutlicht. Zunächst liegt die Streukurve bei hohen Q -Werten für 30 wtp wesentlich höher als die für 10 wtp. Dies liegt an der höheren Konzentration und dem damit verbundenem höheren Volumenanteil ϕ , der die Streukurve anhebt. Dies würde für den gesamten Q -Bereich gelten, wenn keinerlei Interaktion zwischen den Mizellen stattfinden würde. Hier zeigt sich aber deutlich, wie eben angesprochen, der Unterschied durch den starken Strukturfaktor (siehe Kapitel 5.4). Obwohl die Streukurve für 30 wtp viel höher liegt, ist das Plateau bei kleinen Q wesentlich niedriger. Die Abb. 5.7 verdeutlicht den Einfluss der Konzentration. Kleine k Werte (siehe Gleichung 5.35) bedeuten eine kleine Wechselwirkungsstärke, große eine große Wechselwirkungsstärke. Ändert sich also auf Grund der höheren Konzentration die Stärke der Wechselwirkung zu höheren k Werten, so verringert sich vor allem die Intensität bei kleineren Q -Werten, vgl Abb. 5.7.

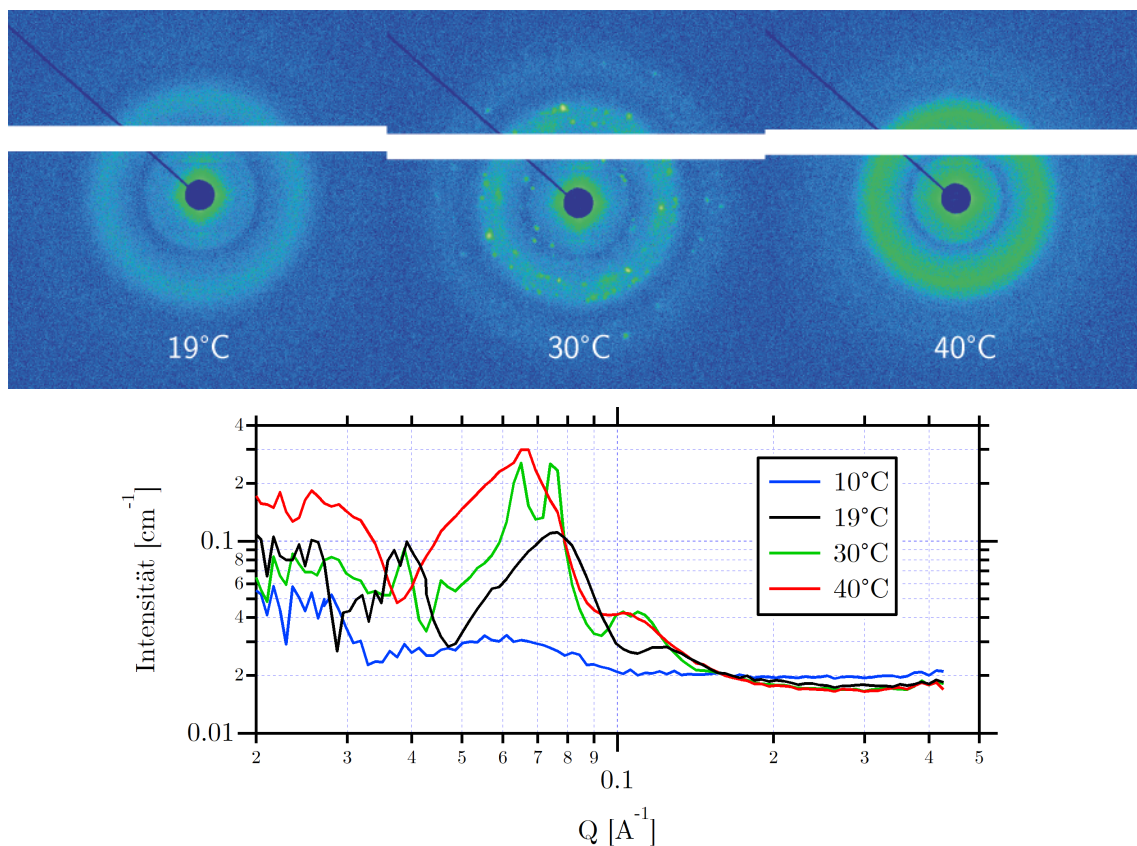


Abbildung 9.18. Oben: Darstellung des Detektorsignals von P123 30 wtp bei verschiedenen Temperaturen. Unten: Reduzierte Streukurven zu verschiedenen Temperaturen von P123 30 wtp.

Wird die Temperatur erhöht, bildet sich ein Flüssigkristall. Dieser ist in Abb. 9.18 durch die Abbildung des Detektors und in reduzierter Form dargestellt. Anhand der Detektorbilder ist die Veränderung der Streuung von 19°C auf 30°C deutlich zu sehen. Es treten diskrete Reflexe auf. Bei 30°C hat sich das P123 verfestigt und liegt in einem gelartigen Zustand vor. Wird die Temperatur auf 40°C erhöht, so verflüssigt sich die Lösung wieder und die starke kristalline Ordnung wird schwächer. Zum einen sind keine diskreten Reflexe mehr im Detektorbild zu sehen, zum anderen werden die Peaks, die bei 30°C in der reduzierten Streukurve zu sehen sind, viel breiter und der Peak zwischen 0.7 Å und 0.8 Å wird wesentlich schwächer.

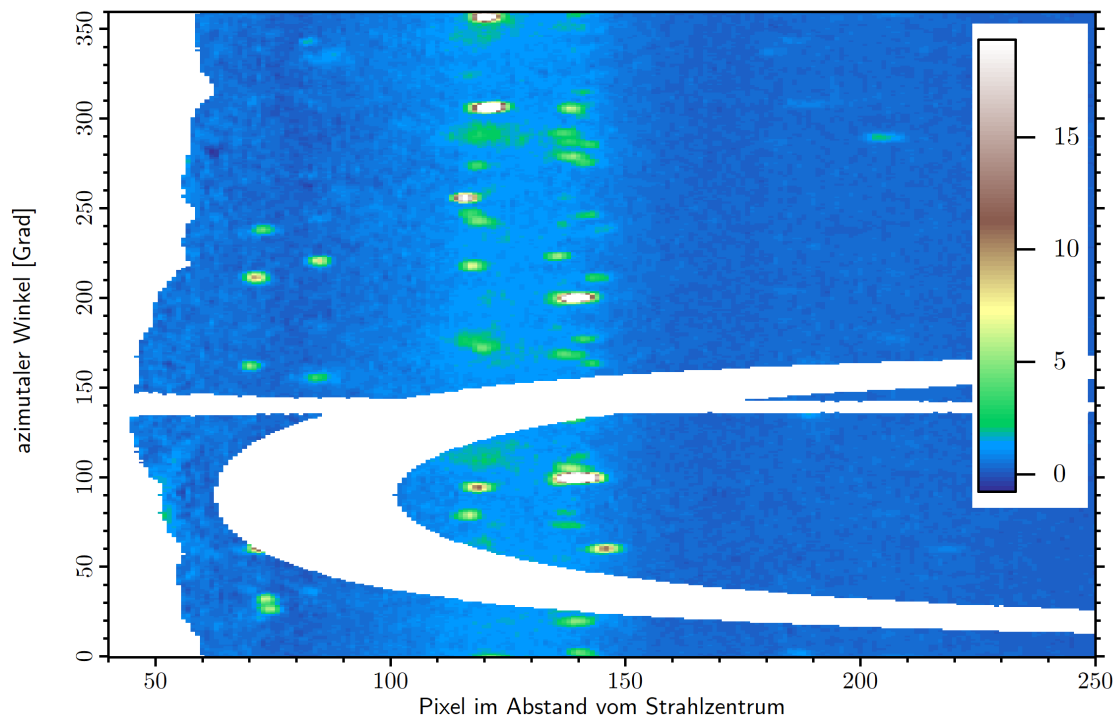


Abbildung 9.19. Darstellung des azimuthalen Winkels in Abhängigkeit des Abstandes zum Strahlmittelpunkt, bei einem Detektor-Proben-Abstand von ungefähr 600 mm. Die Intensität ist farbkodiert.

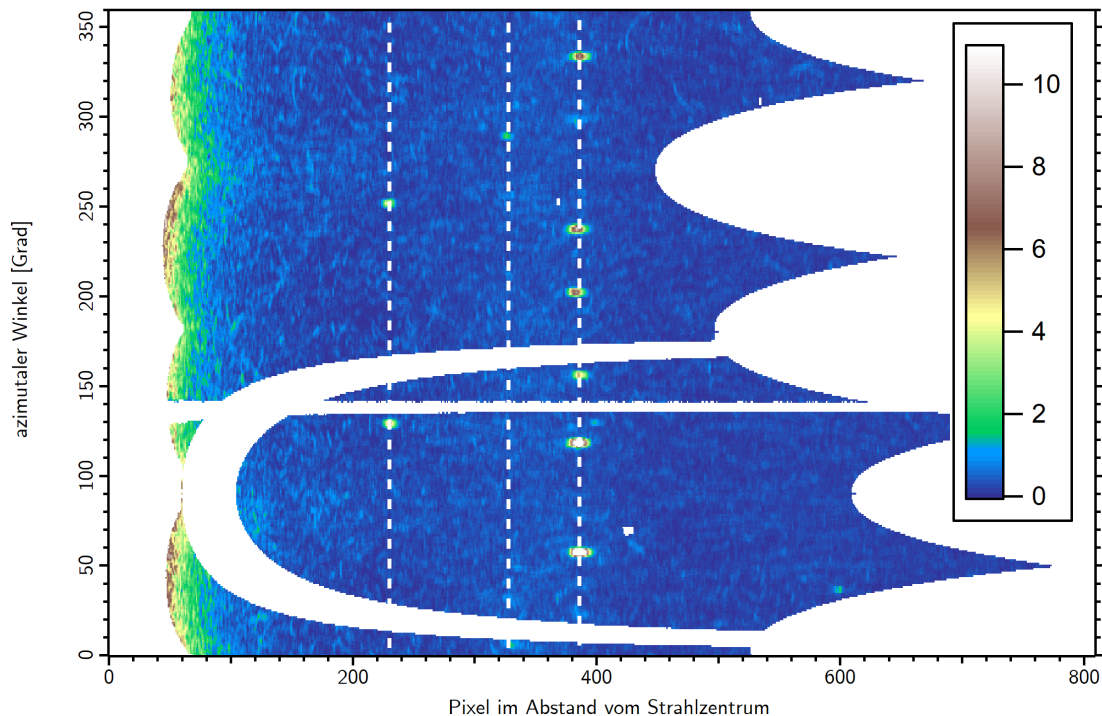


Abbildung 9.20.]

Darstellung des azimuthalen Winkels in Abhängigkeit des Abstandes zum Strahlmittelpunkt, bei einem Detektor-Proben-Abstand von ungefähr 1600 mm. Die Intensität ist farbkodiert.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass die regelmäßige Ordnung abnimmt und die mittlere Abstandsverteilung der Mizellen zueinander größer wird. Diese Reflexe zwischen 23 °C und 35 °C können auf Winkelabhängigkeit untersucht werden. Für gewöhnlich wird dazu die Intensität in Abhängigkeit des Winkels zwei Theta aufgetragen. Bei dieser Auftragung ist es aufgrund der Reduktion der Daten nicht möglich alle Reflexe zu finden und somit der Probe eindeutig eine Struktur zuzuweisen. Daher wird eine andere Methode gewählt. Dafür werden die Pixel im Abstand vom Strahlzentrum in Abhängigkeit des azimuthalen Winkels geplottet und die Intensität in einer Farbskala kodiert, siehe Abb. 9.19 und Abb. 9.20 für einen Proben-Detektorabstand von ungefähr 600 mm und 1600 mm. Hier ist deutlich erkennbar, dass die Reflexe auf Ringen liegen, die in Abb. 9.20 mit weißen gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. In Abb. 9.19 sind deutlich mehr Reflexe zu sehen als in Abb. 9.20. Durch den geringeren Abstand ist die Intensität aufgrund des Abstandsquadratgesetzes deutlich höher als beim größeren Abstand, was in diesem Falle dem 7,1 fachen entspricht. Deshalb sind beim größeren Abstand trotz höherer Auflösung nicht alle Reflexe zu sehen. Der Abstand der Reflexe vom Strahlmittelpunkt gibt Aufschluss über die Kristallstruktur der Mizellen. Laut [27] bildet sich bei ungefähr 30 °C an der Grenzschicht zu Oberflächen ein FCC Kristall. Da sich im Messvolumen mehrere Domänen ausbilden, ist es hier schwerer diese genau zu validieren. Zudem ist die Einstrahlrichtung relativ zum Kristall nicht erörterbar. Allerdings ist es möglich die Probe so zu behandeln, als wenn sie ein Pulver wäre. Dazu werden in der azimuthalen Auftragung, wie in Abb. 9.19, horizontale Linienplots gemacht mit einer Breite von 3 Pixeln, um den Abstand der einzelnen Reflexe vom Strahlmittelpunkt festzulegen. Diese Abstände für verschiedene Temperaturen von P123 sind in Tabelle 9.5 aufgelistet. Um den Flüssigkristall zu analysieren, wird mit Hilfe der Bragg-Gleichung 6.5 ein Quotient des Sinus des Winkels des n-ten Reflexes und dem Sinus des Winkels des ersten Reflexes gebildet, wobei für einen kubischen Kristall $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ ist.

$$\frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_1)} = \frac{\frac{\lambda}{2\sqrt{\frac{a^2}{h_i^2+k_i^2+l_i^2}}}}{\frac{\lambda}{2\sqrt{\frac{a^2}{h_1^2+k_1^2+l_1^2}}}}$$

$$\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = \frac{d_1^2}{d_i^2} \quad (9.4)$$

Die zu beachtenden Regeln, um die an der Diffraktion beteiligten Ebenen $\{hkl\}$ zu ermitteln, sind in Tabelle 9.2 dargestellt.

Tabelle 9.2. Auswahlregeln zum Ermitteln der Ebenen, die an der Diffraktion beteiligt sind [79]

Gitter	auftretende Reflexionen	nicht auftretende Reflexionen
BCC	$h + k + l = \text{gerade}$	$h + k + l = \text{ungerade}$
FCC	h, k, l alle gerade oder alle ungerade	h, k, l nicht alle gerade oder nicht alle ungerade

Dabei sind für die verschiedenen Gitter nur gewisse Ergebnisse der Summenformel $\sum(h^2 + k^2 + l^2)$ möglich. Diese sind in Tabelle 9.3 aufgelistet. Werden die Regeln in Tabelle 9.2 und Tabelle 9.3 umgesetzt, so sind nur Reflexe mit den $\{hkl\}$ erlaubt, die in Tabelle 9.4

gelistet sind. Dabei stellen die hkl in geschweiften Klammern eine Gruppe dar. Es sind alle Permutationen der einzelnen hkl möglich. Beispielsweise für die Gruppe $\{311\}$ sind die Reflexionen der Ebenen (311) , (131) , (113) , $(\bar{3}11)$, $(1\bar{3}1)$, $(11\bar{3})$, $(3\bar{1}1)$, $(1\bar{1}3)$, $(31\bar{1})$, $(3\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}3\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}3)$, $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{3}1\bar{1})$, $(\bar{3}11)$ und $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ möglich. Da der Flüssigkristall von P123 mehrere Domänen hat und die Einstahlrichtung unbekannt ist, können als Ergebnis nur Gruppen angegeben werden.

Tabelle 9.3. Mögliche Ergebnisse der Summenformel für verschiedene Gittertypen [79]

Gitter	$\sum(h^2 + k^2 + l^2)$
SC	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12...
BCC	2,4,6,8,10,12,14,16...
FCC	3,4,8,11,12,16,19,24.....

Tabelle 9.4. Darstellung der möglichen Reflexe nach Beachten der Regeln aus Tabelle 9.2 und Tabelle 9.3.

Raumgruppe	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sum(h^2 + k^2 + l^2)$	BCC	FCC
$\{100\}$	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
$\{110\}$	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	110	
$\{111\}$	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3		111
$\{200\}$	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
$\{210\}$	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
$\{211\}$	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	211	
$\{220\}$	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
$\{221\}$	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
$\{310\}$	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	310	

Wird der Quotient $\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}$ aus Gleichung 9.4 gebildet, so ergibt sich für ein SC Kristall immer eine ganze Zahl. Für eine BCC Struktur, muss der Quotienten mit 2 multipliziert werden um eine ganze Zahl zu erhalten und bei einer FCC Struktur mit 3. Sind für die Temperaturen 23 °C, 25 °C, 30 °C und 35 °C mit Hilfe von Linienplots die Reflexe gefunden, wird der Abstand, also die Anzahl der Pixel vom Strahlzentrum, in den Reflexionswinkel oder in d_{hkl} umgerechnet. In Tabelle 9.5 sind alle Ergebnisse dargestellt. Diese Tabelle zeigt, dass P123 bei 30 wtp am ehesten einen FCC Kristall bildet. Alle Reflexe bis auf die $\{400\}$ -Gruppe, die einer Summe von 16 entsprechen würde, wurden nachgewiesen. Da hier gezeigt wurde, dass es sich um einen FCC Kristall handelt, kann mit Hilfe von $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ der Abstand a der Mizellen zueinander, anhängig von der Temperatur bestimmt werden, siehe Tabelle 9.6.

Tabelle 9.5. Darstellung der Ergebnisse nach Anwenden der Regeln aus Tabelle 9.2 und Tabelle 9.3.

23 °C									
Abstand in Pixel	Theta [Grad]	i	$x = \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}$	$x \cdot 2$	$x \cdot 3$	{h	k	l}	$h^2 + k^2 + l^2$
76	0,278	1	1	2	3	1	1	1	3
90	0,329	2	1,402	2,805	4,207	2	0	0	4
126	0,460	3	2,748	5,497	8,245	2	2	0	8
146	0,533	4	3,690	7,379	11,039	3	1	1	11
154	0,563	5	4,105	8,210	12,315	2	2	2	12
199	0,727	6	6,853	13,707	20,556	3	3	1	19
217	0,793	7	8,148	16,297	24,445	4	2	2	24
25 °C									
75	0,274	1	1	2	3	1	1	1	3
89	0,325	2	1,408	2,816	4,224	2	0	0	4
124	0,453	3	2,733	5,466	8,200	2	2	0	8
146	0,533	4	3,789	7,578	11,366	3	1	1	11
152	0,555	5	4,107	8,213	12,320	2	2	2	12
196	0,716	6	6,828	13,654	20,480	3	3	1	19
213	0,778	7	8,062	16,124	24,185	4	2	2	24
30 °C									
72	0,263	1	1	2	3	1	1	1	3
84	0,307	2	1,361	2,722	4,033	2	0	0	4
118	0,431	3	2,686	5,371	8,045	2	2	0	8
138	0,504	4	3,673	7,346	10,978	3	1	1	11
145	0,530	5	4,055	8,110	12,172	2	2	2	12
186	0,680	6	6,671	13,342	19,735	3	3	1	19
205	0,749	7	8,103	15,947	23,951	4	2	2	24
35 °C									
69	0,252	1	1	2	3	1	1	1	3
80	0,292	2	1,344	2,688	4,033	2	0	0	4
113	0,413	3	2,682	5,363	8,045	2	2	0	8
132	0,482	4	3,659	7,318	10,978	3	1	1	11
139	0,508	5	4,057	8,115	12,172	2	2	2	12
177	0,647	6	6,578	13,156	19,735	3	3	1	19
195	0,712	7	7,984	15,967	23,951	4	2	2	24

Tabelle 9.6. Darstellung des Netzebenenabstandes des Flüssigkristalls von P123 bei 30wtp.

Temperatur [°C]	a [Å]	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$ [Å]
23	$260,0 \pm 3,5$	$183,9 \pm 2,5$
25	$263,8 \pm 3,3$	$186,5 \pm 2,4$
30	$277,0 \pm 2,4$	$195,9 \pm 1,7$
35	$289,73 \pm 2,1$	$204,9 \pm 1,5$

Es zeigt sich, dass sich mit steigender Temperatur der Abstand der Mizellen vergrößert. Wird dieser Abstand mit dem Durchmesser der Mizellen verglichen, zeigt sich, dass zwischen den Mizellen noch Platz ist. In Richtung (100), (010) und (001), also zwischen den Mizellen auf den Flächenzentrierten, ist 96 \AA Platz und $\text{Ang}18,6$ in Richtung $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ oder $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ oder $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, der Mizelle die sich auf der Basis befindet und denen auf der Flächenzentrierten (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Abstände bei 30 wtp sowie die Größe der Mizellen bei 10wtp sind in Abb. 9.21 graphisch dargestellt.

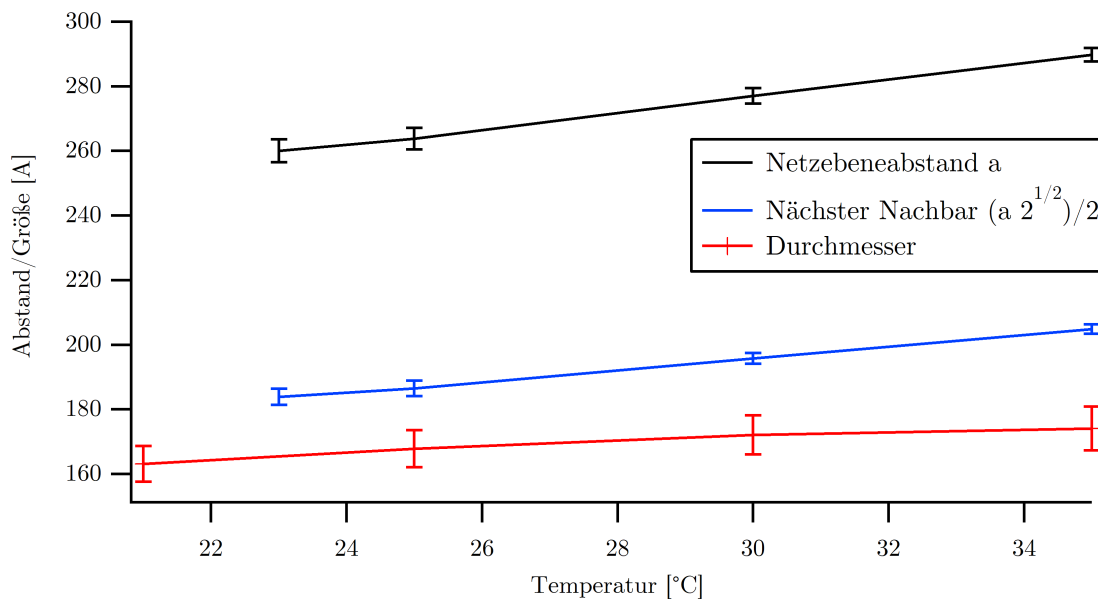


Abbildung 9.21. Vergleich der Netzebenenabstände von Pluronic P123 bei 30wtp mit dem Durchmesser einer Mizelle bei 10 wtp.

Der Grund für den Anstieg des Abstandes zwischen den Mizellen liegt höchstwahrscheinlich im Wachstum der Mizellen selbst. Wird die Temperatur weiter erhöht, so ändert sich die Struktur des Flüssigkristalls. Die ausgeprägte FCC Struktur formt sich zu einer weniger kristallinen Mischstruktur um. Es ist nur noch ein deutlicher Peak zu sehen, vgl. Abb. 9.22. An Oberflächen [27] bildet P123 bei hohen Temperaturen, ab ungefähr $46 \text{ }^\circ\text{C}$, eine hexagonale Gitterstruktur. Dies kann hier nicht gezeigt werden, da sich hier im Volumen keine Reflexe ausbilden, die eine solche Struktur beweisen.

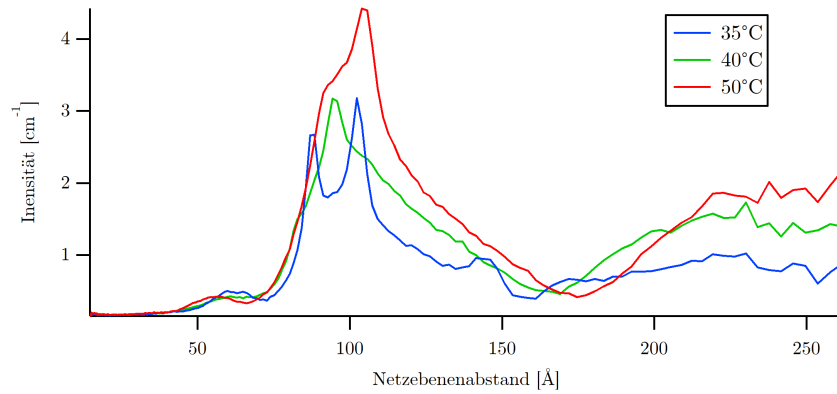


Abbildung 9.22. Vergleich der Streukurven von P123 30 wtp beim Heizen.

Beim Abkühlen tritt wie bei den kleineren Gewichtsprozenten eine Hysterese auf. Diese äußert sich hier in der Struktur, also in der Anordnung der Mizellen und lässt sich sowohl am Detektorbild selbst, als auch in der reduzierten Q -I-Darstellung beobachten, siehe Abb. 9.23.

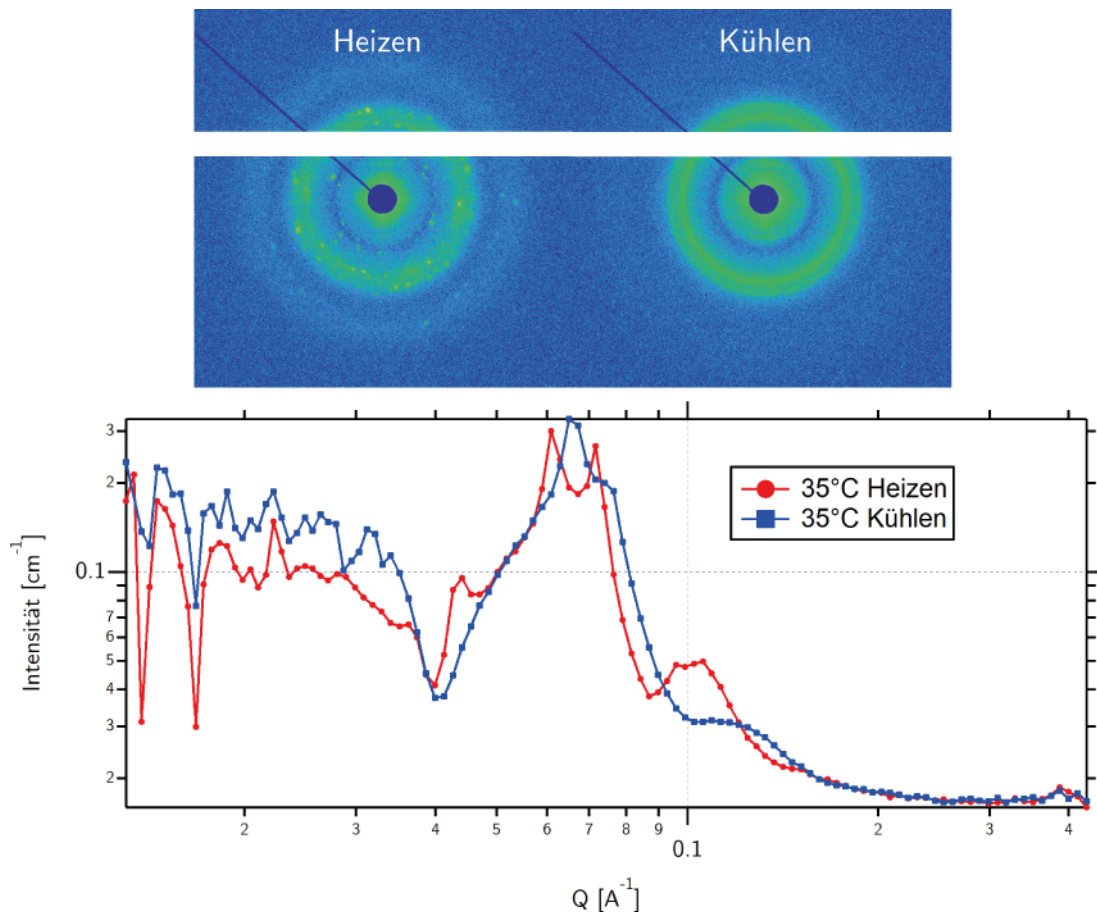


Abbildung 9.23. Vergleich von P123 30wtp bei 35°C zwischen dem Heiz- und Kühlvorgang, dargestellt durch Detektorbilder (oben) und in reduzierter Q -I Darstellung (unten).

Es ist eindeutig zu erkennen, dass während des Heizens bei 35°C noch eine FCC Struktur vorliegt, wobei beim Kühlvorgang sich noch keine solche Struktur gebildet hat. Ausschlaggebend für die Hysterese der Kristallstruktur ist nicht die Struktur selbst, sondern die Hysterese der Form, wie sie in Kapitel 9.2 gezeigt wurde.

10. Stabilisierung von Cadmiumsulfid mit Pluronic P123

10.1. Mischmethode

Da CdS in Wasser hydrophob ist, kann es darin ohne Stabilisator nicht als Nanopartikel synthetisiert werden. Anders als mit der Methode von A. Rempel [7], die in Kapitel 8.2 beschrieben wurde, soll CdS in dieser Arbeit mittels P123 stabilisiert werden. Dazu werden jeweils in einem Behälter CdCl_2 und Na_2S in einer Lösung von P123 und Wasser gelöst.

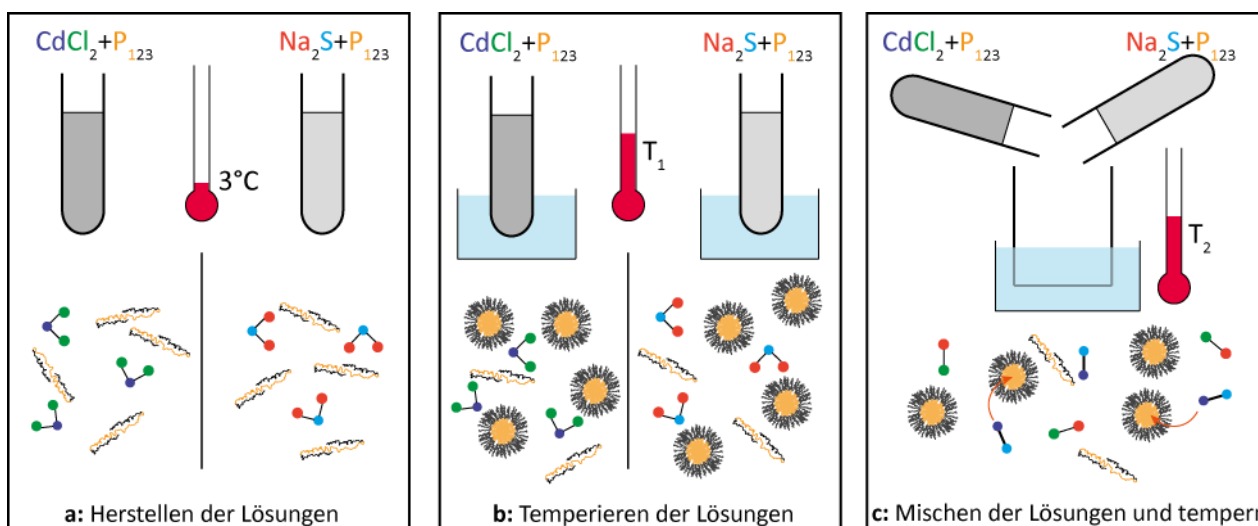


Abbildung 10.1. Graphische Darstellung der Methode zur Stabilisierung von CdS mit P123.

Dies sollte bei tiefen Temperaturen geschehen, da sich P123 bei hohen Konzentrationen und bei Raumtemperatur verfestigt. Sind das CdCl_2 und Na_2S gelöst, werden die beiden Lösungen L_{CdCl_2} und $L_{\text{Na}_2\text{S}}$ exakt auf eine vorgegebene Temperatur T_1 gebracht und anschließend in einem Container gemischt, der auf einer festgelegten Temperatur T_2 gehalten wird. Für die ersten Versuche dienten zwei Wasserbäder als Temperierbecken. Damit die Temperaturen präziser gesteuert werden können, wurde eine Mischvorrichtung gebaut. Bei dieser werden zwei Spritzen in einem Kupferblock durch temperiertes Wasser auf die richtige Temperatur gebracht (entspricht T_1). Der Inhalt beider Spritzen wird mittels zweier Schläuche und eines T-förmigen Verbinders in eine Probenzelle mit der Temperatur T_2 überführt und somit gemischt. Die Probenzelle selbst besteht aus einer Quarzglaskapillare inmitten eines Zylinders aus Kupfer. An beiden Enden sind Gewinde angebracht, um entweder die Kapillare zu verschließen oder um Schläuche anzubringen. Senkrecht zur Kapillare sind Bohrungen durch den Kupferzylinder gemacht worden, um die Probenzelle auch als Messzelle für die SAXS-Anlage zu verwenden. Da die Kapillare zum Zylinder hin abgedichtet ist, kann die Zelle auch im Vakuum verwendet werden. Dies bringt den großen Vorteil mit, dass die Probe

mit der Mischvorrichtung in der Probenzelle hergestellt werden kann. Diese Probenzelle wird nach der Herstellung direkt in die SAXS-Anlage oder ins UV-Vis Spektrometer eingebaut. Da P123 bei hohen Konzentrationen, wie in Kapitel 9.3 gezeigt, gelförmig wird, kann so garantiert werden, dass nach dem Gelieren, die Struktur des Gels nicht verändert oder zerstört wird. Würden die beiden Flüssigkeiten L_{CdCl} und L_{NaS} in einem separaten Gefäß gemischt werden, müsste das Gel in einen Vakuum dichten Behälter, beispielsweise mit einem Spatel, transferiert werden. Somit würde die Flüssigkristallstruktur verändert oder zerstört werden, was aber bei der oben genannten Methode nicht der Fall ist. Damit die Temperaturen T_1 und T_2 festgelegt werden können, müssen die Ergebnisse aus Kapitel 9.1 - 9.3, also die Phasenübergangstemperaturen aus dem Form-Phasendiagramm Abb. 8.5 betrachtet werden. Sollen vor dem Mischvorgang Unimere vorliegen, so muss T_1 2 °C betragen. Um in den Bereich des FCC Flüssigkristalls zu kommen, muss die Mischtemperatur T_2 zwischen 23 und 35 °C eingestellt werden. Je höher T_2 , desto schneller wird die FCC Struktur erreicht.

Die ersten Versuche wurden mit einem Wasserbad gemacht. Um den Zustand eines Flüssigkristalls zu erreichen, wurde für P123 eine Konzentration von 30 wtp gewählt. Dabei wurden zwei Konzentrationen und unterschiedliche Anfangstemperaturen T_1 gewählt, siehe Tabelle 10.1.

Tabelle 10.1. Auflistung der Mischparameter der ersten Mischversuche.

Probe	T_1	T_2	Konzentration CdS [M]
1	5 °C	48 °C	0,0125
2	8 °C	48 °C	0,0125
3	5 °C	48 °C	0,0016
4	3 °C	48 °C	0,0016
5	10 °C	48 °C	0,0016

Ungefähr 30 Sekunden nach dem Zusammenschütten der Lösungen begann sich die Lösung gelb zu färben. Nach ungefähr einer Minute wurde ein gelartiger Zustand erreicht und die Lösung erstarrte. Zudem änderte sich die Farbe nicht mehr. Hier ist anzumerken, dass das Glasgefäß aus dem Wärmebad entnommen wurde, sobald die Lösung erstarrt ist. Bleibt die Lösung länger im Wasserbad, wird diese wieder flüssig, da die Temperatur überschritten wird, bei der sich die FCC Struktur wieder auflöst. Für spätere Versuche wurde T_2 auf niedrigere Werte gesetzt. Das Ergebnis der ersten Mischversuche ist in Abb. 10.2 zu sehen. Bei allen Proben ist ein homogen gelbes bis orangefarbenes Gel entstanden, welches sich bei konstanter Temperatur nicht weiter verändert. Die Proben 3-5 sind heller in der Farbe als die Proben 1-2. Wenn CdS nicht stabilisiert würde, würde es ausfallen, sich dunkel orange färben und am Boden absetzen. Somit kann hier angenommen werden, dass CdS durch P123 stabilisiert werden kann, da es nicht ausfällt und sich nicht orange färbt, wie es ohne P123 der Fall wäre. Für alle weiteren Mischversuche wurde, wie oben beschrieben, eine Messzelle zum exakten Temperieren des Mischbehälters verwendet.

In [117] wurde gezeigt, dass es ungefähr zwischen 100 μs und 2,5 ms dauert, bis CdS Partikel in wässriger Lösung entstehen. Mit P123 verzögert sich dieser Prozess, so dass es Sekunden dauert bis sich die Lösungen nach dem Mischen gelb färben.

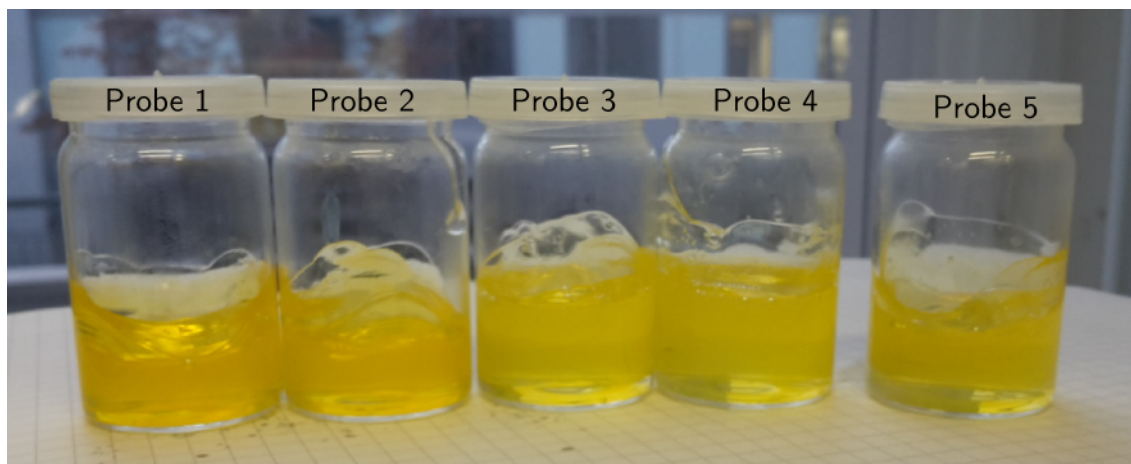


Abbildung 10.2. Erster Mischversuch von CdCl_2 und Na_2S jeweils gelöst in H_2O und P123. Beide Ausgangslösungen und auch das Produkt wurden nach den in Tabelle 10.1 beschriebenen Werten temperiert.

10.2. Zeitabhängige Messungen der Synthese von CdS

Damit der dynamische Prozess des Bildens der CdS Nanopartikel erfasst werden kann, wurden mit einer Kamera Videos vom Mischvorgang gemacht. Für diesen Versuch wurden nur 30wtp Konzentrationen P123 mit unterschiedlichen Konzentrationen CdS und unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 verwendet. Dabei wurde eine Lichtquelle mit einstellbarer Farbtemperatur von 5000K und definierbarer Intensität verwendet. Die Kamera wurde auf manuell gesetzt, so dass für alle Videos die gleichen Einstellungen wie Farbton, Weißabgleich und Belichtungszeit verwendet wurden. Die Videoaufnahme wurde kurz vor dem Mischen gestartet und im Nachhinein so bearbeitet, dass das Video bei 0s beginnt, wenn die Lösung durch die Kapillare fließt.

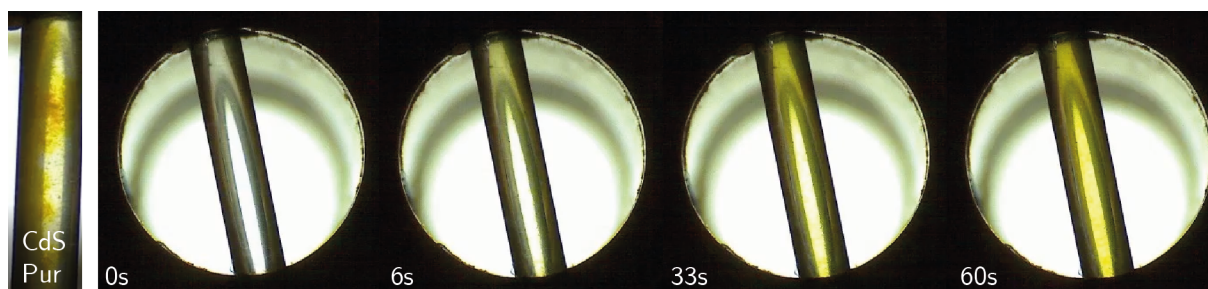


Abbildung 10.3. Bildausschnitte aus Videoaufnahmen von der zeitabhängigen Farbänderung von 0,02M CdS in 30wtp P123 und zum Vergleich links pures CdS.

In Abb. 10.3 sind für eine Konzentration von 0.02M CdS, welche mit 30 wtp P123 stabilisiert wird, Bildausschnitte der zeitabhängigen Farbänderung zwischen 0 und 60s gezeigt. Pures CdS ist auf der linken Seite dargestellt. CdS agglomeriert sofort und verfärbt sich dunkel gelb bis orange. Am Anfang des Mischvorgangs mit P123, ist eine durchsichtige weiße Lösung zu erkennen. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung, bis sie nach ungefähr einer Minute ihre maximale Färbung erreicht. Zur Untersuchung der zeitabhängigen Farbänderung, werden die Videos zunächst in Tiff-Formate umgewandelt, um sie mit ImageJ, einem Bildverarbeitungsprogramm, analysieren zu können. Dazu werden zunächst

alle Bilder eines Videos als Image Sequenz in ImageJ geladen. Da sich die Kamera bzw. die Probenzelle leicht während der Messungen verschoben hat, müssen zunächst mittels Stack-Rag [118] die Bilder so korrigiert werden, dass sich die Kapillare nicht mehr bewegt. Mittels der Funktion Rotate wird die Kapillare senkrecht ausgerichtet. Es wird der mittlere Bereich der Kapillare mit den Abmessungen 20×180 Pixel mittels Crop ausgeschnitten und dupliziert. Somit ergeben sich zwei identische Ausschnitte A_{RGB} und B_{RGB} . Die aufgenommenen Bilder befinden sich im RGB-Farbraum. Die Farbe in jedem Pixel setzt sich aus drei Werten zusammen (R, G, B), wobei (255, 255, 255) Weiß entspricht und (255, 255, 0) Gelb. Die Abnahme des Blau-Wertes entspricht also der Zunahme des Gelb-Wertes. Mittels Split Colour wird eine der beiden Ausschnitte (z.B. A_{RGB}) in drei Bildsequenzen aufgeteilt, wobei jede nur noch einen Farbanteil besitzt. Die Sequenzen mit dem Rot- und Grünanteil können gelöscht werden und es bleibt der Bildausschnitt mit den Blau-Werten A_B übrig. Um die prozentuale Zunahme des Gelb-Wertes zu erhalten, wird die Sequenz mit dem Blau-Wert A_B durch den ursprünglichen Bildausschnitt B_{RGB} , der R+G+B enthält, dividiert und das Ergebnis invertiert. In Abb. 10.4 ist für die Konzentrationen 0,005M, 0,01M, 0,015M und 0,02M CdS und verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 der prozentuale Gelbanteil in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Die Nomenklatur der Graphen ist in Konzentration- T_1 - T_2 gegliedert. Bei T2_9 werden die Ausgangslösungen in den Spritzen zunächst auf 2 °C und dann auf 9 °C temperiert und erst danach gemischt. Zunächst ist auffällig, dass bei wenigen Graphen wie zum Beispiel bei 0,01-T5-T30 der Verlauf nicht stetig steigend ist. Dies wird durch Blasen oder Schlieren hervorgerufen und ist für die Auswertung zu vernachlässigen. Anhand des Verlaufs der Graphen in Abb. 10.4 kann die Synthese in zwei dynamische Bereiche eingeteilt werden. Der erste Bereich, hier $B1$ genannt, bei den meisten Geraden in den ersten Sekunden sehr steil ansteigen, stellt wahrscheinlich die Synthese der CdS Nanokristalle dar, die von den Mizellen stabilisiert werden (Beweis für die Stabilisierung in den Mizellen siehe Kapitel 10.4.3). Der zweite flach ansteigende Bereich, hier $B2$ genannt, zeigt den zeitlichen Verlauf der Agglomeration der Nanokristalle. Erreicht die Kurve das Maximum so ist die Synthese bzw. die Agglomeration gestoppt. Zur Analyse des Wachstumsverhaltens wird eine logistische Wachstumsfunktion (Gleichung 10.1) verwendet, da eine Analyse mittels Geraden und deren Schnittpunkte hier nicht sinnvoll ist. Eine logistische Wachstumsfunktion kommt auch in der Natur vor, wenn der Anstieg einer Population durch einen bestimmten Faktor beschränkt wird.

$$y(t) = \frac{a \cdot M}{a + (M - a) \cdot e^{-Mkt}} \quad (10.1)$$

Dabei ist a der Anfangswert für $y(0) = a$ und M der maximale Wert in der Sättigung $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = M$. Die Wachstumskonstante k beschreibt, wie schnell bzw. stark die Kurve ansteigt. Dieser ist in Tabelle 10.2 und in Abb. 10.5 dargestellt.

Tabelle 10.2. Auflistung des Wachstumsparameters k der logistischen Wachstumsfunktion für die Graphen aus Abb. 10.4.

Temperaturschritte [°C]	0,005M	0,01M	0,015M	0,02M
T2_9T30	0,05966	0,0232	0,02556	0,06256
T2T30	0,05107	0,04348	0,05402	0,12152
T5T30		0,04181	0,0784	0,24235
T5T35			0,03096	

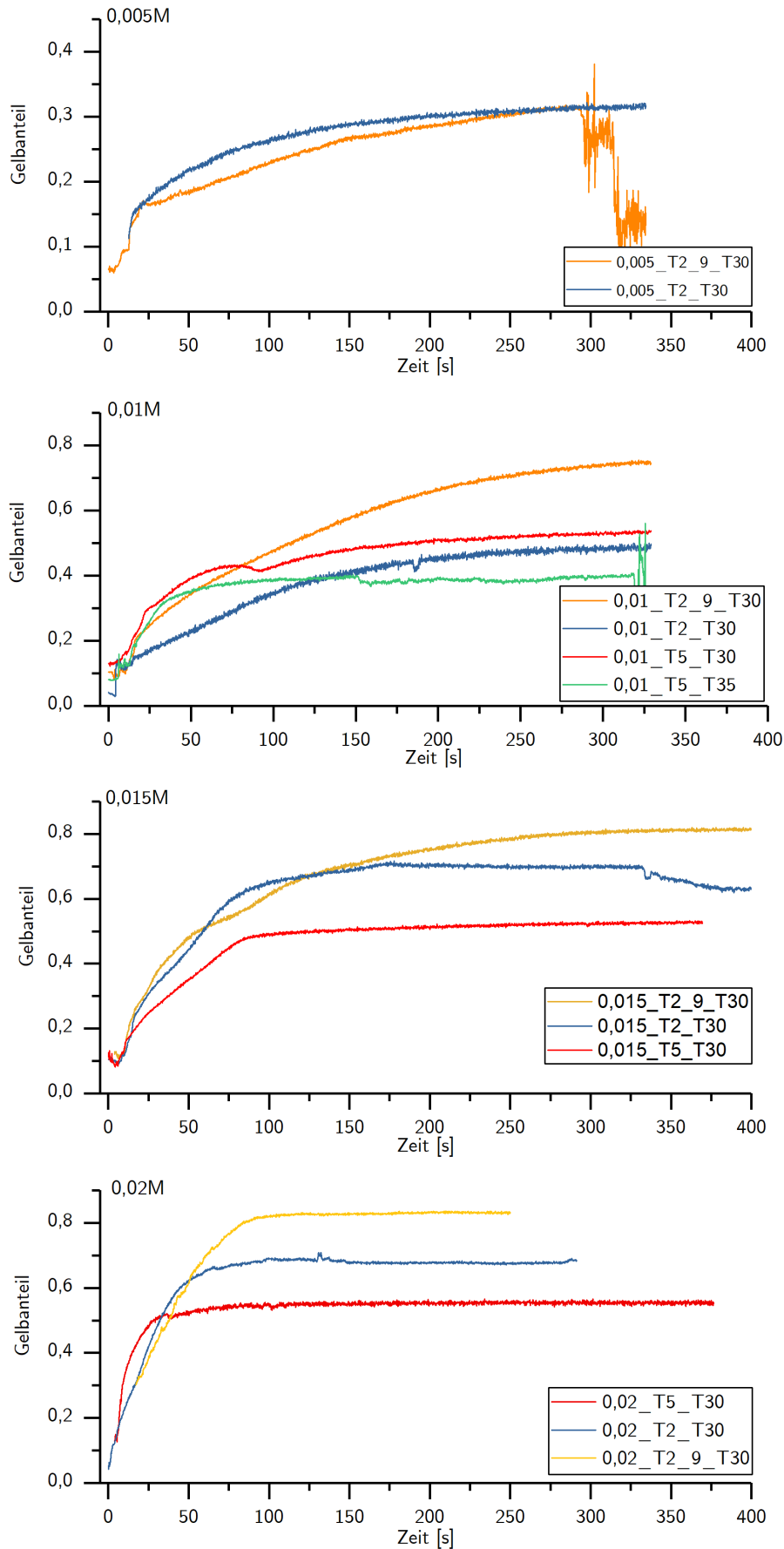


Abbildung 10.4. Gelbanteil beim Mischprozess für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen. Die Legende ist in Konzentration-T₁-T₂ aufgeschlüsselt. Dabei ist T₁ die Temperatur vor dem Mischen, die auch in 2 Temperaturen dargestellt sein kann und T₂ die nach dem Mischen.

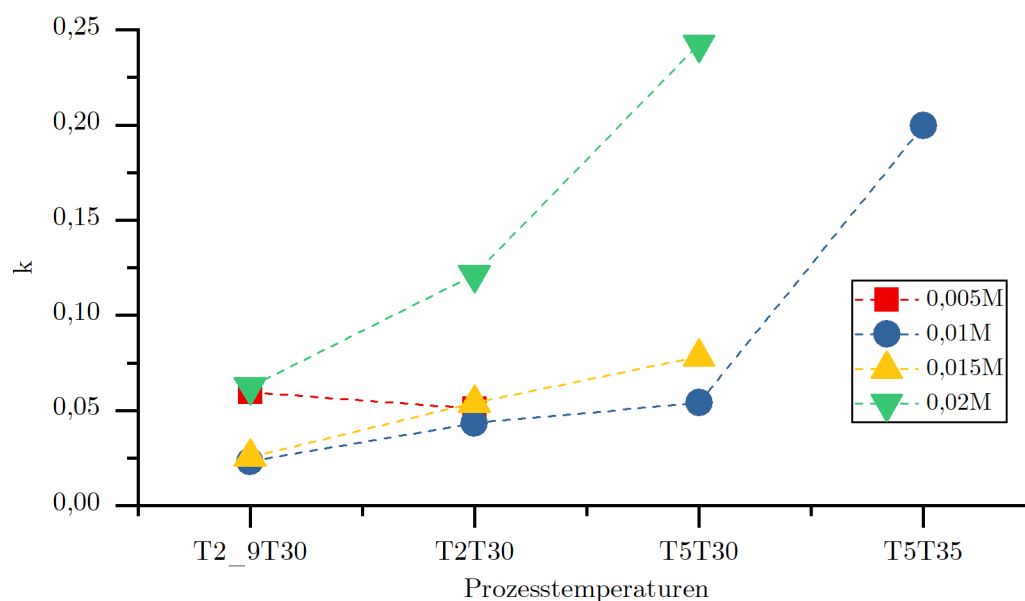


Abbildung 10.5. Darstellung der Wachstumskonstante k der logistischen Wachstumsfunktion für das Bilden von CdS (stabilisiert mit 30wtp P123) in Abhängigkeit der verschiedenen Mischprozesse und Konzentrationen.

Für die Konzentrationen 0,01, 0,015 und 0,02 M gilt, dass der Wachstumsparameter k größer wird je höher die Konzentration ist. Je größer der Wachstumsparameter ist, desto schneller wird die Lösung mit CdS gelb und desto schneller bildet sich CdS. Bei 0,005M scheint die Synthese schneller abzulaufen als bei 0,01 und 0,015 M, da k für 0,005 M größer ist als für 0,01 M und 0,015 M. Dies liegt wahrscheinlich jedoch an den zuvor erwähnten Mechanismen und an der geringen Konzentration. Haben die meisten Cd^{2+} und S^{2-} schon Nanokristalle gebildet, ist bei 0,005 M kaum noch Cd^{2+} und S^{2-} übrig, um weiter zu agglomerieren. Deshalb wird der Plateaubereich schnell nach dem Bereich $B1$ erreicht und k ist so größer als bei 0,01 und 0,015 M.

Innerhalb einer Konzentration hat erwartungsgemäß T2T30 ein kleineres k als T5T30, da bei T5T30 schneller die mizellare Phase und Flüssigkristallphase erreicht wird. Aufgrund der langsameren Dynamik bei T2T30, resultiert ein kleineres k . Für T5T35 konnte leider nur eine Messung verwendet werden. Da bei T5T35 noch schneller die Flüssigkristallphase erreicht wird, ist das k hier innerhalb einer Konzentration am größten. Bei der Prozedur T2_9T30 ist k kleiner als bei allen anderen Temperaturen. Der Grund hierfür kann darin liegen, dass bei 9°C vor dem Mischen schon viele der Cd^{2+} bzw S^{2-} im Kern der schon vorhandenen Mizellen stabilisiert sind. Der Kristallisationsprozess wird verlangsamt, weshalb die Kurven viel flacher ansteigen, es resultiert ein kleineres k .

10.3. UV-Vis Messungen von CdS stabilisiert mit 30 wtp P123

Alle UV-Vis Messungen wurden am Institute of Solid State Chemistry (Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg) durchgeführt. Da dort keine Messzelle zur Verfügung stand, wurden die Proben alle, wie zu Beginn des Kapitel 10.1 beschrieben, in einem Wasserbad temperiert. Die Spritzen mit den beiden Lösungen L_{CdCl} und L_{NaS} wurden

zunächst in einem Wasser-Eis-Bad auf ungefähr 2 °C gebracht und in einem Glasbecher, der sich in einem Wasserbad bei 30 °C befand, gemischt. Anschließend wurden die Proben

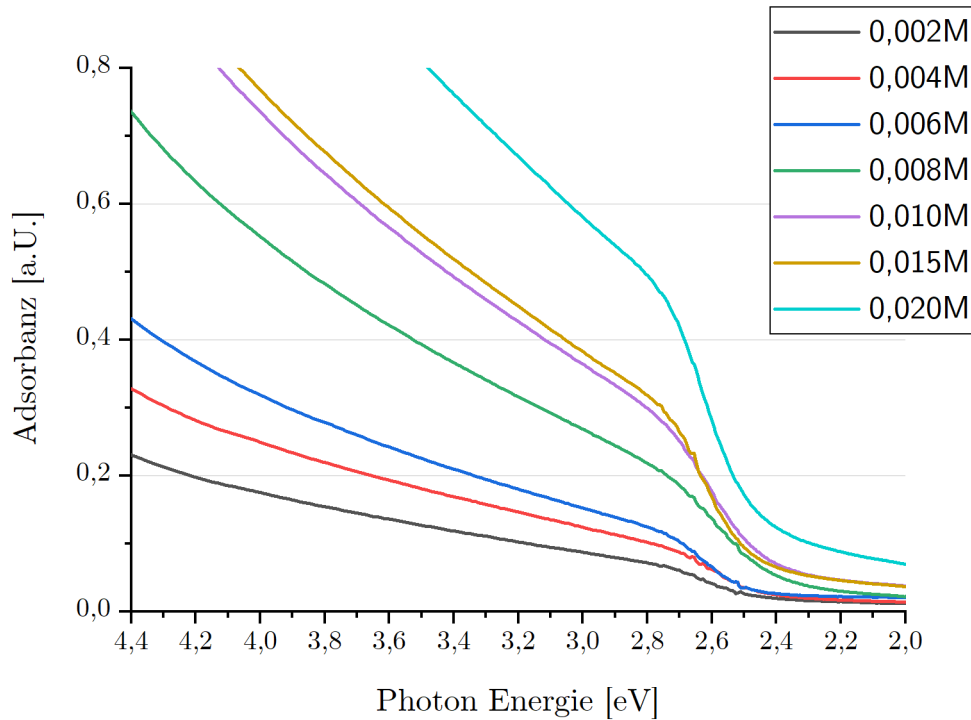


Abbildung 10.6. Darstellung der UV-Vis Messkurven für verschiedene Konzentrationen CdS stabilisiert mit 30wtp P123.

in eine geeignete Glasküvette mit einer Dicke von 0.5 mm transferiert. Als Referenz wurde pures P123 30wtp verwendet. Alle Messungen wurden mit einer Schrittgröße von 1 nm und einer Integrationszeit von 0,1 s aufgenommen und 10 mal wiederholt. In Abb. 10.6 sind alle Messdaten in einer Übersicht dargestellt. Die Intensität der Spektren steigt, je höher die CdS Konzentration ist. Im Bereich zwischen 450 und 500 nm knicken die Graphen stark ab. Um die Bandlücke von CdS zu berechnen, werden Konzepte aus der Halbleiterphysik von Festkörpern verwendet [37]. Die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α lässt sich wie folgt schreiben [119]:

$$\alpha = \frac{A\sqrt{h\nu - E_G}}{h\nu} \quad (10.2)$$

wobei $h\nu$ die Photonenenergie ist, h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz, A eine Variable unabhängig von ν und E_G die Energie der Bandlücke. Für die Datenauswertung werden die Spektren in der Form $(\alpha E_{h\nu})^2$ in Abhängigkeit von $E_{h\nu}$ aufgetragen, da $(\alpha \cdot h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_G)$ ist. Die Kurven zeigen nach dem Knick bei ungefähr 2.5 eV ein lineares Verhalten, siehe Abb. 10.7 in Rot gekennzeichnet. Laut der Tauc-Theorie [120] handelt es sich somit um einen direkten optischen Übergang. Die Bandlücke ist durch den Schnittpunkt des linearen Fits (siehe Abb. 10.7 roter Bereich) und der x-Achse definiert. In Abb. 10.8 sind die Bandlücken aller gemessenen CdS Konzentrationen, die mit 30wtp P123 stabilisiert wurden, aufgetragen. CdS hat als 3D Volumen eine Bandlücke von 2,45 eV, siehe Kapitel 8.2. Die hier bestimmte Bandlücke beträgt im Durchschnitt $2,523 \pm 0,017$ eV, was eine minimale Verschiebung von 0,073 eV bedeuten würde und verändert sich im Rahmen des Fehlers nicht mit der Konzentration. Somit verhält sich CdS hier bedingt als Nanokristall.

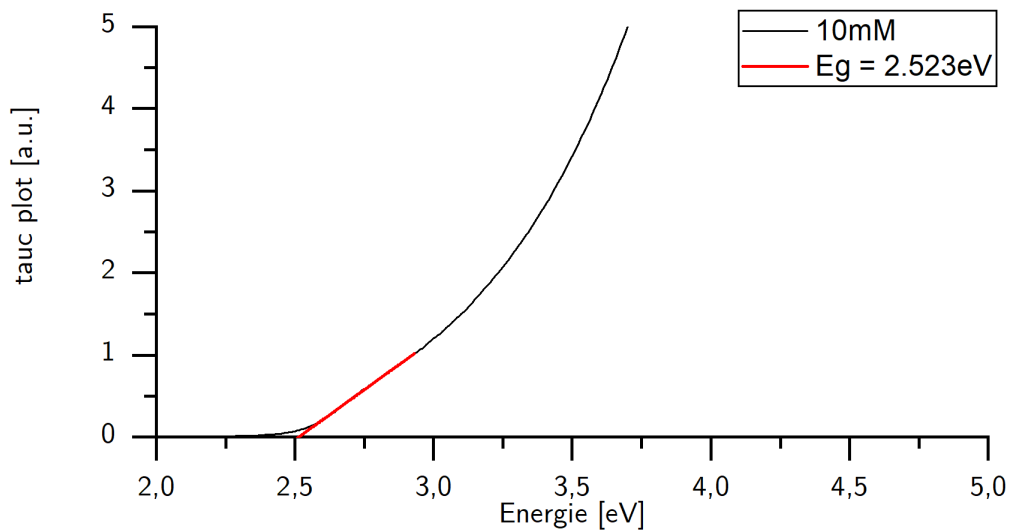


Abbildung 10.7. Auftragung eines UV Vis Spektrums von 10mM CdS stabilisiert mit P123 nach der Tauc-Theorie [120].

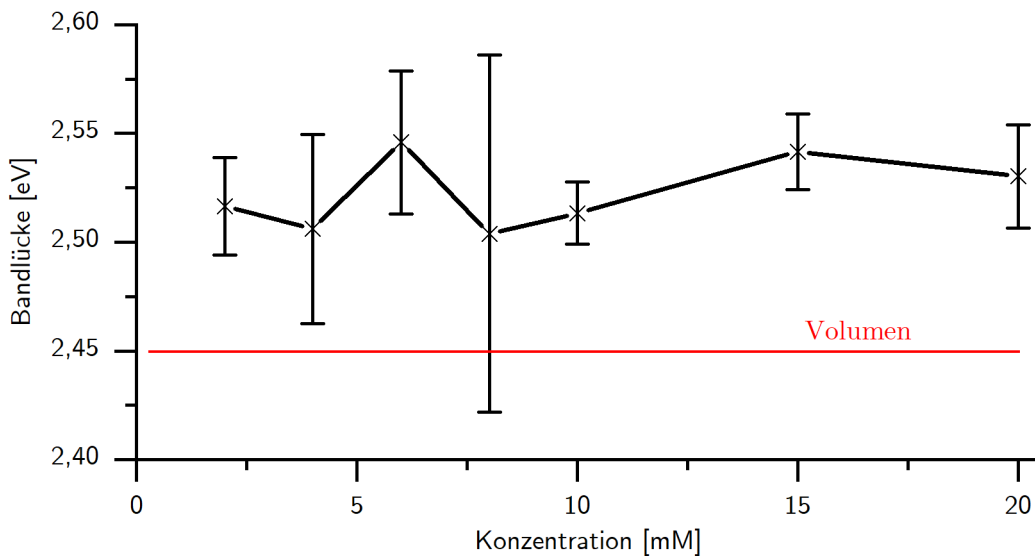


Abbildung 10.8. Bandlücken verschiedener Konzentrationen CdS stabilisiert mit 30wtp P123. Die Bandlücken wurden mit Hilfe von UV-Vis Spektren berechnet. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Fehlern zur Berechnung der linearen Fits.

Die Messung zeigt einen kleinen Quantum Size Effekt. Dies kann daran liegen, dass das CdS nicht nur von den Mizellen selbst stabilisiert wird, sondern zu einem großen Teil zwischen den Mizellen des Flüssigkristalls. Wie in Kapitel 9.3 gezeigt wurde, ist zwischen den Mizellen bis zu 9,6 nm Platz. Dies erklärt auch die leichte Verschiebung zu höheren Energien von 2,523 eV. Laut Brus [6] verschiebt sich die Bandlücke bei einem Partikeldurchmesser von 80 Å um 0,05 eV. Folglich sind die vom Flüssigkristall stabilisierten CdS Partikel ungefähr 80 Å groß. Da wahrscheinlich der Anteil der CdS Partikel, die in den Mizellen stabilisiert werden sehr gering ist, kann dieser Quantum Size Effect nicht mit UV-Vis gemessen werden.

10.4. SAXS von CdS stabilisiert mit P123

Wie in Kapitel 10.1 beschrieben, wurde CdS mit P123 mit Hilfe der Mischzelle stabilisiert. Nach der Herstellung der Probe wurde der Mischzylinder in einer thermisch isolierten Box zur SAXS-Anlage gebracht und in den vorgeheizten Probenhalter eingebaut, um die Probe nicht abkühlen zu lassen. Dies wäre für eine Messung fatal, da beim Auflösen des Flüssigkristalls der ‐eingefrorene‐ Zustand der Probe zerstört wird.

10.4.1. 0,005M CdS stabilisiert mit 30wtp P123

Zunächst wurde eine Konzentration von 0,005M CdS mit 30wtp P123 stabilisiert und bei verschiedenen Proben-Detektor Abständen gemessen. Bei der Herstellung wurde $T_1 = 5^\circ\text{C}$ und $T_2 = 30^\circ\text{C}$ gewählt. In Abb. 10.9 ist das Detektorbild dieser Probe abgebildet und zum Vergleich pures P123 derselben Konzentration und Temperatur.

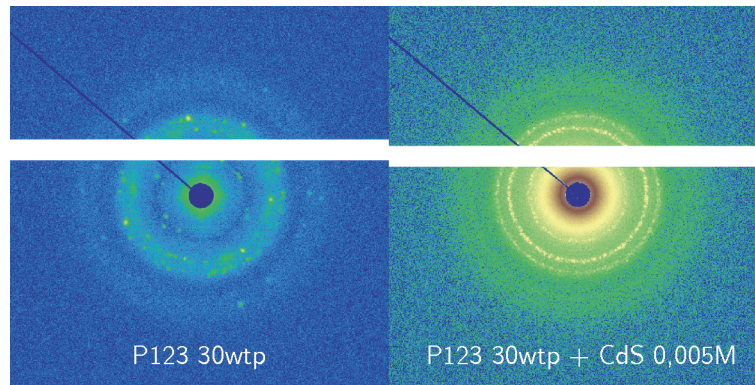


Abbildung 10.9. Darstellung der ‐Detektorbilder‐ von 0,005M CdS mit 30wtp P123 stabilisiert und pures P123 der selben Konzentration und Temperatur (30°C) zum Vergleich.

Es ist sofort erkennbar, dass die Intensität der Streuung und die Anzahl der Reflexe bei der Zugabe von CdS um ein Vielfaches zunehmen. Dies wird durch den höheren Kontrast zwischen CdS und P123 verursacht. Die Intensität ist folglich vom Kontrast $(\Delta\rho^s)^2$ abhängig (siehe Kapitel 5.6), welcher bei Zugabe von CdS ansteigt. Befände sich CdS im Kern, so würde ein Kontrast von $(\rho_{CdS} - \rho_K)^2 = (36,24 - 9,25)^2 = 728,46$ entstehen, anstatt $(\rho_{PO} - \rho_{PEO})^2 = 0,24$ bei purem P123. Durch die Zugabe des CdS sind nun auch viel mehr Reflexe des Flüssigkristalls auf einem Ring zu erkennen. Die Anzahl der Domänen lässt sich anhand der Reflexe im zweiten Ring annähern. Es sind ungefähr 30-40 Reflexe zu erkennen, was auf 5-7 Domänen deutet, da in der $\{220\}$ Gruppe insgesamt 6 Reflexe möglich sind.

Tabelle 10.3. Auflistung der Peaks der Flüssigkristallstruktur von P123 mit 0,005M CdS und ohne CdS aus Abb. 10.10

Zusammensetzung	1. Peakmaximum \AA^{-1}	2. Peakmaximum \AA^{-1}
P123	$0,06468 \pm 0,00025$	$0,07499 \pm 0,000095$
P123 + CdS	$0,06398 \pm 0,000015$	$0,07491 \pm 0,000092$

Werden die Detektorbilder reduziert, ergeben sich die in Abb. 10.10 gezeigten Kurven.

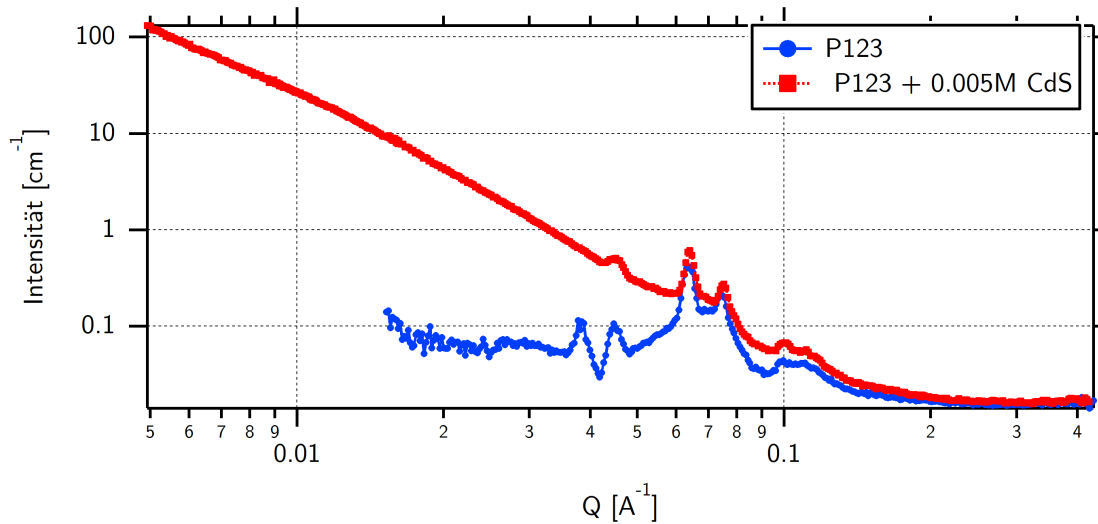


Abbildung 10.10. Vergleich der Q-I Plots von purem P123 und von 0,005M CdS stabilisiert mit 30wtp P123 bei 30 °C.

Die beiden Struktur-Peaks von P123 bei ungefähr $0,065$ und $0,075 \text{ \AA}^{-1}$ von purem P123 und P123 mit CdS werden in Tabelle 10.3 miteinander verglichen. Die dort angegebenen Fehler beziehen sich auf den Gaußfit, mit dem die Peaks gefittet wurden. Die ersten Peakpositionen stimmen im Rahmen des Fehlers nicht überein, sie weichen lediglich um 1% voneinander ab. Die geringe Abweichung der beiden ersten Peaks kann auch an den wenigen Messpunkten liegen. Es ist festzustellen, dass die zweiten Peaks identisch sind. Es zeigt sich bereits durch diese einfache Analyse, dass CdS keinen Einfluss auf die Struktur von P123 hat.

Die Streuung der CdS Partikel ist zwischen $0,005 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ stetig fallend. Es ist bei kleinen Q-Werten kein Plateau zu erkennen. Dies deutet auf Partikel hin, die größer sind als 40 \AA im Radius. Wie in Kapitel 9.3 beschrieben kann auch hier die Struktur des Flüssigkristalls von P123 mit CdS genau ausgewertet werden. Dazu wird eine azimutale Auftragung verwendet (siehe Abb. 10.11). Hier sind auf vertikalen Linien erneut die Strukturpeaks zu sehen. Analog zu Abb. 9.20 werden die Peakpositionen bestimmt und sind in Tabelle 10.4 dargestellt.

Tabelle 10.4. Darstellung der Ergebnisse der Flüssigkristallstruktur von P123 30wtp mit 0,005M CdS analog zu Kapitel 9.3.

30 °C									
Abstand in Pixel	Theta [Grad]	i	$x = \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}$	$x \cdot 2$	$x \cdot 3$	{h	k	l}	$h^2 + k^2 + l^2$
72	0,263	1	1	2	3	1	1	1	3
84	0,307	2	1,361	2,722	4,083	2	0	0	4
119	0,435	3	2,731	5,462	8,194	2	2	0	8
140	0,512	4	3,378	7,560	11,341	3	1	1	11
183	0,669	6	6,458	12,916	19,374	3	3	1	19
223	0,815	7	9,588	19,175	28,767	3	3	3	27

Da hier der $\{111\}$ Peak von P123 aufgrund der hohen Streuintensität von CdS in diesem Bereich nicht zu sehen ist, wird für die Berechnung der Kristallstruktur angenommen, dass

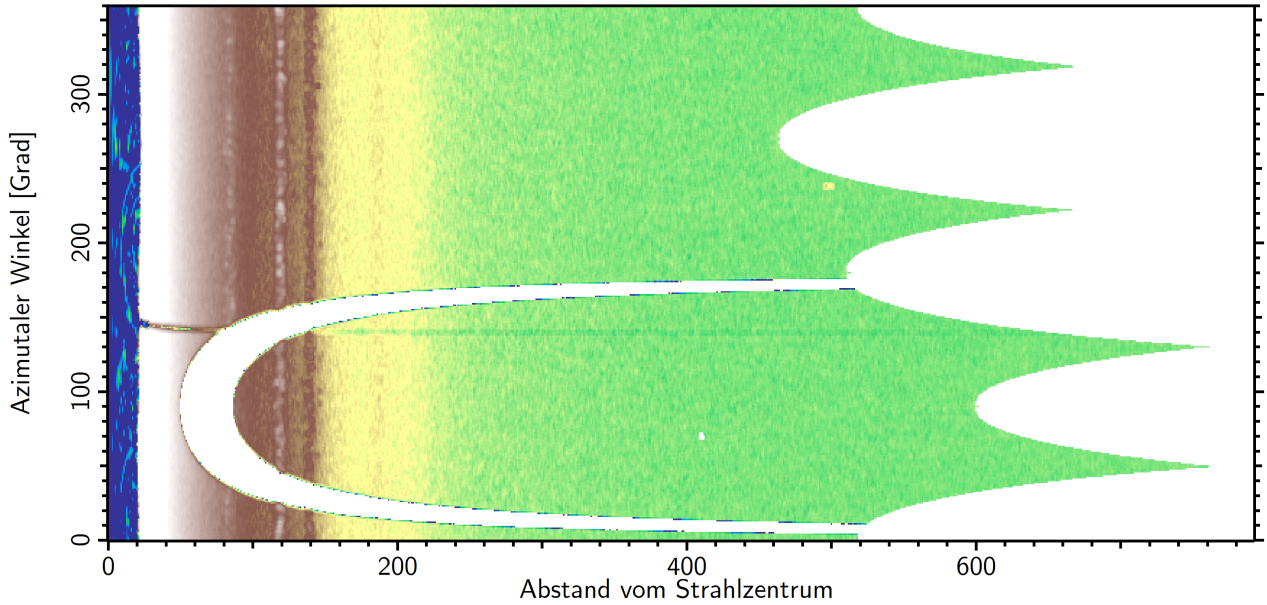


Abbildung 10.11. Azimutale Darstellung der Streuintensität von P123 30wtp bei 30 °C mit 0,005M CdS.

der erste Peak bei 72 Pixeln Abstand vom Strahlmittelpunkt liegt; analog zu Tabelle 9.5 bei purem P123 30wtp und 30 °C. Die auftretenden Reflexe ergeben am ehesten ganze Zahlen, wenn sie mit 3 multipliziert werden. P123 bildet trotz der Zugabe von 0,005M CdS eine FCC Struktur, wie es auch bei purem P123 der Fall ist (siehe Kapitel 9.3). Im Vergleich zu purem P123 fehlt hier der $\{222\}$ Reflex. Jedoch ist zusätzlich der $\{333\}$ Reflex zu erkennen. Es ergibt sich aus den Werten der Tabelle 10.4 die Gitterperiode $a = 275,5 \pm 2,9 \text{ \AA}$ und der kleinste Mizellenabstand von $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 194,8 \pm 2,0 \text{ \AA}$. Aus Abb. 10.10 war ersichtlich, dass das nicht vorhandene Plateau auf CdS Partikel größer 80 \AA hindeutet. Zwischen den Mizellen können aufgrund der Abstände zueinander CdS Partikel von ungefähr 100 \AA im Durchmesser entstehen. Bei genauem Betrachten der roten Kurve in Abb. 10.10 kann eine leichte Veränderung der Steigung bei ungefähr $0,011 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet werden. Dies lässt zwei Populationen von CdS Partikel vermuten. Die Kurve von P123 30wtp mit CdS kann leider nur beschrieben und nicht gefittet werden, da das Plateau bei kleinen Q-Werten fehlt. Die hier beschriebenen Ergebnisse decken sich mit denen aus Kapitel 10.3. Die Partikel, die nicht in den Mizellen gebildet werden, entstehen zwischen diesen und haben aufgrund ihrer Größe nur einen kleinen Quantum Size Effekt. Dieser wurde anhand der UV-Vis Messungen bewiesen. Da sich sowohl die Struktur des Flüssigkristalls als auch die Abstände der Mizellen nicht verändern, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Mizellen bei Zugabe von CdS auch kaum in ihrer Größe ändern. Der Kerndurchmesser einer Mizelle von purem P123 beträgt ungefähr 90 \AA (bei 10wtp und 30 Grad). Wenn CdS im Kern der Mizelle stabilisiert wird (siehe dazu Kapitel 10.4.3) müssen die CdS Partikel im Durchmesser um einiges kleiner sein als der Kerndurchmesser der Mizelle selbst. Somit wird die detektierte Streuung hauptsächlich von den großen CdS Partikeln zwischen den Mizellen verursacht.

10.4.2. 0,01M CdS stabilisiert mit 30wtp P123

Analog zu Kapitel 10.4.1 wurde hier CdS der Konzentration 0,01M mit 30wtp P123 stabilisiert. Die Detektorbilder werden, wie in Kapitel 5.7.8 und 5.7.7 beschrieben, reduziert. In

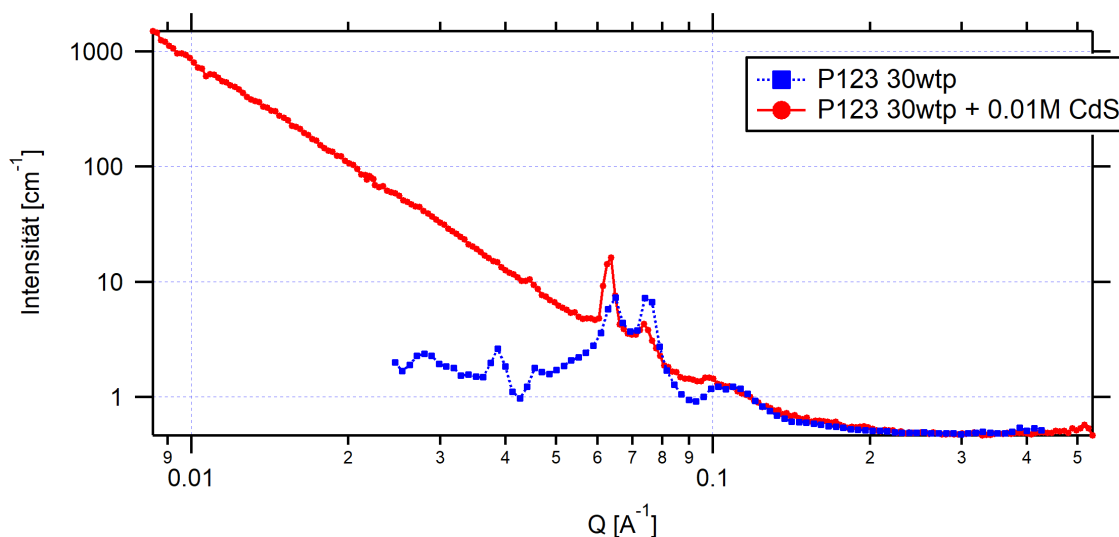


Abbildung 10.12. Vergleich der Q-I Plots von purem P123 und von 0,01M CdS stabilisiert mit 30wtp P123 bei 30 °C.

Abb. 10.12 ist der Vergleich zwischen purem P123 und CdS mit P123 stabilisiert dargestellt.

Tabelle 10.5. Auflistung der Peaks der Flüssikristallstruktur von P123 mit 0,01M CdS und ohne CdS aus Abb. 10.12

Zusammensetzung	1. Peakmaximum \AA^{-1}	2. Peakmaximum \AA^{-1}
P123	$0.0646 \pm 0,00021$	$0.07499 \pm 0,000095$
P123 + CdS	$0,06332 \pm 0,000089$	$0,07356 \pm 0,00020$

Die beiden Peaks bei ungefähr $0,65 \text{\AA}^{-1}$ und $0,075 \text{\AA}^{-1}$ werden mit Hilfe einer Gauß-Kurve gefittet und die Positionen der Maxima in Tabelle 10.5 dargestellt. Die Peaks von purem P123 und P123 als Stabilisator für CdS liegen im Rahmen des Fehlers nicht übereinander. Hier ist allerdings nur der Fehler des Gauß-Fits dargestellt. In Abb. 10.12 ist zu erkennen, dass die Maxima nur leicht zueinander verschoben sind. Da in Kapitel 10.4.1 gezeigt wurde, dass sich die Struktur des P123 nicht verändert, ist hier auch davon auszugehen, dass mit steigender CdS Konzentration zwischen 0,005 und 0,01 M die Struktur des Flüssigkristalls nicht beeinflusst wird und der Abstand der Mizellen ungefähr konstant bleibt. Analog zu Kapitel 10.4.1 wird die Kristallstruktur untersucht. Hier ist erneut der 1. Reflex aufgrund der hohen Intensität der CdS-Partikel nicht zu erkennen. Da die Peaks von P123 mit CdS im Vergleich zu purem P123 leicht verschoben sind, und bei der Messung ein anderer Proben Detektor Abstand vorlag, kann die Peakposition des ersten Peaks von purem P123 nicht verwendet werden. Der erste Reflex wird stattdessen so abgeschätzt, dass sich sinnvolle Multiplikatoren x , $x \cdot 2$ oder $x \cdot 3$ ergeben. Eine FCC Struktur erscheint hier am wahrscheinlichsten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.6 gelistet.

Durch den kleineren Abstand der Reflexe zum Strahlmittlepunkt ergibt sich kein größerer Abstand zwischen den Mizellen, da auch der Proben Detektor Abstand geringer ist als bei

Tabelle 10.6. Darstellung der Ergebnisse der Flüssigkristallstruktur von P123 30wtp mit 0,005M CdS analog zu Kapitel 9.3.

30 °C									
Abstand in Pixel	Theta [Grad]	i	$x = \frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)}$	$x \cdot 2$	$x \cdot 3$	{h k l}			$h^2 + k^2 + l^2$
56	0,194	1	1	2	3	1	1	1	3
64	0,223	2	1,306	2,612	3,918	2	0	0	4
91	0,322	3	2,640	5,281	7,921	2	2	0	8
107	0,380	4	3,650	7,300	10,951	3	1	1	11

Tabelle 10.4. Aus den Werten der Tabelle 10.6 berechnen sich die Gitterperioden zu $a = 273.4 \pm 2,1 \text{ \AA}$ und der kleinste Mizellenabstand von $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 193,3 \pm 1,5 \text{ \AA}$. Im Vergleich zu 0,005M ist hier der Gitterabstand a um ungefähr $1,5 \text{ \AA}$ kleiner.

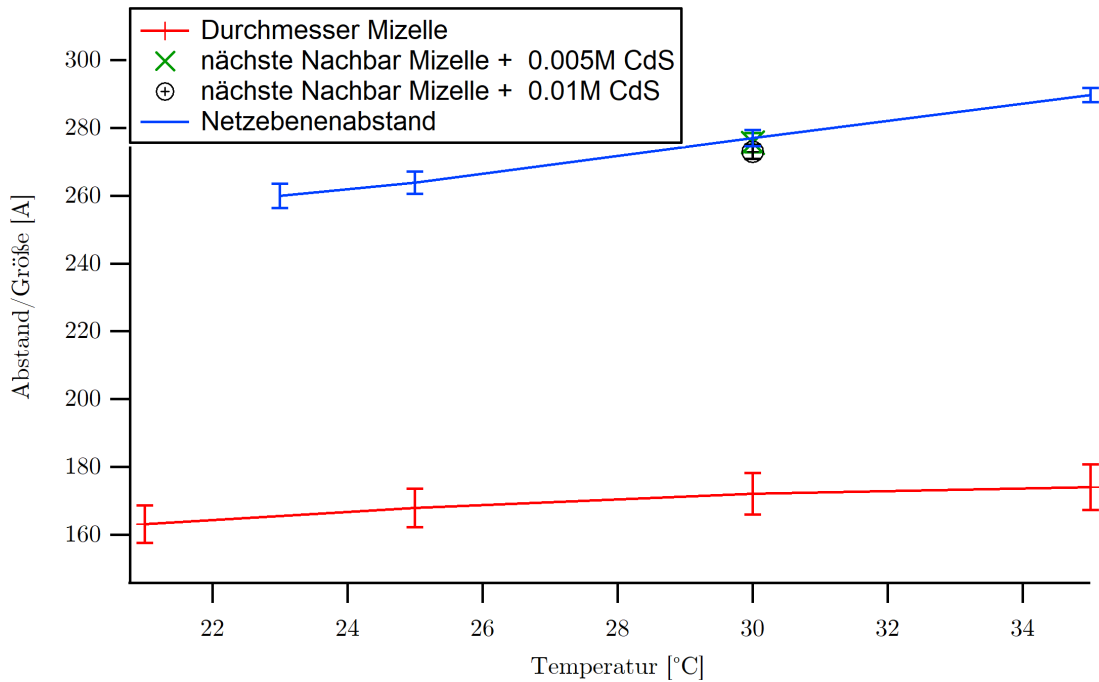


Abbildung 10.13. Vergleich der Netzebenenabstände des P123 Flüssigkristalls mit und ohne CdS.

Im Rahmen des Fehlers sind die Ergebnisse für 0,005 M und 0,01 M identisch, was in Abb. 10.13 verdeutlicht ist. Durch die höhere Konzentration von CdS ist der Abstand beim Mischvorgang zwischen Cd^+ und S^- kleiner und es können schneller Nanopartikel entstehen (siehe Kapitel 10.2). Diese sind im Vergleich zu 0,005 M ungefähr gleich groß, was mit der konstanten Bandlücke aus Kapitel 10.3 und mit der konstant bleibenden Gitterkonstante begründet werden kann. Eine höhere Salzkonzentration erniedrigt die kritische Mizellationstemperatur [18], wodurch beim Aufheizen der Lösung in der Probenzelle schneller Mizellen und auch der Flüssigkristall gebildet werden. Dies könnte eine Begründung für die leichte Verschiebung der Peaks im Vergleich zu 0,005 M sein. Die steigende Konzentration hat also kaum einen Einfluss auf das Bilden des Flüssigkristalls. Ähnlich wie bei 0,005M (siehe Kapitel 10.4.1) steigt hier die Intensität zu kleinen Q-Werten immer weiter an. Dies hat Partikel

größer als 80 \AA zur Folge. Da hier wieder das Plateau bei kleinen Q-Werten fehlt kann keine genaue Aussage über die Größe der CdS-Partikel getroffen werden.

10.4.3. 0,005M CdS stabilisiert mit 23wtp P123

In den Kapiteln 10.2, 10.3, 10.4.1 und 10.4.2 wurde eindeutig gezeigt, dass CdS durch P123 stabilisiert werden kann. Bisher haben die Ergebnisse gezeigt, dass sich auch große CdS-Partikel bilden und CdS nicht nur durch die Mizelle stabilisiert wird. Dies ist in den bisherigen Messungen durch die hohe Konzentration des P123 von 30wtp bedingt gewesen. Durch die Bildung des Flüssigkristalls können die CdS-Partikel auch in dem Raum zwischen den Mizellen stabilisiert werden. Die Erstarrung/Gelierung verhindert ein weiteres Wachsen der CdS-Partikel. Hier wird eine Konzentration von 23 wtp verwendet um CdS-Partikel zu stabilisieren, da bei dieser Temperatur kein Flüssigkristall gebildet wird. Nach dem Mischen färbt sich die Lösung hell gelb und bleibt über viele Tage hinweg stabil. Am Boden der Kapillare war auch nach den Messungen kein abgesetztes CdS sichtbar.

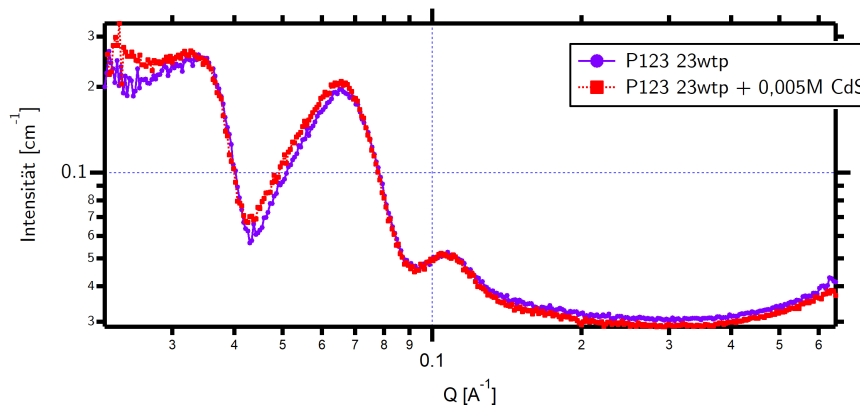


Abbildung 10.14. Vergleich der Streukurven von purem P123 bei 23wtp und mit CdS.

In Abb. 10.14 sind zum Vergleich die Streukurve von purem P123 mit einer Konzentration von 23wtp und P123 mit 0,005M CdS, abgebildet. Beide Kurven sind sehr ähnlich. Die rechte Flanke des Peaks bei $0,065 \text{ \AA}^{-1}$ ist bei beiden Kurven identisch. Das Maximum und die linke Flanke sind bei P123 mit CdS etwas höher als bei purem P123. Das Plateau der roten Kurve ist höher als das der Lilanen.

Tabelle 10.7. Ergebnisse der Kern-Hülle Fits für 23wtp pures P123 und 0,005M CdS stabilisiert mit P123.

Probe	R [\AA]	S [\AA]	ρ_K	ρ_S
P123	$49,630 \pm 0,008$	$33,45 \pm 0,46$	$9,2312 \pm 0,0014$	$9,75250 \pm 0,00036$
P123+ CdS	$50,49 \pm 0,29$	$35,46 \pm 0,524$	$9,2525 \pm 0,034$	$9,7525 \pm 0,0013$

Die beiden Kurven können im Gegensatz zu Daten aus Kapitel 10.4.1 und Kapitel 10.4.2 gefittet werden. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 10.7 gelistet. Wird 0,005M CdS mit 23wtp P123 stabilisiert, so vergrößern sich der Radius und die Schalendicke geringfügig, während die SLD der Hülle konstant bleibt und die SLD des Kern im Rahmen des Fehlers ansteigt. Wird der Graph mit CdS aus Abb. 10.14 mit denen aus Abb. 10.10 und Abb. 10.12

verglichen, ist festzustellen, dass die Intensität hier nicht ansatzweise so stark ansteigt wie bei der Verwendung von 30wtp P123. Der nur geringe Anstieg der Intensität lässt sich durch zwei Phänomene begründen:

Zum einen können die CdS Partikel nicht mehr durch die Zwischenräume des Flüssigkristalls stabilisiert werden. Da in der Lösung nichts ausfällt, müssen die CdS Partikel durch die Mizellen selbst stabilisiert werden. Die Hülle der Mizellen ist hydrophiler als der Kern (siehe Kapitel 8.1.2). Daher wird CdS eher im Kern als in der Hülle stabilisiert. Die SLD der Hülle ändert sich bei Zugabe von CdS nicht. Da der gesamte Kern kleiner als 100 \AA ist, können auch die CdS Partikel nicht größer sein. Es ist unwahrscheinlich, dass die CdS Partikel den ganzen Kern ausfüllen können, da sonst kein PPO vorhanden wäre. Somit müssen die CdS Partikel, die im Kern stabilisiert werden, kleiner als 100 \AA sein.

Zum zweiten ist die Dichte von Nanopartikeln kleiner als die des makroskopischen Feststoffs [121]. Zu kleinen Durchmessern fällt die Dichte der Nanopartikel exponentiell ab. Dieser Effekt beispielsweise ist bei Gold unterhalb von 300 \AA deutlich sichtbar [121]. Durch die Abnahme der Dichte verringert sich der Streukontrast (siehe Gleichung 5.37 und Gleichung 5.26), was eine Verringerung der Intensität zur Folge hat.

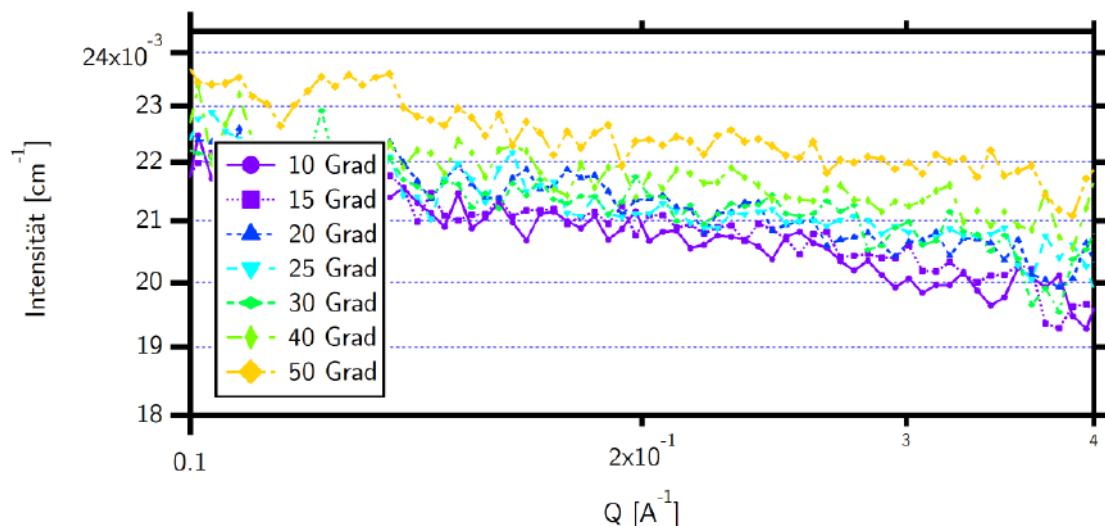


Abbildung 10.15. Darstellung der inkohärenten Streuung von Wasser für verschiedene Temperaturen

Kleinere Partikel als auch eine viel geringere Dichte der CdS Partikel (im Vergleich zum Feststoff) hätten zur Folge, dass das stabilisierte CdS im Kern der Mizelle kaum einen Beitrag zur Streuintensität hat. Zudem ist in Abb. 10.14 ersichtlich, dass der Untergrund der Streuung (zwischen $0,2$ und $0,4 \text{ \AA}^{-1}$), im Vergleich beider Kurven von CdS mit P123 kleiner ist als von purem P123. Der Untergrund bei den hier gezeigten SAXS-Messungen entsteht durch inkohärente Streuung (siehe Kapitel 4.3.2, [122]) am Wasser. Dies wurde anhand von SAXS-Messungen an purem Wasser bei verschiedenen Temperaturen bewiesen, die in Abb. 10.15 dargestellt sind. Die inkohärente Streuung des Wassers steigt mit steigender Temperatur, was durch die höhere Beweglichkeit des Wassers bedingt ist. Für wenig konzentrierte Polymerlösungen steigt also der Untergrund mit steigender Temperatur aufgrund der Reduktion von Wasserstoffbrückenbindungen und dem höheren freien Anteil des Wassers. Dies gilt allerdings nicht für hohe Konzentrationen P123 von 23wtp, da hier die Mizellen eine Struktur aufweisen und das Wasser sich im Zwischenraum nicht mehr frei bewegen kann. Eine Verringerung des Untergrundes würde hier also eine Verringerung der

Wasserbeweglichkeit bedeuten, also eine höhere Ordnung des Wasser. Es könnte angenommen werden, dass durch die Aufnahme des CdS Wasser aus dem Kern verdrängt werden muss. Somit müsste die inkohärente Streuung steigen. Da aber im Kern so gut wie kein Wasser vorhanden ist [123], kann auch keines weiteres verdrängt werden. Stattdessen weist die Abnahme der inkohärenten Streuung auf eine höhere Ordnung des Wassers hin.

11. Zusammenfassung

Diese Promotionsarbeit konnte zeigen, dass hydrophobes CdS mittels Dreiblock-Kopolymeren als Nanopartikel stabilisiert werden kann. Pluronic P123 wurde als Beispielsystem zum Stabilisieren gewählt, da P123 die größte Masse mit einem der höchsten Anteile an hydrophoben PPO aus der Pluronic Familie aufweist. Zur Bestimmung der geeigneten Parameter für die Stabilisierung, wurde zu Beginn P123 mittels SAXS bei 5, 10 und 30 wtp untersucht. Die SAXS-Anlage wurde speziell dafür von mir konzipiert und gebaut um Proben in wässriger Lösung bei kleinen Konzentrationen messen zu können.

Zunächst wurde bei einer Konzentration von 5wtp gemessen, um den Einfluss des Strukturfaktors möglichst gering zu halten. Für das System P123 wurde der gewöhnlich zum Fitten von Unimern verwendete Gyrationradius, der lediglich die mittlere Auslenkung vom Massenschwerpunkt beschreibt, mit einem Zylinder-Modell verglichen, das zusätzlich zwischen Länge und Radius differenziert. Diese Messungen sind ohne absolute Kalibration durchgeführt worden, daher kann nur mittels Abschätzung der SLDs die Größe der Unimere und Mizellen ermittelt werden (siehe Tabelle 9.1). Mit Hilfe des Parameters κ (Kapitel 5.8.5), der in dieser Arbeit speziell für nicht kalibrierte Messungen adaptiert wurde, konnte sowohl eine Dehydrierung mit steigender Temperatur abgeschätzt werden als auch eine Hysterese festgestellt werden (siehe Abb. 9.6).

Die Messung von 10 wtp wurde mit kleineren Temperaturschritten und mit absoluter Kalibration durchgeführt. Durch die Messung der Dichte mit einem Densimeter kann der Volumenanteil der Polymere in Lösung abhängig von der Temperatur bestimmt werden und ist somit für den Fit nicht mehr eine Variable sondern eine Konstante. Mit den Fit-Modellen eines Zylinders, einer Kern-Hülle-Kugel und eines Kern-Hülle-Zylinder wurden die Größen und SLDs der Unimere und Mizellen für das Heizen und Kühlen zwischen 5 und 65 °C bestimmt (siehe Tabelle A.1 - A.4). Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass bei geringfügig über 15 °C Mizellen gebildet werden und deren Bildung etwas oberhalb von 21 °C abgeschlossen ist. Dieser Vorgang ist reversibel, unterhalb von 15 °C liegen beim Kühlen nur noch Unimere vor. Ein vollständiges Form-Phasendiagramm ist in Abb. 9.11 dargestellt. Beim Heizen wächst der Radius des Kerns, wobei die Dicke der Hülle sich in Abhängigkeit der Temperatur kaum ändert. Ab 45 °C wurden zylindrische Mizellen nachgewiesen. Eine Hysterese der Form kann auch hier gezeigt werden. Es ist für das Polymer energetisch vorteilhafter beim Abkühlen länger seine zylindrische Form zu behalten, deswegen liegen beim Kühlen erst bei tieferen Temperaturen rein sphärische Mizellen vor als sich beim Heizen zylindrische Mizellen bilden. Die Hysterese kann auch durch den Parameter κ gezeigt werden, siehe Abb. 9.15. Dies beweist, dass der Parameter κ geeignet ist, um bei nicht absolut kalibrierten Messungen Aussagen über die Hydrierung komplexer Kern-Hülle Modelle machen zu können. Bei Verwendung absolut kalibrierter Messungen, kann die Dehydrierung direkt durch die Abnahme der Kern-SLD beim Heizen gezeigt werden (siehe Abb. 9.14).

Da CdS hauptsächlich mit 30 wtp stabilisiert wurde, wird diese Konzentration auch ohne CdS genau studiert. Durch den extremen Einfluss des Strukturfaktors kann die Form bzw. Formänderung der Mizellen hier nicht analysiert werden. Ab 23 °C bildet P123 einen Flüssigkristall. Dieser ist gelförmig und so hoch viskos, dass die Flüssigkeit erstarrt. Im

SAXS-Bereich treten diskrete Reflexe auf, bei deren Analyse sich eine FCC Struktur der Mizellen ergibt, siehe Tabelle 9.5. Wird die Temperatur erhöht, so wächst der Gitterabstand von $260,0 \pm 3,5 \text{ \AA}$ bei 23°C auf $289,8 \pm 2,1 \text{ \AA}$ bei 35°C (siehe Tabelle 9.6). Darüber löst sich die FCC Struktur auf und das Gel ist weniger viskos, es fließt wieder. Beim Abkühlen von 65°C auf 5°C formt sich die FCC Struktur bei tieferen Temperaturen als beim Heizen, nämlich unterhalb von 35°C . Es tritt wieder eine Hysterese auf, hier aber in der kristallinen Struktur. Bei solch hohen Konzentrationen ist für die Hysterese der Struktur die Hysterese der Form der Mizellen verantwortlich, die in Kapitel 9.1 und 9.2 beschrieben ist.

Nachdem mit Hilfe der vorangegangenen Ergebnisse die geeigneten Temperaturen der Mischung und Ausgangslösungen gewählt wurden (siehe Kapitel 10.1), konnte CdS mit Hilfe von P123 stabilisiert werden. Dazu wurde in zwei wässrigen Lösungen mit 30 wtp P123 jeweils CdCl_2 und Na_2S gelöst und auf ungefähr 5°C gekühlt. Nach dem Mischen wurde die Lösung sofort auf über 23°C geheizt, um die Flüssigkristallphase zu erreichen. Die Lösung erstarrte und färbte sich homogen gelb. Nach wenigen Minuten blieb die fest gewordene Lösung für mehrere Tage stabil, solange sie nicht unter 25°C abkühlte. Mit einer Kamera konnte die zeitabhängige Änderung des gelb-Wertes bei der Nukleation von CdS bestimmt werden. Das Bilden der CdS-Partikel dauert hier zwischen 30 und 300 Sekunden. Ihr Wachstumsverhalten konnte durch eine logistische Wachstumsfunktion beschrieben werden. Es wurde gezeigt, dass größere Ausgangskonzentrationen von CdS ein schnelleres Wachstum erzeugen. Die Wahl der Anfangs- und Endtemperaturen der Synthese beeinflussen ebenfalls die Wachstumsgeschwindigkeit, siehe Abb. 10.5. Höhere Endtemperaturen erwirken hier ein schnelleres Erreichen der mizellaren bzw. flüssigkristallinen Phase und somit einen steileren Anstieg der Wachstumskurve. Mit UV-Vis Spektroskopie konnte die Bandlücke der CdS-Partikel in Abhängigkeit der Konzentration berechnet werden. Diese beträgt im Durchschnitt $2,523 \pm 0,017 \text{ eV}$ und zeigte im Rahmen des Fehlers keine Abhängigkeit von der Konzentration, siehe Abb. 10.8. Laut Literatur würde eine solche Verschiebung der Bandlücke um $0,05 \text{ eV}$ auf einen CdS-Partikeldurchmesser von ungefähr 80 \AA hindeuten. Mittels SAXS wurde die Struktur des stabilisierten CdS in 30 wtp P123 für eine Konzentration von $0,005$ und $0,01 \text{ M}$ CdS untersucht. Bei $0,005 \text{ M}$ CdS war festzustellen, dass in der Struktur von purem P123 und P123 mit CdS kein Unterschied entstand. Bei der höheren Konzentration von CdS wurde der Abstand der Mizellen um ungefähr 4 \AA kleiner, ist aber im Rahmen des Fehlers identisch mit dem Gitterabstand von purem P123. Bei beiden Konzentrationen entstand wie bei purem P123 eine FCC Struktur. All diese Messungen, dynamische Messungen, UV-Vis Spektroskopie und SAXS Messungen, deuten darauf hin, dass sich bei der Verwendung von 30 wtp P123 der Großteil der CdS Partikel im Zwischenraum des Flüssigkristalls bildet. Dort hat das CdS Platz, um bis zu 96 \AA große Partikel zu bilden. Um zu beweisen, dass CdS auch im Kern stabilisiert wird, kann eine geringere Konzentration von P123 verwendet werden, bei der sich kein Flüssigkristall ausbildet. Wird 23 wtp verwendet um $0,005 \text{ M}$ CdS zu stabilisieren, bildet sich eine homogen hell-gelbe und stabile Flüssigkeit. CdS fällt nicht aus. Es wird aller Wahrscheinlichkeit nach vom Kern der Mizelle stabilisiert, da dieser im Vergleich zur Hülle viel hydrophober ist, so wie CdS. In Abb. 11.1 ist schematisch das stabilisierte CdS durch den Flüssigkristall und in den Mizellen dargestellt.

Mit P123 ist es möglich hydrophobes CdS durch die Bildung eines Flüssigkristalls, als auch im Kern der Mizelle zu stabilisieren. P123 eignet sich auch als hervorragendes Beispielsystem, um hydrophob-hydrophob Wechselwirkungen zu untersuchen. Durch die Verlangsamung der Nukleation von CdS von ms zu Sekunden können Bildungsprozesse von Nanopartikeln zeitlich besser studiert werden. Für zukünftige Studien zu Nukleation von Nanopartikeln kann P123 als Stabilisator bei gleichzeitiger Verlangsamung der Dynamik verwendet werden.

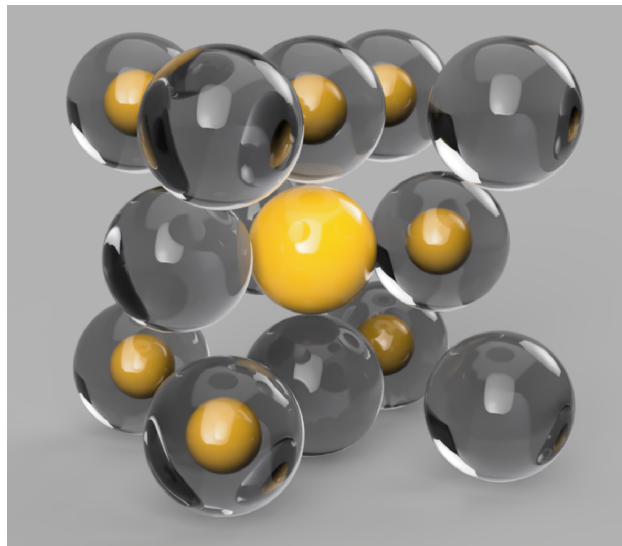


Abbildung 11.1. Schematische Darstellung der stabilisierten CdS Partikel durch den Flüssigkristall und in den Kernen der Mizellen.

Glossar

Symbole

R_G Gyrationradius.

ρ_K Streulängendichte des Kerns.

ρ_S Streulängendichte der Hülle.

B

BCC body centered cubic.

C

cdmt kritische Demizellationstemperatur.

cdmt end Ende der kritischen Demizellationstemperatur.

CdS Cadmiumsulfid.

cmt kritische Mizellationstemperatur.

cmt end Ende der kritischen Mizellationstemperatur.

Cryo-TEM Transmissionselektronenmikroskopie an gefrorenen Proben.

D

DLS dynamische Lichtstreuung.

DSC Differenzkalorimetrie.

E

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure.

eV Energieeinheit Elektronenvolt.

F

FCC face centered cubic.

G

GC Glaskohlenstoff.

I

I Intensität.

IRFTS Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie.

K

KKH Kugel Kern Hülle Model.

L

L Kernlänge des Zylinders.

LRM Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie.

M

M Einkeit Stoffmengenkonzentration Molar.

N

NMR Kernspinresonanz.

P

P123 Pluronic P123.

PEO Polyethylenoxid.

PPO Polypropylenoxid.

R

R_c Radius des Kerns.

RGB Rot-Grün-Blau Farbraum.

S

S Schalendicke.

SANS small angle neutron scattering (Neutronenkleinwinkelstreuung).

SAXS small angle xray scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung).

SC simple cubic.

SLD Streulängendichte.

U

UV-Vis ultraviolet-visible light (ultraviolet - sichtbares Licht).

W

WAXS wide angle xray scattering (Röntgenweitwinkelstreuung).

WBB Wasserstoffbrückenbindung.

wtp Gewichtsprozent.

Z

Z Zylinder Model.

ZKH Zylinder Kern Hülle Model.

A. Anhang

A.1. Tabellen

Tabelle A.1. Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit der Temperatur T beim Heizen die Volumenanteile der gefitteten Modelle (Z=Zylinder, KKH=Kugel Kern-Hülle, ZKH=Zylinder Kern-Hülle) sowie die Streulängendichten des Kerns und der Hülle der KKH und ZKH Modelle von P123 bei 10 wtp.

T [°C]	Volumenanteil [%]	$\rho_K [10^{10} \frac{1}{cm^2}]$	$\rho_S [10^{10} \frac{1}{cm^2}]$	Modell
5	0,08742	-	-	Z
10	0,08789	-	-	Z
13	0,08823	-	-	Z
15	0,08861	-	-	Z
17	0,052 ± 0,0073	-	-	Z
	0.0335 ± 0,0029	9,0500 ± 0,0016	9,62 ± 0,21	KKH
19	0,0397 ± 0,0067	-	-	Z
	0,0499 ± 0,0019	9,180 ± 0,024	9,72500 ± 0,00062	KKH
21	0,025 ± 0,0075	-	-	Z
	0,0680 ± 0,002	9,220 ± 0,012	9,74000 ± 0,00053	KKH
25	0,09268	9,2500 ± 0,0025	9,72454 ± 0,00015	KKH
30	0,09314	9,2500 ± 0,0031	9,7000000 ± 0,0000021	KKH
35	0,09356	9,175 ± 0,0029	9,6950 ± 0,0051	KKH
40	0,09390	9,175 ± 0.0021	9,6950 ± 0,0094	KKH
45	0,09425	9,137 ± 0,021	9,650 ± 0,0014	KKH
50	0,0653 ± 0,0097	9,100 ± 0,012	9,655 ± 0,029	KKH
	0,027 ± 0,011	9,022 ± 0,061	9,688 ± 0,031	ZKH
55	0,0260 ± 0,0030	8,550 ± 0,045	9,637 ± 0,024	KKH
	0,0650 ± 0,0066	9,20 ± 0,020	9,650 ± 0,031	ZKH

Tabelle A.2. Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit der Temperatur T beim Heizen die Dimension des Kernradius R_C , der Hülle S beim Heizen und die Länge L und den Parameter κ der gefitteten Modelle (Z=Zylinder, KKH=Kugel Kern-Hülle, ZKH=Zylinder Kern-Hülle) von P123 bei 10 wtp.

T [°C]	R_C [Å]	S [Å]	L [Å]	κ []	Modell
5	$6,68 \pm 0,32$	-	$30,3 \pm 6,6$	-	Z
10	$7,90 \pm 0,46$	-	$38,2 \pm 7,6$	-	Z
13	$8,40 \pm 0,41$	-	$36,1 \pm 4,5$	-	Z
15	$8,84 \pm 0,23$	-	89 ± 12	-	Z
17	8,4	-	36,8	-	Z
	$35,09 \pm 0,87$	$43,1 \pm 2,1$	-	$-1,375 \pm 0,081$	KKH
19	8,4	-	36,8	-	Z
	$37,77 \pm 0,52$	$41,54 \pm 0,98$	-	$-0,621 \pm 0,037$	KKH
21	8,4	-	36,8	-	Z
	$37,65 \pm 0,48$	$43,89 \pm 0,89$	-	$-0,454 \pm 0,011$	KKH
25	$42,5 \pm 0,51$	$41,43 \pm 0,86$	-	$-0,4751 \pm 0,0097$	KKH
30	$45,58 \pm 0,51$	$40,5 \pm 0,9$	-	$-0,447 \pm 0,011$	KKH
35	$45,86 \pm 0,62$	$41,17 \pm 0,99$	-	$-0,645 \pm 0,018$	KKH
40	$49,4 \pm 0,5$	$42,04 \pm 0,82$	-	$-0,576 \pm 0,013$	KKH
45	$51,9 \pm 0,8$	$43,9 \pm 1,4$	-	$-0,695 \pm 0,025$	KKH
50	$55,5 \pm 1,0$	$39,9 \pm 1,9$	-	$-0,827 \pm 0,042$	KKH
	60 ± 11	$37,5 \pm 4,7$	60 ± 10	-	ZKH
55	$43,05 \pm 0,97$	$38,8 \pm 3,4$	-	$-2,09 \pm 0,19$	KKH
	$56,5 \pm 3,2$	$41,6 \pm 2,7$	$56,6 \pm 5,4$	-	ZKH

Tabelle A.3. Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit der Temperatur T beim Kühlen die Volumenanteile der gefitteten Modelle (Z=Zylinder, KKH=Kugel Kern-Hülle, ZKH=Zylinder Kern-Hülle) sowie Streulängendichten des Kerns und der Hülle der KKH und ZKH Modelle von P123 bei 10 wtp.

T [°C]	Volumenanteil [%]	$\rho_K [10^{10} \frac{1}{cm^2}]$	$\rho_S [10^{10} \frac{1}{cm^2}]$	Modell
5	0,08742	-	-	Z
10	0,08789	-	-	Z
13	0.08823	-	-	Z
15	0.08861	-	-	Z
17	0.05380 ± 0.0066	-	-	Z
	0.0350 ± 0.0029	9.212 ± 0.028	9.6500 ± 0.0022	KKH
19	0.0397 ± 0.0067	-	-	Z
	0.0587 ± 0.0023	9.200 ± 0.019	9.695 ± 0.015	KKH
21	0.02150 ± 0.0084	-	-	Z
	0.0680 ± 0.0020	9.2500 ± 0.0037	9.74000 ± 0.00037	KKH
25	0.09268	9.2500 ± 0.0041	9.74000 ± 0.00058	KKH
30	0.0741 ± 0.0057	9.2500 ± 0.0051	9.7250 ± 0.0012	KKH
	0.014 ± 0.008	8.950 ± 0.088	9.650 ± 0.031	ZKH
35	0.0151 ± 0.0055	8.83 ± 0.76	9.740 ± 0.083	KKH
	0.0737 ± 0.0032	9.100 ± 0.014	9.75000 ± 0.00044	ZKH
40	0.014 ± 0.001	8.600 ± 0.055	9.9500 ± 0.0043	KKH
	0.0808 ± 0.0036	9.363 ± 0.027	9.6550 ± 0.0023	ZKH
45	0.01375 ± 0.0099	8.563 ± 0.052	9.9500 ± 0.0049	KKH
	0.083 ± 0.0036	9.288 ± 0.025	9.6531 ± 0.0015	ZKH
50	0.0123 ± 0.0016	8.8500 ± 0.069	9.85 ± 0.11	KKH
	0.0815 ± 0.0045	9.175 ± 0.014	9.6000 ± 0.0013	ZKH
55	0.0112 ± 0.0014	8.460 ± 0.069	9.800 ± 0.030	KKH
	0,0898 ± 0.0067	9.0002 ± 0.0085	9.55000 ± 0.00029	ZKH

Tabelle A.4. Diese Tabelle zeigt in Abhängigkeit der Temperatur T beim Kühlen die Dimension des Radius R_C , der Hülle S und die Länge L und den Parameter κ der gefitteten Modelle (Z=Zylinder, KKH=Kugel Kern-Hülle, ZKH=Zylinder Kern-Hülle) von P123 bei 10 wtp.

T [°C]	R [Å]	S [Å]	L [Å]	κ []	Modell
5	7.29 ± 0.66	-	21.8 ± 1.9	-	Z
10	7.33 ± 0.37	-	28.9 ± 4.5	-	Z
13	7.38 ± 0.37	-	34.1 ± 6.5	-	Z
15	8.30 ± 0.40	-	39.4 ± 6.4	-	Z
17	8.4	-	36.8	-	Z
	39.5 ± 1.2	41.0 ± 2.4	-	-0.780 ± 0.036	KKH
19	8.4	-	36.8	-	Z
	35.25 ± 0.77	45.4 ± 1.5	-	-0.544 ± 0.015	KKH
21	8.4	-	36.8	-	Z
	37.67 ± 0.48	43.99 ± 0.96	-	-0.378 ± 0.011	KKH
25	42.3 ± 0.59	$43,5 \pm 1.1$	-	-0.453 ± 0.012	KKH
30	47.12 ± 0.64	43.0 ± 1.2	-	-0.404 ± 0.042	KKH
	38.8 ± 4.4	44.8 ± 5.9	45.3	-	ZKH
35	55.5 ± 1.0	39.9 ± 1.9	-	-1.35 ± 0.11	KKH
	60 ± 11	37.5 ± 4.7	60 ± 10	-	ZKH
40	55.5 ± 1.0	39.9 ± 1.9	-	-1.244 ± 0.038	KKH
	60 ± 11	37.5 ± 4.7	60 ± 10	-	ZKH
45	55.5 ± 1.0	39.9 ± 1.9	-	-1.249 ± 0.048	KKH
	60 ± 11	37.5 ± 4.7	60 ± 10	-	ZKH
50	55.5 ± 1.0	39.9 ± 1.9	-	-1.639 ± 0.065	KKH
	60 ± 11	37.5 ± 4.7	60 ± 10	-	ZKH
55	43.05 ± 0.97	$38.8 \pm 3,4$	-	-1.692 ± 0.034	KKH
	56.5 ± 3.2	41.6 ± 2.7	56.6 ± 5.4	-	ZKH

A.2. Veröffentlichungen

- Linking two worlds in polymer chemistry: The influence of block uniformity and dispersity in amphiphilic block copolypeptoids on their self-assembly ; Niklas Gangloff, Marcel Höferth, Vladimir Stepanenko, Benedikt Socho, Bernhard Schummer, Joachim Nickel, Heike Walles, Randolph Hanke, Frank Würthne, Ronald N. Zuckermann, Robert Luxenhofer; 1 November 2018; Biopolymers. 2019;e23259,

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bip.23259>

Beteiligung: An dieser Veröffentlichung war ich maßgeblich an den SAXS Messungen und deren Auswertung und Interpretation beteiligt.

- Greatly enhanced luminescence efficiency of CdS nanoparticles in aqueous solution; Yulia V. Kuznetsova, Ilse Letofsky-Papst, Benedikt Sochor, Bernhard Schummer, Alexander A. Sergeev, Ferdinand Hofer, Andrey A. Rempel; 19 July 2019; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects; Volume 581

Beteiligung: An dieser Veröffentlichung war ich maßgeblich an den SAXS Messungen und deren Auswertung und Interpretation beteiligt.

- Baking nanoparticles: linking the synthesis parameters of CdS nanoparticles in a glass matrix with their size and size distribution; Ivan Popov, Benedikt Sochor, Bernhard Schummer; Yulia Kuznetsova, Svetlana Rempel, Stefan Gerth, Andrey A. Rempel; 13.September.2019; Journal of Non-Crystalline Solids, accepted

Beteiligung: An dieser Veröffentlichung war ich maßgeblich an den SAXS und WAXS Messungen beteiligt, an ihren Auswertungen und Interpretationen, sowie an der schriftlichen Ausarbeitung des Manuskriptes.

- Probing the complex loading dependent structural changes in ultra-high drug loaded polymer micelles by small-angle neutron scattering; Benedikt Sochor, Özgür Düdükçü, Michael M. Lübtow, Bernhard Schummer, Sebastian Jaksch, Robert Luxenhofer; Langmuir Manuscript ID la-2019-03460z, Manuscript eingereicht am 06. November 2019

Beteiligung: An dieser Veröffentlichung war ich maßgeblich an der Auswertung und Interpretation der SANS Messungen beteiligt.

A.3. Konferenzbeiträge

A.3.1. Proceeding Papers

- Stabilization of Cadmiumsulfide nanoparticles using block-copolymers; B. Schummer, B. Sochor, I. Popov, S. Gerth; Nanocon; Oct 17th - 19th 2018, Brno, Czech Republic
- The effect of matrix on CdS nanoparticles photoluminescence ; Yulia V. Kuznetsova, Ivan D. Popov, Benedikt Sochor, Bernhard Schummer, Irina B. Dorosheva and Svetlana V. Rempel; AIP Conference Proceedings 2174, 020130 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5134281>

A.3.2. Vorträge

- Hydration of triblock copolymers and stabilization of semiconductor nanoparticles; German Russian Travelling Seminar 2015
- Hydration of triblock copolymers and stabilization of semiconductor nanoparticles; Fifth Annual Niels Bohr International Academy Workshop-School on ESS Science: Condensed Matter Theory and Advanced Software; 9-13 November 2015; Niels Bohr Institute
- Hydration and hysteresis of triblock copolymers, DPG Jahrestagung Regensburg 2016
- Stabilization of Cadmium sulfide nanoparticles using block-copolymers; XVII International Small Angle Scattering Conference; Traverce City 2018
- Stabilization of Cadmium sulfide nanoparticles using block-copolymers; Nanocon 2018; Oct 17th - 19th 2018, Brno, Czech Republic
- Stabilization of Cadmium sulfide nanoparticles using block-copolymers and a glass matrix; SAXS Excites 2019; 24-25. September 2019; Graz, Österreich;

A.3.3. Poster

- Hydration of triblock copolymers and stabilization of semiconductor nanoparticles; Fifth Annual Niels Bohr International Academy Workshop-School on ESS Science: Condensed Matter Theory and Advanced Software; 9-13 November 2015; Niels Bohr Institute
- Hydration of triblock copolymers and stabilization of semiconductor nanoparticles; Colloids 2016 Berlin; 19-22.06.2016

Abbildungsverzeichnis

4.1. Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle.	4
4.2. Darstellung der Photoabsorption	5
4.3. Darstellung des Wirkungsquerschnittes der Photoabsorption von Cadmium	6
4.4. Schematische Darstellung der Compton-Streuung	7
4.5. Compton-Wirkungsquerschnitt von Cadmium	8
4.6. Rayleigh-Wirkungsquerschnitt von Cadmium	10
4.7. Totaler Wirkungsquerschnitt von Cadmium	11
5.1. Schematische Darstellung der Wechselwirkung einer einlaufenden Welle mit einem Potential	14
5.2. Schematische Darstellung eines Streuexperiment	16
5.3. Schematische Darstellung zum differentiellen Wechselwirkungsquerschnitts	17
5.4. Darstellung der longitudinalen Kohärenz	18
5.5. Darstellung der transversalen Kohärenz	18
5.6. Schematische Darstellung der Streuung an einem Molekül	20
5.7. Darstellung des Strukturfaktors	22
5.8. Darstellung der Streukurven eines Zylinders und einer Kugel	23
5.9. 3D Zeichnung der SAXS-Anlag	24
5.10. Darstellung des parabolischen Multilayers	25
5.11. Darstellung des Spektrums nach dem Göbelspiegel	26
5.12. Schematische Darstellung der Blenden und des Strahlverlaufs	26
5.13. Schematische Darstellung eines Pixels aus einem Hybrid-Pixel-Detektor	27
5.14. Streukurve von Kartoffelstärke	29
5.15. Streukurven von GC und Silberbehenat	30
5.16. Modelle zum Fitten	31
5.17. Darstellung der Streukurven unterschiedlicher Modelle	32
6.1. Darstellung eines Kristalls	35
6.2. Darstellung der drei kubischen Gittersysteme	36
6.3. Schematische Darstellung der Beugung von Photonen	37
7.1. Schematische Darstellung eines Termschemas	41
7.2. Aufbau eines UV-Vis-Spektrometer	42
8.1. Konformationen von P123	44
8.2. Darstellung der ternären Polyethers Pluronic P123	44
8.3. Umformung von Unimer zur sphärischen Mizelle hin zur zylindrischen Mizelle	45
8.4. Schematisches Form-Phasendiagramm von Pluronic P123	46
8.5. Berechnetes Form-Phasendiagramm von Pluronic P123	47
8.6. Dichtemessung von Plutonic P123	48
8.7. DSC Messungen von Pluronic P123	49
8.8. Gemitteltes Form-Phasendiagramm von Pluronic P123	50

8.9. Volumenprozentanteile der Formen des Copolymers P123	51
8.10. Grafische Darstellung des hydrodynamischen Durchmessers von P123	52
9.1. Reduzierte SAXS-Daten von 5 wtp P123	55
9.2. Vergleich von Fits für 5wtp P123 bei 5 °C	57
9.3. Vergleich der Streulängendichte	58
9.4. Gemessene und reduzierte Daten von 5wtp P123 beim Kühlen	59
9.5. Vergleich der Streukurven von P123 5 wtp bei 48 °C	59
9.6. Darstellung des Parameters κ für 5 wtp Pluronic P123	60
9.7. Graphische Darstellung der gemessenen Daten von 10 wtp P123	61
9.8. Messwerte und Fits mit einem Zylinder Kern-Hülle Modell von 10wtp P123 .	62
9.9. Graphische Darstellung der gemessenen Daten beim Kühlvorgang von 10wtp P123	63
9.10. Darstellung der Messdaten bei 40 °C beim Heizen und Kühlen von 10 wtp P123.	64
9.11. Darstellung der prozentualen Anteile der Formen von 10 wtp P123	66
9.12. Graphische Darstellung des Radius des KKH Modells beim Heizen und Kühlen.	67
9.13. Graphische Darstellung der Hüllendicke des KKH Modells beim Heizen und Kühlen	67
9.14. Darstellung der Streulängendichten des Kerns und der Hülle beim Heizen und Kühlen von P123 10 wtp.	68
9.15. Darstellung des Dehydrationsparameters κ für 10 wtp P123	69
9.16. Reduzierten Streudaten von 30 wtp P123	70
9.17. Vergleich der Konzentrationen von 10 und 30 wtp P123 bei 19 °C	70
9.18. Streukurven zu verschiedenen Temperaturen von P123 30 wtp	71
9.19. Darstellung des azimutalen Winkels der Streuung beim Detektor-Proben-Abstand von 600 mm	72
9.20. [Darstellung des azimutalen Winkels der Streuung beim Detektor-Proben- Abstand von 1600 mm	72
9.21. Vergleich der Netzebenenabstände von Pluronic P123	76
9.22. Vergleich der Streukurven von P123 30wtp bei Heizen	77
9.23. Vergleich von P123 30wtp bei 35 °C zwischen dem Heiz- und Kühlvorgang .	77
10.1. Graphische Darstellung der Methode zur Stabilisierung von CdS mit P123 .	79
10.2. Erster Mischversuch von CdCl ₂ und Na ₂ S	81
10.3. Zeitabhängigen Farbänderung von 0,02M CdS in 30wtp P123	81
10.4. Gelbanteil beim Mischprozess für verschiedene Konzentrationen und Tempe- raturen	83
10.5. Darstellung der Wachstumskonstante beim Bilden von CdS	84
10.6. Darstellung der UV-Vis Messkurven für verschiedene Konzentrationen CdS .	85
10.7. Auftragung eines UV Vis Spektrums von 10mM CdS	86
10.8. Bandlücken verschiedener Konzentrationen CdS	86
10.9. Darstellung der "Detektorbilder" von CdS mit 30 wtp P123	87
10.10. Vergleich der Streukurven von purem P123 und von 0,005M CdS stabilisiert mit 30wtp P123	88
10.11. Azimutale Darstellung der Streuintensität von P123 30wtp	89
10.12. Vergleich der Streukurven von purem P123 und von 0,01M CdS	90
10.13. Vergleich der Netzebenenabstände des P123 Flüssigkristalls mit und ohne CdS	91
10.14. Vergleich der Streukurven von purem P123 bei 23wtp und mit CdS	92

10.15 Darstellung der inkohärenten Streuung von Wasser für verschiedene Temperaturen	93
11.1. Schematische Darstellung der stabilisierten CdS Partikel durch den Flüssigkristall und in den Kernen der Mizelle	97

Literaturverzeichnis

- [1] M. Bruchez Jr., “Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels,” *Science*, vol. 281, no. 5385, pp. 2013–2016, 1998.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [3] Y. Yin and A. P. Alivisatos, “Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface,” *Nature*, vol. 437, no. 7059, pp. 664–670, 2005.
- [4] S. V. Nair, S. Sinha, and K. C. Rustagi, “Quantum size effects in spherical semiconductor microcrystals,” *Physical Review B*, vol. 35, no. 8, pp. 4098–4101, 1987.
- [5] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, “Quantum size effect in semiconductor microcrystals,” *Solid State Communications*, vol. 54, no. 11, pp. 921–924, 1985.
- [6] L. E. Brus, “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984.
- [7] a. a. Rempel’, N. S. Kozhevnikova, and S. V. Rempel’, “Structure of cadmium sulfide nanoparticle micelle in aqueous solutions,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 62, pp. 398–402, dec 2013.
- [8] B. Sochor, Ö. Dündükcü, M. M. Lübtow, B. Schummer, S. Jaksch, and R. Luxenhofer, “Probing the Complex Loading-Dependent Structural Changes in Ultrahigh Drug-Loaded Polymer Micelles by Small-Angle Neutron Scattering,” *Langmuir*, vol. 36, pp. 3494–3503, apr 2020.
- [9] D. S. Ali and D. K. Kolter, “Challenges and opportunities in oral formulation development,” *American Pharmaceutical Review*, 2012.
- [10] P. Alexandridis, J. Holzwarth, and T. Hatton, “Micellization of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 9, 1994.
- [11] S. Manet, A. Lecchi, M. Imperor-Clerc, V. Zholobenko, D. Durand, C. L. P. Oliveira, J. S. Pedersen, I. Grillo, F. Meneau, and C. Rochas, “Structure of Micelles of a Nonionic Block Copolymer Determined by SANS and SAXS,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 11318–11329, oct 2011.
- [12] A. G. Denkova, E. Mendes, and M. O. Coppens, “Kinetics and mechanism of the sphere-to-rod transition of triblock copolymer micelles in aqueous solutions,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 4, pp. 989–996, 2009.

- [13] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, “The aggregation behavior of poly-(oxyethylene)-poly-(oxypropylene)-poly-(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 268, no. 2, pp. 101–117, 1990.
- [14] R. Cheng, F. Meng, C. Deng, H.-a. Klok, and Z. Zhong, “Biomaterials Dual and multi-stimuli responsive polymeric nanoparticles for programmed site-specific drug delivery,” *Biomaterials*, vol. 34, no. 14, pp. 3647–3657, 2013.
- [15] S. Mura, J. Nicolas, and P. Couvreur, “Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery,” *Nature Publishing Group*, vol. 12, no. 11, pp. 991–1003, 2013.
- [16] Z. Ahmad, A. Shah, M. Siddiq, and H.-B. Kraatz, “Polymeric micelles as drug delivery vehicles,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 17028–17038, 2014.
- [17] G. Riess, “Micellization of block copolymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, no. 7, pp. 1107–1170, 2003.
- [18] N. Voss, *Der Einfluss von Salz auf Mizellare Strukturen*. Diploma thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2007.
- [19] S. Aldrich, “SICHERHEITSDATENBLATT Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol),” 2018.
- [20] A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, and V. Y. Alakhov, “Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery,” *Journal of Controlled Release*, vol. 82, pp. 189–212, aug 2002.
- [21] R. K. Das, N. Kasoju, and U. Bora, “Encapsulation of curcumin in alginate-chitosan-pluronic composite nanoparticles for delivery to cancer cells,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, vol. 6, no. 1, pp. 153–160, 2010.
- [22] A. Rösler, G. W. M. Vandermeulen, and H. A. Klok, “Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, no. SUPPL., pp. 270–279, 2012.
- [23] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [24] J. Kim, J. Lee, and T. Hyeon, “Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites,” *Carbon*, vol. 42, no. 12-13, pp. 2711–2719, 2004.
- [25] X. Huang, X. Wang, X. Wang, X. Wang, M. Tan, W. Ding, and X. Lu, “P123-stabilized Au-Ag alloy nanoparticles for kinetics of aerobic oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution,” *Journal of Catalysis*, vol. 301, pp. 217–226, 2013.
- [26] B. Sochor, “Form-Phasendiagramm von Pluronic ® P123,” 2017.
- [27] M. Walz, M. Wolff, N. Voss, H. Zabel, and A. Magerl, “Micellar crystallization with a hysteresis in temperature,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 26, pp. 14391–4, sep 2010.

-
- [28] N. Wolff, S. Gerth, P. Gutfreund, and M. Wolff, "Temperature dependent cubic and hexagonal close packing in micellar structures.," *Soft matter*, vol. 10, pp. 8420–6, oct 2014.
- [29] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, "Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly (ox yethylene)-Poly (oxypropylene) -Poly(oxyet hylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4145–4159, 1994.
- [30] S. Gerth, M. Klimczak, a. Nelson, and a. Magerl, "Near Surface Crystallization of Pluronic P123," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 340, p. 012088, feb 2012.
- [31] Y. Kadam, R. Ganguly, M. Kumbhakar, V. K. Aswal, P. A. Hassan, and P. Bahadur, "Time dependent sphere-to-rod growth of the pluronic micelles: Investigating the role of core and corona solvation in determining the micellar growth rate," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 51, pp. 16296–16302, 2009.
- [32] M. Gonzales and K. M. Krishnan, "Phase transfer of highly monodisperse iron oxide nanocrystals with Pluronic F127 for biomedical applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, pp. 59–62, apr 2007.
- [33] A. A. Barba, M. D'Amore, M. Grassi, S. Chirico, G. Lamberti, and G. Titomanlio, "Investigation of Pluronic© F127-Water solutions phase transitions by DSC and dielectric spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, pp. 688–695, oct 2009.
- [34] C. Guo, J. Wang, H.-z. Liu, and J.-y. Chen, "Hydration and conformation of temperature-dependent micellization of peo - ppo - peo block copolymers in aqueous solutions by ft-raman," *Langmuir*, vol. 15, pp. 2703–2708, 1999.
- [35] T. Di Luccio, A. M. Laera, L. Tapfer, S. Kempter, R. Kraus, and B. Nickel, "Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in a polymer matrix.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, pp. 12603–9, jun 2006.
- [36] H. M. Schmidt, U. Koch, S. Baral, W. Kunath, K. Weiss, and E. Dieman, "Photochemistry of colloidal semiconductors. onset of light absorption as a function of size of extremely small cj particles *," *Chemical Physics Letters*, vol. 124, no. 6, pp. 0–3, 1986.
- [37] K. Seeger, *Semiconductor Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [38] J. A. E. De Broglie, L. ; Silva, "Interpretation of a recent experiment on interference of photon beams," *Phys. Rev.*, vol. 172, pp. 1284 – 1285, 1968.
- [39] M. D. F. R. S. Thomas Young, "The bakerian lecture: On the theory of light and colours," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 92, pp. 12–48, 1802.
- [40] J.J.Thomson, "Cathode rays," *Philosophical Magazine*, vol. 44, p. 293, 1897.
- [41] C. Jönsson, "Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten feinspalten," *Zeitschrift für Physik*, vol. 161, no. 4, pp. 454–474, 1961.
- [42] L. De Broglie, "Waves and quanta," *Nature*, vol. 112, no. 2815, p. 540, 1923.
-

- [43] M. Planck, “Ueber irreversible strahlungsveraenge,” *erlin: Verl. d. Kgl. Akad. d. Wiss.*, pp. 479–480, 1899.
- [44] M. Als-Nielsen, *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and sons, 2011.
- [45] J. C. Maxwell, “A dynamical theory of the electromagnetic field,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, no. January, pp. 459–512, 1864.
- [46] P. Bouguer, *Essai d optique, Sur la gradation de la lumiere*. Claude Jombert, Paris, 1729.
- [47] J. H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Augsburg, 1760.
- [48] A. Beer, “Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen fluessigkeiten,” *Annalen der Physik und Chemie*, vol. Band 86, p. 78 to 88, 1852.
- [49] A. Einstein, “Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [50] L. Meitner, “über die beta-strahl-spektra und ihren zusammenhang mit der gammastrahlung,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 11, no. August, pp. 35–54, 1922.
- [51] P. Auger, “Sur l’effet photo-electrique compose,” *J. Phys. Radium*, vol. 6, no. 6, pp. 205–208, 1925.
- [52] M. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker, and K. Olsen, “Xcom: Photon cross section database (version 1.5) [online] available: <http://physics.nist.gov/xcom> [2018, february 19],” *National Institute of Standards and Technolog*, 2010.
- [53] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, 1994.
- [54] A. H. Compton, “A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements,” *Physical Review*, vol. 21, pp. 483–502, may 1923.
- [55] A. Pais, “Einstein and the quantum theory,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 51, pp. 863–914, oct 1979.
- [56] O. Klein and Y. Nishina, “Über die streuung von strahlung durch freie elektronen nach der neuen relativistischen quantendynamik von dirac,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 853–868, nov 1929.
- [57] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley and sons, inc., 1998.
- [58] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*. North-Holland Personal library, 1995.
- [59] D. S. Sivia, *Elementary Scattering Theory*. Oxford University Press, 2011.
- [60] T.-Y. Wu and T. Ohmura, *Quantum Theory of Scattering*. Prentice-Hall International INC, 1962.

-
- [61] J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley Longman, 1994.
- [62] A. L. Patterson, “A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 46, pp. 372 – 376, 1934.
- [63] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black, and D. W. Schaefer, “Multiple Size Scale Structures in Silica – Siloxane Composites Studied by Small-Angle Scattering,” *ACS Symposium Series; American Chemical Society*, pp. 97–111, 1995.
- [64] C. A. Dreiss, K. S. Jack, and A. P. Parker, “On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: A comparison of different standard methods,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, no. 1, pp. 32–38, 2006.
- [65] B. Schummer, *Masterarbeit Charakterisierung eines Röntgenstrahls und Kleinwinkelstreuung an SiO₂ Stöber-Partikeln*. Master, Universität Würzburg, 2014.
- [66] Y. Li, R. Beck, T. Huang, M. C. Choi, and M. Divinagracia, “Scatterless hybrid metal-single-crystal slit for small-angle X-ray scattering and high-resolution X-ray diffraction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, no. 6, pp. 1134–1139, 2008.
- [67] A. R. Faruqi, “Principles and prospects of direct high resolution electron image acquisition with CMOS detectors at low energies,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, no. 31, 2009.
- [68] “Specifications eiger r 1m,” June 2018.
- [69] R. Dinapoli, A. Bergamaschi, B. Henrich, R. Horisberger, I. Johnson, A. Mozzanica, E. Schmid, B. Schmitt, A. Schreiber, X. Shi, and G. Theidel, “EIGER: Next generation single photon counting detector for X-ray applications,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 650, no. 1, pp. 79–83, 2011.
- [70] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, and P. R. Jemian, “Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41, pp. 1151–1158, aug 2009.
- [71] F. Zhang, J. Ilavsky, G. Long, J. Quintana, A. Allen, and P. Jemian, “Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41, pp. 1151–1158, 05 2009.
- [72] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, and Y. Wu, “X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 26, no. pt 2, pp. 180–184, 1993.
- [73] J. Ilavsky, “Nika: Software for two-dimensional data reduction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 45, no. 2, pp. 324–328, 2012.
- [74] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. 1990.
- [75] P. Debye, “Molecular-weight determination by light scattering,” *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 51, no. 1, pp. 18–32, 1947.
-

- [76] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, vol. 1. Cornell University Press, 1953.
- [77] S. Gerth, *Stabilität adsorbierter Polymerschichten an Grenzflächen*. Phd thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2013.
- [78] D. Paganin, *Coherent X-Ray Optics*. Oxford Science Publisher, 2006.
- [79] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, 1989.
- [80] W. H. Miller, *A treatise on crystallography*. Deighton, Cambridge, 1839.
- [81] W. H. Bragg and W. L. B. F. R. S., “The reflection of x-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [82] D. A. John Polking, Al Boggess, *Differential Equations with Boundary Value Problems*. Pearson Education, 2014.
- [83] H.-H. Perkampus, *UV VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Springer -Verlag, 1986.
- [84] N. Bohr, “On the quantum theory of line-spectra,” *D. KGL. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturvidensk. og mathem. Afd. 8. Raekke*, 1918.
- [85] T. Lyman, “The spectrum of hydrogen in the region of extremely short wave-lengths,” *Astrophysical Journal*, vol. 23, p. 181, 1906.
- [86] Z. H. Chen, S. H. Hwang, X. B. Zeng, J. Roh, J. Jang, and G. Ungar, “SAXS characterization of polymer-embedded hollow nanoparticles and of their shell porosity,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 6, pp. 1654–1664, 2013.
- [87] J. Oberdisse, W. Pyckhout-Hintzen, and E. Straube, “Structure Determination of Polymer Nanocomposites by Small Angle Scattering,” p. 397, 2009.
- [88] T. M. Allen and P. R. Cullis, “Drug delivery systems: Entering the mainstream,” *Science*, vol. 303, no. 5665, pp. 1818–1822, 2004.
- [89] L. Robert, H. Yingchao, S. Anita, T. Jing, H. Zhijian, K. A. V., and J. Rainer, “Poly(2oxazoline)s as polymer therapeutics,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 33, no. 19, pp. 1613–1631, 2012.
- [90] T. Sakai, A. Ishihara, and P. Alexandridis, “Block copolymer-mediated synthesis of silver nanoparticles from silver ions in aqueous media,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 487, pp. 84–91, 2015.
- [91] I. R. Schmolka, “A review of block polymer surfactants,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 54, no. 3, pp. 110–116, 1977.
- [92] G. Malcolm and J. Rowlinson, “The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 53, pp. 921–931, 1957.

-
- [93] R. KJELLANDER and E. FLORIN, "Water Structure and Changes in Thermal Stability of the System Poly (ethylene oxide) -Water," *Journal of Chemical Society*, vol. 77, pp. 2053–2077, 1981.
- [94] N. Graham, M. Zulfiqar, N. Nwachuku, and A. Rashid, "Interaction of poly(ethylene oxide) with solvents: 2. Water-poly(ethylene glycol)," *Polymer*, vol. 30, pp. 528–533, mar 1989.
- [95] M. B.P. and T. Bondarenko, "The hydration of polyethylene oxide and polyacrylamide in solution," *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 27, no. 3, pp. 630–634, 1985.
- [96] K. Mortensen, "Structural studies of aqueous solutions of PEO - PPO - PEO triblock copolymers, their micellar aggregates and mesophases; a small-angle neutron scattering study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 8, pp. A103–A124, jun 1996.
- [97] C. Guo, H.-Z. Liu, and J.-Y. Chen, "A Fourier transform infrared study of the phase transition in aqueous solutions of Ethylene oxide-propylene oxide triblock copolymer," *Colloid & Polymer Science*, vol. 277, pp. 376–381, apr 1999.
- [98] P. Alexandridis and T. A. Hatton, "Poly(ethylene oxide)poly(propylene oxide)poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 90, pp. 1–46, 1995.
- [99] K. Mortensen, "PEO-related block copolymer surfactants," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 183-185, pp. 277–292, jul 2001.
- [100] Y. Sasanuma, "Conformational analysis of poly (propylene oxide) and its model compound 1, 2-dimethoxypropane," *Macromolecules*, vol. 28, no. 25, pp. 8629–8638, 1995.
- [101] Z. Zhou and B. Chu, "Light-Scattering Study on the Association Behavior of Triblock Polymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Aqueous Solution Light-Scattering Measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 126, no. 1, 1988.
- [102] K. Mortensen and J. Pedersen, "Structural study on the micelle formation of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution," *Macromolecules*, vol. 26, no. 4, pp. 805–812, 1993.
- [103] K. Mortensen, W. Brown, and B. Nordén, "Inverse melting transition and evidence of three-dimensional cubatic structure in a block-copolymer micellar system," *Physical review letters*, vol. 68, no. 15, pp. 2340–2344, 1992.
- [104] K. Mortensen, "Structural Properties of Self-assembled Polymeric Aggregates in Aqueous Solutions," vol. 22, no. December 1999, pp. 2–22, 2001.
- [105] "Cadmiumsulfid; cas nr 1306-23-6," June 2018.
- [106] L. E. Brus, "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 11, p. 5566, 1983.
- [107] H. Zhao, E. Douglas, B. Harrison, and K. Schanze, "Preparation of CdS nanoparticles in salt-induced block copolymer micelles," *Langmuir*, no. 21, pp. 8428–8433, 2001.
-

- [108] D. Talapin, J. Nelson, and E. Shevchenko, "Seeded growth of highly luminescent Cd-Se/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2951–9, oct 2007.
- [109] J. Huang, P. Lianos, Y. Yang, and J. Shen, "Preparation of Zn x Cd1-x S Nanocomposites in Polymer Matrices and Their Photophysical Properties," *Langmuir*, vol. 70, no. 18, pp. 4342–4344, 1998.
- [110] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, and L. E. Brus, "Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4464–4469, 1984.
- [111] J. Ilavsky and P. R. Jemian, "Irena: Tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 2, pp. 347–353, 2009.
- [112] R. K. Williams, M. A. Simard, and C. Jolicœur, "Volume Changes for Thermally Induced Transitions of Block Copolymers of Propylene Oxide and Ethylene Oxide in Aqueous Solution as Model Systems for Hydrophobic Interaction," vol. C, no. 14, pp. 178–182, 1985.
- [113] C. Sommer, J. S. Pedersen, and P. C. Stein, "Apparent Specific Volume Measurements of Poly(ethylene oxide), Poly(butylene oxide), Poly(propylene oxide), and Octadecyl Chains in the Micellar State as a Function of Temperature.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 108, pp. 6242–6249, 2004.
- [114] L. Sandell and D. Goring, "Correlation between the temperature dependence of apparent specific volume and the conformation of oligomeric propylene glycols in aqueous solution," *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics Online*, vol. 9, pp. 115–126, 1971.
- [115] Nist, "Density of water," July 2018.
- [116] S. Moisa, G. Landsberg, D. Rittel, and J. L. Halary, "Hysteretic thermal behavior of amorphous semi-aromatic polyamides," *Polymer*, vol. 46, no. 25, pp. 11870–11875, 2005.
- [117] A. Schiener, A. Magerl, A. Krach, S. Seifert, H. G. Steinrück, J. Zagorac, D. Zahn, and R. Wehrich, "In situ investigation of two-step nucleation and growth of CdS nanoparticles from solution," *Nanoscale*, vol. 7, no. 26, pp. 11328–11333, 2015.
- [118] P. Thevenaz, U. E. Ruttimann, and M. Unser, "A pyramid approach to subpixel registration based on intensity," *IEEE Transactions on Image Processing*, vol. 7, pp. 27–41, Jan 1998.
- [119] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.
- [120] J. Tauc, "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors," *Mat. Res. Bull.*, vol. 5, no. 4, pp. 721–730, 1970.
- [121] K. K. Nanda, "Size-dependent density of nanoparticles and nanostructured materials," *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 376, pp. 3301–3302, oct 2012.

- [122] J. Rathje and W. Ruland, "Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers," *Colloid and Polymer Science Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, vol. 254, no. 3, pp. 358–370, 1976.
- [123] P. N. Hurter, J. M. Scheutjens, and T. A. Hatton, "Molecular Modeling of Micelle Formation and Solubilization in Block Copolymer Micelles. 2. Lattice Theory for Monomers with Internal Degrees of Freedom," *Macromolecules*, vol. 26, no. 19, pp. 5030–5040, 1993.

Danksagung

Ich bedanke mich bei folgenden Personen die mich bei der Erstellung dieser Doktorarbeit unterstützt haben:

- Prof. Dr. Randolf Hanke für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit und den großen Freiraum bei der Durchführung.
- meinen Eltern für die Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner Promotion.
- Dr. Stefan Gerth für sein Interesse an den von mir bearbeiteten Themen, die Unterstützung bei jedwedem Problemen sowie für die fachliche Unterstützung während dieser Arbeit. Des weiteren danke ich ihm für die Messungen am FRM-2 der 5 wtp Konzentration P123.
- Dr. Simon Zabler für die Diskussionen über verschiedenste Fragestellungen und die Unterstützung.
- Benedikt Sochor für hitzige Diskussionen, die Unterstützung bei spannenden Messzeiten und Konferenzen und vor allem für seine herzhafteste Hilfsbereitschaft.
- dem gesamten Lehrstuhl für Röntgenmikroskopie für die wertvollen Gespräche und die Unterstützung während meiner Arbeit sowie das harmonische Umfeld.
- Prof. Dr. Robert Luxenhofer für die Zusammenarbeit und das zur Verfügung gestellte Chemielabor.
- Michael Lübtow für die Hilfe bei der Präparation der Proben im Chemielabor.
- Prof. Dr. Andrey A. Rempel für die Diskussionen und Kooperation beider Lehrstühle.
- Ivan Popov für das Messen der UV-Vis Daten.
- Yulia Kuznetsova für das Messen der DLS Daten.
- Christian May für die Unterstützung im Chemielabor.
- der Mechanikwerkstatt der physikalischen Fakultät und besonders Rainer Brauner für die Hilfe beim Bau der SAXS Anlage.

Vielen Dank!

