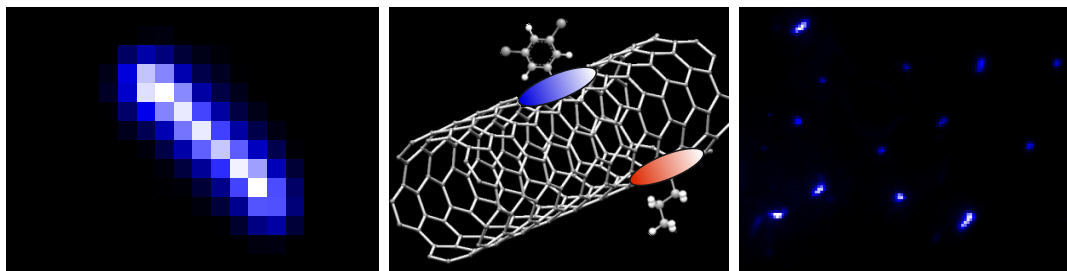


# Einzelmolekül- und Ensemble-Fluoreszenzstudien an funktionalisierten, halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren



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

vorgelegt von  
Kerstin Müller  
aus Würzburg

Würzburg, 2020



# Einzelmolekül- und Ensemble-Fluoreszenzstudien an funktionalisierten, halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren



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

vorgelegt von  
Kerstin Müller  
aus Würzburg

Würzburg, 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: \_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	5
2.1.1 Nomenklatur und Struktur . . . . .	5
2.1.2 optische Eigenschaften und Exzitonen . . . . .	7
2.1.3 Dispergierung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	12
2.2 Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	18
2.2.1 Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Diazoniumsalzen . . . . .	19
2.2.2 reduktive Alkylierung . . . . .	25
2.3 Statistik . . . . .	30
2.3.1 Grundbegriffe . . . . .	30
2.3.2 Korrelationskoeffizienten und statistische Tests . . . . .	32
<b>3 Messmethoden und experimentelles Vorgehen</b>	<b>35</b>
3.1 Photolumineszenz-Mikroskopie-Aufbau . . . . .	35
3.2 PLE-Aufbau . . . . .	38
3.3 UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	40
3.4 Präparation der Kohlenstoffnanorohrproben . . . . .	41
3.4.1 Herstellung der SWNT-Suspensionen für die Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten . . . . .	41
3.4.2 Herstellung der SWNT-Suspensionen für die Funktionalisierungsstudien . . . . .	45
3.4.3 Herstellung der Substrate für die Mikroskopie . . . . .	49
3.5 Arylierung . . . . .	51
3.6 Reduktive Alkylierung . . . . .	54
3.7 Datenverarbeitung und Datenauswertung . . . . .	62
<b>4 Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten</b>	<b>65</b>
4.1 Motivation und Stand der Forschung . . . . .	65
4.2 Probenpräparation . . . . .	67
4.2.1 Entbündelungseffizienz . . . . .	68
4.2.2 relative Photolumineszenzquantenausbeute . . . . .	70
4.2.3 PLE-Karten . . . . .	73
4.3 Einzelmoleküluntersuchung . . . . .	74
4.3.1 Mikroskopieaufnahmen . . . . .	75
4.3.2 Photolumineszenz- und Ramanmessungen . . . . .	77
4.3.3 Statistische Analyse der Messergebnisse . . . . .	83
4.4 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	88

<b>5</b>	<b>Kovalente Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren</b>	<b>91</b>
5.1	Motivation und Stand der Forschung . . . . .	91
5.2	Arylierung mit Diazoniumsalzen . . . . .	95
5.2.1	Wahl des Diazoniumsalzes . . . . .	96
5.2.2	Kinetik Modell: zweistufiger Reaktionsmechanismus . . . . .	99
5.2.3	Variation des Funktionalisierungsgrades . . . . .	110
5.3	reduktive Alkylierung . . . . .	114
5.3.1	Reproduzierbarkeit . . . . .	114
5.3.2	Einfluss des Zugabezeitpunkts der Reaktanden . . . . .	119
5.3.3	Einfluss des pH-Werts . . . . .	121
5.3.4	Einfluss der Laseranregung . . . . .	123
5.3.5	Reaktionsmechanismus: S <sub>N</sub> 2 oder radikalisch? . . . . .	124
5.3.6	Funktionalisierung mit Acetonitril . . . . .	127
5.3.7	Temperaturabhängigkeit . . . . .	132
5.3.8	thermodynamische Analyse: Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC .	136
5.3.9	Kinetik Modell: Folgereaktion . . . . .	143
5.3.10	Einzelmoleküluntersuchung: Statistik der Messergebnisse . . . . .	153
5.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	158
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>7</b>	<b>Summary and Outlook</b>	<b>167</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung</b>	<b>171</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>180</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>188</b>



# Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Abb.	Abbildung
AO	Atomorbitale
CoMoCat	Cobalt Molybdän Katalysator
( <i>engl.</i> cobalt molybdenum catalyst)	
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
( <i>engl.</i> chemical vapour deposition)	
CW	Dauerstrich
( <i>engl.</i> continuous wave)	
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DOC	Natriumdesoxycholat
( <i>engl.</i> sodium deoxycholate)	
DOS	Zustandsdichte
( <i>engl.</i> density of states)	
FRG	Funktionalisierungsreagenz
FWHM	Halbwertsbreite
( <i>engl.</i> full width at half maximum)	
HiPCO	Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid
( <i>engl.</i> high-pressure carbon monoxide)	
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
( <i>engl.</i> highest occupied molecular orbital)	
KP	Kurzpass
LP	Langpass
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
( <i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital)	
M	Vergrößerung
( <i>engl.</i> magnification)	
MWNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
( <i>engl.</i> multi-wall carbon nanotube)	
NA	Numerische Apertur
ND	Neutraldichte
NIR	naher Infrarotbereich
NU	Nukleophil
OD	Optische Dichte
PFO:BPY	Poly(9,9-di-n-octylflourenyl-2,7-diyl)-bipyridine
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregung
( <i>engl.</i> photoluminescence excitation)	
PLQY	Photolumineszenzquantenausbeute
( <i>engl.</i> photoluminescence quantum yield)	
SDS	Natriumdodecylsulfat
( <i>engl.</i> sodium dodecyl sulfate)	
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre
( <i>engl.</i> single-wall carbon nanotube)	
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Spektralbereich
( <i>engl.</i> visible)	



# 1 Einleitung

„IBM und die Fraunhofer-Gesellschaft (...) gaben gestern eine Vereinbarung über eine Partnerschaft bekannt, die die Forschung auf dem Gebiet des Quantencomputings in Deutschland fördern und entscheidend voranbringen wird. Im Rahmen der gemeinsamen Initiative wird ein IBM Q System One an einem deutschen Standort in Betrieb genommen. Es wird die erste Einrichtung dieser Art in Europa sein [1].“ Der Inhalt dieser Pressemitteilung vom 11.09.2019 verdeutlicht die zunehmende Bedeutung der Quantentechnologie, da das Konzept des Quantencomputers in Europa bisher überwiegend theoretischer Natur war [2]. So ist die Quantentechnologie dazu fähig „die komplexen Systeme in Wirtschaft und Industrie zu analysieren, die Komplexität molekularer und chemischer Wechselwirkungen zu entflechten, komplizierte Optimierungsprobleme zu bewältigen und Künstliche Intelligenz deutlich leistungsfähiger zu machen [1].“ Doch worin liegen die Vorteile von Quantencomputern gegenüber konventioneller Computer begründet?

Quantencomputer basieren auf anderen Speichereinheiten, den sogenannten „Quantum-Bits“ („Qubits“) [2]. Diese können im Gegensatz zu den „Bits“ der klassischen Computer, welche nur durch die Zustände „Null“ und „Eins“ repräsentiert sind, theoretisch unendlich viele Zustände, basierend auf den Naturgesetzen der Quantenmechanik annehmen [2]. Die „Qubits“ beschreiben hierbei ein Zwei-Zustands-System, wobei für die Dauer der Kohärenzzeit Superpositionen der Eigenzustände vorliegen können, was bedeutet, dass das „Qubit“ sich in beiden Zuständen zugleich aufhalten kann und demnach der genaue Zustand unbestimmt ist [2]. Lediglich durch die Messung wird ein eindeutiger Zustand mit einer definierten Wahrscheinlichkeit erhalten, was ein charakteristisches quantenmechanisches Prinzip darstellt. Aufgrund dieser möglichen Superposition können durch Quantencomputer Probleme der klassischen Informatik effizient behoben und somit neue Möglichkeiten aufgezeigt werden [2]. Hieraus resultiert u.a. der Bereich der Quantenkryptografie, welcher die effizienteste, realisierbare Datenverschlüsselung auf Basis von einzelnen Photonen darstellt [3]. Einzelne Photonen eignen sich hierbei besonders gut, da sie über eine hohe Mobilität verfügen [2]. Hierbei entsteht das Zwei-Zustands-System über diverse Freiheitsgrade wie u.a. der Polarisierung [2] oder der temporären Phase des Photons [4], wobei die zwei Zustände oftmals über zwei zueinander orthogonalen Polarisationsrichtungen des Photons realisiert werden.

Voraussetzung für die Verwirklichung solcher Zwei-Zustands-Systeme basierend auf Photonen sind Einzelphotonenquellen, welche garantieren, dass zu einem Zeitpunkt mit einer großen Wahrscheinlichkeit ausschließlich ein Photon emittiert wird. Einzelphotonenquellen konnten bisher mit verschiedensten Materialien verwirklicht werden, wie u.a. durch Defektstellenerzeugung in halbleitenden Verbindungen mit großer Bandlücke, wie u.a. Siliziumcarbid [5] oder in Isolatoren wie hexagonalem Bor-nitrid [6] und Diamant [7]. Jedoch konnte bislang keiner der genannten Einzelphotonenquellen allen Anforderungen für den Einsatz in der Quanteninformationstechnologie, d.h. einer Stabilität bei Raumtemperatur, einer Durchstimmbarekeit der Emission bis in den Telekommunikationsbereich von 1300 bis 1550 nm und schließlich einer hohen Emissionsstabilität genügen [8].

Ein Durchbruch diesbezüglich konnte im Jahre 2017 durch die Arbeitsgruppe von *Stephen Doorn* [8]

erzielt werden, wobei erstmals bei Raumtemperatur stabile Einzelphotonenquellen mit einer durchstimmbaren Emission im relevanten Wellenlängenbereich, einer hohen Einzelphotonenreinheit und -stabilität erzeugt werden konnten. Als Ausgangsmaterial wurden hierbei halbleitende, einwandige, funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren verwendet, an deren Oberfläche Diazoniumsalze über eine kovalente Bindung angebracht waren. Da halbleitende Kohlenstoffnanoröhren, welche eine künstliche allotrope Form des Kohlenstoffs darstellen, eine intrinsische, bei Raumtemperatur stabile Emission im nahinfraroten Bereich aufzeigen [9], haben diese sich als potentielle Kandidaten erwiesen. Nach dem Prinzip „One tube, one defect, one photon“ [10] zu einem definierten Zeitpunkt, können demnach Einzelphotonenquellen realisiert werden, welche zudem durch den Typ der verwendeten Nanoröhre und der chemischen Natur des Diazoniumsalzes über eine durchstimmbare Emission im relevanten Telekommunikationsbereich verfügen [8].

Jedoch müssen für den Einsatz von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren als Einzelphotonenquellen folgende Voraussetzungen erfüllt sein, welche im Rahmen dieser Dissertation thematisiert und behandelt werden:

1. Ein Probenherstellungsverfahren zum Erhalt stabiler SWNT-Suspensionen mit einem hohen Anteil an individualisierten Kohlenstoffnanoröhren
2. Eine Messmethodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten
3. Kenntnis des Reaktionsmechanismus der Funktionalisierungsreaktionen von halbleitenden Nanoröhren und den Reaktionsbedingungen zur Kontrolle der Reaktion und der Defektdichte

Demnach ist die vorliegende Dissertation wie folgt aufgebaut:

In **Kapitel 2** werden die zum Verständnis der Arbeit essentiellen theoretischen Grundlagen vorgestellt, wobei insbesondere auf die strukturellen und optischen Eigenschaften halbleitender Kohlenstoffnanoröhren eingegangen wird. Auch werden die hypothetischen, chemischen Reaktionsmechanismen kovalenter Funktionalisierungsreaktionen und deren Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren dargestellt.

In **Kapitel 3** werden die verwendeten Aufbauten, die daran durchgeführten Messmethoden und die experimentelle Vorgehensweise näher beschrieben. Als Messmethoden kamen die Photolumineszenzmikroskopie- und -spektroskopie, die Ramanmikroskopie und die UV-Vis-Spektroskopie zum Einsatz. Zudem werden die Herstellung der Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen, sowie die kovalenten Funktionalisierungsverfahren erläutert. Als Funktionalisierungsverfahren wurde zum einen die Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren durch Diazoniumsalze und die reduktive Alkylierung mit Iodalkanen und dem Reduktionsmittel Natriumdithionit im alkalischen Medium durchgeführt.

Die Resultate dieser Dissertation werden in den **Kapiteln 4** und **5** dargestellt. Das **Kapitel 4** beschreibt das Probenherstellungsverfahren mittels welchem stabile Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen mit einem hohen Anteil an einzelnen Nanoröhren erhalten werden konnten. Zudem wird die im Rahmen dieser Dissertation neuentwickelte Methodik zur Unterscheidung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten mithilfe der Photolumineszenz- und Ramanmikroskopie basierend auf einer

statistischen Analyse, vorgestellt. Es konnte beobachtet werden, dass anhand der entwickelten Methodik mit einer signifikanten Wahrscheinlichkeit zwischen einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre und einem Aggregat differenziert werden kann.

Im **Kapitel 5** werden die Ergebnisse zur kovalenten Funktionalisierung der halbleitenden (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren, d.h. zur Arylierung und reduktiven Alkylierung dargestellt, wobei insbesondere auf die Reaktionsmechanismen eingegangen wird, da diese noch unzureichend verstanden sind. Im Rahmen der hierbei durchgeführten Experimente konnten neue Erkenntnisse bezüglich der Reaktionsmechanismen, sowie zusätzlich zu den Reaktionsbedingungen im Falle der reduktiven Alkylierung erhalten werden, wobei u.a. erstmals in der Literatur eine neuartige Funktionalisierung mit Acetonitril unter den vorhandenen reduktiven Bedingungen nachgewiesen werden konnte.

In **Kapitel 6** und **Kapitel 7** erfolgt schließlich eine Zusammenfassung der Dissertation in deutscher und englischer Sprache.



## 2 Theoretische Grundlagen

Das Ziel dieses Kapitels ist es, die für das Verständnis der Forschungsarbeiten, wie sie im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden, notwendigen theoretischen Grundlagen, darzustellen. Hierbei wird auf die Struktur und photophysikalischen Eigenschaften einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, sowie deren Dispergierverhalten eingegangen. Anschließend werden die chemischen Hintergründe der eingesetzten Funktionalisierungsreaktionen, d.h der Arylierung und der reduktiven Alkylierung von Kohlenstoffnanoröhren, deren Ergebnisse in Kapitel 5 dargestellt sind, aufgezeigt. Zuletzt erfolgt eine Zusammenstellung über statistische Grundlagen, um die statistische Analyse, welche in Kapitel 4.3.2 vorgestellt wird, nachvollziehen zu können.

### 2.1 Kohlenstoffnanoröhren

#### 2.1.1 Nomenklatur und Struktur

Kohlenstoffnanoröhren stellen eine allotrope Modifikation des Elements Kohlenstoff dar [9]. Aufgrund deren Struktur, welche formal als aufgerollte Graphenlage vorgestellt werden kann [9], besitzen sie charakteristische, einzigartige optische und elektronische Eigenschaften. Dies ist auch der Tatsache geschuldet, dass sie als nanoskalige Verbindung eine Sonderform einnehmen und weder zu den Festkörpern, noch zu den klassischen Molekülen zugeordnet werden können.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass aus mehreren einwandigen Kohlenstoffnanoröhren eine mehrwandige Nanoröhre resultiert (*engl. multi-wall carbon nanotube, MWNT*). Da in dieser Arbeit jedoch ausschließlich einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*engl. single-wall carbon nanotube, SWNT*) als Ausgangsmaterial dienen, wird lediglich auf diese eingegangen. Da die Struktur der Kohlenstoffnanoröhre formal als aufgerollte Graphenlage dargestellt werden kann, existieren je nach Art des Aufrollens zahlreiche verschiedene Unterklassen, weshalb sich ein einheitliches Modell zur Klassifizierung dieser etabliert hat. *Saito et al.* [9] entwickelten hierzu ein Vektormodell, wobei zwei Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  eingeführt werden, welche die Elementarzelle im hexagonalen Graphengitter definieren. Der chirale Aufrollvektor  $\vec{C}$  resultiert sodann aus einer Linearkombination dieser beiden Einheitsvektoren mit der Beziehung

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \text{ mit } n, m \in \mathbb{N}_0 \text{ und } m \leq n \quad (2.1)$$

Hierbei sind  $n$  und  $m$  Indizes, welche als Deskriptorenpaar  $(n,m)$  den Chiralitätstyp der Kohlenstoffnanoröhre eindeutig klassifizieren, woraus die Bezeichnung  $(n,m)$ -SWNT resultiert. Mittels des Deskriptorenpaares und der Gitterkonstante  $a_0$  kann der Durchmesser  $d$  der SWNT über den Betrag des Aufrollvektors nach dem Zusammenhang

$$d_{\text{SWNT}} = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_0 \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (2.2)$$

ermittelt werden. Die Gitterkonstante  $a_0$  entspricht hierbei der Bindungslänge von Kohlenstoffatom zu dessen direkt benachbartem Kohlenstoffatom mit  $a_0 = 142 \text{ nm}$  [11]. Der Durchmesser der (6,5)-SWNT, welche als Ausgangsmaterial dieser Dissertation dient, liegt demnach bei ca. 0,747 nm. Im Hinblick auf ermittelte Längen von Kohlenstoffnanoröhren, welche sich zwar stark durch das verwendete Herstellungsverfahren unterscheiden und somit im Falle des Schermischverfahrens Medianlängen von 1,55  $\mu\text{m}$  [12], bei starker Beschallung jedoch noch mindestens 130 nm annehmen [13], wird das große Aspektverhältnis und die quasi-eindimensionale Natur der SWNTs deutlich.

Je nachdem in welchem Verhältnis  $n$  und  $m$  zueinander stehen, lassen sich drei verschiedene Klassen von Kohlenstoffnanoröhren anhand der Form des Graphengitters entlang des Umfangs, definieren. Diejenigen Kohlenstoffnanoröhren, welche der Beziehung  $n = m$  gehorchen, werden als Lehnstuhlröhren bezeichnet. Solche, bei denen  $m = 0$  ist, nennt man Zick-Zack-Röhren [9]. Im Falle von  $n \neq m$  liegen chirale Kohlenstoffnanoröhren vor [9], wie bei der in dieser Dissertation verwendeten (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre.

Senkrecht zum Aufrollvektor ist der Translationsvektor  $\vec{T}$  definiert, welcher zusammen mit dem chiralen Aufrollvektor die Translationselementarzelle der Kohlenstoffnanoröhre aufspannt. Dieser kann analog des chiralen Aufrollvektors als Linearkombination der Basisvektoren folgendermaßen dargestellt werden:

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{d_R} \cdot \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R} \cdot \vec{a}_2 \quad (2.3)$$

$d_R$  ist hierbei der größte gemeinsame Teiler von  $(2m+n)$  und  $(2n+m)$ .

Die Länge des Translationsvektors ist über dem Zusammenhang

$$|\vec{T}| = \frac{|\vec{C}|\sqrt{3}}{d_R} \quad (2.4)$$

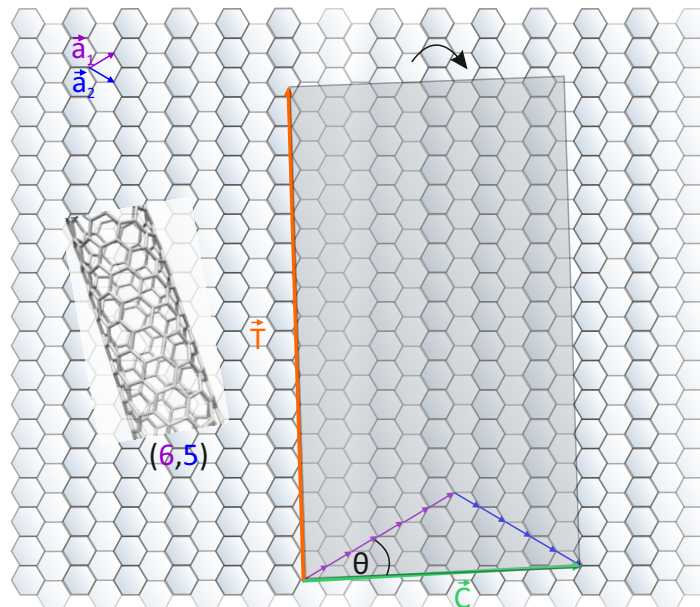
definiert [9].

Eine weitere wichtige Spezifikation der Kohlenstoffnanoröhren ist der chirale Winkel, welcher sich zwischen dem Aufrollvektor  $\vec{C}$  und dem Einheitsvektor  $\vec{a}_1$  befindet und über die Beziehung

$$\cos\Theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.5)$$

ausgedrückt werden kann. Der Winkel nimmt für die unterschiedlichen Nanoröhrentypen verschiedene Werte an. So beträgt dieser für Zick-Zack-Röhren  $\cos\Theta = 0^\circ$ , für Lehnstuhl-Röhren  $\cos\Theta = 30^\circ$  und für chirale Röhren liegt der Betrag zwischen den genannten Werten. Der chirale Winkel der (6,5)-SWNT beträgt demnach  $27^\circ$  [9].

Das Vektormodell zur Klassifizierung der Kohlenstoffnanoröhren ist in nachfolgender Abbildung 2.1, am Beispiel der (6,5)-SWNT, dargestellt.

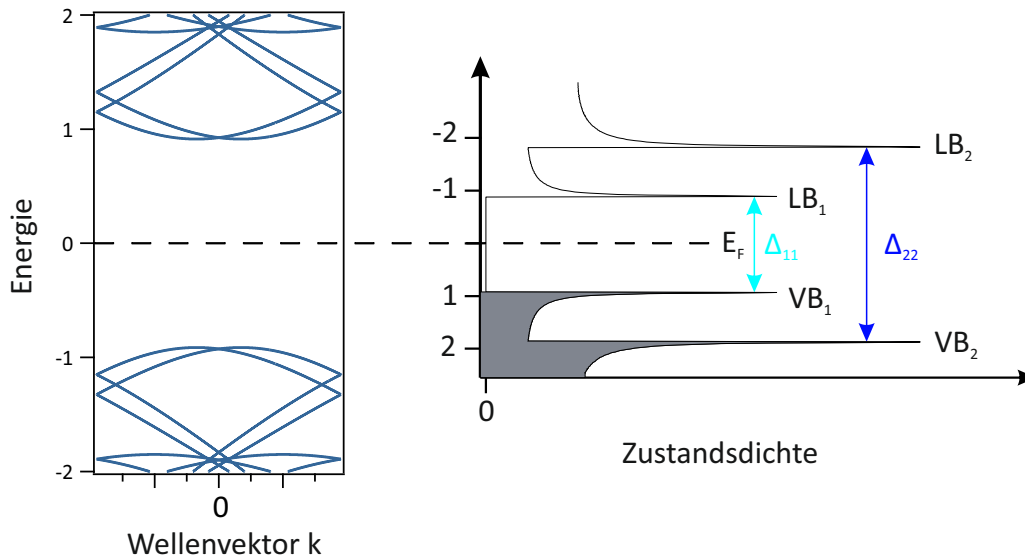


**Abbildung 2.1:** Vektormodell nach *Saito et al.* [9] zur Klassifizierung der Kohlenstoffnanoröhren am Beispiel der (6,5)-SWNT. Gezeigt sind die Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ , welche den Chiralitätsvektor  $\vec{C}$  definieren, der zusammen mit dem Translationvektor  $\vec{T}$ , welcher senkrecht zu  $\vec{C}$  orientiert ist, die Elementarzelle aufspannt. Der Aufrollvorgang der markierten Graphen-Elementarzelle erfolgt entlang des Chiralitätsvektors. Gezeichnet nach *Saito et al.* [9]

## 2.1.2 optische Eigenschaften und Exzitonen

In diesem Kapitel soll auf die optischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren eingegangen werden. Die quasi-eindimensionale Natur der Kohlenstoffnanoröhren ruft einen Krümmungseffekt im  $\pi$ -Elektronensystem hervor und führt zu periodischen Randbedingungen entlang des Umfangs [9]. Hieraus resultiert eine Quantisierung der elektronischen Wellenfunktion (*engl. confinement*) [9]. Diese Quasi-Eindimensionalität beeinflusst stark die elektronische Bandstruktur der Nanoröhren, welche die für

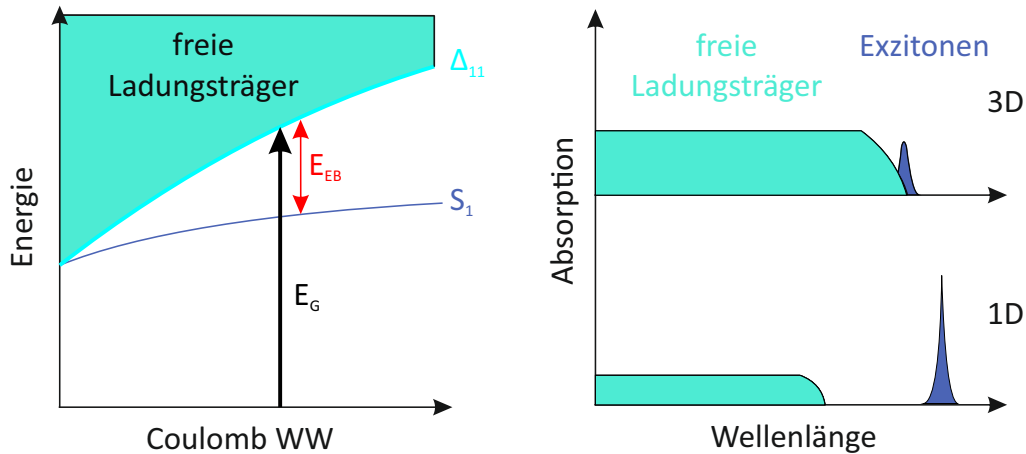
eindimensionale Systeme charakteristischen diskreten Maxima der Zustandsdichte, die sogenannten *Van-Hove-Singularitäten*, aufweisen [9]. In Abbildung 2.2 ist ein Ausschnitt der Bandstruktur und der Zustandsdichte einer (6,5)-SWNT, jedoch ohne Berücksichtigung einer Teilchen-Teilchen Wechselwirkung, dargestellt. Im Einteilchenbild kann demnach die optische Anregung als ein elektronischer Übergang, zwischen zwei *Van-Hove-Singularitäten* verstanden werden, wobei freie Ladungsträger entstehen.



**Abbildung 2.2:** Ausschnitt des Banddiagramms und Zustandsdichte der halbleitenden (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre im Einteilchenbild mit den erlaubten Übergängen  $\Delta_{11}$  und  $\Delta_{22}$

Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass diesem Übergang Auswahlregeln zugrunde liegen, weshalb nur Übergänge zwischen den Subbändern mit denselben Indizes dipolerlaubt sind [14]. Diese sind in Abbildung 2.2 mit  $\Delta_{11}$  und  $\Delta_{22}$  gekennzeichnet. Ursache hierfür ist die starke Polarisationsabhängigkeit der Anregung. Für senkrecht zur Röhrenachse polarisiertes Licht, sind auch Übergänge zwischen Subbändern unterschiedlicher Indizes anregbar, welche jedoch schwach ausgeprägt sind [15]. Für eine genauere Beschreibung der optischen Anregung von Kohlenstoffnanoröhren muss die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung im Vielteilchenbild berücksichtigt werden [16]. Im deutlichen Gegensatz zu dreidimensionalen Festkörpern werden in SWNTs, anstelle von freien Ladungsträgern zum Großteil stark gebundene Elektronen-Loch-Paare, die sogenannten Exzitonen gebildet [14], da in eindimensionalen Strukturen die Coulomb-Wechselwirkungen deutlich verstärkt werden [17]. Die Exzitonen sind hierbei, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, um einen Energiebetrag, welcher als Exzitonenbindungsenergie bezeichnet wird, gegenüber dem freien Ladungsträgerkontinuum energetisch herabgesetzt. Diese Exzitonenbindungsenergie skaliert mit dem Betrag der Coulomb-Wechselwirkung und ist demzufolge stark abhängig von der Umgebung [14] [18]. Zudem zeigt sie eine Abhängigkeit bezüglich des Durchmessers der SWNT. Aufgrund des großen Betrags der Exzitonenbindungsenergie, welcher gemäß Studien [17] bei ca. 400 meV liegt, sind Exzitonen bei Raumtemperatur (Vgl.  $k_B T = 25$  meV) stabil und können anstelle von freien Ladungsträgern, welche die Majoritätsspezies in dreidimensionalen Halbleitern darstellen, da die Exzitonenbindungsenergie bei diesen nur wenige meV beträgt [14], beobachtet werden.





(a) Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie von der Coulomb-Wechselwirkung (b) Absorption in 3D und 1D Strukturen mit den jeweiligen Majoritätsspezies

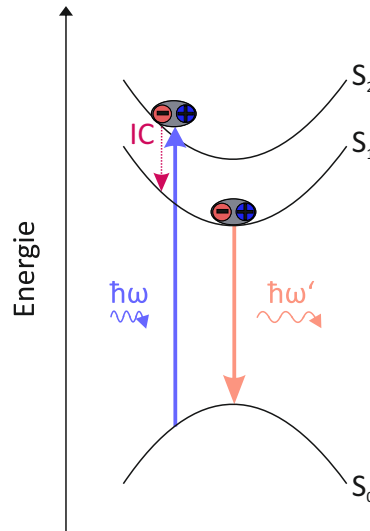
**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie  $E_{EB}$  des  $S_1$ -Exzitons und der Bandlücke  $E_G$  von der Coulomb-Wechselwirkung (a) und Aufzeigen der präsenten Ladungsträgern in 3D und 1D Strukturen bei Anregung (b). Gezeichnet nach *Guldi et al.* [14]

Zudem sind Exzitonen sehr mobil, wobei sie sich jedoch nur eindimensional entlang der Röhrenachse bewegen können, da eine vollständige Delokalisierung der Exzitonenwellenfunktion entlang des Umfangs der Kohlenstoffnanoröhre gegeben ist. Hierbei liegt die Diffusionslänge des Exzitons je nach Bedingungen im Bereich von 90-600 nm [19][20][21]. Berechnungen bezüglich der Bandstruktur von SWNTs haben gezeigt, dass das erste Valenz- und Leitungsband der (6,5)-SWNT jeweils zweifach entartet ist, woraus aufgrund des Spins des Elektrons und des Lochs jeweils vier Singulett- und vier Triplett-Zustände resultieren [22]. Die Triplett-Zustände liegen hierbei energetisch tiefer im Vergleich zu den Singulett-Zuständen [22]. Jedoch ist aufgrund der Symmetrierauswahlregeln unter Standardbedingungen nur einer dieser beschriebenen Zustände, der sogenannte  $S_1$ -Zustand optisch aktiv [23], welcher gemäß der Regel von Kasha [24] den Ausgangszustand für die Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren darstellt und die PL- und Absorptionsspektren der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren dominiert. Die optisch inaktiven Zustände werden als dunkle Exzitonen bezeichnet [22], welche im Hinblick der Erzeugung von  $sp^3$ -Defekten, eine wesentliche Rolle einnehmen [25], wie nachfolgend erläutert wird.

#### Photolumineszenzspektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren

Halbleitende Kohlenstoffnanoröhren können aufgrund deren elektronischer Bandlücke photolumineszieren [26] [17]. Der Prozess der Photolumineszenz kann anhand Abbildung 2.4 folgendermaßen beschrieben werden. Zunächst erfolgt eine optische Anregung in einen exzitonen Zustand. Hierbei wird in spektroskopischen Untersuchungen überwiegend in den energetisch höher liegenden zweiten exzitonen Zustand, den sogenannten  $S_2$ -Zustand und nicht direkt in den  $S_1$ -Zustand angeregt, um das Emissionslicht von unerwünschtem Anregungslicht trennen zu können, da SWNTs über einen geringen Stokes-Shift zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge des  $S_1$ -Exzitons verfügen [14]. Nach erfolgter Anregung in den  $S_2$ -Zustand, relaxiert das angeregte Exziton mit einer sehr geringen Zeitkonstante von ca. 40 fs [27] strahlungslos in den  $S_1$ -Zustand, was als interne Konversion (*engl. internal conversion, IC*) bezeichnet wird. Aufgrund der geringen Zeitkonstante dieses Prozesses ist gemäß Studien die Effizienz der IC bei nahezu 100 % [28]. Diese Energie wird durch Interaktion mit

Phononen an das Gitter abgegeben. Im Minimum des ersten exzitonischen Subbands kann sodann gemäß der Regel von Kasha [24] eine strahlende Rekombination von angeregtem Elektron und Loch in den  $S_0$ -Grundzustand erfolgen, wobei ein Photon mit der Energie der Bandlücke von  $S_1$  ausgesendet wird [14]. Es ist zu berücksichtigen, dass in Abbildung 2.4 lediglich ein Ausschnitt der strahlenden bzw. nicht-strahlenden Prozesse dargestellt ist.



**Abbildung 2.4:** Vorgang der Photolumineszenz der Kohlenstoffnanoröhre als direkte Halbleiter. Nach Absorption eines Photons mit der Energie  $\hbar \omega$  wird ein angeregtes Elektron-Loch-Paar, was als Exziton bezeichnet wird, generiert. Dieses kann über den Prozess der internen Konversion strahlungslos in den ersten exzitonischen Zustand übergehen und schließlich von diesem strahlend in den Grundzustand  $S_0$  zerfallen, wobei ein Photon mit der Energie  $\hbar \omega'$  emittiert wird. Gezeichnet nach *Min et al.* [29] mit Anpassung auf das quasi-eindimensionale System der Kohlenstoffnanoröhre

Die Photolumineszenzquantenausbeute (*engl. photoluminescence quantum yield, PLQY*) stellt einen wichtigen Parameter bei der Analyse von Kohlenstoffnanoröhren dar, da diese wie frühere Studien zeigen, äußerst niedrige Werte im Bereich von 0,01 - 0,1 % [26] [30] und auch in aktuelleren Studien mit optimierter Probenpräparation, maximal 1 % [31] annimmt. Die dominierende Ursache hierfür sind die erwähnten effektiven, kompetitierenden nichtstrahlenden Zerfallskanäle wie die interne Konversion [30], welche in der Photolumineszenzquantenausbeute über folgenden Zusammenhang zu berücksichtigen sind [14].

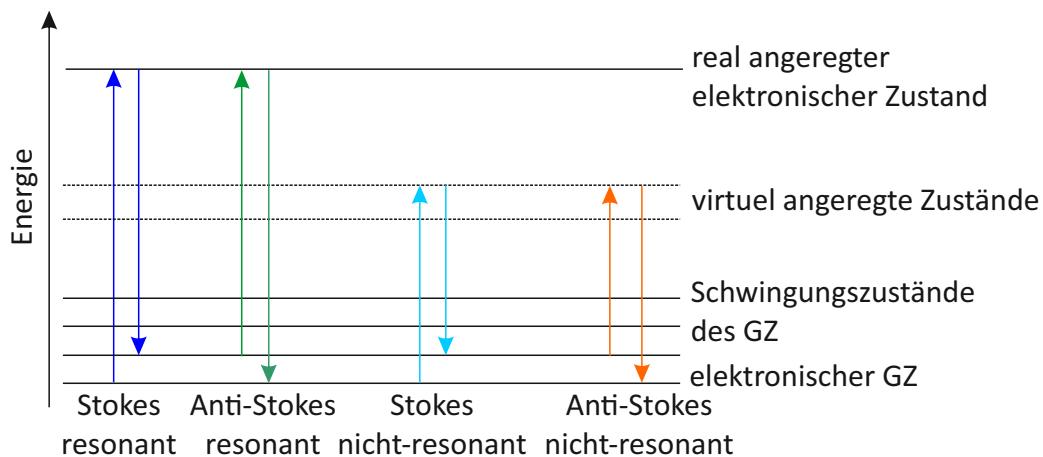
$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{Abs}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i,\text{nr}}} = \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.6)$$

$k_{\text{rad}}$  ist hierbei die Geschwindigkeitskonstante für strahlende und  $\sum_i k_{i,\text{nr}}$  für nicht-strahlende Prozesse.

Die Photolumineszenzquantenausbeute  $\phi_{\text{PL}}$  beschreibt demnach das Verhältnis der emittierten Photonen  $N_{\text{PL}}$  zur Anzahl der absorbierten Photonen  $N_{\text{Abs}}$ .

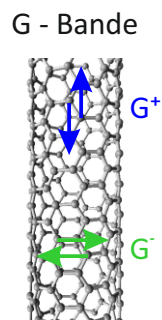
### Ramanspektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren

Vorab ist zu erwähnen, dass die Theorie dieses Unterkapitels, sofern nicht anders gekennzeichnet, aus der Literatur von *Dresselhaus et al.* [11] stammt. Neben der Photolumineszenzspektroskopie können mithilfe der Raman-Spektroskopie Informationen über die Schwingungseigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren erhalten werden. Wie bereits in 2.1.2 bei der Beschreibung des Prozesses der Photolumineszenz erwähnt, wird nach erfolgter Absorption, die Energie des Prozesses der nicht-strahlenden internen Konversion durch eine Exziton-Phonon-Kopplung an das Gitter abgegeben. Phononen stellen quantisierte Gitterschwingungen dar, welche über einen definierten Impuls und Energie verfügen. Bei der Exziton-Phonon-Kopplung wird das angeregte Exziton gestreut, indem es Phononen absorbiert oder emittiert und somit in ein Gleichgewicht mit dem Gitter übergeht. Den Prozess der Absorption von Phononen wird hierbei als Anti-Stokes-Prozess bezeichnet, während man die Emission von Phononen als Stokes-Prozess definiert. Raman-Spektren stellen demnach die Streuintensität als eine Funktion der energetischen Differenz zwischen dem gestreuten Photon relativ zum absorbierten Photon dar. Entspricht hierbei die Energie des einfallenden Photons oder des gestreuten Photons dem Übergang zweier Van-Hove-Singularitäten, so wird dies als resonante Ramanstreuung bezeichnet. Liegt keine Resonanzbedingung vor, kann der Übergang im Streuprozess als ein Übergang zu einem virtuellen Zustand verstanden werden, dessen Intensität um einen Faktor von ca.  $10^3$  geringer ist als im Vergleich zur resonanten Ramanstreuung. Abbildung 2.5 zeigt die möglichen resonanten und nicht-resonanten Stokes- und Anti-Stokes Ramanprozesse.



**Abbildung 2.5:** schematisches Energiediagramm zur Visualisierung der resonanten und nicht-resonanten Raman-Streuprozesse mit Stokes- und Anti-Stokes Ereignis. Gezeichnet nach *Baker et al.* [32]

Erst aufgrund des resonanten Raman-Effekts können Streusignale von einzelnen SWNTs erhalten werden, da die erwähnten Van-Hove-Singularitäten einen großen Streuquerschnitt aufweisen. Ist die Anzahl der Phononen, welche am Streueignis beteiligt sind  $\geq 1$ , so spricht man von Ramanprozessen höherer Ordnung. Da im Rahmen dieser Dissertation jedoch lediglich die  $G^+$ -Bande betrachtet wird, welche aus einem Prozess 1. Ordnung resultiert, wird ausschließlich auf Ramanprozesse 1. Ordnung eingegangen. Die erwähnte G-Bande, deren Bezeichnung sich analog der elektronischen Eigenschaften von Graphen ableitet, repräsentiert die C-C-Streckschwingung und ist somit auch in Ramanspektren der SWNTs präsent. Im Falle von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren ist, wie Abbildung 2.6 zeigt, aufgrund des Krümmungseffekts und der damit verbundenen Aufhebung der Gittersymmetrie, eine Aufspaltung der G-Bande in die  $G^+$ -Bande, welche die longitudinale C-C-Streckschwingung, d.h. entlang der SWNT-Achse und in die  $G^-$ -Bande erkennbar, die die transversale C-C-Streckschwingung entlang des Röhrenumfangs darstellt.



**Abbildung 2.6:** Aufspaltung der G-Bande in die  $G^+$ -Bande resultierend aus der longitudinalen C-C-Streckschwingung und in die  $G^-$ -Bande, welche die transversale C-C-Streckschwingung repräsentiert. Gezeichnet nach Dresselhaus et al. [11]

Da die  $G^+$ -Bande, welche bei einer charakteristischen Frequenz von  $1590 \text{ rel.cm}^{-1}$  zu verzeichnen ist, die longitudinale Schwingung darstellt, ist deren Frequenz unabhängig vom Durchmesser und chiralen Winkel der SWNT. Jedoch ist die Intensität der  $G^+$ -Bande stark von der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Photons und damit der Ausrichtung der SWNT abhängig [33]. Die  $G^-$ -Bande ( $1570 \text{ rel.cm}^{-1}$ ), welche die transversale C-C Schwingung repräsentiert, skaliert aufgrund des Krümmungseffekts mit dem Durchmesser und ist besonders im Fall von metallischen SWNTs, aufgrund der Kopplung der Phononen mit den in Metallen zahlreich vorhandenen freien Elektronen, stark ausgeprägt. Demnach ist das Intensitätsverhältnis von der  $G^+$ - zur  $G^-$ -Bande nahezu 1:1, während bei halbleitenden SWNTs die Intensität der  $G^+$ -Bande deutlich gegenüber der Intensität der  $G^-$ -Bande dominiert. Da die Intensität der  $G^+$ -Bande stark von der Polarisation der einfallenden Photonen relativ zur SWNT-Achse [33] und von der Stärke der energetischen Resonanz zwischen einfallendem bzw. gestreutem Photon und dem energetischen Zustand der Kohlenstoffnanoröhre abhängig ist, kann die Intensität der  $G^+$ -Bande zur Differenzierung zwischen einer einzelnen SWNT und einem Bündel herangezogen werden, da die Wahrscheinlichkeit in einem Bündel größer ist, eine SWNT anzutreffen, deren Ausrichtung und elektronische Resonanzbedingung mit dem einfallenden Photon übereinstimmt, weshalb die Intensität der  $G^+$ -Bande im Vergleich zu einer einzelnen, willkürlich orientierten SWNT höher ist [34]. Demnach sollte die Intensität der  $G^+$ -Bande in erster Näherung ein gutes Maß für die Absorption darstellen, weshalb, wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt, deren Intensität zur Ermittlung der relativen Photolumineszenzquantenausbeute herangezogen wurde.

### 2.1.3 Dispergierung von Kohlenstoffnanoröhren

Neben der Auswirkungen der quasi-eindimensionalen Natur der Kohlenstoffnanoröhren auf deren optische Eigenschaften, hat diese zudem eine Zunahme der intermolekularen attraktiven Wechselwirkungen zur Folge, weshalb SWNTs überwiegend als Bündel oder Aggregate vorliegen [35]. Die attraktiven Wechselwirkungen beruhen hierbei auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, einer Unterkategorie der Van-der-Waals-Wechselwirkungen [36]. Deshalb benötigt man für den Erhalt einer stabilen Kohlenstoffnanoröhrensuspension mit vereinzelt Röhren zum einen mechanische Energie [36], welche die Entbündelung der Röhren ermöglicht und zum anderen anschließend ein Dispergiermittel, welches die Kohlenstoffnanoröhren umgibt und diese somit nachwirkend voneinander separiert. Auch ist das Dispergiermittel essentiell um die hydrophoben Kohlenstoffnanoröhren in ein hydrophiles Medium

zu überführen [37]. Wie diese Wechselwirkung zwischen Tensid und Kohlenstoffnanoröhre explizit erfolgt, wird u.a. in diesem Kapitel näher erläutert. Einen großen Einfluss auf die Dispergier- und Entbündelungseffizienz, sowie die Photolumineszenzquantenausbeute hat das Kohlenstoffnanoröhrohrmaterial, dessen Eigenschaften stark von dem verwendeten Herstellungsverfahren abhängig sind. In dieser Dissertation kamen drei verschiedene Nanoröhrruße zum Einsatz, welche auf verschiedene Weise hergestellt wurden.

### CoMoCat

Das kommerzielle CoMoCat-Material wird mittels des CVD Prozesses (chemische Gasphasenabscheidung, engl. *chemical vapour deposition*) hergestellt. Als Kohlenstoffquelle dient Kohlenstoffmonoxid, welches bei einem Druck von 1-10 atm in einen Quarzglasreaktor geleitet wird. Die Nanoröhren wachsen bei einer Temperatur von 700-950°C durch die Zersetzung von Kohlenstoffmonoxid auf Katalysatorpartikeln auf. Als Katalysator kommt hierbei ein Siliziumdioxid- in Verbindung mit einem Cobalt-Molybdän-Gemisch zum Einsatz, von welchem sich der Name des Rußes ableitet [38] [39] [40].

Da über das Verhältnis von Cobalt zu Molybdän aber auch über die Prozessparameter, wie Druck und Temperatur, gezielt chiralitätsangereicherte Proben mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden können [41], ist dieses Verfahren besonders für die Benutzung von monochiralen Proben von zentraler Bedeutung. Der Herstellungs- und Aufbereitungsprozess ist hierbei auf die Synthese von (6,5)-SWNTs ausgelegt. Demnach enthält auch das in der vorliegenden Dissertation verwendete Material einen Anteil an halbleitenden SWNTs von 95 % wovon mindestens 41 % (6,5)-SWNTs einnehmen [42], was sich mit dem Wert, welcher durch Multi-Peak-Anpassung des Extinktionsspektrums der CoMoCat-Suspension ermittelt wurde, (Abbildung 3.5), deckt. Die Durchmesser-Verteilung, welche von 0,7 nm bis 0,9 nm reicht ist dementsprechend gering [42]. Die Restmenge setzt sich u.a. aus Katalysatorrückständen, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, amorphen Kohlenstoff und anderen Chiralitäten zusammen, weshalb eine nachfolgende Aufbereitung von Nöten ist. Diese Aufbereitung erfolgt u.a. mittels oxidativer Prozesse, wie durch Zugabe von Flusssäure, um das Siliziumdioxid zu entfernen [40][39]. Zwar können durch diese Prozesse große Anteile an Verunreinigungen, wie Katalysatorrückstände und amorpher Kohlenstoff effektiv entfernt werden, jedoch werden auch die SWNTs beschädigt, wie Untersuchungen gezeigt haben [43]. Eine neben der Durchmesser-Verteilung wichtige Spezifikation von CNT-Materialien ist die mittlere SWNT-Länge, welche mit einem Wert von 1 µm angegeben wird [42].

### HiPCO roh

Der HiPCO-Prozess basiert auf dem Boudouard Gleichgewicht [44]. Hierbei wird die Kohlenstoffquelle bei einem Hochdruckprozess (30 atm) bei einer Temperatur von 900-1100 °C durch die Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoff erzeugt [44]. Die Reaktion findet auf der Oberfläche von Eisen-Katalysatorpartikeln statt, weshalb man im resultierenden Produktrohmaterial, Stoffmengenverhältnisse von C:Fe zwischen 5:1 und 10:1, einen Kohlenstoffanteil von 52-68 m% und einen hohen Eisenanteil von 48-32 m% auffindet [45] [44]. Das in dieser Dissertation verwendete kommerzielle HiPCO Rohmaterial ist nicht aufbereitet, weshalb zum einen von einem entsprechenden Restanteil an Eisen auszugehen ist aber auch von einer geringeren Defektdichte der Kohlenstoffnanoröhren. Da der HiPCO-Prozess nicht auf die Herstellung monochiraler Proben ausgelegt ist, enthält das resultierende Material im Vergleich zu CoMoCat SG65 eine höhere Anzahl an Chiralitäten, wie der Multi-Peak-Fit in Abbildung 3.6 zeigt. Das HiPCO-Material hat einen mittleren Durchmesser von 0,93 nm und gemäß TEM-Aufnahmen ebenfalls eine mittlere SWNT-Länge von 1 µm [45].

## CVD

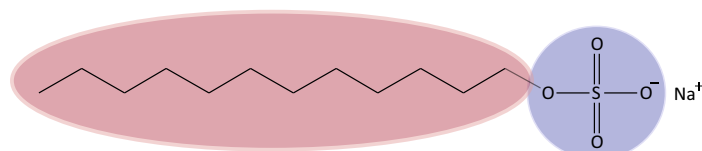
Das in dieser Arbeit genutzte CVD-Material, wurde basierend auf dem CoMoCat-Prozess von *Matthias Kastner* [46] synthetisiert. Jedoch fanden im Vergleich zum kommerziellen CoMoCat SG65 Material keine weiteren Aufreinigungsschritte statt. Bei einer Reaktionstemperatur von 725 °C und einem Druck von 12 mbar wurden basierend auf der Kohlenstoffquelle Ethanol und mithilfe des Katalysatormischungs aus Eisen zu Cobalt von 3:1, die Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Über die Zusammensetzung des Katalysators fand eine Anreicherung an (6,5)-SWNTs statt. Da jedoch aufgrund der Tatsache, dass es sich um ein unaufbereitetes Rohmaterial handelt, ein größerer Anteil an Katalysatorrückständen, amorpher Kohlenstoff und etwaigen Fremdstoffen vorhanden ist, ist im Vergleich zum kommerziellen CoMoCat SG65 Material von einem deutlichen geringeren Anteil an (6,5)-SWNTs auszugehen. Wie die Tabelle 1.1. und der Multi-Peak-Fit in Abbildung 3.7 zeigen, liegt der Anteil des (6,5)-SWNT-Gehalts des CVD-Materials zwischen den Anteilen von CoMoCat SG65 und HiPCO roh, da das Herstellungsverfahren zwar an den CoMoCat-Prozess angelehnt ist, jedoch keine weiteren Aufbereitungsschritte stattfinden, um diverse andere Chiralitäten und Fremdstoffe zu entfernen.

Wie bereits erwähnt sind Dispergiermittel essentiell um kolloidal, stabile Suspensionen mit vereinzelten SWNTs herstellen zu können.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Dispergiermitteln Natriumdodecylsulfat (engl. *sodium dodecyl sulfate, SDS*) und Natriumdesoxycholat (engl. *sodium deoxycholate, DOC*) im wässrigen Medium handelt es sich um anionische Amphiphile. Diese Tenside bilden, sofern deren Konzentration, die der kritischen Mizellenkonzentration erreicht, Mizellen aus, bei welchen sich die hydrophilen Gruppen zum wässrigen Milieu und die hydrophoben Anteile zu den SWNTs ausrichten und somit eine erneute Aggregation verhindern [47]. Zur Herstellung der wässrigen Tensidlösungen wurde millipore Wasser verwendet, welches an einer Milli-Q-Wasseraufbereitungspumpe entnommen wurde und dem Typ 1 nach ASTM entspricht. Im organischen Medium mit dem Lösungsmittel Toluol wurde als Dispergiermittel das Copolymer PFO:BPY (Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)]) eingesetzt. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Tenside SDS und DOC und das Copolymer PFO:BPY näher vorgestellt.

## SDS

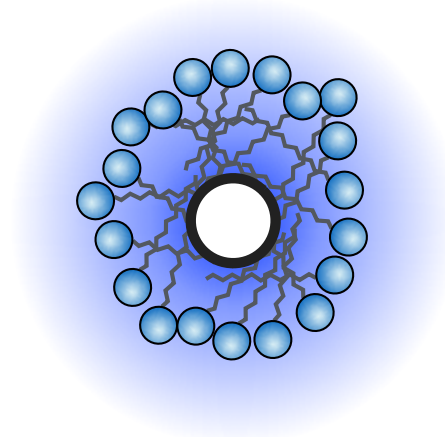
Natriumdodecylsulfat (engl. *sodium dodecyl sulfate, SDS*) setzt sich aus einer hydrophoben linearen Kohlenwasserstoffkette mit zwölf C-Atomen und einer hydrophilen Sulfatgruppe zusammen [48]. Durch diese unverzweigte Alkylkette sind die SDS-Moleküle flexibel bewegbar, weil sich jede Einfachbindung um die Bindungsachse orientieren kann [26] [49]. In nachfolgender Abbildung 2.7 ist die Strukturformel von SDS dargestellt.



**Abbildung 2.7:** Strukturformel von SDS mit polarer Kopfgruppe (blau) und unpolarer Kohlenwasserstoffkette (rot). Gezeichnet nach Strukturformeln in [48] und *Hilmer et al.* [49]

Molekulardynamische Berechnungen von *O'Connell et al.* [26] zeigten, dass die Stabilisierung der SWNTs durch SDS oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration durch Bildung von SDS-Halbzyklindern via hy-

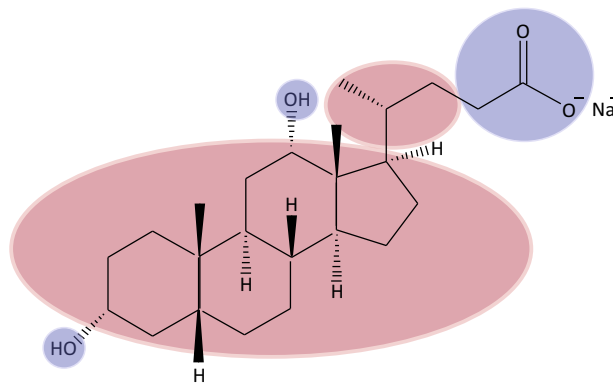
drophober Wechselwirkungen erfolgt, wobei die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten zu den SWNTs und die hydrophilen Kopfgruppen zum wässrigen Medium ausgerichtet sind [26] [50], wie in Abbildung 2.8 dargestellt ist.



**Abbildung 2.8:** Querschnitt der Mizellenstruktur von SDS-Molekülen oberhalb der CMC auf einer SWNT mit kleinem Durchmesser

## DOC

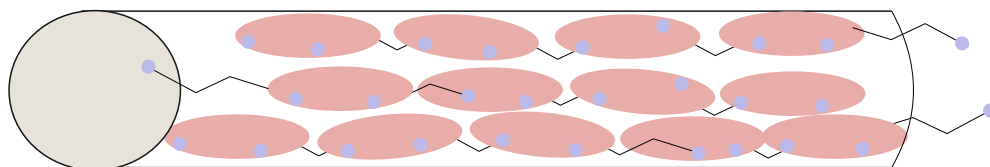
Natriumdesoxycholat (engl. *sodium deoxycholate*, *DOC*) basiert im Gegensatz zu SDS auf einem Steroidgerüst. Demnach liegt ein Kohlenstoffgerüst aus drei Cyclohexanringen und einem Cyclopentanring vor, das zudem sehr starr und konformationsstabil ist. Neben dem hydrophoben Kohlenwasserstoffgerüst sind zwei hydrophile  $\alpha$ -ständige Hydroxygruppen und eine endständige Seitenkette mit einer deprotonierten Carboxygruppe vorhanden, wie in 2.9 ersichtlich ist. Das DOC-Molekül verfügt demnach über eine hydrophile, konkave und eine lipophile, konvexe Seite [51] [47].



**Abbildung 2.9:** Strukturformel von DOC mit polaren Anteilen (blau) und unpolarem Kohlenwasserstoffgerüst (rot). Gezeichnet nach Strukturformeln in [52], Hilmer et al. [49] und Mukhopadhyay et al. [51]

Da bei einer Ausrichtung der DOC-Moleküle zu einer sphärischen Mizelle, die repulsiven Wechselwirkungen zwischen lipophiler und hydrophiler Seite nicht verkleinert werden würden, bilden die DOC

Moleküle keine sphärischen Mizellen, wie im Falle des SDS-Moleküls, sondern Strukturen wie in Abbildung 2.10 dargestellt, aus [53]. Hierbei orientiert sich die konvexe hydrophobe Seite an die SWNT-Oberfläche.



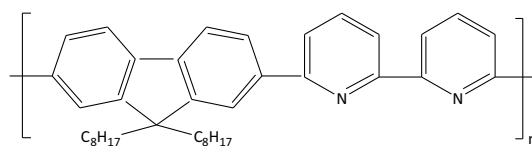
**Abbildung 2.10:** Adsorption von DOC-Molekülen auf der SWNT-Oberfläche mit den konvexen hydrophoben Seiten zur SWNT-Oberfläche zu- und der konkaven hydrophilen Seite abgewandt. Gezeichnet nach Vollert [54]

Die Tenside dispergieren aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und der SWNTs effizient das Kohlenstoffnanoröhrenmaterial in Lösung und tragen bei einer definierten Konzentration zur Erzeugung einer kolloidal stabilen SWNT-Suspension aus vereinzelt Röhren bei. Hierbei lagern sich deren hydrophobe Molekülbereiche über attraktive CH- $\pi$ -Van-der-Waals-Wechselwirkungen und/oder anziehende  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen an die Wände der Kohlenstoffnanoröhren an. Die hydrophilen Molekülabschnitte sind zum wässrigen Medium hin ausgerichtet und wechselwirken mit dieser [36].

Jedoch wird ersichtlich, dass aufgrund der unspezifischen Natur der Wechselwirkungen zwischen Tensid und SWNT, keine chiralitätsspezifische Anreicherung möglich ist.

### PFO:BPY

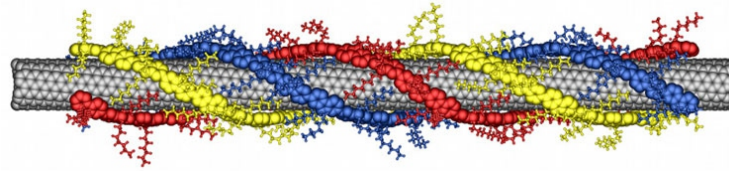
Im organischen Medium, unter Verwendung des Lösungsmittels Toluol, kam zur selektiven Anreicherung von (6,5)-SWNTs in Anlehnung an die Arbeiten von Ozawa *et al.* [55] das fluorenbasierte Copolymer Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)] (PFO-BPY, American Dye Source) als Dispergiermittel zum Einsatz. In nachfolgender Abbildung 2.11 ist die Strukturformel des Copolymers dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Strukturformel eines Monomers des Copolymers PFO:BPY. Gezeichnet nach Strukturformel in Ozawa *et al.* [55]

Die Wechselwirkungen des Copolymers PFO:BPY mit den SWNTs sind im Vergleich zu den Tensiden anderer Natur. Zwar wechselwirkt das konjugierte Rückgrat des Copolymers laut Untersuchungen [56] analog diverser Tenside via  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffnanoröhren, jedoch ist die Geometrie der Anlagerung des Copolymers zudem von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig [57].





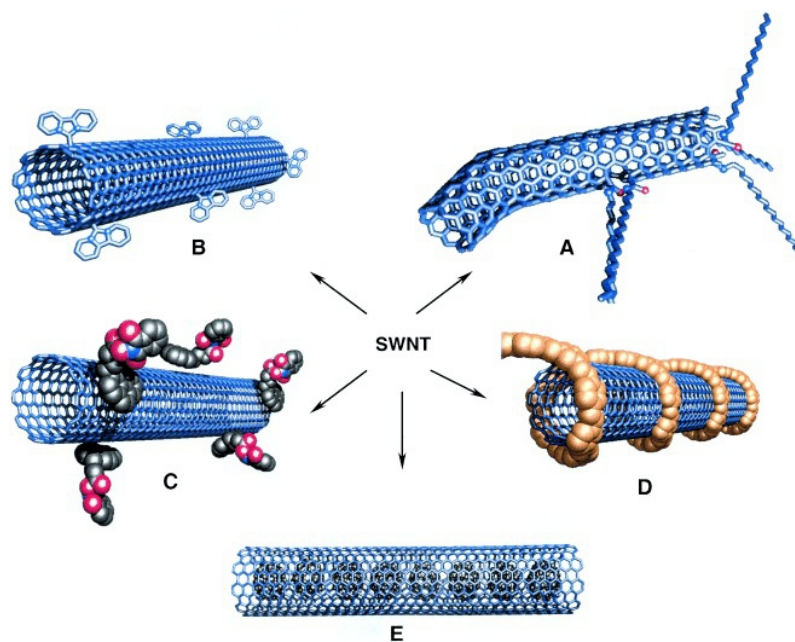
**Abbildung 2.12:** helikale Anlagerung des Copolymers PFO:BPY an der SWNT in Toluol; Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus Gao et al. [58] und Gomulya et al. [57], Copyright 2011, American Chemical Society

Im Unterschied zu den Tensiden zeigt das Copolymer eine starke Chiralitätsselektivität. Studien zufolge [56] lagert sich das Copolymer PFO:BPY selektiv an die (6,5)-SWNT an, da deren chiraler Winkel zu einer Anlagerung des rigiden  $\pi$ -konjugierten Rückgrats des Polymers mit maximaler  $\pi$ - Wechselwirkung auf der Oberfläche führt. Demnach ist ein essentieller Vorteil des Dispergiermittels PFO:BPY, dass es zur selektiven Anreicherung von (6,5)-SWNTs geeignet ist. So zeigen Studien von Ozawa et al. [55], dass durch Einsatz dieses Copolymers, Suspensionen mit bis zu 98 % Anteil an (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden können [55]. Demnach ist das Copolymer, wie kein anderes Dispergiermittel dazu geeignet, monochirale (6,5)-Suspensionen zu erzeugen. Hieraus folgernd führt die selektive Anlagerung des Copolymers an (6,5)-SWNTs zu einer effizienten Entbündelung [59], was besonders für die Herstellung von SWNT-Proben für Einzelrohrstudien eine wichtige Voraussetzung ist.

Untersuchungen zur Adsorption des Copolymers an SWNTs zeigen, dass sich das PFO:BPY-Molekül in Toluol helikal um die Seitenwand der Kohlenstoffnanoröhre anlagert [57], wie Abbildung 2.12 zeigt.

## 2.2 Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren

Die in dieser Dissertation untersuchten Funktionalisierungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren stellen zum einen, eine Arylierung mit Diazoniumsalzen und zum anderen eine reduktive Alkylierung durch Verwendung des Reduktionsmittels Natriumdithionit und Halogenalkanen dar. Neben diesen kovalenten Funktionalisierungsreaktionen existieren auch anderweitige Modifikationen, welche von *Hirsch et al.* [60] klassifiziert worden sind, wie nachfolgende Abbildung 2.13 zeigt.



**Abbildung 2.13:** Funktionalisierungsreaktionen an einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs). A. Defektgruppen-Funktionalisierung, B. kovalente Seitenwandfunktionalisierung, C. nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung mit oberflächenaktiven Substanzen, D. nichtkovalente Funktionalisierung mit Polymeren, E. endohedrale Funktionalisierung durch Einlagerung von Molekülen, hier Fullerenen. Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus *Hirsch et al.* [60], Copyright 2002, WILEY-VCH Verlag GmbH

Wie anhand letzterer Abbildung 2.13 deutlich wird, lässt sich die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren in fünf Kategorien einteilen. Eine kovalente Bindungsbildung erfolgt hierbei sowohl durch die Defektgruppen-Funktionalisierung (A), als auch durch die kovalente Seitenwandfunktionalisierung (B), wie sie in dieser Arbeit unternommen wurde. Hierbei wird eine kovalente Bindung zwischen dem Funktionalisierungsreagenz und der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhre ausgebildet. Bei der Defektgruppen-Funktionalisierung werden intrinsische Defektstellen propagativ funktionalisiert. Diese intrinsischen Defektstellen können beim Herstellungsprozess der SWNTs z.B. in Form von Fünf- oder Siebenringen im Kohlenstoffsystem entstehen und führen zu einer Verzerrung in der Kohlenstoffnanoröhre, was eine veränderte Reaktivität der benachbarten Kohlenstoffatome zur Folge hat [61]. Im Falle der kovalenten Seitenwandfunktionalisierung, werden reaktive Moleküle wie Carbene, Radikale, Nitrene oder Halogene benötigt [60]. Grund für die Notwendigkeit des Einsatzes von reaktiven Molekülen ist hierbei der Tatsache geschuldet, dass SWNTs bevorzugt aggregieren und über eine begrenzte Dispergierbarkeit verfügen [60]. Auch haben Studien mit Funktionalisierungsreaktionen an Fullerenen gezeigt, dass diese umso reaktiver hinsichtlich Additionsreaktionen sind, je stärker gekrümmt die Oberfläche der Fullerene ist, da dann die  $sp^2$ -Pyramidalisierung deutlich ausgeprägter ist [60]. Da SWNTs im

Vergleich zu Fullerenen über deutlich weniger stark gekrümmte Abschnitte verfügen, ist dies ein weiterer Grund, weshalb hoch reaktive Moleküle für die Funktionalisierungsreaktionen eingesetzt werden müssen [60]. Zudem kann auch nicht-kovalent exohedral mithilfe von Tensiden (C) oder Polymeren (D) funktionalisiert werden. Letztere Modifikationen wurden ebenfalls in dieser Arbeit, jedoch ausschließlich zur Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhren angewandt, wie in Kapitel 3.4.1 erläutert. Zentrale Wechselwirkungen der nicht-kovalenten Funktionalisierungsmethode, sind hierbei  $\pi$ - $\pi$  und hydrophobe Wechselwirkungen [36] [37]. Auch können im Inneren der SWNTs Fremdmoleküle wie u.a. Fullerene eingelagert werden (E), was als endohedrale Funktionalisierung bezeichnet wird.

Da in dieser Dissertation die kovalente Seitenwandfunktionalisierung mittels der Arylierung und der reduktiven Alkylierung eine zentrale Stellung einnimmt, wird nun ausführlich, sowohl auf die chemischen, als auch auf die physikalischen Grundlagen beider Funktionalisierungsmethoden eingegangen.

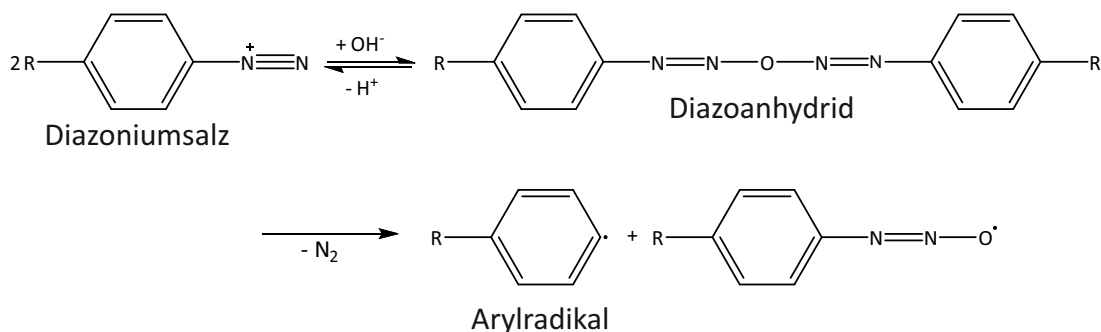
### 2.2.1 Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Diazoniumsalzen

#### *chemische Grundlagen: Mechanismus und Chemoselektivität*

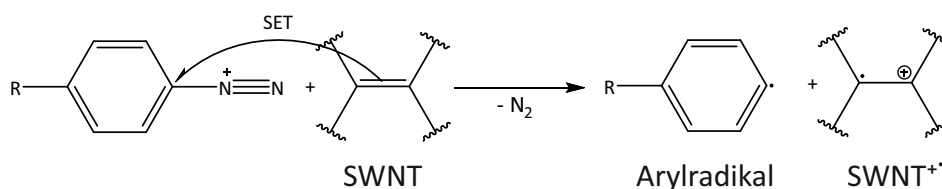
Bezüglich der kovalenten Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen wurden eine Vielzahl an verschiedensten Studien unternommen, wie in Kapitel 5.1 aufgeführt. Jedoch ist der chemische Reaktionsmechanismus unzureichend aufgeklärt. Dessen Verständnis ist allerdings die Basis für eine Reaktionskontrolle insbesondere im Hinblick auf potentielle Anwendungen, wie Einzelphotonenquellen, weshalb der Reaktionsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit in Anlehnung bisheriger Studien untersucht wurde.

Gemäß kinetischen Untersuchungen von *Schmidt et al.* [62] wird hierbei ein freier Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen. Die Initiation findet hierbei durch die Bildung von Arylradikalen statt. Diese können durch die Gomberg-Bachmann Reaktion [63] [64] oder einen Einzelelektronentransfer (*engl. single electron transfer, SET*) [65] entstehen, wie in Abbildung 2.14 ersichtlich.

### Gomberg-Bachmann Reaktion



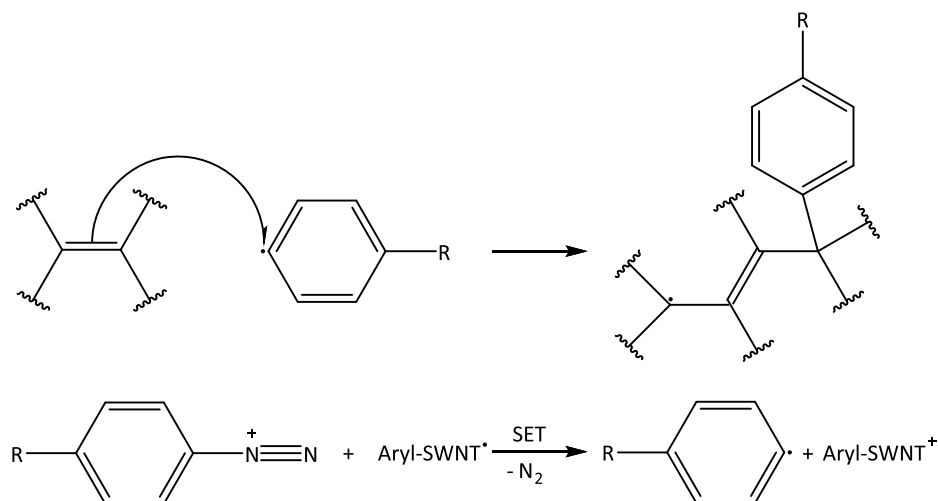
### Einzelelektronentransfer (SET)



**Abbildung 2.14:** Initiationsreaktion des freien Radikalkettenmechanismus zur Bildung von Arylradikalen über die Gomberg-Bachmann-Reaktion und den Einzelelektronentransfer (SET). Gezeichnet nach *Schmidt et al.* [62]

Bei der Gomberg-Bachmann Reaktion entsteht aus dem Diazoniumsalz ein Diazotat (hier nicht dargestellt), welches mit einem weiteren Diazoniumion zu einem Diazoanhydrid reagiert. Bisher konnte das Diazoanhydrid jedoch nicht nachgewiesen werden. Das Diazoanhydrid, welches mittels der Gomberg-Bachmann Reaktion gebildet wurde, kann homolytisch gespalten werden, weshalb schließlich das Arylradikal entsteht. Diese Reaktion ist stark abhängig vom pH-Wert, wobei sie laut den Studien von *Schmidt et al.* [62] bei einem neutralen oder leicht alkalischen pH-Wert dominiert [63] [64]. Im Gegensatz zu ersterer Reaktion kann die Bildung der Arylradikale auch durch einen Einzelelektronentransfer (SET) von der Kohlenstoffnanoröhre auf das Diazoniumsalz erfolgen [65].

Diese Arylradikale können in Lösung an die Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren diffundieren, wobei durch eine kovalente Bindungsbildung zwischen Arylradikal und der SWNT-Oberfläche, der eigentliche Funktionalisierungsschritt erfolgt.



**Abbildung 2.15:** radikalische Kettenreaktion zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Diazoniumsalz und Kohlenstoffnanoröhre. Gezeichnet nach *Schmidt et al.* [62]

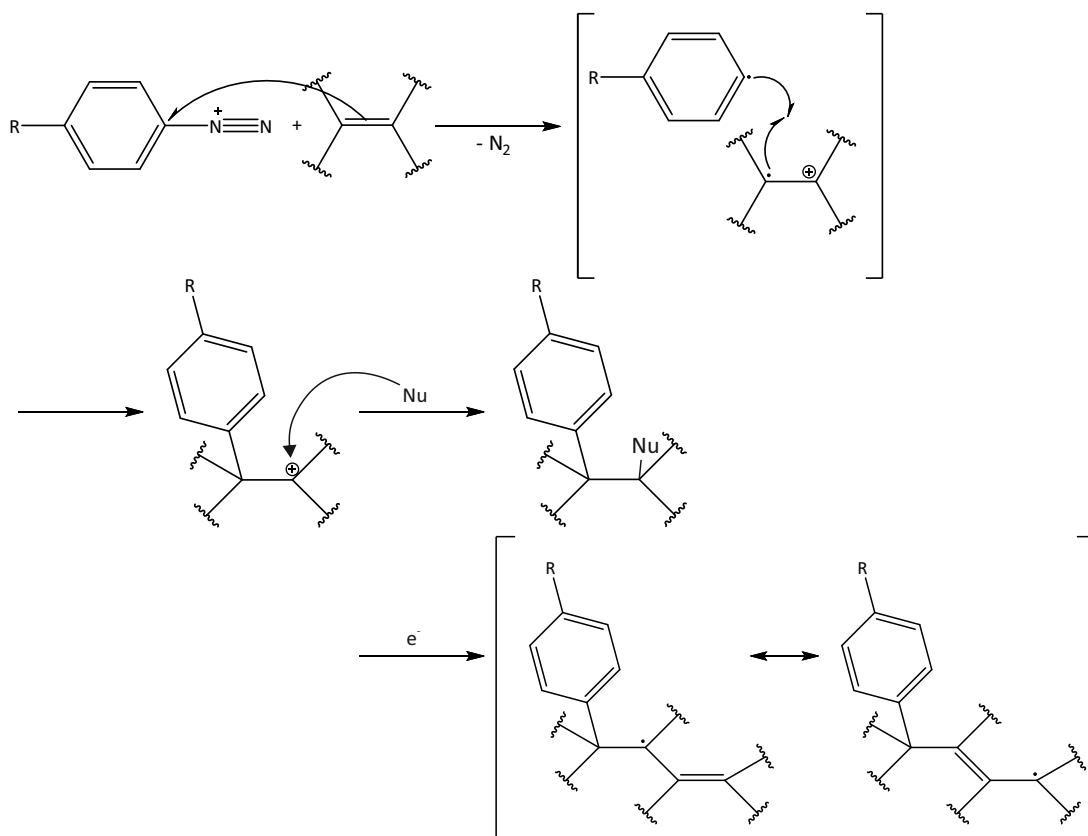
Neben der Kettenreaktion müssen bei radikalischen Reaktionen auch stets Abbruchreaktionen berücksichtigt werden, bei welchen es durch Rekombination der gebildeten Radikale, welche in den Abbildungen 2.14 und 2.15 ersichtlich sind, zu einer Verminderung von aktiven radikalischen Spezies kommt [62]. Das Reaktionsende ist erreicht, wenn eine hohe Defektdichte auf den Nanoröhren vorhanden ist oder keine aktiven Diazoniummoleküle mehr existieren. Der erstere Fall, lässt sich aufgrund der Reduktion von Valenzelektronen und aufgrund der sterischen Hinderung durch benachbarte Diazoniummoleküle auf der SWNT-Oberfläche begründen. Gemäß der Studien von *Schmidt et al.* [62] besetzt eine Aryleinheit eine Fläche von ca. 12 - 18 Kohlenstoffatomen auf der SWNT-Oberfläche. Um den freien radikalischen Kettenmechanismus nachzuweisen, fügten *Schmidt et al.* den Radikalfänger 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) hinzu, wobei unmittelbar nach Zugabe dessen, ein Reaktionsabbruch zu verzeichnen war [62].

Im Gegensatz zu dem von *Schmidt et al.* propagierten instantanen Radikalkettenmechanismus existieren weitere Annahmen über einen zweifastufigen Radikalkettenmechanismus [66] [67] [68], wie Abbildung 2.16 zeigt. Hierbei erfolgt im ersten Schritt selektiv die Bildung eines langlebigen Ladungstransferkomplexes an der SWNT-Oberfläche, indem die Kohlenstoffnanoröhre ein Elektron via eines SET auf das adsorbierte Diazoniumsalzmolekül überträgt. Aufgrund des Einelektronentransfers von der SWNT auf das Diazoniummolekül, entsteht molekularer Stickstoff und ein SWNT-Radikalkation sowie ein Arylradikal.

Laut den Studien von *Usrey et al.* [66] wird beim ersten schnellen Schritt demnach die Kohlenstoffnanoröhre p-dotiert, wie Ramanmessungen gezeigt haben. Hierbei kam es nach jeder Zugabe des Diazoniumsalzes zu einer SWNT-Suspension zu einer schnellen Abnahme der G-Bande ( $t = 2,4$  min), welche dann in einer Kinetik mit einer größeren Zeitkonstanten von  $t = 72,9$  min langsam erneut an Intensität zunahm, jedoch nicht die Ausgangsintensität erreichte. Erklärt wird dies durch die Tatsache, dass der Effekt der Resonanzverstärkung der Intensität der G-Bande aufgrund des Dotiervorgangs im ersten Schritt, abnimmt. Im zweiten langsameren Schritt erfolgt die eigentliche nicht-selektive Bildung der kovalenten Bindung durch die Rekombination beider Radikale. Hierbei war neben des leichten Anstiegs der G-Bande, eine monotone Zunahme der defektinduzierten D-Bande zu verzeichnen, welche die eigentliche Reaktion, nämlich die Ausbildung der kovalenten Bindung und damit der  $sp^3$ -Defekte anzeigt.

Das noch vorhandene Kation in benachbarter Position zur kovalenten Bindung könnte mit einem beliebigen Nukleophil ("Nu"), wie u.a. einem Wassermolekül eine Reaktion eingehen [66]. Jedoch konnte dies von *Dyke et al.* [65] via Photoelektronenspektroskopie nicht nachgewiesen werden, weshalb angenommen wird, dass das Kation durch ein Elektron, das von einer beliebigen SWNT oder einem Diazoniummolekül stammt, reduziert wird und somit als ungepaartes Elektron delokalisiert über das  $sp^2$ -System der SWNT verbleibt. Durch eine erneute Reaktion mit einem weiteren Arylradikal, könnte nun an dieser Radikalstelle die kovalente Bindung zwischen den Spezies verknüpft werden. Studien von *Usrey et al.* [66] haben zudem gezeigt, dass der zweite Schritt, d.h. die Ausbildung der kovalenten Bindung durch einen Austausch des Tensids, d.h. von SDS durch SC unterbunden werden kann. Durch die verstärkte Bedeckung der SWNT-Oberfläche mit SC-Molekülen, wird die Ausbildung der kovalenten Bindung verhindert, was ebenfalls ein Indiz auf einen zweistufigen Mechanismus ist [66].

Nachfolgende Abbildung 2.16 zeigt schematisch den zweistufigen radikalischen Reaktionsmechanismus.



**Abbildung 2.16:** Zweistufiger radikalischer Reaktionsmechanismus der Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen über die Bildung eines Ladungstransferkomplexes im ersten Schritt, welcher von der eigentlichen Bildung der kovalenten Bindung im zweiten Schritt gefolgt wird. Gezeichnet nach *Dyke et al.* [65]

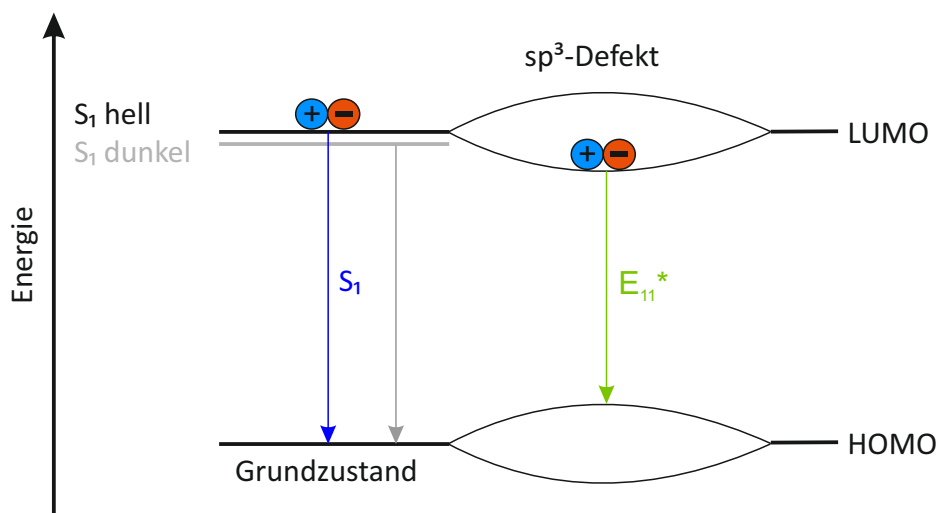
Laut *Dyke et al.* [65] kann das Arylradikal, analog der Arbeiten von *Schmidt et al.* [62] im ersten Reaktionsschritt jedoch auch über eine Deazotierungsreaktion in Lösung über eine Gomberg-Bachmann Reaktion gebildet werden, wie in Abbildung 2.14 dargestellt. Das Diazoanhydrid kann an die SWNT-Oberfläche adsorbieren und zerfällt sodann in ein Arylradikal, welches über eine Radikalrekombination die kovalente Bindung bildet.

Untersuchungen [65] hinsichtlich der Chemoselektivität der Arylierung von SWNTs haben gezeigt, dass die Reaktivität der SWNT in der Nähe einer Defektstelle erhöht ist, da die Radikalstelle im  $sp^2$ -Gitter im Aryl-SWNT-Radikal delokalisiert ist. Es wurde zudem festgestellt, dass metallische SWNTs, aufgrund der endlichen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus, betreffend dieser Funktionalisierungsreaktion reaktiver sind und demzufolge die Reaktion deutlich schneller abläuft [65] [62]. Ursache hierfür ist eine effizientere Stabilisierung des Ladungstransferkomplexes im ersten Schritt der Reaktion [67]. Hinsichtlich der Durchmesserselektivität, zeigen Untersuchungen, dass SWNTs mit kleineren Durchmessern effizienter funktionalisiert werden. Dies basiert auf dem größeren Stress, welcher durch die zunehmende Krümmung entsteht [67] [69]. Neuere Studien von *Saha et al.* [70] und *He et al.* [71] demonstrieren das große Potential der Chemoselektivität von arylfunktionalisierten SWNTs. *He et al.* [71] fanden durch Tieftemperaturmessungen an einzelnen arylfunktionalisierten SWNTs heraus, dass aufgrund des ungepaarten Elektrons, welches durch die Anknüpfung des Diazoniummoleküls an der SWNT-Oberfläche am benachbarten C-Atom entsteht (siehe Abbildung 2.16) und bevorzugt mit einem Proton reagiert, verschiedene Bindungskonfigurationen existieren. Das Proton kann demnach in direkt benachbarter Position zur Aryleinheit d.h. in ortho Position gebunden sein oder drei Kohlenstoffatome entfernt, was als para Position bezeichnet wird. Demnach sind sechs verschiedene Konfigurationen möglich, welche durch die durchgeführten Tieftemperaturmessungen als scharfe Peaks im PL-Spektrum in einem weiten Wellenlängenbereich von 1000 nm - 1350 nm sichtbar sind und durch quantenchemisches Modellieren erhalten werden. Zudem zeigen die Studien, dass sowohl die Intensität der Defektemission, als auch die Form und Breite der Peaks durch Umgebungseinflüsse beeinflusst werden können, was die spektrale Vielfalt dieser Reaktion erweitert. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass ein Großteil der Defektemissionen nicht durch Ensemblemessungen von SWNTs in Lösung erhalten werden, da diese durch inhomogene und thermische Verbreiterung der Emissionspeaks überdeckt wird [71]. Trotz der aufgeführten Vorzüge ist die Arylierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen eine zeitintensive Reaktion und zudem auf Aryleinheiten beschränkt, weshalb weitere Funktionalisierungsmethoden, wie die auch in dieser Dissertation durchgeführte reduktive Alkylierung Gegenstand aktueller Forschung sind.

#### *physikalische Grundlagen: Natur der Defektzustände*

Bisher wurden die chemischen Reaktionsmechanismen, welche bei der Arylierung von SWNTs ablaufen, vorgestellt. Nun soll die physikalische Interpretation der Defektzustände erfolgen.

Hierbei wird auf die Studien von *Ghosh et al.* [72], welche sauerstofffunktionalisierte SWNTs analysierten eingegangen. Da DFT-Rechnungen gezeigt haben, dass die Natur der Defekte von sauerstofffunktionalisierten derer von arylierten SWNTs sehr ähnlich sind, kann auf das von *Ghosh et al.* [72] entwickelte Modell zur Beschreibung der physikalischen Natur der Defektzustände eingegangen werden [72]. Durch die kovalente Bindung von Aryleinheiten bzw. Sauerstoffmolekülen an die SWNT-Oberfläche, entstehen  $sp^3$ -Defekte im  $sp^2$ -Kohlenstoffgitter. Hierdurch wird die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion lokal an der Defektstelle gestört, weshalb die ursprünglich zweifach entarteten Grenzorbitale in vier energetisch verschiedene Zustände aufspalten, wie DFT-Rechnungen gezeigt haben. Dies ist in nachfolgender Abbildung 2.17 dargestellt.

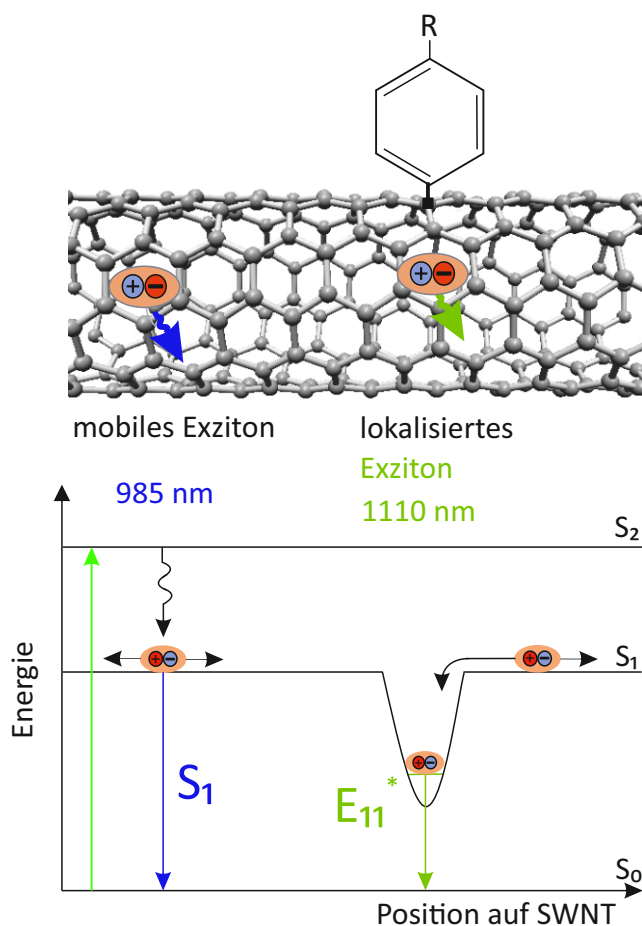


**Abbildung 2.17:** Durch den  $sp^3$ -Defekt auf der SWNT-Oberfläche spalten die ehemals zweifach entarteten Grenzorbitale an der Defektstelle auf, weshalb vier energetisch verschiedene Zustände entstehen. Hierbei können ehemals mobile Exzitonen gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand  $E_{11}^*$  relativ zum  $S_1$ -Zustand bathochrom rekombinieren können. Gezeichnet nach Ghosh et al. [72]

Bei letzter Abbildung muss jedoch berücksichtigt werden, dass hierbei Ein- und Mehr-Elektronenzustände in Kombination dargestellt werden, was physikalisch unkorrekt ist und lediglich aus Anschauungsgründen unternommen werden darf.

Durch Absorption von Photonen werden aufgrund der quasi eindimensionalen Natur der SWNTs, wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, stark gebundene Elektronen-Loch-Paare, die Exzitonen gebildet. Diese sind mit einer Exzitonendiffusionslänge von ca. 100 nm sehr mobil und können an die Defektstellen diffundieren oder sofern ihre Diffusionslänge kleiner als die Weglänge zum nächst entfernten Defektzustand ist, strahlend in den Grundzustand aus dem  $S_1$ -Zustand oder strahlungslos als dunkles Exziton relaxieren (siehe Kapitel 2.1.2). An der Defektstelle ist die Bandstruktur so verändert, dass diese ein reduziertes Potential darstellt, wie in Abbildung 2.18 dargestellt. In diesem reduzierten Potentialtopf können ehemals mobile Exzitonen gefangen und somit lokalisiert werden. Das lokalisierte Exziton kann nun strahlend in den Grundzustand rekombinieren, wobei dessen Emission bathochrom verschoben zum  $S_1$ -Zustand erfolgt, da das Exziton an der Defektstelle in einen energetisch niedrigeren Zustand transferiert wurde [72] [73].





**Abbildung 2.18:** Durch die Arylierung an der SWNT-Oberfläche und den damit induzierten  $sp^3$ -Defekten auf der SWNT-Oberfläche können mobile Exzitonen in dem reduzierten Potential gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand  $E_{11}^*$  relativ zum  $S_1$ -Zustand energetisch bathochrom rekombinieren können. Gezeichnet nach Kim et al. [74]

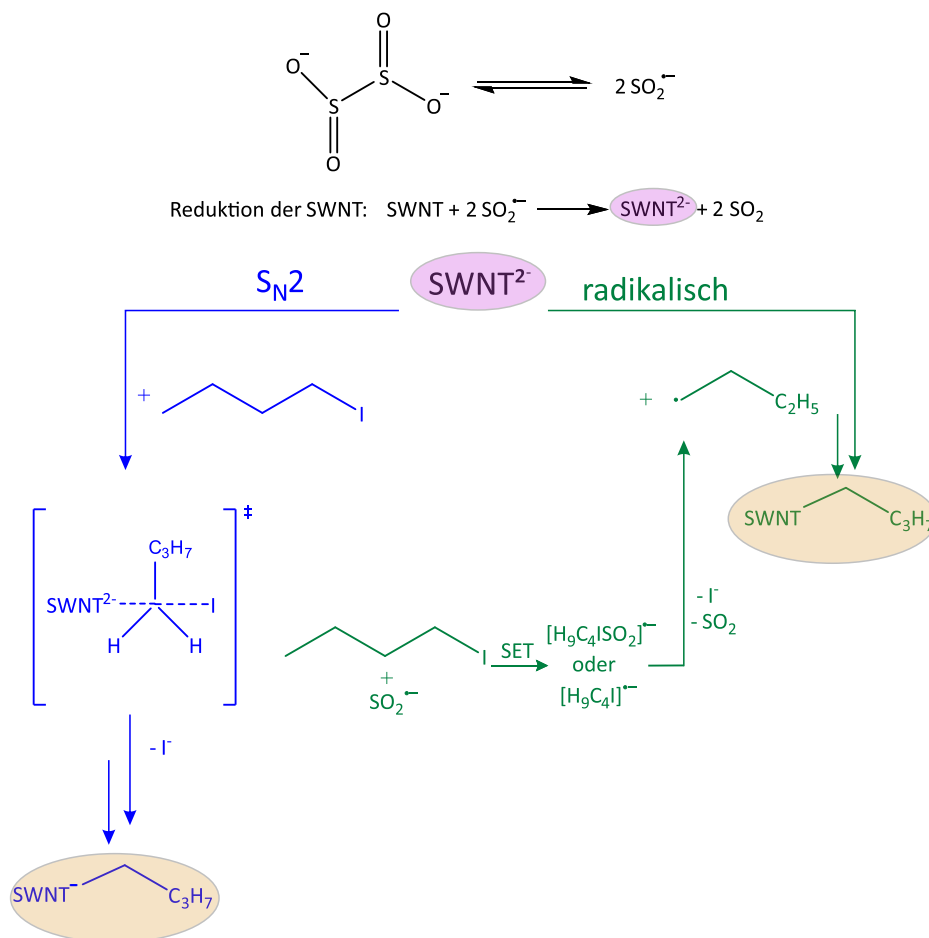
## 2.2.2 reduktive Alkylierung

### chemische Grundlagen: Mechanismus und Chemoselektivität

Besonders hinsichtlich der reduktiven Alkylierung, wie sie in dieser Dissertation durchgeführt wurde, ist der Reaktionsmechanismus noch gänzlich unerforscht. Jedoch gibt es Studien verwandter Reaktionen, welche sich u.a. mit Fluoralkylierungen olefinischer Verbindungen [75] unter Verwendung des identischen Reduktionsmittels Natriumdithionit ( $Na_2S_2O_4$ ) auseinandergesetzt haben und somit Annahmen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der in dieser Arbeit untersuchten reduktiven Alkylierung zulassen. Zhang et al. [75] postulieren hierbei einen rein radikalischen Reaktionsmechanismus. Hierbei reduzieren sie Alkene, Diene, Alkine und Aromaten unter milden Bedingungen mit Natriumdithionit und Natriumhydrogencarbonat unter Verwendung von fluorinierten Halogenalkanen.

Auch reduktive Alkylierungen an Fullerenen, wie sie von Fukuzumi et al. [76] durchgeführt wurden, lassen Annahmen auf den möglichen Reaktionsmechanismus zu, wobei hier jedoch als Reduktionsmittel das Radikalanion von Naphthalen, welches mit Natrium reduziert wurde, zum Einsatz kam. Zudem

ist bekannt, dass die reaktive Verbindung, welche die reduktive Alkylierung in Gang setzt das  $\text{SO}_2^{\cdot -}$  Radikal ist [75]. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in folgender Abbildung 2.19 dargestellt.



**Abbildung 2.19:** Mögliche Reaktionsmechanismen zur reduktiven Alkylierung einer SWNT mit Natriumdithionit. Während die blaue Einfärbung den möglichen  $\text{S}_{\text{N}}2$  Reaktionspfad dargestellt, ist in grün der radikalische Reaktionsweg ersichtlich. Das Schema wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Fukuzumi et al. [76] Zhang et al. [75] und Abraham et al. [77] erstellt.

Im ersten Schritt erfolgt die Bildung der reaktiven Spezies, dem  $\text{SO}_2^{\cdot -}$  Radikal. Dieses Radikal reduziert zunächst die Kohlenstoffnanoröhre. Natriumdithionit ist ein mildes Reduktionsmittel, wobei das berechnete Redoxpotential des Paares  $\text{SO}_2^{\cdot -}/\text{HSO}_3^{\cdot -}$  bei einem pH-Wert von 7, bei -0,66 V gegen die Standardwasserstoffelektrode und bei einem pH-Wert von 8, wie er in dieser Dissertation eingestellt wird, -0,75 V gegen die Standardwasserstoffelektrode beträgt [78]. Da das Redoxpotential der (6,5)-SWNT bei ca. +0,84 V gegen die Standardwasserstoffelektrode liegt [79], vermag Natriumdithionit die SWNT zu reduzieren. Hinsichtlich des weiteren Reaktionsweges werden zwei Möglichkeiten diskutiert. Zum einen kann über eine nukleophile Substitutionsreaktion der 2. Ordnung ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) die reduzierte SWNT nukleophil am positiv polarisierten C-Atom, an welchem das Iod-Atom gebunden ist, angreifen. Es kommt zur Bildung eines pentavalenten Übergangszustands, wie er charakteristisch für  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen ist. Da Iodid eine starke Abgangsgruppe ist, verlässt es den Übergangszustand und die kovalente Bindung zwischen dem Butylrest und der SWNT wird gebildet.

Zum anderen erfolgt im Falle des radikalischen Reaktionsmechanismus zunächst ein Einzelelektronentransfer der aktiven  $\text{SO}_2^{\cdot -}$  Spezies auf das Halogenalkan. Da diese erzeugten Radikalanionen sehr instabil sind, zerfallen diese und sowohl Iodid, als auch  $\text{SO}_2$  werden frei. Das entstehende Alkylradikal bindet sodann über eine radikalische Addition an die SWNT-Oberfläche.

Der vorgeschlagene Mechanismus basiert hierbei auf Studien von *Fukuzumi et al.*[76], welche hierbei zwei mögliche Reaktionsmechanismen diskutieren. Zum einen greift das Fullerenanion, welches durch Reduktion entstanden ist, das Halogenalkan über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an. Der andere mögliche Reaktionspfad beginnt mit einem Einzelelektronentransfer von dem reduzierten Fulleren auf das Halogenalkan, wobei das Radikalanion entsteht. Da dieses instabil ist, zerfällt es rapide und addiert radikalisch an die Oberfläche des Fulleren.

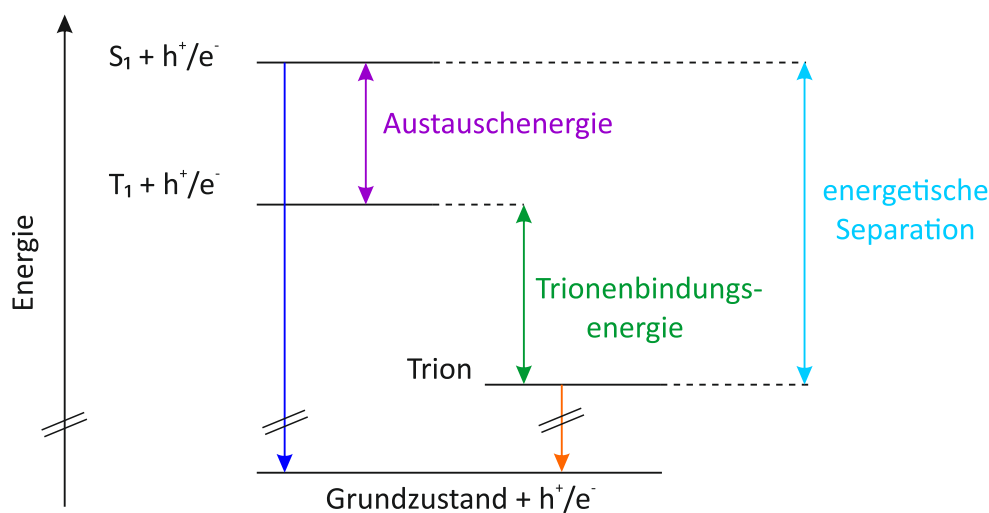
Abraham [77] schlussfolgert anhand XPS-Messungen, welche eine starke negative Ladung der SWNTs aufzeigen, dass hierdurch die Nucleophilie deutlich erhöht wird, was eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion begünstigt. Zudem existieren elektrochemische Studien hinsichtlich der reduktiven Alkylierung von Kohlenstoffnanoröhren von *Clancy et al.* [80]. Diese reduzieren die SWNTs durch Anlegen eines negativen Potentials und funktionalisieren diese anschließend mit Halogenalkanen. Als Reaktionsmechanismus postulieren sie einen zweistufigen Mechanismus, wobei im 1. Schritt die Adsorption des Halogenalkans an die negativ geladene SWNT-Oberfläche und die Bildung eines kurzlebigen Ladungstransferkomplexes erfolgt. Im zweiten Schritt, findet die Zersetzung dieses Komplexes heterolytisch statt, wobei die C-Halogen-Bindung gespalten wird.

Da der Reaktionsmechanismus der reduktiven Alkylierung von SWNTs mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit nicht eindeutig erforscht ist, sondern nur Annahmen durch verwandte Variationen existieren, ist ein zentraler Teil dieser Dissertation, sowohl den Reaktionsmechanismus mit einer kinetischen Analyse, als auch die Reaktionsbedingungen, welche ebenfalls Rückschlüsse auf den Mechanismus zulassen, zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3 dargestellt.

#### *physikalische Grundlagen: Natur der Defektzustände*

Im Unterschied zur Arylierung entsteht bei der reduktiven Alkylierung aufgrund des durch die Reduktion der SWNT hervorgerufenen Elektronenüberschusses auf dieser, ein zweiter Defektzustand. Studien von *Kwon et al.* [81], welche diese Form der reduktiven Alkylierung entwickelten, nehmen an, dass es sich hierbei um ein negatives Trion handelt. Ein Trion stellt ein Quasi-Teilchen, welches einen Zustand aus drei Ladungen einnimmt, dar. So kann ein Exziton an ein Loch oder Elektron gebunden sein. Trionen in Kohlenstoffnanoröhren wurden erstmals von *Matsunaga et al.* [82] entdeckt, wobei sie durch p-Dotierung positiv geladene Trionen beobachten konnten. Durch ihre experimentellen Studien sahen *Matsunaga et al.* einen weiteren zum exzitonischen Zustand im PL- und Absorptionsspektrum bathochrom verschobenen Peak, dessen Intensität durch Zunahme der Konzentration des Dotiermittels anstieg, wobei der exzitonische Peak an Intensität verlor. Zudem fanden sie heraus, dass Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren von verschiedenen Durchmessern, jeweils über diesen dazugehörigen bathochromen Peak verfügen und dass die Energie des vermuteten trionischen Peaks, unabhängig von der Natur des Dotiermittels und dessen Konzentration ist. Auch konnten sie eine Durchmesserabhängigkeit der Energieposition des neuen beobachteten Zustands beobachten, welche sich von dem Verhalten von Triplettexzitonen und Phononenseitenbanden dunkler Exzitonen deutlich unterscheidet. All diese Eigenschaften deuten auf einen Emissionszustand, welcher durch ein Trion hervorgerufen wird, hin. Zudem war auffällig, dass die Energiedifferenz zwischen dem exzitonischen Zustand und dem zu letzterem bathochrom verschobenen neu entdeckten Zustand mit einem Betrag von 0,1 - 0,2 eV sehr groß ist, was sie auf die große Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch zurückführen, welche

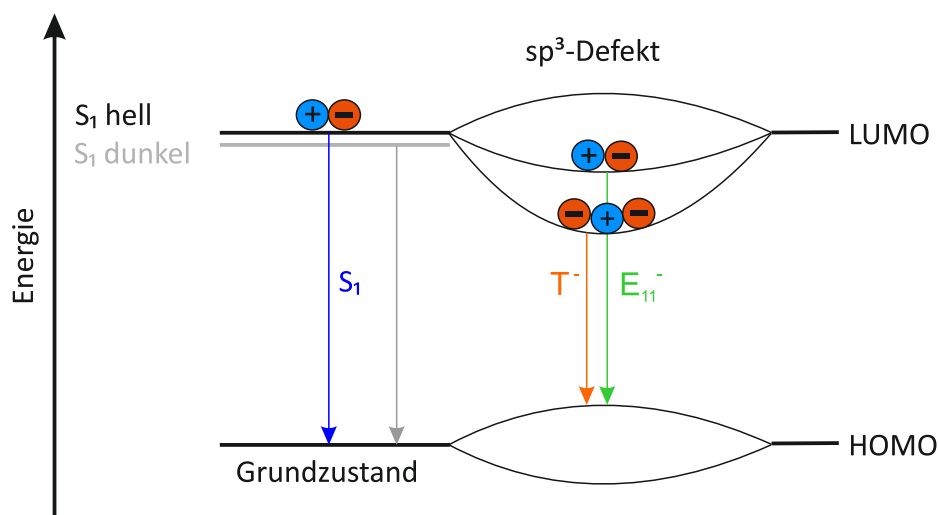
charakteristisch für Kohlenstoffnanoröhren ist, da diese aus der kurzreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung resultiert. Diese Austauschwechselwirkung führt zu einem starken Aufspalten des Singlett- und Triplett-Zustands, da das Energieniveau des Singlettzustands, d.h. des hellen Exzitons angehoben wird, wohingegen der Triplettzustand nahezu unbeeinflusst bleibt. Ursächlich hierfür ist, die reduzierte repulsive Coulombenergie für Zustände mit parallel orientierten Spins. *Matsunaga et al.* vermuten, dass diese Austauschwechselwirkung die Energie des Trions unterhalb der dunklen exzitonischen Zustände absenkt, weshalb diese sehr stabil sind und sogar bei Raumtemperatur beobachtet werden können [82]. Triplett-Trionen sind hingegen vermutlich nur bei niedrigen Temperaturen stabil [82]. Die Stabilität der Singlett-Trionen in SWNTs wurde zudem durch theoretische Rechnungen von *Ronnow et al.* [83] bestätigt, wobei Bindungsenergien für Singlett-Trionen von 20 - 80 meV erhalten werden. Die Trionenbindungsenergie, ist hierbei die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Trion in ein Exziton und einen freien Ladungsträger aufzuspalten [82]. *Matsunaga et al.* fanden heraus, dass diese zum einen eine Durchmesserabhängigkeit zeigt und zum anderen zudem durch die dielektrische Umgebung, analog der Exzitonbindungsenergie, beeinflusst wird. Sie ist neben der Austauschenergie der zweite Faktor, der zur energetischen Differenz zum hellen Singlett-Exziton beiträgt, wie in Abbildung 2.20 dargestellt.



**Abbildung 2.20:** Positionen der Energieniveaus von Singlett ( $S_1$ )- und Triplett ( $T_1$ )-Exzitonen mit positivem ( $h^+$ ) bzw. negativem ( $e^-$ ) Ladungsträger, sowie dem Trion. Dargestellt ist die Energieseparation zwischen Singlett-Exziton und Trion, welche sich aus der Austauschwechselwirkung, sowie der Trionenbindungsenergie zusammensetzt. Gezeichnet nach *Matsunaga et al.* [82]

Neben der chemischen Erzeugung von Trionen durch Dotierung, wie sie *Matsunaga et al.* [82] durchgeführt haben, können Trionen auch elektrochemisch [84] oder optisch bei hoher Anregungsintensität [85] generiert werden. Jedoch ist die Intensität der trionischen Zustände deutlich geringer als die des intrinsischen ersten exzitonischen Zustands, weshalb freie Trionen in SWNTs eine Minoritätspezies darstellen [82] [84] [85]. Auch durch Funktionalisierungsmethoden können Trionen erzeugt werden, wie die Arbeiten von *Brozena et al.* [86] und *Kwon et al.* [81] gezeigt haben und in Kapitel 5.1 näher vorgestellt werden. *Brozena et al.* induzierten über eine Carboxyalkylierung unter den Reaktionsbedingungen der Birch-Reduktion  $sp^3$ -Defekte auf der SWNT-Oberfläche, wobei mit zunehmendem Reaktionszyklus die defekt-induzierten Emissionssignale und damit der Funktionalisierungsgrad anstiegen. Neben einer Emission aus einem Defektzustand bei 1092 nm erhalten sie eine Emission aus einem weiteren Zustand bei 1225 nm, dessen Intensität die des  $S_1$ -Zustands und des  $E_{11}$ -Defektzustands deutlich übersteigt. Diesen Emissionspeak schreiben sie einem trionischen Zustand zu. Die

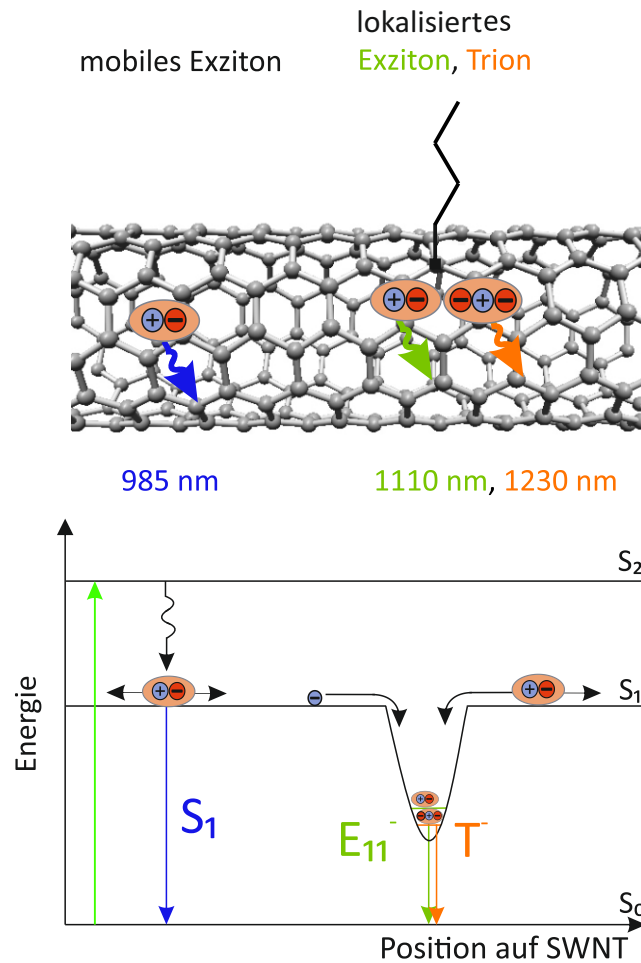
Energiedifferenz zwischen dem Trion (1225 nm) und dem  $S_1$ -Exziton (973 nm) mit einem Betrag von 262 meV setzen sie der Trionenbindungsenergie gleich, weshalb diese der größte Wert ist, der bisher für Trionenbindungsenergien für die (6,5)-SWNT dokumentiert wurde. Jedoch bleibt der große Betrag der Trionenbindungsenergie von ca. 260 meV zu erklären. Für die Erklärung dessen stellen *Brozena et al.* die Hypothese auf, dass aufgrund der Aufspaltung des  $E_{11}$ -Defektzustands durch den entstandenen  $sp^3$ -Defekt, der trionische Zustand zusätzlich um den identischen Betrag wie die Differenz zwischen  $S_1$  und Defektzustand  $E_{11}^-$  abgesenkt wird, wie in nachfolgender Abbildung 2.21 dargestellt.



**Abbildung 2.21:** Durch den  $sp^3$ -Defekt auf der SWNT-Oberfläche spalten die ehemals zweifach entarteten Grenzorbitale an der Defektstelle auf, woraus energetisch separierte Zustände resultieren. Hierbei können ehemals mobile Exzitonen gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand  $E_{11}^-$  rekombinieren können. Zudem besteht die Möglichkeit, dass zusätzlich zu einem ehemals mobilen Exziton, aufgrund des Elektronenüberschusses auf der SWNT durch die Reduktion, ein Elektron im identischen Defektzustand gefangen wird, weshalb ein negativer Trionenzustand entsteht, über welchen die Ladungsträger ebenfalls rekombinieren können. Gezeichnet nach *Ghosh et al.* [72] und *Brozena et al.* [86]

Wie bereits bei Abbildung 2.17 erwähnt, muss jedoch angemerkt werden, dass hierbei Ein- und Mehr-Elektronenzustände kombiniert dargestellt werden, was physikalisch nicht korrekt ist und nur aus Anschauungsgründen erfolgt.

Um diese Hypothese zu bestätigen, führten sie eine Messreihe durch, wobei sie die Photolumineszenzspektren der Carboxyalkylierungsreaktionen unter den Bedingungen der Billups-Birch-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen aufnahmen. Aus dem Verhältnis zwischen der Fläche des Defektzustands  $E_{11}^-$  und dem  $S_1$ -Zustand bei verschiedenen Temperaturen, bestimmten sie die Tiefe des reduzierten Potentials, welches durch die  $sp^3$ -Defekte an der Defektstelle generiert wurde. Anhand einer van't Hoff Auftragung konnten sie eine Potentialtiefe von ca. 75 meV erhalten, welche zusammen mit der energetischen Verschiebung des Trionensignals von ca. 180 meV für unfunktionalisierte, jedoch dotierte (6,5)-SWNTs, in guter Übereinstimmung ist. Demnach ist die Emission des defekt-gebundenen Trions zusätzlich um die Tiefe der defekt-induzierten Potentialmulde verschoben, woraus relativ zum  $S_1$ -Zustand ein deutlich stärker bathochrom verschobenes Trionensignal entsteht, als es im Fall von nicht-gefangenen Trionen der Fall ist. Die spektralen Signaturen, welche aufgrund der reduktiven Alkylierung identifiziert werden können sind schematisch in nachfolgender Abbildung 2.22 ersichtlich.



**Abbildung 2.22:** Durch die Alkylierung an der SWNT-Oberfläche und den damit induzierten  $sp^3$ -Defektzentren auf der SWNT-Oberfläche können mobile Exzitonen in dem reduzierten Potential gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand  $E_{11}^-$  relativ zum  $S_1^-$ -Zustand energetisch bathochrom rekombinieren können. Zudem ist die Rekombination über einen negativen Trionenzustand  $T^-$  möglich, da aufgrund der Reduktion der SWNTs ein Elektronenüberschuss auf diesen vorhanden ist. Gezeichnet nach *Kim et al.* [74]

## 2.3 Statistik

### 2.3.1 Grundbegriffe

Um die statistische Analyse, welche in dieser Arbeit durchgeführt wurde und in Kapitel 4.3.3 ersichtlich ist, nachvollziehen zu können, werden nun die nötigen Grundbegriffe aus der Statistik näher erläutert. Als Literaturquelle für dieses Kapitel wurde das Werk von *Fahrmeir et al.* [87] verwendet, sofern nicht anders gekennzeichnet.

**statistische Einheit:** Als statistische Einheit bezeichnet man das zu analysierende Objekt. Am Beispiel der SWNT-Mikroskopieprobe stellt die statistische Einheit eine Kohlenstoffnanoröhre dar.

**Grundgesamtheit:** Hierunter versteht man die Menge aller Objekte über die eine Aussage getroffen werden soll. Die Grundgesamtheit muss hierbei keine endliche Größe darstellen und kann auch von hypothetischer Natur sein. Für die Übertragung auf das Beispiel der SWNT-Mikroskopieprobe bedeutet dies, dass hierbei eine grundlegende Aussage über die Gesamtheit aller potentiellen SWNTs getroffen werden soll, was bedeutet, dass die Grundgesamtheit zwar endlich aber hypothetisch ist. Da in der Regel über die Grundgesamtheit keine Aussage getroffen werden kann, insbesondere nicht, wenn diese unendlich und/oder hypothetischen Ursprungs ist, bedient man sich einer sogenannten Stichprobe.

**Stichprobe:** Eine Stichprobe stellt eine Teilgesamtheit der Grundgesamtheit dar. Hierbei ist zu beachten, dass diese ein getreues Abbild der Gesamtpopulation darstellen und zufälliger Natur sein sollte und somit jedes Objekt dieselbe Chance hat, in die Stichprobe mit einbezogen werden zu können.

**Zufallsvariable:** Als Zufallsvariable bezeichnet man das Merkmal der betrachteten Objekte. In der in dieser Dissertation durchgeführten statistischen Analyse werden drei Variablen betrachtet, welche aus den Photolumineszenz- und Ramanspektren, wie in 4.3.2 beschrieben, extrahiert werden:

1. Die Position des Emissionsmaximums  $\lambda$  des  $S_1$ -Zustands der (6,5)-SWNT
2. Die FWHM des  $S_1$ -Zustands der (6,5)-SWNT
3. Die relative Photolumineszenzquantenausbeute (PLQY) der (6,5)-SWNT

**nominalskalierte Daten:** Hierunter versteht man Daten, welche in keine Reihenfolge geordnet werden können. Es kann lediglich festgestellt werden, ob die statistischen Einheiten bezüglich auf ein nominalskaliertes Merkmal die gleichen Ausprägungen haben. Ein Beispiel hierfür ist die Chiralität der Kohlenstoffnanoröhre, sofern diese näher analysiert werden würde.

**ordinalskalierte Daten:** Hierbei versteht man Daten, die in eine Reihenfolge eingeteilt werden können, wobei jedoch keine quantifizierbaren Abstände zwischen diesen bestehen.

**metrisch skalierte Daten/Kardinaldaten:** Diese Daten weisen eine natürliche Reihenfolge und quantifizierbare Abstände auf. Die genannten drei Parameter, die in dieser Dissertation aufgenommen bzw. zur statistischen Analyse herangezogen wurden, wie Position des Emissionsmaximums, FWHM und relative Photolumineszenzquantenausbeute, stellen metrisch skalierte Daten dar.

**Nullhypothese:** Häufig besagt die Nullhypothese  $H_0$ , dass die Zufallsvariablen zufällig verteilt sind und zwischen ihnen kein Zusammenhang besteht. Ihr gegenüber steht die Alternativhypothese  $H_1$ , welche sofern diese erfüllt wird, die Nullhypothese ablehnt. Die Motivation eines statistischen Tests liegt demnach darin, die Nullhypothese zu verwerfen. Jedoch kann auch für den Fall, dass diese nicht abgelehnt werden kann, nicht davon ausgegangen werden, dass die Nullhypothese gilt.

**Signifikanzniveau:** Das Signifikanzniveau ist die Wahrscheinlichkeit mit welcher ein Fehler 1. Art auftritt, d.h. ein Ablehnen der Nullhypothese obwohl diese richtig ist. Häufig wird ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  verwendet. Da jedoch der Zusammenhang gilt, je niedriger das Signifikanzniveau, desto höher die Signifikanz, kommen auch niedrigere Signifikanzniveaus von  $\alpha = 0,01$  und  $\alpha = 0,001$  zum Einsatz. Letzterer Wert wird der statistischen Analyse der vorliegenden Dissertation zu Grund gelegt.

**Histogramm:** Ein Histogramm bezeichnet mit welcher Häufigkeit, die einzelnen Zufallsvariablen bzgl. der statistischen Einheiten auftreten. Hierbei erfolgt stets eine Eingruppierung der Daten, weshalb

es sich besonders für große Datensätze eignet. Es obliegt der Flächentreue, was bedeutet, dass die dargestellten Flächen direkt proportional zu den Häufigkeiten sind. In Kapitel 5 wird die Defektdichte verschieden funktionalisierter einzelner SWNTs anhand eines Histogramms dargestellt.

**p-Wert:** Der p-Wert ist eine Wahrscheinlichkeit darüber wie wahrscheinlich es ist ein Stichprobenergebnis zu erhalten, für den Fall die Nullhypothese trifft zu. Demnach kann dieser Werte von 0 bis 1 annehmen. Ist der p-Wert kleiner als das festgesetzte Signifikanzniveau, wird die Nullhypothese verworfen und die Ergebnisse als statistisch signifikant bezeichnet.

**Verteilung:** Die Verteilung basiert auf einer Verteilungsfunktion, welche die Summe aller Häufigkeiten der einzelnen Variablen umfasst. Gibt es bezüglich der Verteilung eine Symmetrieachse, ist diese symmetrisch, wobei eine exakte Symmetrie bei empirischen Verteilungen selten gegeben ist. Ist eine Verteilung stark unsymmetrisch, so wird sie als schiefe Verteilung bezeichnet, mit der jeweiligen Gewichtung nach links bzw. rechts. Eine Verteilung macht demnach u.a. Aussagen darüber, wo sich der Schwerpunkt der Daten befindet und wie groß die Streuung der Daten ist.

**arithmetisches Mittel:** Das arithmetische Mittel summiert alle resultierenden Werte auf und normiert diese auf die Anzahl der Beobachtungen. Es ist nur für metrisch skalierte Daten gültig.

**Standardabweichung:** Die Standardabweichung ist das gängigste Maß für die Streuung einer Verteilung. Diese gibt die Streuung der Daten um ihren Mittelwert an und ist deshalb ausschließlich für metrische Variablen in Kombination mit dem arithmetischen Mittel einsetzbar.

**Varianz:** Aus dem Quadrat der Standardabweichung erhält man die Varianz, welche das Mittel der quadratischen Abweichungen vom Mittelwert darstellt. Aufgrund des Quadrierens erhalten alle Abweichungen ein positives Vorzeichen und extreme Abweichungen vom Mittelwert erhalten eine stärkere Bedeutung. Demnach sind sowohl die Varianz, als auch die Standardabweichung nicht resistent gegenüber Ausreißer. Die Kovarianz bezieht sich auf das Vorliegen zweier Variablen.

**Normalverteilung:** Die Normalverteilung stellt eine symmetrische, gaußsche Dichtekurve dar. Für eine statistische Analyse, so auch für die in dieser Dissertation durchgeführt, ist als Vortest, bevor der eigentliche statistische Tests angewendet wird, essentiell zu überprüfen, ob die Daten auf einer Normalverteilung basieren oder ob dies nicht der Fall ist.

**parametrisch:** Besteht eine Annahme über einen spezifischen Verteilungstypen eines Datensatzes wie z.B. eine Normalverteilung, so können parametrische Signifikanztests herangezogen werden.

**nicht-parametrisch:** Liegt keine Annahme über einen spezifischen Verteilungstyp vor, müssen nicht-parametrische Tests durchgeführt werden. Diese liefern jedoch auch für den Fall von normalverteilten Daten zuverlässige Ergebnisse und können demnach universell eingesetzt werden.

## 2.3.2 Korrelationskoeffizienten und statistische Tests

### Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizient

Der Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizient, häufig auch kurz Pearson-Korrelationskoeffizient genannt,



beschreibt die Stärke des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Variablen. Mathematisch betrachtet, stellt er die Normierung der Kovarianz auf dem Produkt der Standardabweichungen beider Variablen dar, wie in Formel 2.7 dargestellt. Der Koeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Je ausgeprägter dieser lineare Zusammenhang ist, desto näher liegt der Wert des Korrelationskoeffizienten bei 1 bzw. -1. Er trägt ein positives Vorzeichen, sofern ein gleichsinnig linearer Zusammenhang zwischen den Variablen besteht und ein negatives für eine gegensinnige lineare Korrelation. Liegt der Korrelationskoeffizient bei einem Wert von 0 so existiert kein linearer Zusammenhang zwischen den Variablen. Gemäß *Cohen et al.* [88] kann anhand des Betrages des Korrelationskoeffizienten eine Aussage über die Stärke der Korrelation getroffen werden. So sind Korrelationen, welche einen  $r_{Pearson}$  von 10 aufweisen als schwach, solche mit einem  $r_{Pearson}$  von 30 als mittel und diejenigen mit einem  $r_{Pearson}$  von 50 als stark zu bezeichnen. Als Voraussetzung für den Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizient werden metrisch skalierte Werte benötigt [87].

$$r_{Pearson} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.7)$$

$\bar{x}$  stellt hierbei den Mittelwert der x-Werte und  $\bar{y}$  den Mittelwert der y-Werte dar [87].

### Spearman Korrelationskoeffizient

Im Unterschied zum Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizient, setzt der nicht-parametrische Spearman-Korrelationskoeffizient keinen linearen Zusammenhang zwischen den Variablen voraus. Man erhält ihn, indem man die ursprünglichen Werte in Ränge eingliedert. Für den Fall des mehrfachen Vorkommens identischer Werte, werden Durchschnittsränge gebildet. Im Gegensatz zum Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizienten, misst der Spearman Korrelationskoeffizient demnach nicht die Stärke der linearen sondern der monotonen Korrelation zwischen den Variablen. Der Spearman-Korrelationskoeffizient kann demnach ebenfalls Werte zwischen -1 und 1 einnehmen, wobei jedoch ein positives Vorzeichen für einen gleichsinnigen monotonen Zusammenhang und ein negatives Vorzeichen für einen gegensinnigen monotonen Zusammenhang steht. Hat der Koeffizient den Wert 0, liegt kein monotoner Zusammenhang vor. Da bei der Bestimmung des Spearman Korrelationskoeffizienten kein linearer Zusammenhang vorausgesetzt wird, ist dieser bereits ab dem Ordinalskalenniveau geeignet. Dieser Koeffizient stellt ebenfalls eine Normierung der Kovarianz zweier Variablen auf deren Standardabweichung dar. Der Unterschied zum Pearson-Korrelationskoeffizient ist, dass die erhaltenen Daten vor der Analyse in Ränge eingeteilt werden und anschließend die Abweichung des jeweiligen Ranges zum dazugehörigen Median ermittelt wird, was in folgender Gleichung dargestellt ist:

$$r_{SP} = \frac{\sum (rg(x_i) - \bar{rg}_x)(rg(y_i) - \bar{rg}_y)}{\sqrt{\sum (rg(x_i) - \bar{rg}_x)^2 \sum (rg(y_i) - \bar{rg}_y)^2}} \quad (2.8)$$

mit den Rängen  $rg(x)$  bzw.  $rg(y)$  der einzelnen Werte und dem jeweiligen Median  $\bar{rg}_x$  bzw.  $\bar{rg}_y$  [87]

Für die Beantwortung der Frage, welcher Korrelationskoeffizient zur Überprüfung der Korrelation zwischen den Zufallsvariablen herangezogen werden muss, eignet sich u.a. der Shapiro-Wilk-Test.

### Shapiro-Wilk-Test

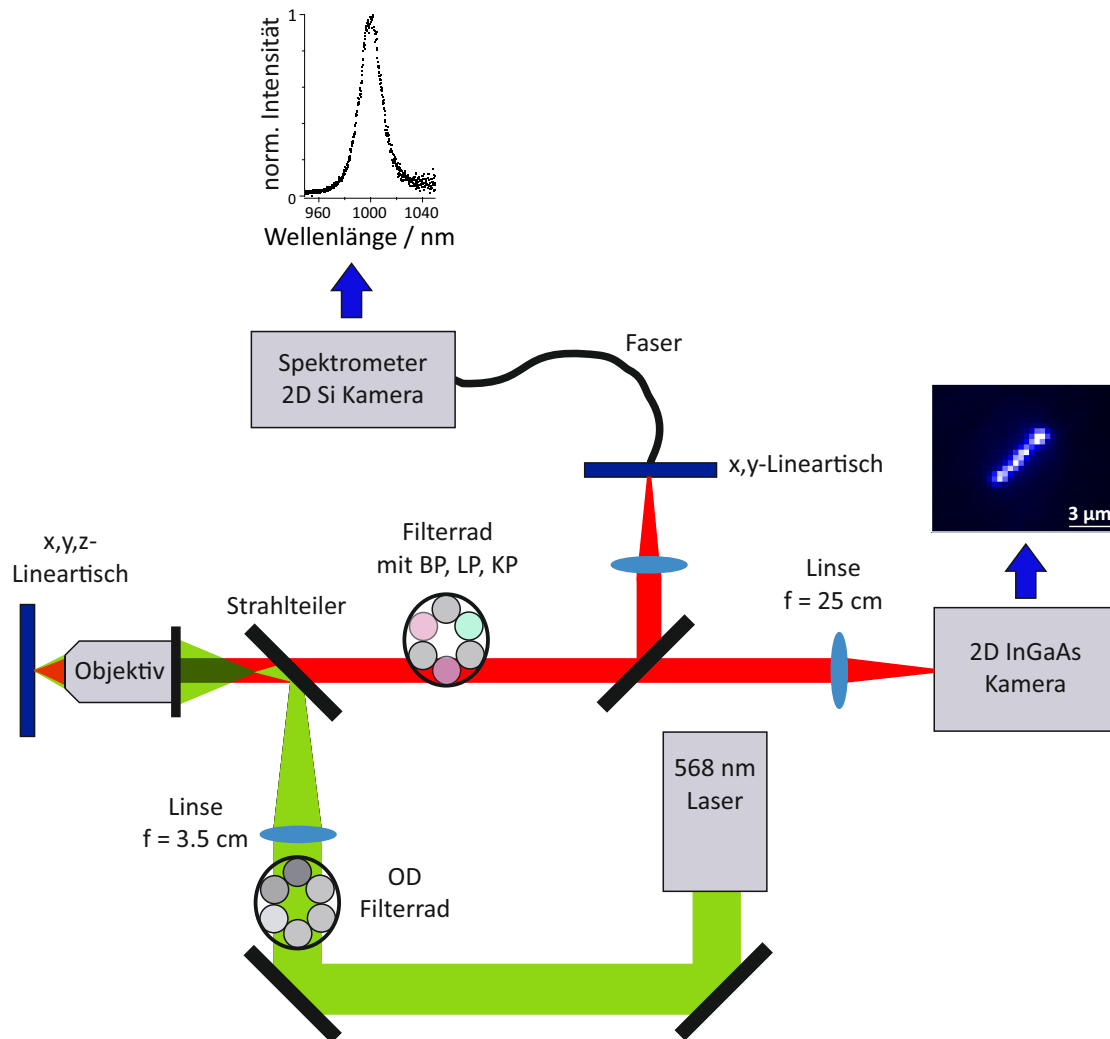
Der Shapiro-Wilk-Test [89], ist ein statistischer Test, welcher ermittelt, ob die Grundgesamtheit einer Stichprobe normalverteilt ist. Demnach ist seine Nullhypothese die Aussage, dass eine Normalverteilung vorliegt, während die Alternativhypothese, dies widerlegt. Ursprünglich war der Test für eine Stichprobenanzahl von  $n < 50$  geeignet. Dieser wurde jedoch von *Royston* [90] mit einer möglichen Stichprobenanalyse für  $n < 2000$  und später von *Rahman et al.* [91] erweitert, wobei nun Stichproben für  $n < 5000$  erfasst werden können. Bei dem genannten Testverfahren wird der Quotient aus zwei Varianzen der Stichprobe gebildet. Im Zähler steht dabei die geschätzte Varianz von einer Stichprobe, für den Falle es läge eine Normalverteilung vor und im Nenner erfolgt der Vergleich zwischen dieser hypothetischen Varianz mit der tatsächlichen. Je geringer die Abweichung der Varianzen ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass die Daten eine Normalverteilung aufweisen.

## 3 Messmethoden und experimentelles Vorgehen

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten physikalischen Messaufbauten für die Extinktionsspektren und die Photolumineszenzmessungen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren sowie im Ensemble erläutert. Nachfolgend wird die chemische Methodik zur Präparation und Aufreinigung der Kohlenstoffnanorohrproben und die Durchführung der kovalenten Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren beschrieben. Die Funktionalisierung erfolgte zum einen durch eine Arylierung mithilfe von Diazoniumsalzen sowie einer reduktiven Alkylierung durch Alkylhalogene und Acetonitril und dem Reduktionsmittel Natriumdithionit.

### 3.1 Photolumineszenz-Mikroskopie-Aufbau

Die Untersuchungen zur Photolumineszenz an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren, welche in den Kapiteln 4 und 5.3 erläutert werden, fanden an einem bereits vorhandenen Photolumineszenz-Aufbau statt, welcher von Nicolas Rühl entwickelt wurde [92] und in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist.



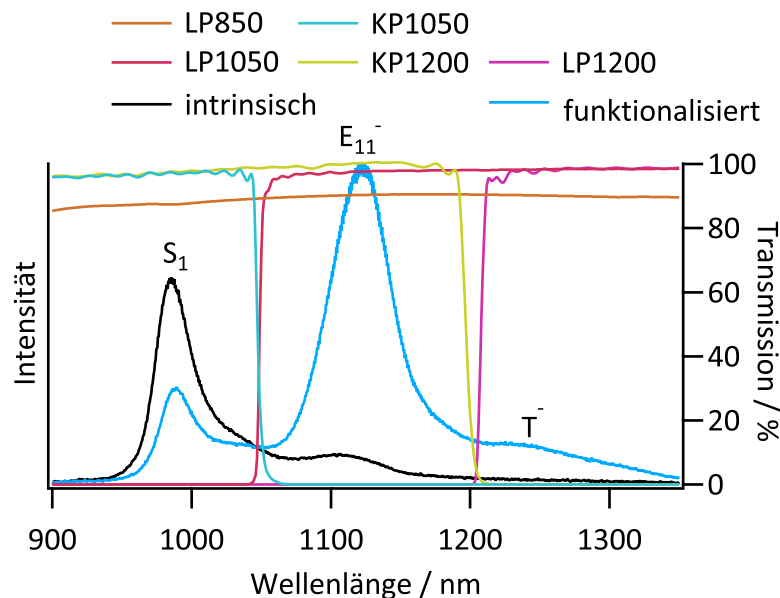
**Abbildung 3.1:** schematische Darstellung des Photolumineszenz-Mikroskop-Aufbaus zur räumlichen und spektralen Detektion einzelner (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren. Gezeichnet nach Rühl [92]

Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, wird in spektroskopischen Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren bevorzugt in den zweiten exzitonischen Zustand angeregt, um aufgrund des geringen Stokes-Shiftes, das Anregungslicht vom Fluoreszenzlicht separieren zu können. Demnach diene als Lichtquelle zur resonanten Anregung des zweiten exzitonischen Zustands der Kohlenstoffnanoröhren (*engl. Carbon Nanotubes, CNT*) hierbei ein Dauerstrich-Diodenlaser (*engl. continuous wave, CW, Coherent*) mit einer Zentralwellenlänge von 568 nm und einer vertikalen Polarisation. Der Laser passiert anschließend ein Filterrad mit diversen Neutraldichtefiltern, um die Anregungsleistung variabel einstellen zu können. Um die Probe großflächig ausleuchten und somit mehrere Nanoröhren simultan abbilden zu können, kommt eine Zerstreulinse mit der Brennweite von 3,5 cm, welche vor dem Strahlteiler angebracht ist, zum Einsatz. Bei Entfernung dieser kann fokussiert und somit einzelne Kohlenstoffnanoröhren gemessen werden. Ein dichroitischer Spiegel (*AHF Analysentechnik*), welcher über eine Transmissions-Reflexions-Bandkante von 600 nm verfügt, reflektiert das Anregungslicht auf ein 60x TIRF-Objektiv (*interne Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie, engl. total internal reflection fluorescence microscopy, Nikon*) mit einer numerischen Apertur von 1,49. Das Objektiv ist auf die Probe gerichtet, welche auf

einem x,y,z-Lineartisch (*Attocube*) angebracht ist. Das Fluoreszenzlicht wird reflektiv mit dem Objektiv gesammelt. Zur Gewinnung von spektral aufgelösten Informationen, wird das Emissionslicht auf eine Linse geleitet, welche das Licht auf ein Spektrometer mit einer 2D-CCD-Kamera (ladungsgekoppeltes Bauteil, engl. *charge-coupled device*, *Princeton*) fokussiert. Um an orts aufgelösten Informationen zu gelangen, können Fluoreszenzbilder mit einer 2D-InGaAs-Kamera (Indiumgalliumarsenid, *Xenics*) aufgenommen werden. Bei den Messungen in Kapitel 4 wurde zudem eine Faser mit 100- $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser verwendet und in das Spektrometer eingekoppelt, um konfokal messen zu können.

Die Kamerabilder wurden von deren eigen konzipierten Software X-Control (1.2.0.1294, *Xenics*) erstellt. Für die Aufnahme der Spektren kam die Software *Winspec* zum Einsatz. Der Lineartisch wurde mithilfe der Software *Daisy 2.6 (N-Hands)* bewegt. Für die Detektion einzelner, funktionalisierter Kohlenstoffnanoröhren, wie in Kapitel 4.3 dargestellt, fand eine Modifikation des Aufbaus statt, wobei anstelle der Faser, ein Freistrahlaufbau mit direkter Fokussierung auf den Spektrographen gewählt wurde. Da diese Untersuchungen jedoch ausschließlich im Rahmen der Masterarbeit von Martina Werderhake [93] erfolgten, ist dieser Aufbau in dieser Dissertation nicht dargestellt.

Um die Fluoreszenzsignale von verschiedenen Kohlenstoffnanoröhrenchiralitäten (Kapitel 4.3) und zum anderen verschiedenen Zuständen der funktionalisierten (6,5)-SWNTs unterscheiden zu können (Kapitel 5.3.10), ist nach dem Strahlteiler ein Filtrerrad mit spezifischen Bandpass-, Langpass- und Kurzpass-Filtern angebracht. So dient der  $980 \pm 20 \text{ nm}$  zur Identifizierung des (6,5)-Chiralitätstyps. Die Kombination aus 850 nm Langpass- und 1050 nm Kurzpassfilter führt zur ausschließlichen Darstellung des  $S_1$ -Beitrags der (6,5)-SWNT (Kapitel 5.3.10). Der 1050 nm Langpass- zusammen mit dem 1200 nm Kurzpassfilter wird als Detektion des Defektzustands in Kapitel 5.3.10 verwendet. Die Aufnahme des Triosignals in Kapitel 5.3.10 erfolgt durch einen 1200 nm Langpassfilter. Zudem kam insofern keine dieser Filterkombinationen verwendet wurde, ein 850 nm Langpassfilter zum Einsatz, um das Anregungslicht zu blockieren. Abbildung 3.2 zeigt diese Separation der Fluoreszenzbeiträge unter Verwendung der verschiedenen optischen Filter.



**Abbildung 3.2:** Spektrum einer unfunktionalisierten und funktionalisierten SWNT-Probe mit Transmissionskurven der Filter zur Signalseparation

Da Kohlenstoffnanoröhren sehr kleine Durchmesser von ca. 0,747 nm (6,5-SWNT) [94] aufweisen, erfordern diesbezügliche Untersuchungen eine hohe Vergrößerung des Fluoreszenzmikroskop-Aufbaus.

Die Vergrößerung kann wie folgt bestimmt werden [95]:

$$M = \frac{f_2}{f_1} \quad (3.1)$$

$f_2$  ist hierbei die Brennweite der abbildenden Linse (250 mm).  $f_1$  entspricht der effektiven Brennweite des Objektivs, welche sich aus folgendem Quotienten ergibt:

$$f_1 = \frac{T}{M_{\text{Obj}}} \quad (3.2)$$

$T$  ist hierbei die Tubuslänge, welche 200 mm beträgt. Das TIRF-Objektiv hat eine Vergrößerung von  $M_{\text{Obj}} = 60$ . Demnach ergibt sich für die effektive Objektivbrennweite

$$f_1 = \frac{200 \text{ mm}}{60} = \frac{10 \text{ mm}}{3} \quad (3.3)$$

und für die tatsächliche Vergrößerung des Fluoreszenzmikroskopie-Aufbaus eine Vergrößerung von

$$M = \frac{250 \text{ mm}}{\frac{10 \text{ mm}}{3}} = 75 \quad (3.4)$$

Hinsichtlich der Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen erhält man bei einer Pixelgröße der InGaAs Kamera von 30  $\mu\text{m}$  eine Auflösung von 400 nm pro Pixel.

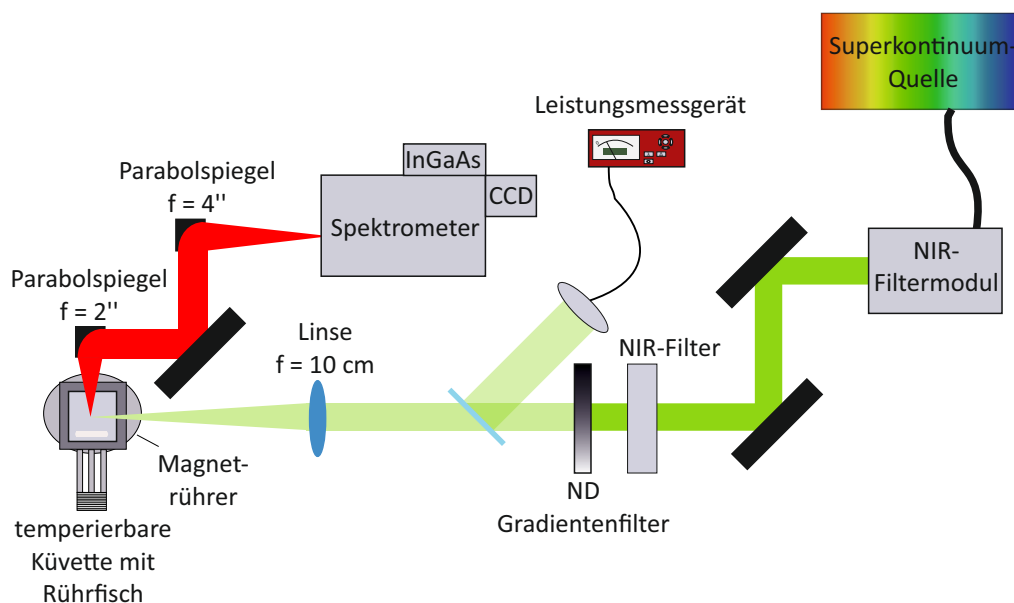
### Messparameter

Die Photolumineszenz-Spektren wurden bei einer Integrationszeit von 20 s, einer Laserleistung von 0,6 mW und einer Spaltöffnung von 200  $\mu\text{m}$  aufgenommen. Das hierbei verwendete optische Gitter hatte eine Linienanzahl von 300 Linien pro Millimeter. Jedes PL-Spektrum wurde auf die Gittereffizienz korrigiert.

Neben den Photolumineszenzmessungen wurden am selbigen Mikroskop-Aufbau Ramanmessungen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt. Hierzu wurde ein Filter vor dem Eingang des Spektrometers positioniert, um das Fluoreszenzlicht zu unterdrücken und ein Gitter mit einer größeren Auflösung von 1800 Linien pro Millimeter verwendet. Zudem wurden vier Minuten integriert und 3-fach akkumuliert. Als Anregungsleistung wurden 6 mW gewählt.

## 3.2 PLE-Aufbau

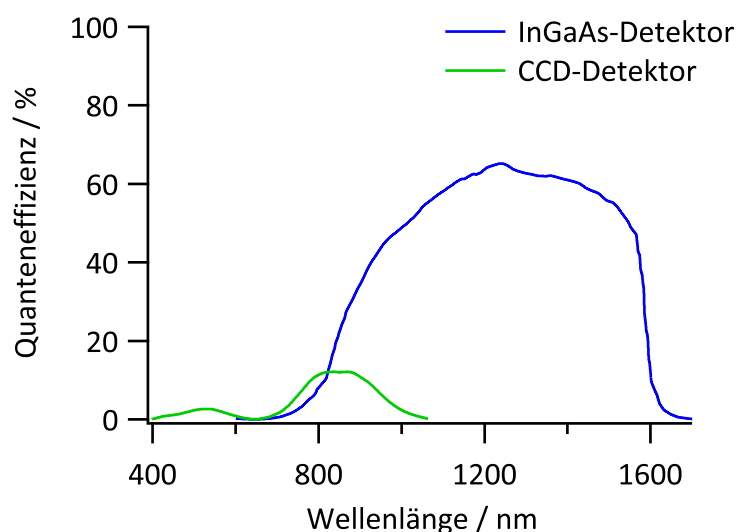
Die Photolumineszenzuntersuchungen im Ensemble wurden an einem von *Tilman Hain* [96] entwickelten PLE-Aufbau (Photolumineszenz Anregungs Aufbau, engl. *photoluminescence excitation*) durchgeführt, welcher in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 3.3:** schematische Darstellung des Photolumineszenz-Anregungs-Aufbaus zur Durchführung der Photolumineszenzmessungen von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren in Lösung. Gezeichnet nach Hain [96]

Mithilfe dieses Aufbaus lassen sich neben gewöhnlichen Photolumineszenzmessungen an Kohlenstoffnanoröhren in Lösung auch Photolumineszenz-Anregungskarten erstellen. Zudem können über den Einsatz eines temperierbaren Küvettenhalters mit Rührfunktion, temperaturabhängige Messungen unternommen werden, wie sie in Kapitel 5.3.7 durchgeführt wurden.

Als Lichtquelle dient ein Superkontinuums-Laser (*NKT Photonics*), der aus einem gepulsten Nd:YAG-Laser und einer nichtlinearen Glasfaser besteht. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt mittels eines ansteuerbaren NIR-Filtermoduls (*Super K Varia, NKT Photonics*). Das Anregungslicht passiert sodann einen NIR-Filter, welcher den Infrarotanteil des Anregungslichts unterdrückt. Mithilfe eines Neutraldichtegradientenfilters kann anschließend die Anregungsleistung variabel gewählt werden. Diese wird stets von einem Leistungsmessgerät (*S 120 C / PM 100 A, Thorlabs*) dokumentiert. Das Licht wird nun mittels einer Linse mit einer Brennweite von  $f = 10$  cm auf die Probe fokussiert. Die Probe befindet sich zudem in einem temperierbaren Küvettenhalter mit Rührfunktion. Die Temperierung findet hierbei über ein Peltier-Element statt. Zur Detektion der exakten Temperatur kommt ein Messfühler (*Typ-K Thermoelement, NI USB-TC01, National Instruments*) zum Einsatz. Durch die Rührfunktion mittels Magnetrührer wird zum einen eine homogene Verteilung der Temperatur in Lösung und zum anderen eine konstante Durchmischung der Reaktanden gewährleistet. Senkrecht zur Anregung wird nun das Fluoreszenzlicht über einen Parabolspiegel mit einer Brennweite von  $f = 2$  Zoll kollimiert und anschließend über einen Silberspiegel auf einen zusätzlichen Parabolspiegel mit einer Brennweite von  $f = 4$  Zoll reflektiert. Letzterer fokussiert das Emissionslicht auf ein Spektrometer (*Shamrock 303i-B, Andor*), welches mit einem 2D-Silizium-Detektor (*Newton CCD DU920P-QE, Andor*) und einer eindimensionalen InGaAs-Zeile (*iDus PDA DU491A-1.7, Andor*) ausgestattet ist. Zur Detektion der Fluoreszenz der funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen wird der InGaAs-Detektor gewählt, da dieser, wie Abbildung 3.4 zeigt, eine größere Quanteneffizienz im NIR-Bereich aufweist. Eine Gegenüberstellung der Quanteneffizienzen beider Detektoren unter Verwendung des optischen Gitters mit der Blazewellenlänge von 1250 nm ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Vergleich der Quanteneffizienzen des CCD-Detektors und InGaAs-Detektors unter Kühlung auf  $-90^{\circ}\text{C}$  und Verwendung des optischen Gitters mit der Blazewellenlänge von 1250 nm

### Messparameter

Das in dieser Arbeit verwendete optische Gitter ist mit 150 Linien pro Millimeter versehen und verfügt über eine Blazewellenlänge von 1250 nm. Die aufgenommenen Spektren wurden auf die Gittereffizienz und Detektorquanteneffizienz korrigiert. Die Breite des Eingangsspalts betrug stets 250  $\mu\text{m}$ . Auch wurde ein Langpassfilter von 900 nm eingesetzt, um das Anregungslicht herauszufiltern. Zur Aufnahme der Spektren und zur Ansteuerung des Aufbaus, wurde die Software LabView 17.0f2 (*National Instruments*) verwendet. Die Spektren wurden sofern nicht anders vermerkt mit einer Integrationszeit von 5 s und einer Laseranregungsleistung von 360  $\mu\text{W}$  aufgenommen.

## 3.3 UV-Vis-Spektroskopie

Um Informationen über die chirale Reinheit der Kohlenstoffnanorohrsuspension, sowie die Konzentration bzw. optische Dichte der jeweiligen Chiralitätsspezies erhalten zu können, wurden vor jeder Photolumineszenzmessung, Extinktionsspektren aufgenommen.

Die Extinktionsspektren der Kohlenstoffnanorohrsuspensionen wurden mit dem UV-Vis-Gerät (*Cary 5000-UV-Vis-NIR-Spektrophotometer, Varian*) erhalten. Hierbei stehen verschiedene Lampen für die jeweiligen Spektralbereiche zur Verfügung. Für Anregung im UV-Bereich dient eine Deuteriumlampe, für den Vis-Bereich eine Halogenlampe und für den IR-Bereich eine Quecksilberlampe. Es wurde eingestellt, dass bei 800 nm ein Detektor- Gitter- und Filterwechsel erfolgt. Die Messungen erfolgten in einer Küvette (*Typ 105.250-QS, Hellma Analytics*) mit einer Schichtdicke von 1 cm, einem Wellenlängenintervall von 1 nm und einer Integrationszeit von 0,1 s pro Wellenlängenintervall. Zudem ist es notwendig von jedem erhaltenen Extinktionsspektrum einer Kohlenstoffnanorohrprobe die Referenz, d.h. das verwendete Dispergiermittel in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst, zu subtrahieren, wobei die Analysesoftware IgorPro verwendet wurde.



## 3.4 Präparation der Kohlenstoffnanorohrproben

### 3.4.1 Herstellung der SWNT-Suspensionen für die Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten

Die Präparation der Kohlenstoffnanorohrproben ist für die vorliegende Dissertation von zentraler Bedeutung. Da wie eingangs erwähnt für Einzelrohrstudien allgemein und so auch für die in Kapitel 4 und 5.3 durchgeführten Studien, SWNT-Suspensionen mit langen, hellen und besonders vereinzelt (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren essentiell sind, wurden bei der Herstellung der SWNT-Suspensionen verschiedene Kohlenstoffnanorohrrohmaterialien und Dispergiermittel eingesetzt und deren Einfluss auf die Eigenschaften der SWNT-Suspensionen untersucht. Die Eigenschaften der Suspensionen, wie Entbündelungseffizienz und relative Photolumineszenzquantenausbeute wurden, wie in Kapitel 4 dargestellt, ermittelt und miteinander verglichen.

Die Resultate aus den Ensemblesmessungen wurden zudem durch Aufnahmen am PL-Mikroskopie-Aufbau (siehe Kapitel 3.1) in Kapitel 4.3 verifiziert.

Um die resultierenden Suspensionen mit den jeweiligen Rohmaterialien und Dispergiermitteln vergleichen zu können, wurde die Dispergierung und Aufreinigung analog durchgeführt.

Die Probenpräparation der SWNT-Suspensionen, für die in Kapitel 4 durchgeführten Einzelrohrstudien, setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

1. Variation des Kohlenstoffnanorohrrohmaterials
2. Variation des Dispergiermittels
3. Schermischen als Dispergiermethode
4. Zentrifugation zur Entfernung von Aggregaten und Fremdstoffen

#### 1. Variation des Kohlenstoffnanorohrrohmaterials

Als Ausgangsmaterialien wurden die Kohlenstoffnanorohrruße, welche in Kapitel 2.1.3 vorgestellt wurden, verwendet:

Rohmaterial	Hersteller	Anteil an (6,5)-SWNTs %
CoMoCat SG65	SouthWest NanoTechnologies	44,0
HiPCO roh	Unidym	12,0
CVD roh	angefertigt von Matthias Kastner [46]	22,8

**Tabelle 3.1:** Verwendete Kohlenstoffnanorohrrohmaterialien mit Herstellerbezeichnung und Gehalt an 6,5-Kohlenstoffnanoröhren, welcher durch eine Multi-Peak-Anpassung erhalten wurde

Der Gehalt an (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren wurde hierbei mittels Multi-Peak-Anpassungen aus den Extinktionsspektren der dispergierten Rohmaterialien in 1 m%-iger DOC-Lösung bestimmt, indem das Verhältnis der Fläche des (6,5)-S<sub>1</sub>-Peaks zu der Gesamtfläche, welche weitere Chiralitätstypen einschließt, ermittelt wurde. Jedoch ist anzumerken, dass die erhaltenen Werte nur eine Näherung darstellen, da folgende Annahmen in die Betrachtung mit einfließen: So werden die Absorptionsquerschnitte der Kohlenstoffnanoröhren als identisch angesehen, welche jedoch unterschiedliche Werte

aufweisen [97]. Demnach sind die Integrale der Signale der Extinktionsspektren nicht proportional zur jeweiligen SWNT-Konzentration. Auch können keine Aussagen über den Gehalt an amorphem Kohlenstoff und metallischen SWNTs oder in geringen Mengen enthaltene MWNTs getroffen werden. Schließlich wird von einer bezüglich der Chiralitäten identischen Dispergierung ausgegangen. Jedoch stimmen trotz dieser Näherungen die erhaltenen (6,5)-Anteile gut mit durchgeführten Studien [98] und Herstellerangaben (CoMoCat SG65) [42] überein, wie beim Vergleich dieser deutlich wird.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Multi-Peak-Anpassungen der Extinktionsspektren der einzelnen Rohmaterialien.

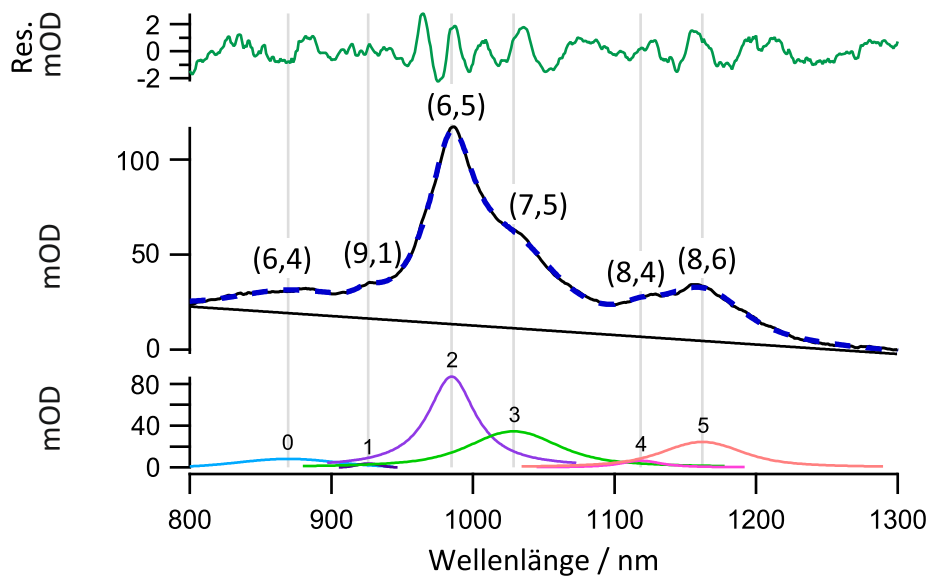


Abbildung 3.5: Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von CoMoCat SG65 in 1 m% DOC-Lösung

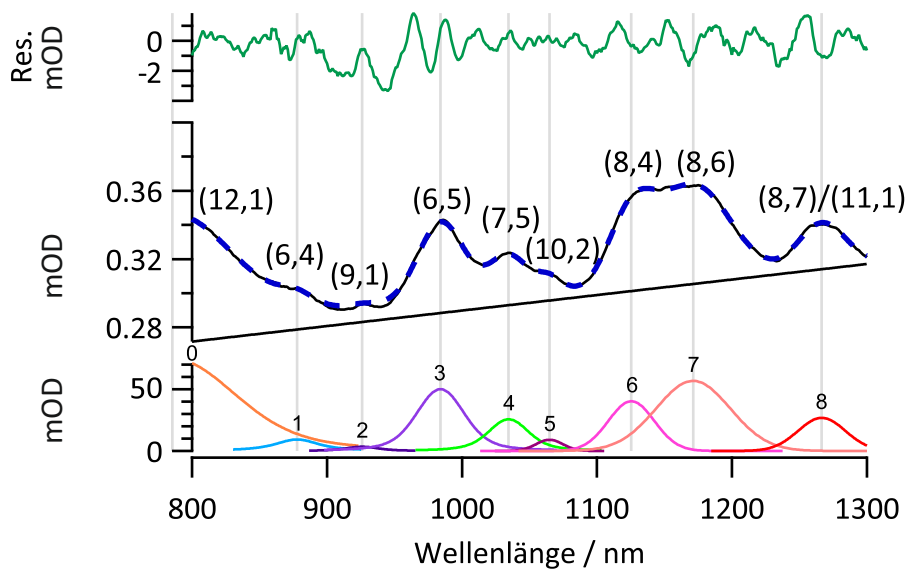
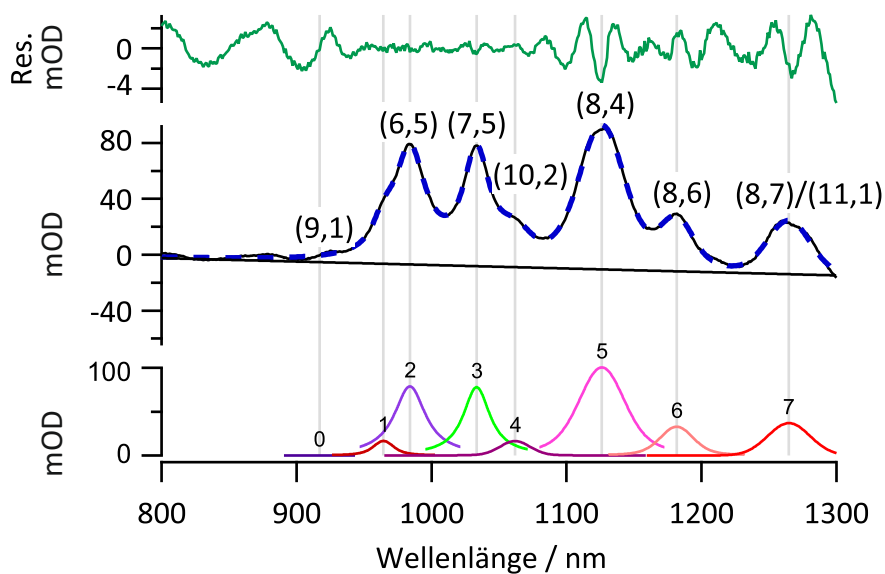


Abbildung 3.6: Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von HiPCO roh in 1 m% DOC-Lösung



**Abbildung 3.7:** Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von CVD roh in 1 m% DOC-Lösung

Wie die Tabelle 3.1 und die Abbildungen 3.5-3.7 zeigen, wurden drei verschiedene Nanorohrrohmaterialien eingesetzt, welche sich deutlich anhand der Zusammensetzung der Chiralitäten unterscheiden. Dies und noch weitere Differenzen sind auf deren unterschiedliche Herstellungs- und Aufbereitungsprozesse, welche in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurden, zurückzuführen. Aufgrund der Tatsache, dass die Rohmaterialien über verschiedene (6,5)-Anteile verfügen, wurden unter dieser Berücksichtigung abweichende Konzentrationen an Rohmaterial verwendet. Diese sind in folgender Tabelle 3.2 dargestellt.

Rohmaterial	Konzentration in $\text{mgml}^{-1}$
CoMoCat SG65	1,5
HiPCO roh	4,0
CVD roh	4,0

**Tabelle 3.2:** Verwendete Rohmaterialien mit eingesetzter Konzentration in  $\text{mgml}^{-1}$

Für die Ermittlung der Entbündelungseffizienzen, sowie relative Photolumineszenzquantenausbeuten der einzelnen Suspensionen wurde zur Vergleichbarkeit auf eine identische Startkonzentration an Rohmaterial von  $1 \text{ mgml}^{-1}$  normiert.

## 2. Variation des Dispergiermittels

Da wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, neben dem Kohlenstoffnanorohrrohmaterial auch das Dispergiermittel einen entscheidenden Einfluss auf u.a. die Entbündelung der SWNTs, der Selektion von Chiralitäten, sowie der kovalenten Funktionalisierung der Nanorohroberfläche [49] [71] hat, kamen in dieser Arbeit verschiedene Dispergiermittel zum Einsatz, um diesen Zusammenhang zu untersuchen. Im wässrigen Medium wurden die Tenside, wie in nachfolgender Tabelle 3.3 dargestellt, verwendet. In organischer Umgebung mit dem Lösungsmittel Toluol wurde das Copolymer PFO:BPY als Dispergiermittel gewählt.

Dispergiermittel	Hersteller	Reinheit
Natriumdodecylsulfat	Sigma Aldrich	≥ 99%
Natriumdesoxycholat	Sigma Aldrich	≥ 97%
PFO:BPpy	American Dye Source	keine Angabe

**Tabelle 3.3:** Verwendete Dispergiermittel mit Herstellerbezeichnung und Reinheitsgrad

### 3. Schermischen als Dispergiermethode

Zur Dispergierung des Rohmaterials wurden die in Tabelle 3.2 angegebenen Konzentrationen an Nanorohr in 1 m% DOC-Lösung bzw. Toluol gegeben, wobei ein Lösungsmittelvolumen von 7,5 ml verwendet wurde. Bei der Einwaage der Rohmaterialien, sowie bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Einwaagen, wurde die Analysenwaage AB135-S/FACT der Firma *Mettler Toledo* verwendet. Anschließend wurde die Suspension drei Stunden an einem Labormischer (*Silverson L5M*) behandelt. Hierbei kam ein Rotor mit einem Durchmesser von 15.8 mm bei einer Drehgeschwindigkeit von 9900 rpm zum Einsatz. Um das Verdampfen von Lösungsmittel durch die beim Mischvorgang entstehende Wärme zu verhindern, wurde die Suspension in einem Eisbad gekühlt.

### 4. Zentrifugation zur Entfernung von Aggregaten und Fremdstoffen

Nach dem Schermischvorgang wurde die Suspension an einer Tischzentrifuge (*Biofuge 15, Heraeus*) für vier Minuten bei 14000 rpm zentrifugiert, um Aggregate und Katalysatorpartikel abzutrennen. Um eine SWNT-Probe mit einem größeren Anteil an Bündeln bzw. Aggregaten zu erhalten, wurde ein Teil der SWNT-Suspension bei nur 200 rpm für 2 min zentrifugiert.

Von den resultierenden Suspensionen wurden sodann Extinktions-, Photolumineszenzspektren und PLE-Karten gemessen, wie in den Unterkapiteln 3.1 und 3.3 erläutert wird.

### 3.4.2 Herstellung der SWNT-Suspensionen für die Funktionalisierungsstudien

Für die Herstellung der SWNT-Suspensionen zu den Funktionalisierungsstudien in Kapitel 5 wurde nach folgendem Prinzip verfahren:

1. Dispergieren des SWNT-Rohmaterials durch Beschallen
2. Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) zur chiralen Anreicherung der (6,5)-SWNTs
3. Dialyse zum Austausch des Tensids und Entfernung von Fremdstoffen

Da wie Untersuchungen gezeigt haben die Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen nicht an SWNTs, die mit DOC stabilisiert [71] [49] und nur ineffizient bzw. unter bestimmten Bedingungen an PFO:BPY stabilisierten SWNTs [71] möglich ist, wurden wässrige Suspensionen mit SDS-stabilisierten SWNTs eingesetzt. Auch war es aufgrund der Löslichkeitsdiskrepanz der wässrigen Diazoniumsalzlösungen und der organischen Suspensionen, welche essentiell für die Stabilisierung mit PFO:BPY sind, nicht möglich PFO:BPY stabilisierte SWNT-Suspensionen heranzuziehen.

Als Nanorohrrohmaterial wurde das CoMoCat SG65 gewählt, da es sich hierbei, wie bereits erwähnt um ein aufbereitetes Material handelt und somit der Einfluss von Fremdstoffen auf die Funktionalisierung verhindert werden kann. Auch hat es, wie in Kapitel 3.4.1 durch Extinktionsspektren bestätigt, den unter den verwendeten Rohmaterialien, höchsten Anteil an (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren, weshalb neu auftretende Photolumineszenzbeiträge eindeutig zugeordnet werden können.

#### 1. Dispergieren des SWNT-Rohmaterials durch Beschallen

Die Überführung des CoMoCat SG65 Rohmaterials ins wässrige Medium wurde durch Beschallen mit einem Ultraschalldesintegrator (*Sonifier II W-450, Branson*) ermöglicht. Hierbei wurde eine Konzentration des CoMoCat SG65 Materials von  $2 \text{ mgml}^{-1}$  in 1 m% SDS Lösung gewählt. Die Beschallung erfolgte hierbei gepulst für 1,5 Stunden auf Stufe 4 mit 40 % Einschaltdauer. Um eine Verdampfung des Lösungsmittels zu vermeiden wurde die Lösung mit einem Eisbad gekühlt. Die erhaltene Dispersion wurde sodann an der Tischzentrifuge für 4 min bei 14000 rpm vorbehandelt, um große Aggregate und Katalysatorpartikel abtrennen zu können. Der Überstand wurde aufgefangen und weiter aufbereitet.

#### 2. Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) zur chiralen Anreicherung der (6,5)-SWNTs

Für die nachfolgende DGU wurde in einem Zentrifugenröhrchen (*Ultra-Clear, Beckman Coulter*) ein Dichtegradient mit nach unten zunehmender Dichte angesetzt. Das Rezept, welches hierbei zum Einsatz kam, wurde von *J. Crochet* in Anlehnung an die Arbeiten von *Yanagi et al.* [99] entwickelt. Zur Erzeugung des Dichtegradienten wurden Mixturen aus Iodixanol (*OptiPrep, Sigma Aldrich*) in millipore Wasser mit Iodixanolmassenanteilen von 40 %, 30 %, 25 % und 20 % hergestellt und wie in Abbildung 3.8 dargestellt, geschichtet. In der zweiten Schicht, welche die Nanorohrprobe enthielt, wurde eine Massenkonzentration an Tensid von 1 m% Natriumdodecylsulfat und Natriumcholat (SC,  $\geq 99 \%$ , *Bio-Xtra, Sigma Aldrich*) auf den Wasseranteil bezogen, eingesetzt. Die Schichten, welche keine SWNT-Probe enthielten, wurden mit den Tensiden SDS und SC in definierten Massenanteilen, wie in Abbildung 3.8 beschrieben, versetzt. Mit steigendem Iodixanolanteil betrugen die Volumina der vier Schichten, 4,0 ml, 1,5 ml, 1,5 ml und 4,0 ml. Die Schichtung ist in nachfolgender Abbildung schematisch dargestellt. Bei jeder DGU wurden insgesamt fünf Zentrifugenröhrchen mit einer enthaltenen SWNT-Probe und eine Referenzprobe angesetzt.

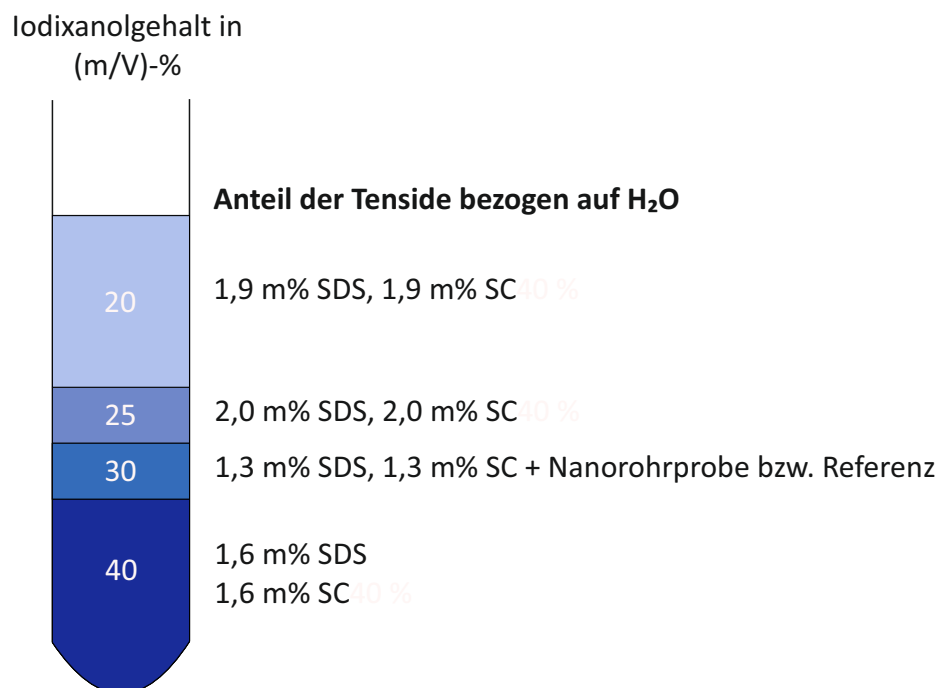


Abbildung 3.8: Zentrifugenröhrchen mit dem beschriebenen Schichtungsverfahren

Die Röhrchen wurden sodann für 1,5 Stunden zur Diffusion horizontal gelegt, um die Übergänge zwischen den vier Schichten aufzuweichen und eine effizientere Diffusion durch die größere Grenzfläche zwischen den Schichten zu erzielen. Anschließend fand die Ultrazentrifugation (*Optima, L-90 K mit SW41 Titan-Rotor, Beckman Coulter*) für 18 Stunden bei  $41000 \text{ Umin}^{-1}$  und  $21 \text{ °C}$  statt. Bei dieser Zentrifugation erfolgte der eigentliche Separationsschritt, indem die Kohlenstoffnanoröhren nach ihrer Schwimmdichte aufgetrennt wurden [100]. Zudem wurden hierbei größere Aggregate und Katalysatorrückstände aufgrund deren Sedimentation auf den Gefäßboden, entfernt.

Die erfolgreiche Auftrennung der SWNTs nach ihrer Schwimmdichte ist visuell anhand farbiger Banden, welche den Komplementärfarben des zweiten exzitonischen Subbands (siehe Kapitel 2) entsprechen, sichtbar. Folgende Fotoaufnahme in 3.9 zeigt das Zentrifugenröhrchen mit stattgefundenener Auftrennung.

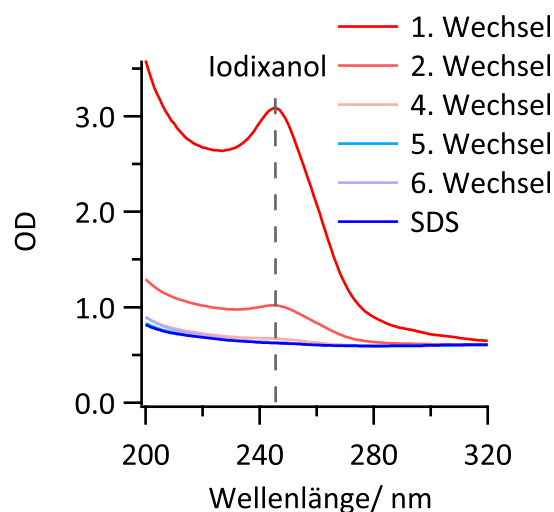


**Abbildung 3.9:** Zentrifugenröhrchen vor dem Fraktionierungsschritt mit einem Probenröhrchen (links) und der Referenz (rechts). Das rote Rechteck markiert den Abschnitt der (6,5)-SWNTs mit der charakteristischen lilafarbenen Bande

Anschließend wurden mithilfe einer Spritzenpumpe (*KD Scientific*) und dem Treibmittel Fluorinert (*FC-40, Sigma Aldrich*) Fraktionen zu je 150  $\mu\text{l}$  entnommen. Um schließlich eine Aussage über die chirale Reinheit der Fraktionen treffen zu können, wurden Extinktionsspektren von den erhaltenen Fraktionen gemessen.

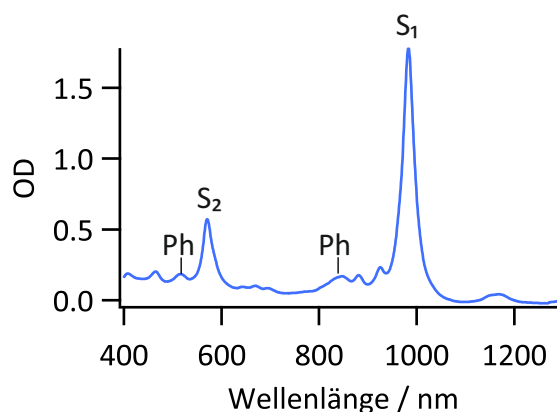
### 3. Dialyse zum Austausch des Tensids und Entfernung von Fremdstoffen

Die (6,5)-SWNT-Fraktionen mit der höchsten chiralen Reinheit wurden vereinigt und gegen 1 m% SDS dialysiert. Hierbei wurde in regelmäßigen Zeitabständen das Dialysemedium gegen eine frische Tensidlösung ausgetauscht. Als Dialysemembran wurde ein Celluloseester-Schlauch (*Spectra/Por Biotech, Spectrumlabs*) mit einer Porengröße von 50 kD und einem Durchmesser von 6,4 mm verwendet. Dieser Membranschlauch ist für Wasser- und Tensidmoleküle permeabel, hält jedoch die Kohlenstoffnanoröhren größtenteils zurück. Im Abstand von zwei Stunden wurde das Dialysemedium gewechselt, um neue SDS-Moleküle bereitstellen und unerwünschte Fremdstoffe wie u.a. Iodixanol und die DOC-Moleküle entfernen zu können. Um zu überprüfen, ob die Dialyse effektiv war, wurde bei jedem Wechsel Tensidlösung entnommen und von diesen Extinktionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm gemessen, um das Extinktionssignal des Iodixanols ( $\lambda = 245 \text{ nm}$ ) [101], welches mit zunehmender Anzahl der Wechsel abnehmen sollte, gemessen. Der Verlauf des Iodixanolanteils in Abhängigkeit der Anzahl an durchgeführten Wechsel des Tensidmediums ist in nachfolgender Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abbildung 3.10:** Extinktionsspektren der Tensidlösungen der verschiedenen Wechsel mit SDS als Referenz

Abbildung 3.11 zeigt ein charakteristisches Extinktionsspektrum, einer chiral angereicherten (6,5)-Suspension.



**Abbildung 3.11:** charakteristisches Extinktionsspektrum einer angereicherten (6,5)-Suspension in wässriger SDS-Umgebung

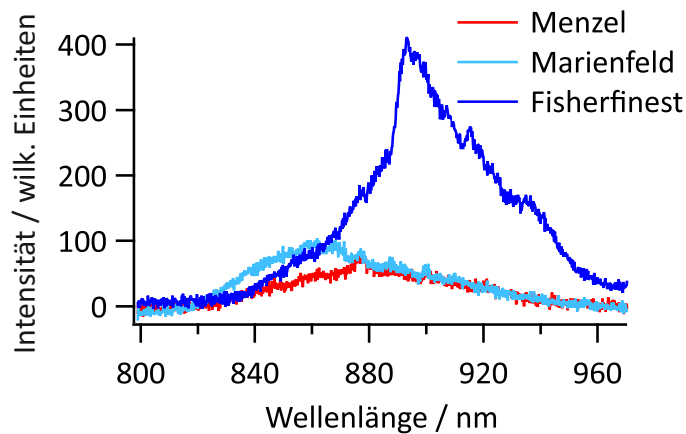
Hierbei wird, wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, das Extinktionsspektrum durch die charakteristischen exzitonischen Übergänge ( $S_1$  und  $S_2$ ) der (6,5)-Nanoröhre dominiert. Auch sind die Beiträge der Phononenseitenbanden (Ph) ersichtlich, welche zu diesen hypsochromverschoben sind [102] [103]. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 erläutert, sind Kohlenstoffnanoröhren quasi eindimensionale Materialien, was zur Folge hat, dass bei optischer Anregung stark gebundene Exzitonen entstehen. Diese koppeln aufgrund ihrer Lokalisierung verstärkt mit Phononen, weshalb die Phononenseitenbanden, sowohl in den Extinktions- als auch in den Photolumineszenzspektren der SWNT-Suspensionen sichtbar sind [103]. In Extinktionsspektren sind diese ca. 200 meV hypsochrom zu den exzitonischen Zuständen verschoben [102] [103].



### 3.4.3 Herstellung der Substrate für die Mikroskopie

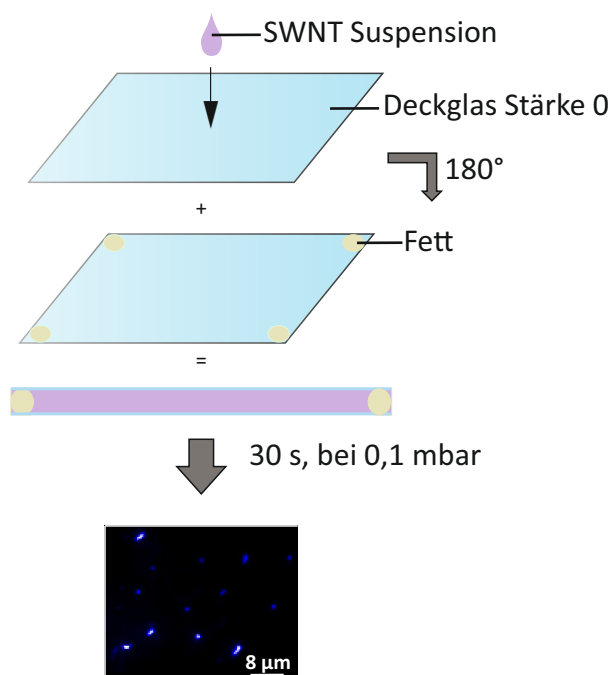
Bezüglich der Herstellung der Substrate für die Studien am Photolumineszenz-Mikroskop wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst wurde ein Glassubstrat mit der geringsten Eigenfluoreszenz gewählt. Hierbei wurde die Fluoreszenz zweier verschiedener Deckgläser (*Menzel*, *Fisherfinest*) und die Eigenfluoreszenz eines Objektträgers (*Marienfeld*) gemessen, welche in Abbildung 3.12 dargestellt sind.



**Abbildung 3.12:** Eigenfluoreszenz verschiedener Deckglástypen in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Wie Abbildung 3.12 zeigt, weist das Deckglas der Firma *Menzel* die geringste Eigenfluoreszenz auf, weshalb dieses Glassubstrat für die Messungen im Rahmen dieser Dissertation, gewählt wurde. Es wurden sodann 10  $\mu\text{l}$  der SWNT-Suspension, welche eine OD von ca. 0,005 - 0,008 hatte, mittig auf ein Deckglas gegeben. An den Ecken des zweiten Deckglases wurde punktuell Vakuumfett aufgetragen, um den Zusammenhalt der Deckgläser garantieren zu können. Nachfolgende Abbildung 3.13 zeigt die beschriebenen Präparationsschritte.



**Abbildung 3.13:** Präparation der Proben für die Mikroskopie

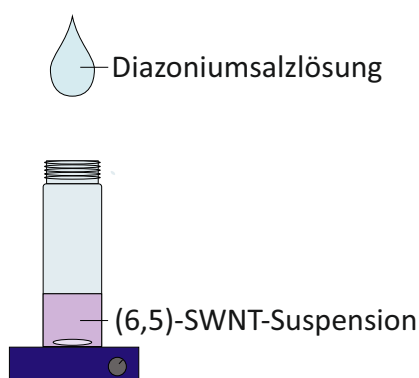
Die Deckgläser wurden sodann aufeinander gesetzt und in eine Miniatur-Vakuumkammer [92] überführt. Es wurde solange Vakuum angelegt, bis sich ein konstanter Unterdruck von ca. 0,1 mbar einstellte, um eine Trocknung des Lösungsmittels und eine homogene Verteilung des Tropfens zwischen den zwei Glässchen ermöglichen zu können. Mit dieser Art der Probenherstellung können Proben mit einer homogenen Verteilung einzelner Nanorohr-Objekte gewährleistet werden. Das Vakuum wurde entfernt und die Probe an dem x,y,z-Lineartisch des Photolumineszenz-Mikroskop-Aufbaus (siehe Abbildung 3.1) angebracht.

### 3.5 Arylierung

Für die Messungen zur Untersuchung der Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren, wurden die, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, chiral angereicherten (6,5)-SWNT-Suspensionen in wässriger SDS-Umgebung hergestellt. Als Funktionalisierungsreagenzien kamen 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (Br-Dz, 96 %, Sigma Aldrich) und 3,5-Dichlorophenyldiazonium tetrafluoroborat (Cl<sub>2</sub>-Dz, 96 %, Sigma Aldrich) zum Einsatz. Die Methodik der Funktionalisierung fand in Anlehnung an die Arbeiten von *Piao et al.* [25] statt.

Die CNT-Suspension wurde zunächst mit 1 m-% SDS Lösung auf eine optische Dichte von 0,4 bezogen auf den ersten exzitonischen Übergang S<sub>1</sub> verdünnt. Anschließend wurde das jeweils verwendete Diazoniumsalz in 1 m-%-ige SDS-Lösung gegeben. Hierbei wurden stets frisch angesetzte Diazoniumsalzlösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt und diese sofort nach deren Herstellung umgesetzt. Zu 200 µl SWNT-Suspension wurden dann 200 µl der hergestellten Diazoniumsalzlösung gegeben, weshalb sich die OD der SWNT-Probe auf den Wert von OD = 0,2 halbierte. Als Reaktionsgefäß kam ein Schraubdeckelglas, welches in Aluminiumfolie eingepackt war, zum Einsatz. Studien von *Powell et al.* [104] haben gezeigt, dass die Reaktionskinetik der Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren durch Licht beeinflusst wird, weshalb zur Vergleichbarkeit der Reaktionsansätze Aluminiumfolie zur Vermeidung der Lichtexposition verwendet wurde. Zudem wurde permanent gerührt, um eine Durchmischung der Reaktanden gewährleisten zu können. Die Durchführung ist schematisch in Abbildung 3.14 gezeigt.

Neben den wässrigen SWNT-Suspensionen wurden zudem organische Suspensionen, d.h. mit dem Copolymer PFO:BPY stabilisierte SWNTs in Toluol eingesetzt, um den Einfluss des Dispergier- und Lösungsmittels auf die Effizienz der Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen untersuchen zu können. Die organischen SWNT-Suspensionen, wurden wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, hergestellt. In Anlehnung an die Studien von *He et al.* [8] wurden folgende Konzentrationen der Diazoniumsalze eingesetzt: 0,7 mgml<sup>-1</sup>, 0,07 mgml<sup>-1</sup>, 0,007 mgml<sup>-1</sup>, 0,0015 mgml<sup>-1</sup>, 0,0007 mgml<sup>-1</sup>. Aufgrund der geringeren Dispergiereffizienz des Polymers im Vergleich zu den Tensiden betrug die eingesetzte OD der angereicherten (6,5)-SWNT-Suspension 0,030.



**Abbildung 3.14:** Durchführung der Arylierung; Zugabe der wässrigen Diazoniumsalzlösung zur (6,5)-Suspension unter Rühren und bei Raumtemperatur (Die Ummantelung mit Aluminiumfolie ist aus Übersichtsgründen nicht gekennzeichnet)

Die stöchiometrische Berechnung des Reaktionssatzes kann wie folgt dargestellt werden:

### 1. Berechnung der atomaren Kohlenstoffkonzentration nach Schöppler et al. [105]

$$c_c = B \cdot \frac{\Delta_{\text{FWHM}} \cdot OD}{f \cdot d} \quad (3.5)$$

mit der Konstante  $B = 5,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}^{-1}$ , der Linienbreite des  $S_1$ -Übergangs  $\Delta_{\text{FWHM}}$ , der optischen Dichte des  $S_1$ -Beitrags, der Oszillatorstärke  $f = 0,01$  pro C-Atom für den  $S_1$ -Übergang und der Schichtdicke der Küvette  $d = 1 \text{ cm}$ .

Durch Einsetzen der Werte erhält man

$$c_c = 5,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \frac{30 \text{ nm} \cdot 0,4}{0,01 \cdot 1 \text{ cm}} \quad (3.6)$$

$$c_c = 6,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 2. Berechnung der Konzentration der Diazoniumsalz-Lösungen am Beispiel des Stoffmengenverhältnisses von $n_c : n_{\text{DZ}} = 100 : 1$

$$\frac{n_{\text{DZ}}}{n_c} = \frac{1}{100} \quad (3.7)$$

$$\frac{c_{\text{DZ}} \cdot V_{\text{DZ}}}{c_c \cdot V_c} = \frac{1}{100} \quad (3.8)$$

$$c_{\text{DZ}} = \frac{c_c \cdot V_c \cdot \frac{1}{100}}{V_{\text{DZ}}} \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen der Werte erhält man eine Konzentration der wässrigen Diazoniumsalzlösung von

$$c_{\text{DZ}} = \frac{6,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 200 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \frac{1}{100}}{200 \cdot 10^{-6} \text{ l}} \quad (3.10)$$

---

$$c_{\text{DZ}} = 6,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (3.11)$$

Aufgrund der geringen Konzentration der Diazoniumsalzlösung wurde zunächst eine Stammlösung mit einer Konzentration von  $c_{\text{DZ}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und einem Volumen von 10 ml hergestellt, welche dann mit 1 m% SDS-Lösung auf die gewünschte Konzentration von (3.11) verdünnt wurde.

Für die anderen verwendeten Stoffmengenverhältnisse  $n_{\text{DZ}}:n_{\text{C}} = 1 : 300$  und  $n_{\text{DZ}}:n_{\text{C}} = 1 : 500$  wurde analog verfahren.

Zur zeitlichen Verfolgung des Reaktionsverlaufs, wurden 150  $\mu\text{l}$  des Reaktionsansatzes entnommen mit welchen Photolumineszenzspektren, wie in 3.2 und Extinktionsspektren, wie in 3.3 beschrieben, aufgenommen wurden. Die Suspension wurde anschließend zum Reaktionsansatz zurückgegeben. Für die insitu Messungen in Kapitel 5.2.2 wurde der Reaktionsansatz direkt in der Küvette durch eine Aufnahme von Serienspektren gemessen.

### 3.6 Reduktive Alkylierung

Zur reduktiven Alkylierung wurden die SWNT-Suspensionen, wie in 3.4.2 beschrieben, hergestellt. Als Funktionalisierungsreagenzien wurden folgende Verbindungen verwendet:

Funktionalisierungsreagenz	Hersteller	Reinheit
1-Iodbutan	Sigma Aldrich	z. Synth.
2-Iodbutan	Alfa Aesar	99 % stab. mit Cu
2-Iod-2-methylpropan	Sigma Aldrich	95 % stab. mit Cu
Acetonitril	Sigma-Aldrich	99.8 %

**Tabelle 3.4:** Verwendete Funktionalisierungsreagenzien mit Herstellerbezeichnung und Reinheitsgrad

Die Halogenalkane wurde hierbei jeweils in Acetonitril gelöst. Als Reduktionsmittel kam Natriumdithionit zum Einsatz, welches in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung eingewogen wurde. Die Durchführung dieser Reaktion erfolgte in Anlehnung an die Dissertation von *H. Kwon* [81]. Da in der vorliegenden Arbeit die Reaktion der reduktiven Alkylierung ausschließlich durch insitu Messungen verfolgt wurde, fand die Reaktion direkt in einer Quarzglasküvette in einem abgedunkelten Raum statt. Im Rahmen der durchgeführten Messreihen dieser Dissertation zeigte sich, wie in Kapitel 5.3.1 erläutert, dass es essentiell ist, einen Tag vor dem Reaktionsansatz die wässrige Natriumdithionit-Natriumhydrogencarbonat-Lösung anzusetzen. Vor Messbeginn wurde sodann die SWNT-Suspension mit 1 m-% SDS Lösung auf eine optische Dichte von  $OD = 0,1$  bezogen auf den ersten exzitonen Übergang  $S_1$  verdünnt und 500  $\mu\text{l}$  der SWNT-Suspension in der Küvette vorgelegt. Anschließend wurden 250  $\mu\text{l}$  einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung der Konzentration 7,6 mM auf das Gesamtvolumen bezogen, hinzugegeben. Unter Lichtausschluss gab man sodann 250  $\mu\text{l}$  der Reduktionslösung d.h. Natriumdithionit in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung hinzu, wobei die Konzentration dieser Lösung bei 3,6 mM bezogen auf das Gesamtvolumen lag. Um einen Messnullpunkt vor Zugabe des eigentlichen Funktionalisierungsreagenzes festlegen zu können, wurden nun, wenn nicht anders erläutert, stets für eine Zeitdauer von 50 s Photolumineszenzspektren, gemäß Kapitel 3.2 in Serie aufgenommen. Zuletzt fügte man 250  $\mu\text{l}$  des Funktionalisierungsreagenzes, d.h. 1-Iodhexan, 1-Iodbutan oder Acetonitril in verschiedenen Konzentrationen hinzu. Die beschriebene Durchführung ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

Für die in Kapitel 5.3.3 durchgeführte Variation des pH-Werts wurden neben der Standardkonzentration an Natriumhydrogencarbonat von 7,60 mM, die Konzentrationen von 95,0 mM und 286 mM verwendet. Die Berechnung der Einwaage erfolgte analog der Standardkonzentration, wie nachfolgend beschrieben.

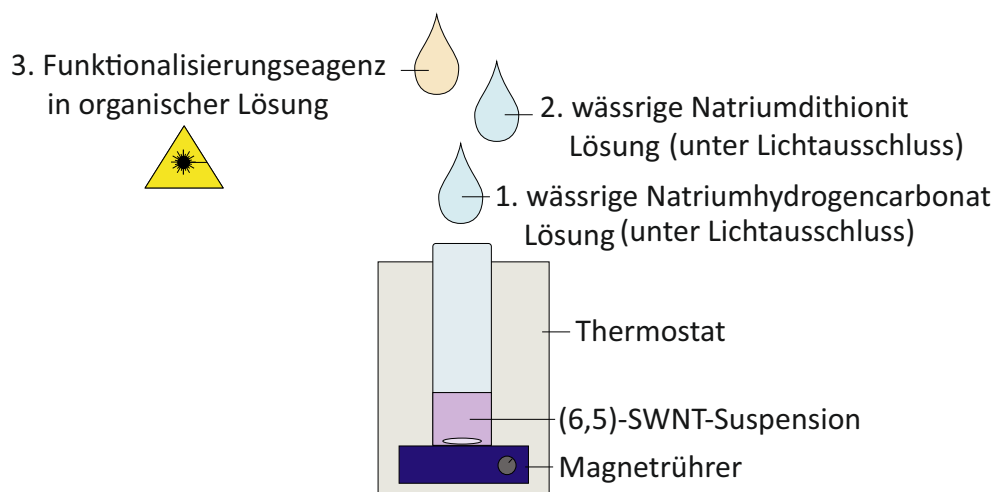


Abbildung 3.15: Durchführung der reduktiven Alkylierung

Die stöchiometrische Berechnung zur reduktiven Alkylierung kann wie folgt durchgeführt werden:

### 1. Berechnung der atomaren Kohlenstoffkonzentration nach *Schöppler et al.* [105]

Die Berechnung der atomaren Kohlenstoffkonzentration erfolgt analog der in Kapitel 5.2.

### 2. Berechnung der Einwaage von Natriumhydrogencarbonat

Die Konzentration von Natriumhydrogencarbonat relativ zum Gesamtvolumen ist 7,6 mM. Das Volumen der angesetzten Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung beträgt 6,0 ml. Die Einwaage zur Herstellung der Stammlösung kann wie folgt berechnet werden:

Zunächst erhält man aus der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat auf das Gesamtvolumen von 7,6 mM die Stoffmenge an Natriumhydrogencarbonat, welche insgesamt benötigt wird mit:

$$n_{\text{NaHCO}_3}^{\text{ges}} = c_{\text{NaHCO}_3}^{\text{ges}} \cdot V_{\text{NaHCO}_3}^{\text{ges}} \quad (3.12)$$

Mit Bezug auf das Volumen der Natriumhydrogencarbonat-Lösung, welche man zum Ansatz hinzufügt, erhält man die Konzentration wie folgt:

$$c_{\text{NaHCO}_3}^{\text{Zugabe}} = \frac{n_{\text{NaHCO}_3}^{\text{ges}}}{V_{\text{NaHCO}_3}^{\text{Zugabe}}} \quad (3.13)$$

Die Masse, welche zur Herstellung benötigt wird, resultiert dann aus folgender Beziehung:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = c_{\text{NaHCO}_3}^{\text{Zugabe}} \cdot M \cdot V_{\text{Stamm}} \quad (3.14)$$

Durch Einsetzen der Werte erhält man:

$$n_{\text{NaHCO}_3} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1250 \cdot 10^{-6} \text{ l} \quad (3.15)$$

$$n_{\text{NaHCO}_3} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (3.16)$$

Bei einem Volumen an Natriumhydrogencarbonatlösung von 500  $\mu\text{l}$ , welches zum Reaktionsansatz zugegeben wird resultiert eine Konzentration von:

$$c_{\text{NaHCO}_3} = \frac{9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{500 \cdot 10^{-6} \text{ l}} \quad (3.17)$$

$$c_{\text{NaHCO}_3} = 0,019 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (3.18)$$

Für die Masse des eingesetzten Natriumhydrogencarbonats erhält man schließlich mit der molaren Masse,  $M(\text{NaHCO}_3) = 84,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,019 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 84,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ l} \quad (3.19)$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 9,58 \text{ mg} \quad (3.20)$$

Demnach werden für die Herstellung der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung 9,58 mg in 6,0 ml millipore Wasser gelöst.



### 3. Berechnung der Einwaage von Natriumdithionit

Für die Herstellung der Natriumdithionitlösung wurde analog zur Herstellungsweise der Natriumhydrogencarbonat-Lösung verfahren. Folgende Werte unterscheiden sich jedoch hierbei:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}^{\text{ges}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}^{\text{Zugabe}} = 250 \text{ } \mu\text{l}$$

$$V_{\text{StammNa}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 2 \text{ ml}$$

Für die Masse von Natriumdithionit mit der molaren Masse  $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) = 174,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhält man somit

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 6,27 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 6,27 \text{ mg} \quad (3.21)$$

Demzufolge werden 6,27 mg des Feststoffs Natriumdithionit in 2,0 ml der zuvor hergestellten Natriumhydrogencarbonat Lösung eingewogen.

### 4. Berechnung der Einwaage der Funktionalisierungsreagenzien

#### *Funktionalisierung mit Acetonitril*

Bei der Funktionalisierung mit Acetonitril wurde der Funktionalisierungsgrad über den Volumenanteil des Acetonitrils  $x$  in Vol % bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsansatzes  $V^{\text{ges}}$  eingestellt und lässt sich demnach durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$V^{\text{ACN}} = \frac{x}{100} V^{\text{ges}} \quad (3.22)$$

Es ist jedoch zu beachten, dass beim Einsatz von verschiedenen Volumenanteilen an Acetonitril, das Gesamtvolumen konstant sein muss, um eine Vergleichbarkeit der Reaktionsansätze gewährleisten zu können. Sonst könnten Diskrepanzen in der PL-Intensität, hervorgerufen durch eine unterschiedliche Verdünnung, resultieren und zu einer Verfälschung der Messdaten führen. Um das Gesamtvolumen auf einen konstanten Wert einzustellen, wurde die Differenz durch eine Zugabe von 1 m%-iger SDS-Lösung zum Reaktionsansatz beglichen.

### Funktionalisierung mit Iodbutan in Acetonitril

Die Einstellung des Funktionalisierungsgrades bei der Funktionalisierung mit Iodbutan, erfolgte durch den Einsatz verschiedener Stoffmengenverhältnisse von  $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}}$  bezogen auf die Stoffmenge des Kohlenstoffs der SWNT-Probe, welche analog *Schöppler et al.* [105] ermittelt wurde. Damit die Vergleichbarkeit der Reaktionsansätze gegeben ist, wurde stets der identische Volumenanteil an Acetonitril verwendet.

Zur Berechnung des benötigten Volumens von 1-Iodbutan wird folgendermaßen verfahren:

Zunächst wird anhand des Stoffmengenverhältnisses von  $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}} : n_{\text{C}}$  die benötigte Stoffmenge an Iodbutan über die Beziehung

$$n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}} = x \cdot n_{\text{C}} \quad (3.23)$$

erhalten.

Über die molare Masse  $M(\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$  und die Dichte  $\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$  des Iodbutans kann sodann das benötigte Volumen gemäß des Zusammenhangs

$$V_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}}^{\text{Zugabe}} = \frac{M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}}}{\rho_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}}} \quad (3.24)$$

ermittelt werden.

Am Beispiel des Stoffmengenverhältnisses  $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}} : n_{\text{C}} = 500 : 1$  soll nun exemplarisch das benötigte Volumen des Iodbutans und die Auffüllschritte zum Erhalt des konstanten Volumens erläutert werden.

Zunächst wird gemäß Gleichung 3.25 das benötigte Volumen an Iodbutan ermittelt, wobei man durch Einsetzen der Werte ein erforderliches Volumen für Iodbutan von

$$V_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}}^{\text{Zugabe}} = \frac{184,02 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{1620 \text{ g l}^{-1}} = 0,41 \mu\text{l} \quad (3.25)$$

erhält.

Da dieses Volumen jedoch sehr gering ist und somit praktisch nicht mithilfe einer Pipette transferiert

werden kann, wird analog der Durchführung zur Arylierung eine Stammlösung mit einem Gesamtvolumen von 10 ml, bestehend aus 9 ml Acetonitril und 1 ml Iodbutan, was einer Iodbutan-Konzentration von  $0,88 \text{ mol l}^{-1}$  entspricht, angesetzt. Von dieser Stammlösung wurden sodann, erläutert am Beispiel des Stoffmengenverhältnisses  $n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{I}} : n_{\text{C}} = 500 : 1$ , ein Volumen von  $41 \mu\text{l}$  zu  $956,5 \mu\text{l}$  Acetonitril und  $2,5 \mu\text{l}$  einer 1 m%-igen SDS-Lösung gegeben. Es muss berücksichtigt werden, dass bei dem Volumen von  $41 \mu\text{l}$  der Stammlösung, 90 % Acetonitril, d.h. im genannten Beispiel  $36,9 \mu\text{l}$  Acetonitril enthalten sind, da zur Vergleichbarkeit der Reaktionsansätze identische Volumenanteile an Acetonitril verwendet werden müssen, wird somit der Gehalt des Acetonitrils, welcher zur Stammlösung gegeben wurde, so gewählt, dass dieser bei allen Reaktionsansätzen identisch ist. Da zudem das Gesamtvolumen über einen gleichen Wert verfügen sollte, wurde die Diskrepanz zu  $1000 \mu\text{l}$  mit 1 m% iger SDS-Lösung aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden sodann  $100 \mu\text{l}$  zum Reaktionsansatz gegeben. Über die so durchgeführte Verdünnungsreihe mit der Entnahme des 100-fachen Volumens an Iodbutan, das folgende Auffüllen auf  $1000 \mu\text{l}$  und abschließender Zugabe von  $100 \mu\text{l}$  zum Reaktionsgemisch, wird die Stoffmenge, welche in 3.23 ermittelt wurde, eingesetzt und es kann sichergestellt werden, dass sowohl der identische Volumenanteil an Acetonitril und das identische Gesamtvolumen verwendet wird.

Es werden nun folglich die Einwaagen der verwendeten Substanzen aller Messreihen betreffend der reduktiven Alkylierung, welche in Kapitel 5.3 vorgestellt werden, tabellarisch dargestellt. Hierbei stellt die erste Spalte der Tabelle den Parameter dar, welcher bei der jeweiligen Messreihe variiert wurde. Da die Konzentration des Natriumdithionits mit  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 3,6 \text{ mM}$  und die des Natriumhydrogencarbonats mit  $c_{\text{NaHCO}_3} = 7,6 \text{ mM}$  bezogen auf das Gesamtvolumen für jede Messung, sofern nicht anders gekennzeichnet, konstant gehalten wurde, findet keine Auflistung der Einwaagen diesbezüglich statt.

#### Analyse zur Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung

Bei der Versuchsreihe zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung wurde ein Volumenanteil von 14 Vol % Acetonitril eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Kapitel 5.3.1 dargestellt. Die Einwaagen der Messungen, welche in der Tabelle 3.5 notiert sind, erfolgten analog. Lediglich der Herstellungszeitpunkt der alkalischen Natriumdithionit-Lösung im Hinblick auf dessen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Reaktion war unterschiedlich, wie anhand der ersten Spalte der Tabelle 3.5 ersichtlich wird.

Ansetzzeitpunkt der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung	$V_{\text{ges}}$	$V_{\text{ACN}}^{\text{Zugabe}}$
t = 0 unmittelbar vor Messbeginn	1163 $\mu\text{l}$	163 $\mu\text{l}$
t = + 2 Std	1163 $\mu\text{l}$	163 $\mu\text{l}$
t = + 4 Std	1163 $\mu\text{l}$	163 $\mu\text{l}$
t = + 17 Std	1163 $\mu\text{l}$	163 $\mu\text{l}$
t = + 19 Std	1163 $\mu\text{l}$	163 $\mu\text{l}$

**Tabelle 3.5:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung

#### Einfluss des Zugabezeitpunkts der Reaktanden

Bei der Messreihe zur Analyse des Einflusses des Zugabezeitpunkts der Reaktanden, deren Ergebnisse in Kapitel 5.3.2 aufgeführt sind, wurden 20 Vol % Acetonitril verwendet. Da lediglich der Zugabezeitpunkt von Acetonitril zum Reaktionsansatz variiert wurde, waren die Einwaagen für die fünf Messungen dieser Reihe identisch.

Zugabezeitpunkt des FRGs	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
t = 0 s	1250 µl	250 µl
t = 50 s	1250 µl	250 µl
t = 1000 s	1250 µl	250 µl
t = 3600 s	1250 µl	250 µl
t = 50 s, jedoch zuvor vereinigt	1250 µl	250 µl

**Tabelle 3.6:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Zugabezeitpunkts des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril

### Einfluss des pH-Werts

Zur Untersuchung der Auswirkung des pH-Werts auf die reduktive Alkylierung, kamen verschiedene Konzentrationen an Natriumhydrogencarbonat zum Einsatz. Die restlichen Einwaagen der Reaktanden wurden identisch gehalten. Die Ergebnisse dieser Messreihe werden in Kapitel 5.3.3 diskutiert.

C <sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>	m <sub>NaHCO<sub>3</sub></sub> <sup>Stamm</sup>	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
0 mM	0,0 mg	1250 µl	250 µl
7,6 mM	4,8 mg	1250 µl	250 µl
95,2 mM	60 mg	1250 µl	250 µl
289 mM	180 mg	1250 µl	250 µl

**Tabelle 3.7:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einfluss des pH-Werts auf die reduktive Alkylierung

Bei Messung 1, wobei kein Natriumhydrogencarbonat verwendet wurde, erfolgte die Einwaage des Natriumdithionits in millipore Wasser.

### Einfluss der Laseranregung

Zur Analyse des Einflusses der Laseranregung auf die reduktive Alkylierung, wurden wässrige SWNT-Suspensionen mit 15 Vol % Acetonitril funktionalisiert. Hierbei wurden zwei separate Messreihen durchgeführt, um die Auswirkung der Laseranregung, sowohl auf den Reaktionsansatz, bei welchem die Natriumdithionit-Lösung unmittelbar vor Messbeginn, als auch am Vortag der Messung hergestellt wurde, zu untersuchen. Zudem wurde im Rahmen der Messreihe, wobei die Natriumdithionit-Lösung am Vortag der Messung angesetzt wurde, das Anregungslicht unfokussiert durch das Entfernen der Sammellinse mit der Brennweite von  $f = 10$  cm (siehe Kapitel 3.2) auf die Küvette gerichtet. In Kapitel 5.3.4 sind die Resultate dieser Messreihe aufgeführt.

Ansetzzeitpunkt von Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Laseranregung	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
t = + 17 Std	ohne	1163 µl	163 µl
t = + 17 Std	unfokussiert	1163 µl	163 µl
t = + 17 Std	fokussiert	1163 µl	163 µl
t = 0 unmittelbar vor Messbeginn	unfokussiert	1163 µl	163 µl
t = 0 unmittelbar vor Messbeginn	fokussiert	1163 µl	163 µl

**Tabelle 3.8:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einflusses der Laseranregung auf die reduktive Alkylierung

*Reaktionsmechanismus: S<sub>N</sub>2 oder radikalisch?*

Um den Reaktionsmechanismus hinsichtlich dem Reaktionsprofil einer S<sub>N</sub>2 oder einer radikalischen Reaktion zuordnen zu können, wurden drei Konstitutionsisomere des Iodbutans verwendet. So kamen 1-Iodbutan, 2-Iodbutan und 2-Iod-2-methylpropan in identischer Stoffmenge und gleichem Volumenanteil an Acetonitril mit 9 Vol % zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3.5 dargestellt.

Konstitutionsisomer	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
1-Iodbutan	1100 μl	100 μl
2-Iodbutan	1100 μl	100 μl
2-Iod-2-methylpropan	1100 μl	100 μl

**Tabelle 3.9:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Reaktionsprofils der reduktiven Alkylierung

*Funktionalisierung mit Acetonitril*

Der Funktionalisierungsgrad der mit Acetonitril funktionalisierten SWNTs wurde mittels des Volumenanteils von Acetonitril eingestellt. In nachfolgender Tabelle 3.10 sind die Einwaagen der Funktionalisierungsreihe mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Acetonitril ersichtlich. Die Resultate werden in Kapitel 5.3.6 näher aufgeführt.

Vol % ACN	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>	V <sub>ges</sub>
5	70 μl	1335 μl
10	134 μl	1335 μl
15	200 μl	1335 μl
25	335 μl	1335 μl

**Tabelle 3.10:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einflusses der Variation des Volumenanteils an Acetonitril auf die reduktive Alkylierung

*Temperaturabhängigkeit*

Der Einfluss der Temperatur auf die reduktive Alkylierung wurde anhand der Funktionalisierung der wässrigen SWNT-Suspensionen mit 20 Vol % Acetonitril untersucht. Die Einwaagen sind in Tabelle 3.11 ersichtlich. In Kapitel 5.3.7 sind die Ergebnisse dieser Messreihe dargestellt.

T	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
21 °C	1250 μl	250 μl
30 °C	1250 μl	250 μl
40 °C	1250 μl	250 μl

**Tabelle 3.11:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der reduktiven Alkylierung

*thermodynamische Analyse: Aktivierungsenergie für Adsorption von DOC*

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC, wurden zwei voneinander separierte, temperaturabhängige Reaktionsreihen durchgeführt, deren Resultate in Kapitel 5.3.8 dargestellt sind. Zum einen wurden die Kohlenstoffnanoröhren mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisiert, wobei zur Beendigung der Reaktion 500  $\mu\text{l}$  einer 1m% DOC-Lösung zum Reaktionsansatz hinzugefügt wurden. Die Einwaagen dieser Messreihe finden sich in nachfolgender Tabelle 3.12.

T	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
21 °C	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$
30 °C	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$
40 °C	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$

**Tabelle 3.12:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC anhand der Funktionalisierung mit Acetonitril

Zum anderen erfolgte die Funktionalisierung mit 1-Iodbutan in Acetonitril. Die Einwaagen der temperaturabhängigen Funktionalisierung mit 1-Iodbutan sind in Tabelle 3.13 gelistet.

T	n <sub>1-Iodbutan</sub> :n <sub>c</sub>	V <sub>ges</sub>	V <sub>ACN</sub> <sup>Zugabe</sup>
21 °C	200:1	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$
30 °C	200:1	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$
40 °C	200:1	1250 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$

**Tabelle 3.13:** Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC anhand der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan

### 3.7 Datenverarbeitung und Datenauswertung

Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit Igor Pro 7.0.5.2. (*WaveMetrics*). Die Abbildungen wurden mit dem Bildbearbeitungsprogramm Corel Draw X7 (*Windows*) erstellt. Die statistische Analyse erfolgte mit der Software Statistica der Firma *StatSoft*. Chemische Strukturformeln wurden mit ChemDraw Professional 17.0 (*PerkinElmer Informatics*) gezeichnet. Die Abbildungen der Kohlenstoffnanoröhren wurden mit dem „Nanotube Modeler“ Version 1.8 der Firma *JCrystalSoft* erstellt.

*Auswertung der PL-Spektren*

Für die in Kapitel 5 und 5.3 durchgeführten Funktionalisierungsstudien an (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren, wurde ein im AK Hertel angefertigtes [54] und eigenständig bearbeitetes Igor Pro Programm verwendet. Hierbei werden zunächst die Spektren, welche am Aufbau 3.2 detektiert wurden, in das Analysenprogramm Igor Pro eingefügt und anschließend durch eine Subtraktion des Hintergrundspektrums, welches vor Messbeginn einmalig bei Abwesenheit des Laserlichts aufgenommen wurde, korrigiert. Anschließend wurde eine Zeitachse erstellt, wobei der absolute Zeitpunkt der Messung ausgelesen wurde. Sodann erfolgte eine Korrektur des jeweiligen Spektrums auf die Quanteneffizienz des InGaAs-

Detektors und des verwendeten optischen Gitters mit der Blazewellenlänge von 1250 nm. Die Korrekturkurve wurde hierbei vom Hersteller erhalten. Anschließend wurden die PL-Intensitäten durch die Multiplikation mit dem Quadrat des Betrags der Wellenlänge auf eine Auftragung in Elektronenvolt transferiert. Abschließend wurde das PL-Intensitätsmaximum der drei Emissionssignale  $S_1$ ,  $E_{11}^-$  und  $T^-$  erhalten, indem dieses im definierten Energieintervall, welches für alle Messungen identisch gewählt wurde, als lokales Maximum durch eine interne statistische Funktion von Igor Pro ausgelesen wurde. Auf diese Weise konnten die zeitabhängigen PL-Intensitätsverläufe der zwei bzw. drei Emissionszustände dargestellt werden.

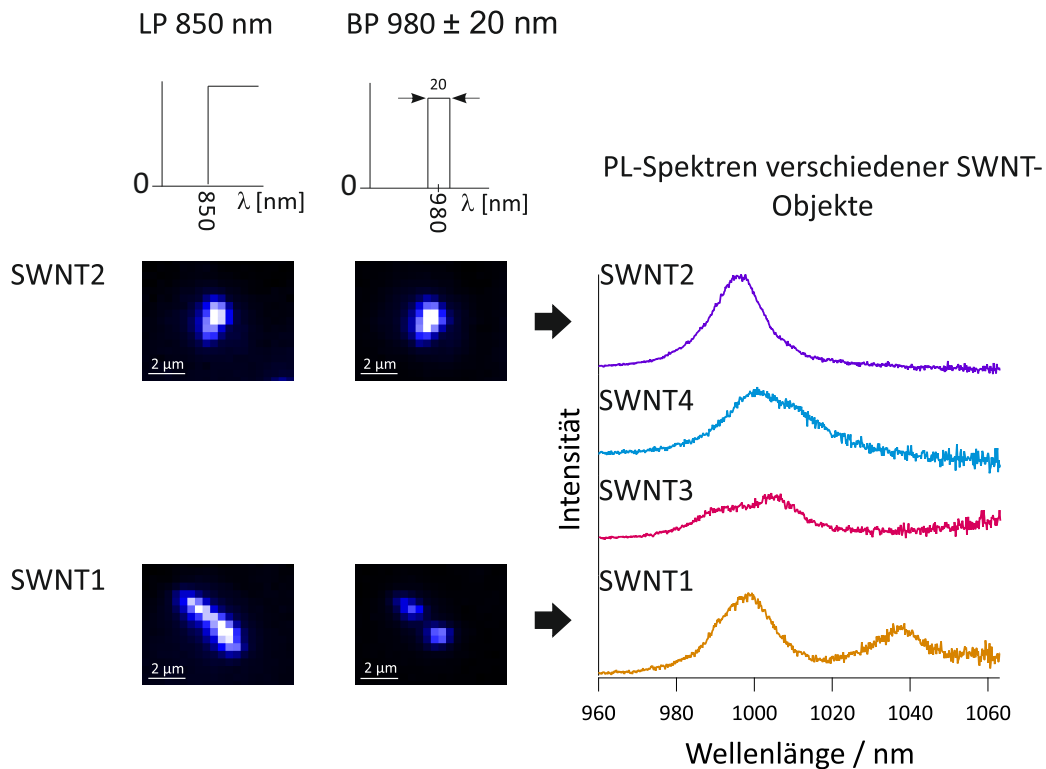




# 4 Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten

## 4.1 Motivation und Stand der Forschung

In diesem Kapitel geht es um die zentrale Frage, mit welcher Methode eine Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Bündeln bzw. Aggregaten erfolgen kann. Da sich die Eigenschaften, wie u.a. Photolumineszenzquantenausbeute, Energie und Intensität des Emissionsmaximums und Emissionslinienbreite von einzelnen SWNTs zu Aggregaten deutlich unterscheiden [106] [107] [31] [108] [109] und man zur Aufklärung der photophysikalischen Prozesse von Kohlenstoffnanoröhren die intrinsischen Eigenschaften spezifizieren muss, ist es essentiell eine Differenzierung diesbezüglich treffen zu können. Auch im Hinblick auf Funktionalisierungsreaktionen an der SWNT-Oberfläche, wie sie in Kapitel 5 diskutiert werden, ist dies Voraussetzung, um auch u.a. Informationen zur Lokalisierung der Defekte auf einzelnen Kohlenstoffnanoröhren erhalten zu können. Zudem ist es für Anwendungen, bei welchen Kohlenstoffnanoröhren agieren, wie im Fall der eingangs erwähnten Einzelphotonenquellen in Kapitel 1 notwendig, dass diese im großen Maße in der Probe individualisiert und in hoher chiraler Reinheit vorliegen. Hierbei gibt es Methoden, wie u.a. die Dichtegradientenultrazentrifugation (siehe Kapitel 3.4.2), welche die Herstellung solcher Proben ermöglicht. Jedoch sind demzufolge analytische Methoden notwendig, welche den Aggregationsgrad der Probe und die chirale Zusammensetzung erfassen können. Dies stellt in spektroskopischer Sicht eine Herausforderung dar, da der geringe Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren unterhalb des Rayleigh-Limits liegt (siehe Kapitel 2). Somit kann allein mithilfe von PL-Kameraaufnahmen oder PL-Spektren keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem untersuchten SWNT-Objekt um eine einzelne SWNT handelt. Diese Herausforderung ist in nachfolgender Abbildung 4.1 veranschaulicht.



**Abbildung 4.1:** PL-InGaAs-Kameraaufnahmen zweier verschiedener SWNT-Objekte mit Langpass 850 nm und Bandpass  $980 \pm 20$  nm (links) und den dazugehörigen PL-Spektren (lila bzw. gelb), sowie PL-Spektren zweier weiterer SWNT-Objekte (blau, rot)

In Abbildung 4.1 sind die Photolumineszenzspektren vier verschiedener Nanorohrobjekte dargestellt, wobei zwei zu den SWNT-Objekten SWNT1 und SWNT2, welche in den PL-InGaAs-Kameraaufnahmen gezeigt sind, zuzuordnen sind. Während die Kameraaufnahme der SWNT1 den Anschein macht, dass es sich hierbei aufgrund der nahezu symmetrischen Röhrenform um eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre handelt, zeigt das dazugehörige PL-Spektrum durch das Vorhandensein eines zweiten Peaks, dass hierbei ein polychirales Aggregat vorliegt. Dies wird auch durch die Verwendung des BP980  $\pm 20$  nm Filters deutlich, welcher ausschließlich das PL-Signal des (6,5)-Typs passieren lässt. Im Gegensatz hierzu weist SWNT2 keine typische Röhrenform in den InGaAs-Aufnahmen auf, jedoch entsprechend einer einzelnen SWNT ein symmetrisches PL-Spektrum. Auch der Vergleich der Filteraufnahmen bestätigt, dass es sich bei dem betrachteten Objekt um eine einzelne SWNT handeln könnte, da diese nahezu identisch sind. Neben dem symmetrischen Spektrum der einzelnen SWNT und den separierten Emissionspeaks des polychiralen Aggregates, existieren zudem Mischformen mit einem unterschiedlichen Ausmaß an Asymmetrie, wie die PL-Spektren von SWNT3 und SWNT4 zeigen. Demnach verdeutlicht Abbildung 4.1, dass ausschließlich anhand von PL-Kameraaufnahmen und PL-Spektren keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob es sich bei der betrachteten Kohlenstoffnanoröhre um eine einzelne handelt oder ein Bündel bzw. Aggregat vorliegt.

Führt man Studien aus der Literatur auf, welche ebenfalls das Ziel der Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Aggregaten haben, lässt sich festhalten, dass diesbezüglich bereits Forschungsarbeit erfolgte. Hervorzuheben sind hierbei die Arbeiten der Gruppe von *Weisman et al.* [106], welche die Methode der Varianzspektroskopie entwickelt haben. Hierbei werden wellenlängenabhängige Intensitätsfluktuationen der Photolumineszenz einer stark verdünnten SWNT-Probe, welche sich in einer

Durchflusszelle befindet, gemessen und analysiert. Die Zelle wird dabei engmaschig abgerastert, weshalb Sequenzen mit einer Anzahl von 2000 Spektren erhalten werden. Anschließend wird für jede Wellenlänge und jede Probenposition aus der detektierten Fluoreszenzintensität, die mittlere Intensität, Varianz, Kovarianz und Schiefe der Verteilung ermittelt. Über die kombinierten Messungen von Kovarianz und Schiefe der Verteilung können schließlich Hetero- und Homoaggregate, d.h. SWNTs gleicher bzw. unterschiedlicher Chiralität, identifiziert werden.

Eine andere Herangehensweise, einzelne SWNTs und Reaktionen an diesen erfassen zu können, ist es eine Methode zu entwickeln, welche das Rayleigh-Limit zu bezwingen vermag. Hierbei sei auf die Studien von *Cognet et al.* [110] verwiesen. In dieser Studie konnten lokalisierte Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen an einer SWNT unterhalb des Rayleigh-Limits an einem Fernfeld-Mikroskopaufbau nachgewiesen werden. Dabei wurde die Punktverteilungsfunktion des verwendeten Mikroskops herangezogen, um die Positionen der Einzelmolekülreaktionen identifizieren zu können. Zunächst wurden Differenzbilder zwischen aufeinanderfolgenden Mikroskopaufnahmen berechnet. Die Verteilungen der lokalisierten Stellen auf der SWNT, bei welchen durch Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen positive bzw. negative Intensitätsfluktuationen erfolgten, wurden dann mithilfe der Punktverteilungsfunktion des Mikroskops gefittet und somit eine Auflösung unterhalb des Rayleigh-Limits erhalten.

Im Gegensatz zur Detektion der SWNTs an einem Fernfeld-Mikroskopaufbau, besteht auch die Möglichkeit einzelne Kohlenstoffnanoröhren mithilfe eines Nahfeld-Aufbaus abbilden zu können, wie es erstmals von *Hartschuh et al.* [111] unternommen wurde. Hierbei wird mithilfe einer Goldspitze, welche sich im Fokus des Lasers befindet, im Abstand von wenigen Nanometern die Probenoberfläche abgerastert. Durch die von der Goldspitze hervorgerufene Verstärkung der elektrischen Feldkomponenten über evaneszente Felder, wird eine Ortsauflösung von größer als 15 nm erzielt.

Die genannten Methoden, welche eine Detektion von einzelnen Kohlenstoffnanoröhren ermöglichen sind jedoch mit einem großen zeitlichen und technischen Messaufwand, wie im Falle der Nahfeld-Mikroskopie oder einem hohen rechnerischen Aufwand, wie bei den Studien von *Weisman et al.* verbunden.

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Dissertation eine praktikable Messmethodik entwickelt, wobei an einem Fernfeld PL-Mikroskopie-Aufbau (siehe Abbildung 3.1) PL- und Ramanspektren von SWNT-Objekten aufgenommen wurden. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurde eine statistische Messreihe durchgeführt, wobei die resultierenden Parameter Emissionsmaximum, relative Photolumineszenzquantenausbeute und FWHM analysiert und mögliche Korrelationen zwischen diesen (siehe Kapitel 4.3) untersucht wurden. Um jedoch diese Methodik durchführen zu können, bedarf es einer Probe mit einem großen Anteil an vereinzelt Kohlenstoffnanoröhren, dessen Charakterisierung im Folgenden dargelegt wird.

## 4.2 Probenpräparation

Die Herstellung der Kohlenstoffnanorohrproben fand, wie in den Kapiteln 3.4.1 und 3.4.3 beschrieben, statt. Es wurden Kohlenstoffnanorohrsuspensionen hergestellt, wobei drei verschiedene Dispergiermittel und drei verschiedene Kohlenstoffnanorohr Rohmaterialien zum Einsatz kamen, die in Kapitel

2.1.3 vorgestellt wurden. Von diesen Suspensionen wurden via Photolumineszenz- und Ramanmessungen die Entbündelungseffizienz und relative Photolumineszenzquantenausbeute (*engl. photoluminescence quantum yield, PLQY*) ermittelt und verglichen. Die Ergebnisse der Ensemblesmessungen, welche in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellt werden, werden den Einzelmoleküluntersuchungen, die am Photolumineszenz-Mikroskopie-Aufbau (Kapitel 3.1) erfolgten, in Kapitel 4.3 gegenübergestellt.

## 4.2.1 Entbündelungseffizienz

Wie bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert, wurden als Kohlenstoffrohrruße u.a. das kommerzielle CoMoCat SG65 Material eingesetzt, welches ein aufgereinigtes Material mit einem großen Anteil an (6,5)-SWNTs darstellt. Daneben wurde ein von Matthias Kastner [46] hergestelltes, unaufgereinigtes CVD-Material, welches dem CoMoCat-Verfahren angelehnt ist, jedoch über eine größere Zahl weiterer SWNT-Chiralitätstypen verfügt, verwendet. Schließlich kam ein polychirales, unprozessiertes HiPCO-Material, dessen Herstellungsprozess sich deutlich zu den ersteren unterscheidet und zudem über die größte Vielfalt an Chiralitäten verfügt, zum Einsatz. Von diesen Suspensionen wurde die Entbündelungseffizienz bestimmt und untereinander verglichen.

Die Bestimmung der Entbündelungseffizienz fand analog der Arbeiten von *Timo Hefner* [98] folgendermaßen statt:

Zunächst mussten die wässrigen Suspensionen verdünnt werden, da aufgrund der großen Dispergier-effizienz dieser Tenside, Suspensionen mit hohen optischen Dichten erhalten wurden. Die Extinktionsspektren der DOC- und SDS-Suspensionen wurden sodann mit den Verdünnungsfaktoren multipliziert. Die Verdünnungsfaktoren sind in nachfolgender Tabelle 4.1 dargestellt:

Rohmaterial	DOC	SDS
CoMoCat SG65	23,65	4,78
HiPCO roh	25,69	1,67
CVD roh	9,22	nicht hergestellt

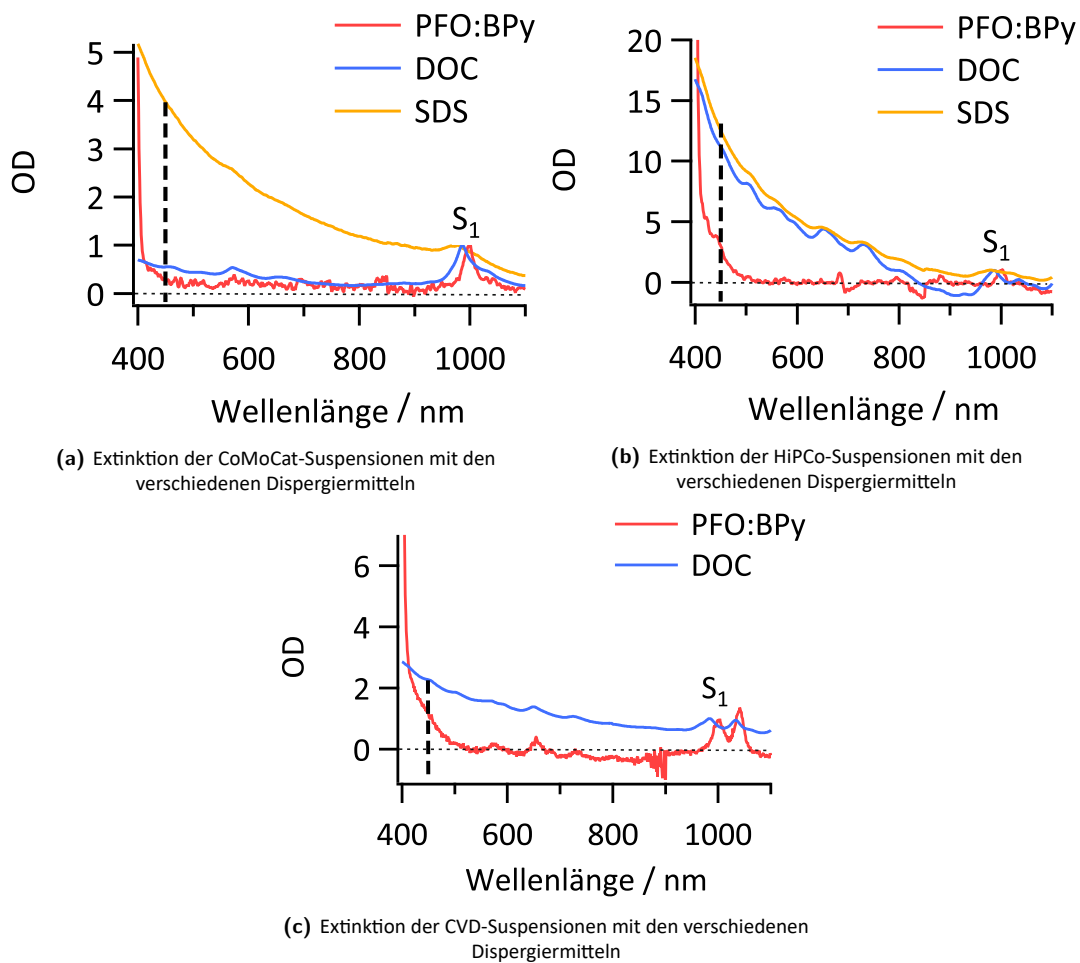
**Tabelle 4.1:** Verdünnungsfaktoren der wässrigen Suspensionen

Wie Tabelle 4.1 zeigt, wurde die wässrige CVD Suspension mit SDS als Dispergiermittel nicht hergestellt, da beim Schermischprozess eine starke Schaumbildung auftrat, welche zu Diskrepanzen bezüglich des Anteils an Kohlenstoffnanoröhren geführt hätte. Die organischen Suspensionen mit dem Lösungsmittel Toluol und dem Copolymer PFO:BPY als Dispergator, mussten aufgrund dessen geringerer Dispergier-effizienz und der daraus folgenden geringen optischen Dichten (Vergleich Abbildungen 4.2a, 4.2b, 4.2c) nicht verdünnt werden.

Die auf die jeweiligen Verdünnungsfaktoren korrigierten Extinktionsspektren wurden sodann auf die OD des  $S_1$ -Peaks referenziert. Um die Suspensionen miteinander vergleichen zu können, wurde die OD sodann auf die gleiche Startkonzentration der Nanorohrruße normiert, da diese sich wie in 3.4.1

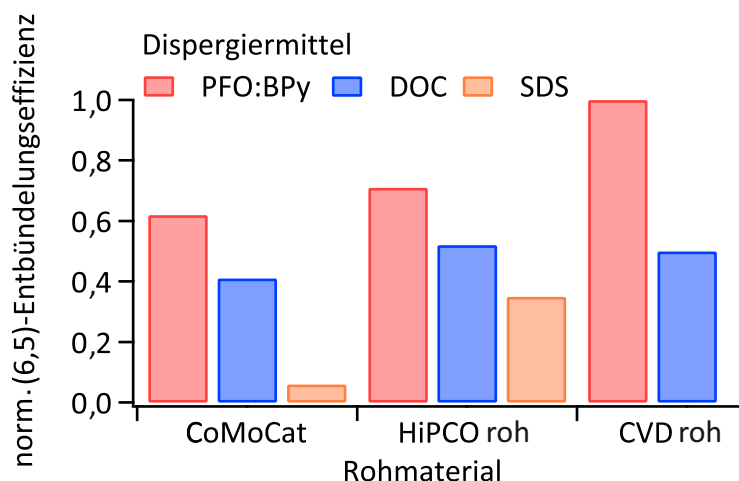
erwähnt, deutlich durch ihren (6,5)-SWNT-Anteil unterscheiden und demzufolge verschiedene Konzentration eingesetzt wurden. Sodann wurde die OD bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 450$  nm herangezogen, da in diesem Bereich überwiegend die Extinktion von Nanorohrbündel und Aggregaten erfolgt [112] und demzufolge das Verhältnis von Untergrund zu  $S_1$ -Peak ein gutes Maß für die Entbündelung darstellt. Demnach weist ein großes  $S_1$ -Peak-zu-Untergrund-Verhältnis auf eine Probe mit einem hohen Gehalt an vereinzelt SWNTs hin [112].

Die Auswertung wird mittels folgender Abbildung, welche die Extinktionsspektren der CoMoCat- (4.2a), der HiPCo- (4.2b) und der CVD-Suspensionen (4.2c) mit den drei verschiedenen Dispergiermitteln zeigt, verdeutlicht.



**Abbildung 4.2:** Extinktionsspektren der CoMoCat- (a), HiPCo- (b) und CVD -Suspensionen (c) unter Verwendung der drei Dispergiermittel, wobei auf die OD des  $S_1$ -Signals der (6,5)-SWNT normiert wurde; die gestrichelte Linie zeigt den  $\gamma$ -Wert bei 450 nm an, welcher für die Auswertung zur Entbündelungseffizienz herangezogen wurde

Die normierten (6,5)-Entbündelungseffizienzen der Suspensionen mit den verschiedenen Kombinationen von Rohmaterial und Dispergiermittel sind in folgender Abbildung dargestellt:



**Abbildung 4.3:** normierte Entbündelungseffizienzen der Suspensionen verschiedener Kombinationen von Rohmaterial und Dispergiermittel

Wie Abbildung 4.3 zeigt, ist die Entbündelung der Kohlenstoffnanoröhren aller Rohmaterialien am effektivsten, wenn das Copolymer PFO:BPY als Dispergiermittel verwendet wird. Bereits in den Extinktionsspektren in 4.2 wird dies deutlich, da die mit PFO:BPY stabilisierten SWNT-Suspensionen das größte Peak-zu-Untergrund-Verhältnis zeigen. Diese hohe Entbündelungseffizienz lässt sich anhand der hohen Selektivität der Anlagerung des Polymers bezüglich des (6,5)-Chiralitätstyps begründen [59] [55], wie in Unterkapitel 2.1.3 erläutert wurde. Die zweithöchste Entbündelungseffizienz kann mit DOC erreicht werden. Studien der *Maruyama*-Gruppe [113] haben gezeigt, dass DOC im Vergleich zu SDS eine größere Affinität zu Kohlenstoffnanoröhren mit kleinen Durchmessern aufweist. Dies wird aufgrund der nahezu planaren, starren Struktur des DOC-Moleküls (siehe Kapitel 2.1.3) im Vergleich zum linearen SDS-Molekül erklärt. Demzufolge lassen sich auch unter Verwendung von DOC als Dispergiermittel (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren anreichern, wenn auch im deutlichen geringeren Maß als im Vergleich zum Copolymer PFO:BPY. Die niedrigste Entbündelung der (6,5)-SWNTs wird mit SDS erhalten, welches laut Untersuchungen [113] keine spezifischen Durchmesser von SWNTs bei der Anlagerung präferiert, sondern lediglich durch Ausbildung unterschiedlicher Mizellstrukturen bei metallischen und halbleitenden SWNTs zu einer Separation nach deren elektronischen Eigenschaften beitragen kann.

Vergleicht man die Entbündelungseffizienzen hinsichtlich der verwendeten Rohmaterialien, wird deutlich, dass die unaufbereiteten Kohlenstoffnanoröhrruße insbesondere das CVD Material am effizientesten entbündelt werden können. Dies ist im Einklang mit früheren Arbeiten [98] und kann durch die Vermutung, dass die größere Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoffnanoröhren, hervorgerufen durch den Aufbereitungsprozess, die Entbündelung erschwert, bekräftigt werden [98].

Aufgrund der Tatsache, dass einzelne Kohlenstoffnanoröhren eine höhere Photolumineszenzquantenausbeute im Vergleich zu Bündeln bzw. Aggregaten haben, wie im nachfolgenden Kapitel 4.2.2 diskutiert wird, sollte sich die Entbündelungseffizienz auf deren PLQY auswirken.

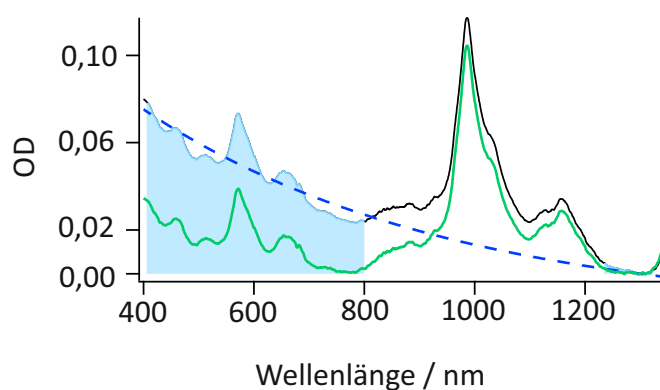
#### 4.2.2 relative Photolumineszenzquantenausbeute

Die Messungen zur Ermittlung der relativen Photolumineszenzquantenausbeuten der diskutierten Suspensionen fand am PLE-Aufbau und am UV-Vis-Spektrographen, wie in 3.2 und 3.3 beschrieben, statt.

Da gegen keine Referenz gemessen wurde, können keine absoluten, sondern nur relative Photolumineszenzquantenausbeuten angegeben werden.

Die relativen Photolumineszenzquantenausbeuten der einzelnen Suspensionen wurden wie folgt bestimmt:

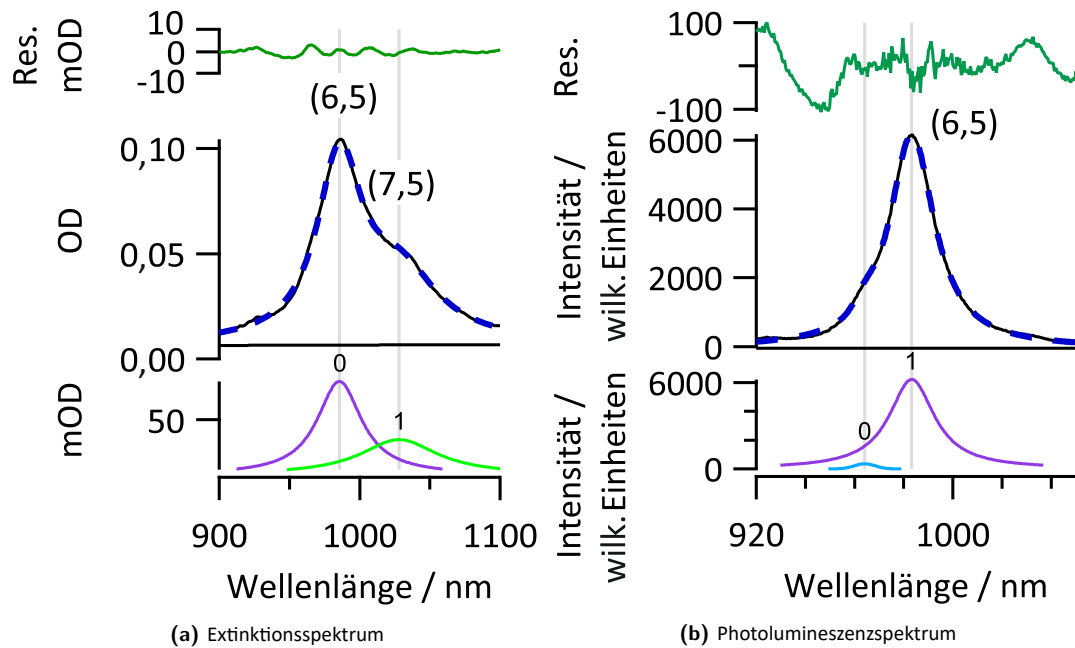
Zunächst wurde bei den Extinktionsspektren der wässrigen Proben, ein exponentieller Hintergrundabzug durchgeführt, da wie bereits in 4.2.1 ersichtlich, der Untergrund aufgrund der ineffizienten Entbündelung im Bereich von 400 nm bis 800 nm, stark ausgeprägt ist. Die Durchführung des Hintergrundabzugs ist exemplarisch anhand des Extinktionsspektrums einer wässrigen CoMoCat-Suspension mit dem Dispergiermittel DOC in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 4.4:** exponentieller Hintergrundabzug im Extinktionsspektrum der wässrigen CoMoCat-Suspension mit DOC als Dispergiermittel

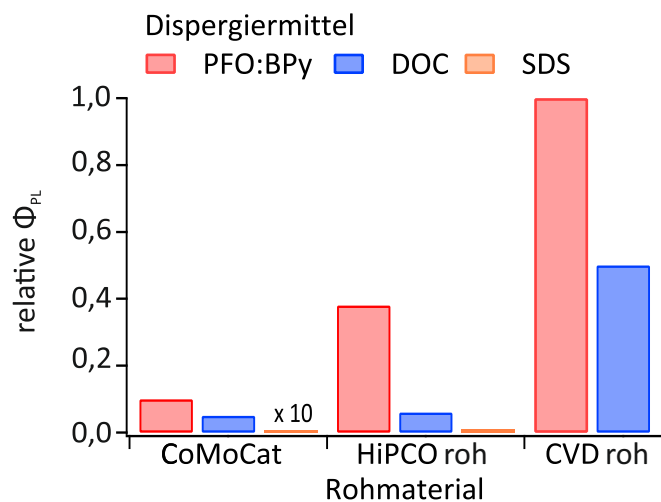
Anschließend wurde der  $S_1$ -Peak des (6,5)-Chiralitätstyps der PL-Spektren mit einem Voigt-Profil angepasst. Die resultierende Fläche wurde sodann auf die Fläche des  $S_1$ -Peaks der (6,5)-Chiralität der Extinktionsspektren normiert, welche ebenfalls mit einem Voigt-Profil angepasst wurde.

Nachfolgende Abbildungen 4.5a und 4.5b zeigen die durchgeführten Fits des Extinktions- und PL-Spektrums am Beispiel der wässrigen CoMoCat-Suspension mit dem Dispergiermittel DOC.



**Abbildung 4.5:** Multi-Peak-Fit unter Verwendung von Voigt-Profilen des Extinktionsspektrums (a) und des Photolumineszenzspektrums (b) der wässrigen CoMoCat-Suspension mit dem Dispergiermittel DOC

Die hieraus resultierenden, normierten relativen Photolumineszenzquantenausbeuten sind in Abbildung 4.6 dargestellt.



**Abbildung 4.6:** normierte relative Photolumineszenzquantenausbeuten der Suspensionen verschiedener Kombinationen von Rohmaterial und Dispergiermittel. Die SDS-Suspension des CVD-Rohmaterials ist nicht aufgeführt, da diese aufgrund der starken Schaumbildung nicht hergestellt werden konnte

Wie Abbildung 4.6 zeigt, weisen die organischen Suspensionen aller Materialien unter Verwendung des Copolymers PFO:BPY als Dispergiermittel die höchste PLQY auf. Auch ist der Trend der Entbündelungseffizienzen bezüglich der Dispergiermittel kongruent mit dem der relativen PLQY. SDS zeigt jeweils die niedrigste Entbündelungs- sowie PL-Quanteneffizienz, während Suspensionen mit PFO:BPY



als Dispergiermittel, sowohl die höchsten Entbündelungs- als auch die größten PL-Quanteneffizienzen aufweisen. Dies lässt sich aufgrund des größeren Anteils an vereinzelt Röhren der Suspensionen bei Verwendung des Copolymers erklären. Einzelne Kohlenstoffnanoröhren weisen eine größere Photolumineszenzquantenausbeute im Vergleich zu Bündel bzw. Aggregaten auf. So liegt die PLQY einzelner, freihängender Kohlenstoffnanoröhren bei ca. 7 % [114], während SWNT-Aggregate nur Werte von maximal 1 % [31] zeigen. Bei Bündel liegt dies zum einen daran, dass hierbei nicht-strahlende Transferprozesse zwischen halbleitenden und metallischen Kohlenstoffnanoröhren auftreten, welche die Photolumineszenzintensität reduzieren [115]. Zudem kann PL-Quenching innerhalb SWNT-Aggregate mittels des von *Hertel et al.* [21] entwickelten Modells zum diffusionslimitierten Kontaktquenching von Exzitonen erklärt werden. Demnach wechselwirkt ein Exziton in einem Bündel aus zwei Röhren mit der doppelten Defektanzahl pro Längeninkrement. Da die Rate des nichtstrahlenden Zerfalls des exzitonischen Zustands mit der Anzahl an Defekten skaliert, nimmt diese zu und das Quenchen wird verstärkt [109] [21]. Auch führt die dielektrische Abschirmung benachbarter Röhren in einem Bündel zu einer Reduzierung der exzitonischen Oszillatorstärke [14]. Vergleicht man nun die relativen Photolumineszenzquantenausbeuten der Rohmaterialien wird deutlich, dass die Suspensionen, basierend auf den unaufbereiteten Kohlenstoffnanorohrrußen, eine deutlich höhere PLQY zeigen, als das aufbereitete CoMoCat SG65 Material. Dies lässt sich aufgrund der höheren Defektdichte, welche aus dem Aufbereitungsprozess resultiert [43], erklären.

Bei der Ermittlung der Photolumineszenzquantenausbeuten muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Längenverteilung der Kohlenstoffnanoröhren nicht miteinbezogen wurde. Diese hat jedoch einen Einfluss auf die PLQY wie u.a. durch Arbeiten von *Hertel et al.* [21] bestätigt. Allerdings sind laut Herstellerangaben die Längenverteilung des CoMoCat- und des HiPCO-Materials mit einer mittleren SWNT-Länge von 1000 nm identisch. Lediglich bezüglich des von *Matthias Kastner* [46] hergestellten CVD-Materials lassen sich keine Aussagen diesbezüglich treffen. Dies könnte evtl. eine Erklärung für die deutlich größere PLQY des mit PFO:BPY stabilisierten CVD-Materials im Vergleich zum HiPCO-Material sein. Obwohl es sich bei beiden Materialien um unaufbereitete Kohlenstoffnanorohrruße handelt, zeigt das CVD Material einen um den Faktor von ca. 2,5 höheren Wert, was durch eine größere mittlere Länge der SWNTs erklärbar wäre.

### 4.2.3 PLE-Karten

Um die Zusammensetzung der Chiralitäten der verschiedenen Rohmaterialien zu untersuchen, eignen sich Photolumineszenz-Anregungskarten (PLE-Karten), welche am PLE-Aufbau, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, erstellt wurden. Zur Vergleichbarkeit erfolgte eine Normierung der Karten auf eine Startkonzentration von  $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Auch wurde der Verdünnungsfaktor berücksichtigt. Die dabei verwendeten optischen Dichten der Proben entsprachen denen der PL-Messungen im Ensemble. Die Zuordnung der Chiralitäten erfolgte auf Grundlage der Arbeiten von *Weisman et al.* [94].

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die PLE-Karten der wässrigen DOC-Suspensionen der drei verschiedenen Rohmaterialien.

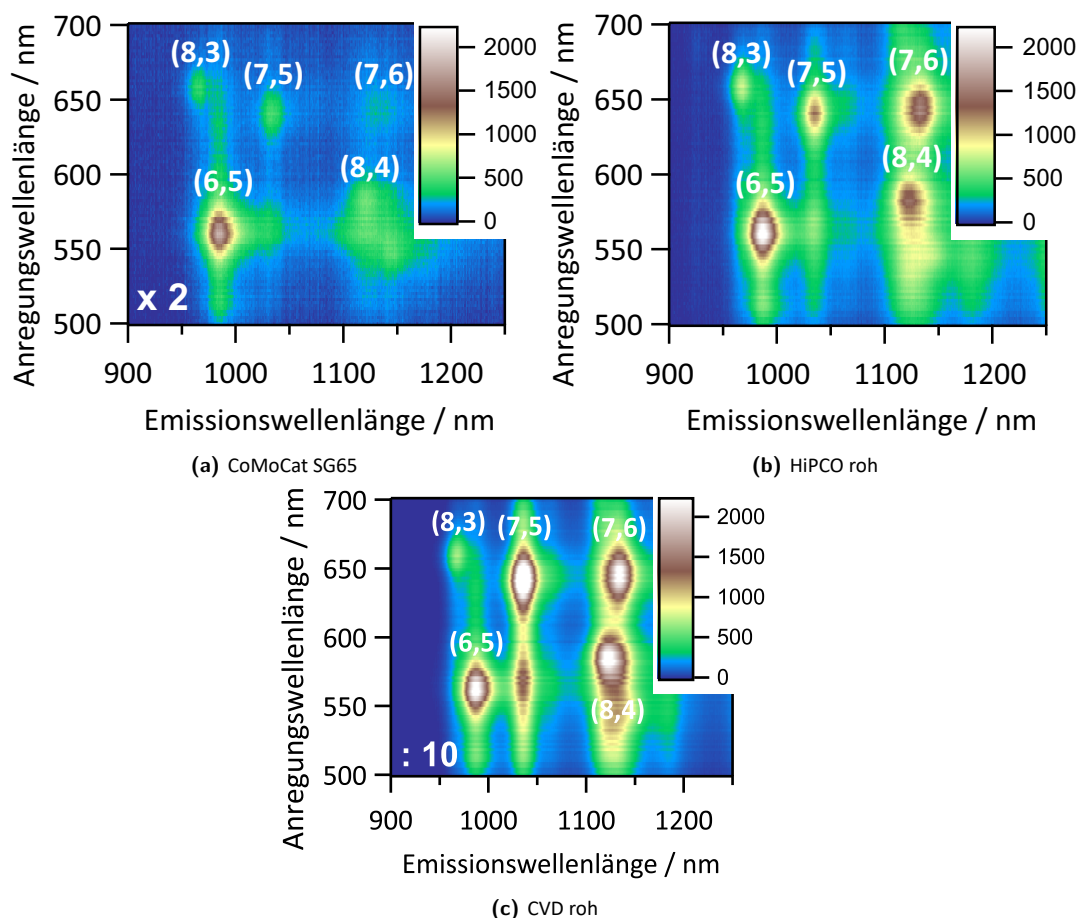


Abbildung 4.7: PLE-Karten des CoMoCat- (a), des HiPCO- (b) und des CVD- (c) Materials in 1 m% DOC-Lösung

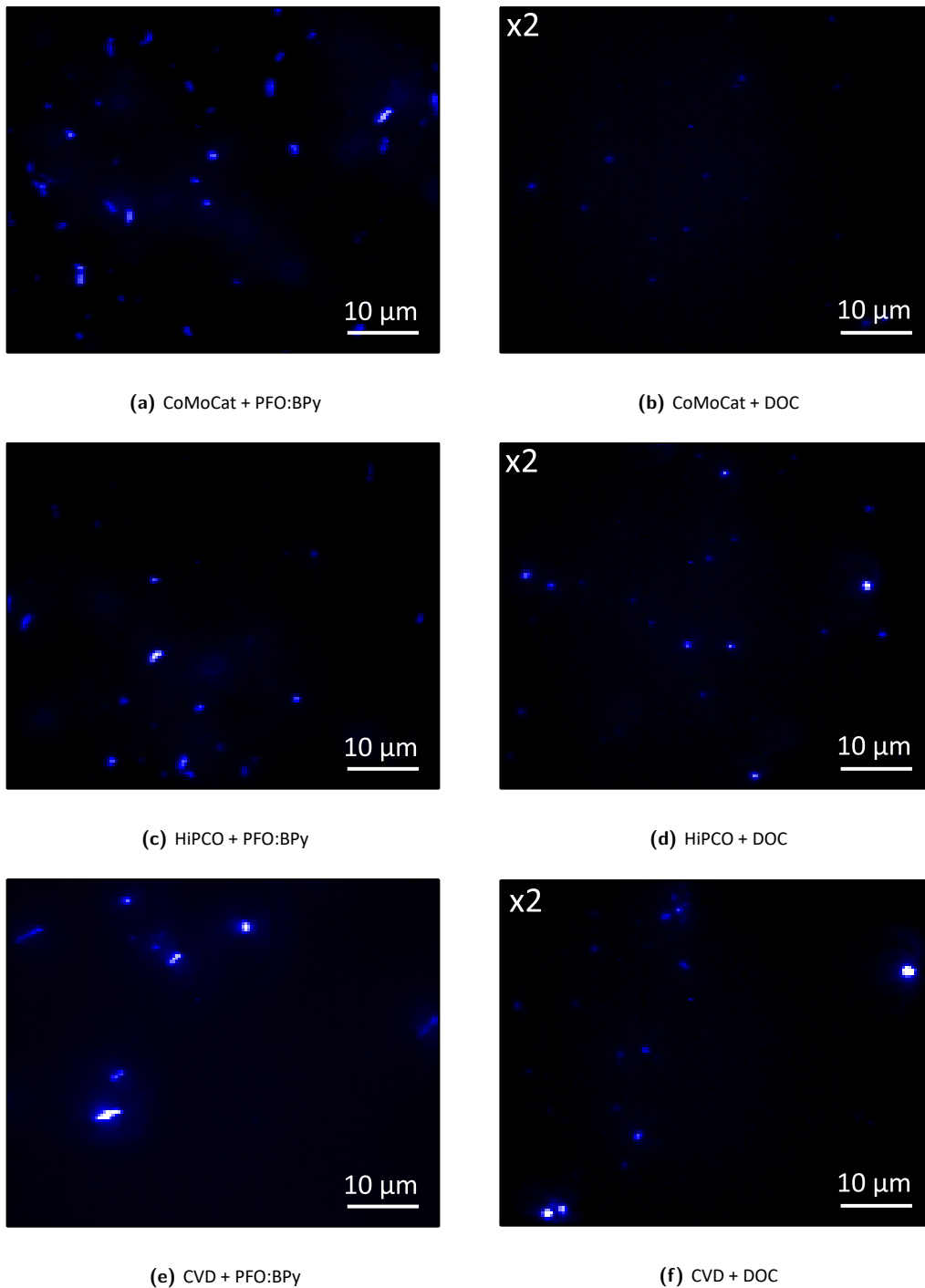
Wie anhand der PLE-Karten in 4.7 ersichtlich wird, bestätigen diese die chirale Zusammensetzung, welche in den Multi-Peak-Fits in Kapitel 3.4.1 erhalten wurde. Die CoMoCat-Suspension weist als Majoritätsspezies den (6,5)-Chiralitätstyp auf, während aus dem HiPCO und CVD-Material polychirale Suspensionen resultieren. Auch ist die Photolumineszenzintensität der Suspensionen mit den ermittelten relativen Photolumineszenzquantenausbeuten, wie in 4.2.2 aufgeführt, im Einklang. Während die CVD-Suspension die höchsten Werte aufweist, verfügt die CoMoCat-Suspension über die niedrigste Intensität.

### 4.3 Einzelmoleküluntersuchung

Die Ergebnisse der Ensemblemessungen zur Entbündelungseffizienz und relativen Photolumineszenzquantenausbeute, wie in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 aufgeführt, sollten sich in Photolumineszenzmikroskopaufnahmen widerspiegeln. Diese wurden am Photolumineszenz-Mikroskop-Aufbau (siehe Kapitel 3.1) erstellt und werden nun im folgenden Kapitel 4.3.1 miteinander verglichen und diskutiert.

### 4.3.1 Mikroskopieaufnahmen

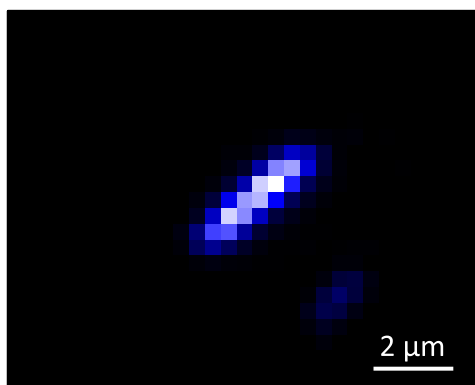
Demnach zeigt Abbildung 4.8 eine Gegenüberstellung repräsentativer PL-Kameraaufnahmen der Mikroskopie-Proben, welche aus den verschiedenen SWNT-Suspensionen, analog der Prozedur in Kapitel 3.4.3, hergestellt wurden.



**Abbildung 4.8:** unfokussierte InGaAs-Kameraaufnahmen der mit dem Copolymer PFO:BPY (a, c, e) und DOC (b, d, f) stabilisierten SWNT-Suspensionen

Die Mikroskopieaufnahmen, wurden zur Vergleichbarkeit, mit der identischen Integrationszeit von 0,5 s und einer Anregungsleistung von 60 mW unfokussiert, wie in 3.1 beschrieben, aufgenommen. Auch wurden die identischen Grenzwerte der Farbskala der Falschfarbenbilder verwendet. Der Hintergrundabzug erfolgte durch ein Polynom 2. Ordnung um das gaussche Anregungslicht zu minimieren. Natürlich ist zu berücksichtigen, dass für den Erhalt von aussagekräftigen Trends bzgl. Mikroskopieaufnahmen eine Statistik von Nöten ist. Demnach wurden von jeder Probe 20 Mikroskopieaufnahmen erstellt, wobei jeweils eine repräsentative Aufnahme ausgewählt wurde und in 4.8 dargestellt ist.

Vergleicht man die Mikroskopieaufnahmen der PFO:BPY (4.8a, 4.8c, 4.8e) und DOC stabilisierten Proben (4.8b, 4.8d, 4.8f) miteinander, so wird deutlich, dass die Röhrenform der SWNTs bei den mit PFO:BPY stabilisierten Proben deutlicher sichtbar ist, während bei den DOC-Proben eher größere, runde Spots zu verzeichnen sind. Dies deutet auf eine größere Entbündelungseffizienz der PFO:BPY-Proben im Vergleich zu den DOC-Proben hin, da Aggregate durch die Ansammlung diverser Nanoröhren eher unspezifische Formen verzeichnen. Mit dem verwendeten Schermisch-Verfahren und der Verwendung des Dispergiermittels PFO:BPY können demnach Kohlenstoffnanoröhren mit einer Länge von ca. 4  $\mu\text{m}$  hergestellt werden (Abbildung 4.9).



**Abbildung 4.9:** PL-Mikroskopieaufnahme einer Nanoröhre, welche aus der Suspension mit dem Rohmaterial HiPCO und dem Dispergiermittel PFO:BPY stammt

Es ist anzumerken, dass die SWNT in letzterer Abbildung 4.9 im Vergleich zum SWNT-Objekt in Abbildung 4.1 zusätzlich zum charakteristischen, röhrenförmigen Erscheinungsbild, eine homogene PL-Intensität entlang der Röhrenachse aufweist, was auf eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre hinweist.

Auch wird anhand der Gegenüberstellung in 4.8 ersichtlich, dass die mit dem Copolymer PFO:BPY stabilisierten SWNTs aller Materialien eine deutlich größere PL-Intensität aufweisen. Dieser Intensitätsunterschied ist auf die effizientere Entbündelung mit PFO:BPY im Vergleich zu DOC, und der demnach höheren relativen Photolumineszenzquantenausbeute zurückzuführen, wie in 4.2.1 und 4.2.2 erläutert.

Beim Vergleich der verschiedenen Rohmaterialien spiegelt sich insbesondere bei den DOC-Proben der Trend der relativen Photolumineszenzquantenausbeute (Kapitel 4.2.2) wieder. Während die SWNTs resultierend aus der CoMoCat-Suspension eine geringe PL-Intensität aufweisen, zeigen die Kohlenstoffnanoröhrenobjekte, welche aus dem HiPCO und insbesondere dem CVD-Material hervorgehen, eine deutlich größere PL-Intensität.

Da wie die Ensemblesmessungen in Kapitel 4.2, bekräftigt durch die PL-Mikroskopiemessungen in 4.3.1, gezeigt haben, mit der Kombination aus CVD-Nanorohrruß und dem Dispergiermittel PFO:BPY, SWNT-Suspensionen mit einem großen Anteil an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und einer hohen PL-Intensität hergestellt werden können, wurde diese Kombination für die Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Aggregaten, welche in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 näher beschrieben wird, herangezogen.

### 4.3.2 Photolumineszenz- und Ramanmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Photolumineszenz- und Ramanspektroskopie an einzelnen SWNTs, welche aus der SWNT-Suspension, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben stammen, vorgestellt. Diese erfolgten am PL-Mikroskopieaufbau (siehe Abbildung 3.1). Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten wurde eine statistische Analyse durchgeführt, wobei 150 SWNT-Objekte untersucht wurden, indem jeweils ein Photolumineszenzspektrum, ein Ramanspektrum und eine Photolumineszenzkameraaufnahme erstellt wurden. Jedoch ist anzumerken, dass von den 150 SWNT-Objekten lediglich 122 ausgewertet werden konnten, da nur in diesen Fällen eine zuverlässige Anpassung der Ramanspektren möglich war. Aus den PL-Spektren wurde das Emissionsmaximum  $\lambda_{\max}$ , die Emissionslinienbreite FWHM und die Emissionsintensität des ersten exzitonischen Zustands  $S_1$  ausgelesen. Aus den Ramanspektren wurde die Intensität der  $G^+$ -Bande herangezogen, da diese, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, aufgrund des resonanten Ramaneffekts und durch deren Polarisationsabhängigkeit, in erster Näherung ein gutes Maß für die Absorption darstellt. Demzufolge konnte durch die Normierung der PL-Intensität auf die Intensität der  $G^+$ -Bande die relative Photolumineszenzquantenausbeute der einzelnen SWNT-Objekte bestimmt werden. Demnach erhöht sich die Intensität der Ramanstreuung für den Fall, dass das eingestrahelte Photon die Resonanzbedingung eines elektronischen Zustands erfüllt und die SWNT-Achse parallel zur Polarisation des einfallenden Photons ausgerichtet ist [11]. Da für die Anregung der SWNTs, wie in 3.1 erwähnt, ein vertikal polarisierte Laser mit einer Zentralwellenlänge von 568 nm gewählt wurde und demnach eine resonante Anregung in das zweite exzitonische Subband der (6,5)-Spezies erfolgt, was der Absorption entspricht, wird die Raman-Intensität verstärkt, wenn das SWNT-Objekt eine größere Absorption aufweist.

Die Methode der Auswertung zum Erhalt der drei Parameter - Position des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$ , FWHM und relative PLQY wird folglich beispielhaft anhand des SWNT-Objektes in Abbildung 4.10 veranschaulicht:

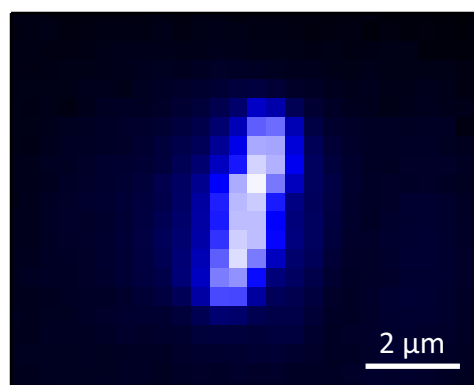
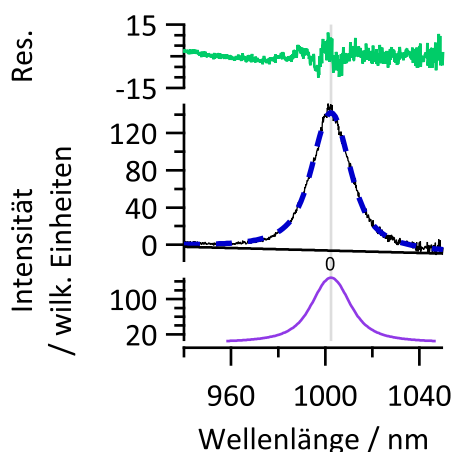


Abbildung 4.10: PL-InGaAs-Kameraaufnahme eines beispielhaften SWNT-Objektes

### Emissionsintensität, Position des Emissionsmaximums und FWHM

Um die Emissionsintensität, die Position des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  und die FWHM aus den PL-Spektren zu erhalten, wurde nach einem linearen Hintergrundabzug ein Peak-Fit im Bereich von 940 bis 1050 nm durchgeführt, wobei ein Voigt-Profil verwendet wurde. Die Fit-Prozedur ist in Abbildung 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.11:** Voigt-Fit des  $S_1$ -Peaks des PL-Spektrums eines SWNT-Objektes zur Ermittlung der Emissionsintensität, Emissionslinienbreite und Position des Emissionsmaximums

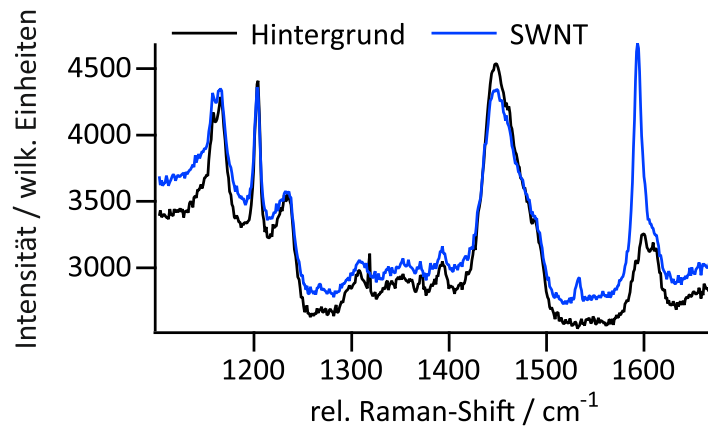
Aus den resultierenden Fitparametern wurde sodann die Fläche, die energetische Position des Emissionsmaximums und die FWHM ausgelesen.

Für den Fall, dass die Anzahl der Emissionspeaks größer als 1 ist, wurden zur Ermittlung der Position des  $S_1$ -Peaks, alle präsenten Emissionspeaks mit einem Voigt-Profil angepasst und sodann die erhaltenen Flächen mit den jeweiligen Positionen der Emissionsmaxima multipliziert und auf die Gesamtfläche normiert, sodass der Schwerpunkt bezüglich der Position des  $S_1$ -Peaks erhalten wurde. Zur Auswertung der FWHM wurde der  $S_1$ -Peak mit jeweils nur einem Voigt-Profil gefittet. Zusätzlich hierzu wurde ein Datensatz der FWHM generiert, wobei mehrere Voigt-Profile zur Anpassung herangezogen wurden, um einen Zusammenhang zwischen der normierten PLQY und der Anzahl an benötigten Voigt-Fitkurven untersuchen zu können.

### Intensität der $G^+$ -Bande

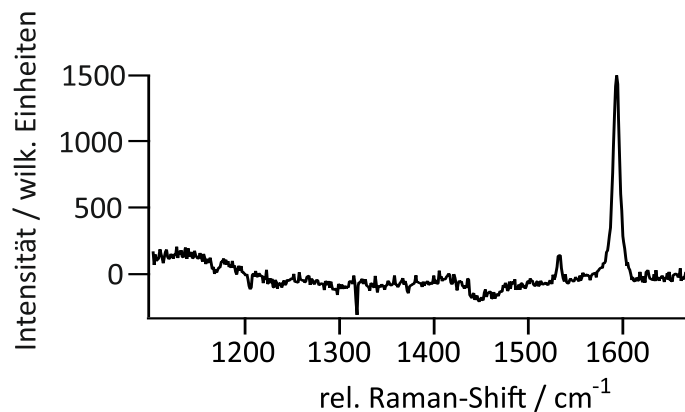
Um die Intensität der  $G^+$ -Bande erfassen zu können, wurde zunächst ein Hintergrundabzug durchgeführt, welcher die zusätzliche Streuung, hervorgerufen durch das Glasssubstrat, dem Lösungsmittel Toluol und andere Fremdstoffe, berücksichtigt. Hierzu wurde ein Hintergrundspektrum auf dem Glasssubstrat ohne SWNT, aufgenommen. Nachfolgende Abbildung 4.12 zeigt ein Ramanspektrum des Hintergrundes und ein unkorrigiertes Ramanspektrum des SWNT-Objektes. Raman-Messungen des reinen Deckglases haben gezeigt, dass die drei Raman-Banden im Bereich zwischen  $1157$  und  $1234\text{ cm}^{-1}$  und die breite Bande bei ca.  $1450\text{ cm}^{-1}$  aufgrund interner Schwingungen des  $\text{SiO}_2$ -Bestandteils des Glases resultieren, wie anhand von Ramanspektren von Quarz in der Literatur bestätigt werden kann [116]. Da es sich bei dem verwendeten Deckglas um ein reinweißes Glas der hydrolytischen Klasse 1 [117] und demnach um ein Borosilikatglas handelt, welches einen hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 70 % bis 80 %

aufweist [118], bestätigt diese Gegebenheit, dass die betrachteten Raman-Peaks aus internen Schwingungen des Glassubstrates resultieren. Demnach ist aufgrund seiner stetigen Präsenz der scharfe Peak bei  $1204\text{ cm}^{-1}$  als geeignete Referenz für die Hintergrundkorrektur anzusehen.



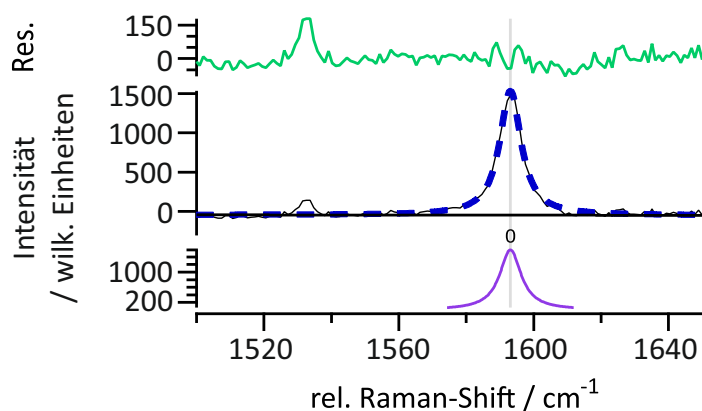
**Abbildung 4.12:** Ramanspektren des Glashintergrundes (schwarz) und des SWNT-Objektes (blau)

Das SWNT-Ramanspektrum wurde sodann mithilfe eines Programmes in IgorPro korrigiert, indem zunächst von beiden Spektren die Differenz des jeweiligen Minimums zur Nulllinie subtrahiert wurde. Sodann wurde auf das Raman-Signal bei ca.  $1201\text{ cm}^{-1}$  referenziert, indem von dem SWNT-Spektrum das Produkt aus Hintergrundspektrum und dem Verhältnis der Intensitäten des jeweiligen Referenzsignals subtrahiert wurde. Nach Anwendung des Programmes erhält man folgendes korrigiertes Raman-Spektrum des SWNT-Objektes.



**Abbildung 4.13:** Hintergrund korrigiertes Raman-Spektrum des SWNT-Objektes

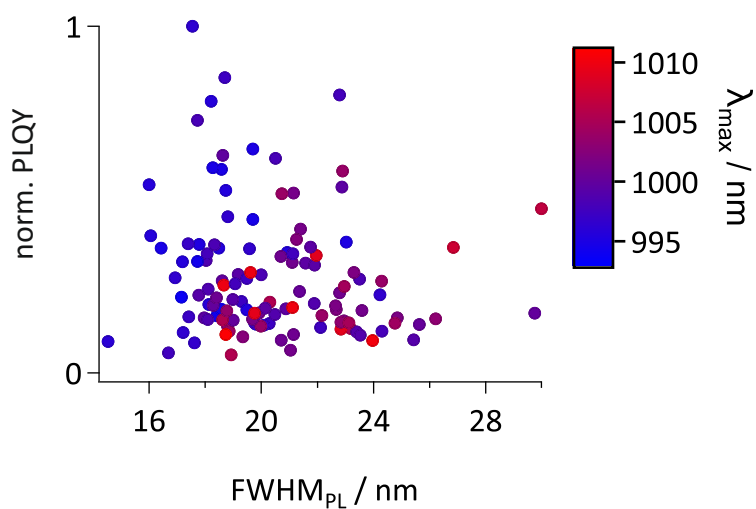
Um die Intensität der G<sup>+</sup>-Bande zu erhalten, wurde gemäß der theoretischen Studien zur G- Bande [11], ein Lorentz Fit verwendet, wie 4.14 zeigt.



**Abbildung 4.14:** Lorentz-Fit der  $G^+$ -Bande des Raman-Spektrums eines SWNT-Objektes zur Ermittlung deren Intensität

Zur Bestimmung der relativen Photolumineszenzquantenausbeute wurde sodann der Quotient aus der Fläche des Voigt-Fittes des  $S_1$ -Peaks der PL-Spektren und des Lorentz-Fittes der Ramanspektren gebildet.

Die Werte der drei Parameter, Position des Emissionsmaximums, FWHM und relative PLQY der analysierten SWNT-Objekte sind im folgenden Streudiagramm 4.15 dargestellt:

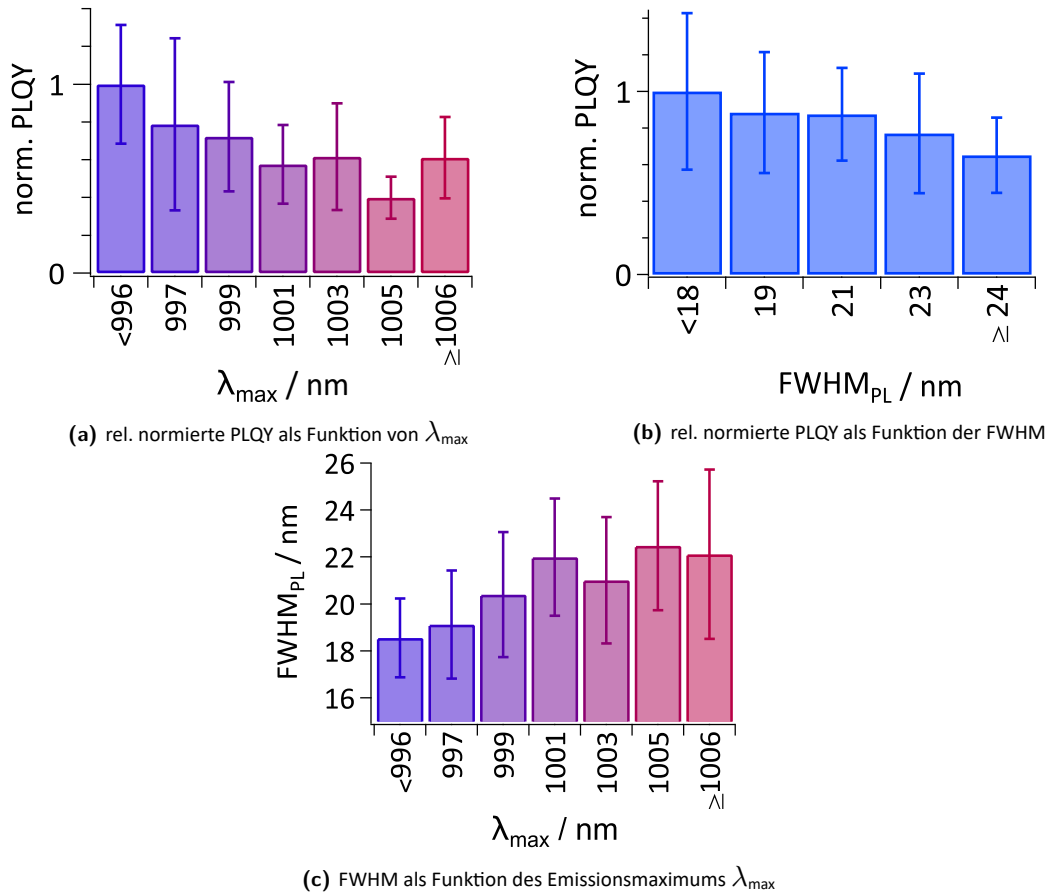


**Abbildung 4.15:** Streudiagramm mit Abbildung der Ergebnisse der drei Parameter PLQY, FWHM und Emissionsmaximum der analysierten SWNT-Objekte

Gemäß den Erkenntnissen aus der Literatur zeigen Aggregate im Vergleich zu einzelnen SWNTs, eine größere FWHM [31], ein Emissionsmaximum, welches bathochrom verschoben ist [31], [109] [108] und eine geringere PLQY [31] [108].



Anhand des Streudiagramms fällt auf, dass diese Trends ansatzweise sichtbar sind, jedoch eine deutliche Streuung der Werte vorliegt. Deshalb wurden zur besseren Übersicht die Datenpunkte in Inkrementen von 2 nm gruppiert und in Balkendiagrammen dargestellt, wie nachfolgende Abbildungen zeigen.



**Abbildung 4.16:** relative normierte Photolumineszenzquantenausbeute (PLQY) als Funktion der Position des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  (a), relative normierte PLQY als Funktion der FWHM (b), FWHM als Funktion des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  (c) mit den Standardabweichungen markiert als Fehlerbalken

Wie den Balkendiagrammen in den Abbildungen 4.16 zu entnehmen ist, werden nun folgende Trends deutlich sichtbar.

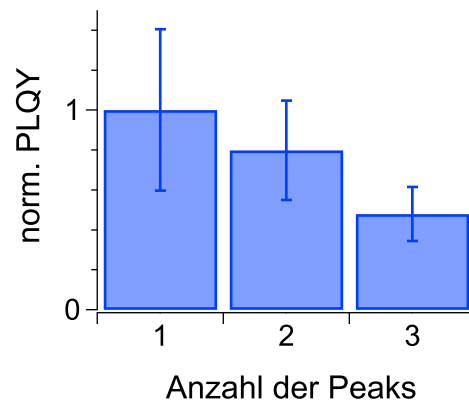
Abbildung 4.16a zeigt, dass mit zunehmender bathochromer Position des Emissionsmaximums die relative PLQY abnimmt. Gemäß der Literatur [31] [108] [109] weisen Bündel bzw. Aggregate geringere PLQYs und Emissionsmaxima, die bathochrom zu den von einzelnen SWNTs verschoben sind, auf. Dies resultiert gemäß der Studien u.a. aufgrund der erhöhten Abschirmung des Exzitons durch eine benachbarte SWNT [108]. Durch die SWNT in unmittelbarer Umgebung, wird die Coulomb-Wechselwirkung des Exzitons und damit die Exzitonenebindungsenergie verringert. Dieser Energieverlust äußert sich u.a. in einem bathochromen Shift des  $S_1$ -Emissionsmaximums der PL [108]. Als weitere Ursache der bathochrom energetischen Verschiebung, wie sie Aggregate zeigen, wird ein Förster-Energietransfer zwischen zwei SWNT-Objekten diskutiert [109]. Hierbei überträgt eine als Donor fungierende SWNT, die Energie nach erfolgter Anregung, bevor es zur Rekombination des Exzitons kommt, auf eine Akzeptor-SWNT [109]. Aufgrund des geringen Stokes-Shifts (siehe Kapitel 2) wäre dies ebenfalls eine

mögliche Erklärung für den bathochromen Shift in der Photolumineszenz von SWNT-Aggregaten im Vergleich zu einzelnen Nanoröhren.

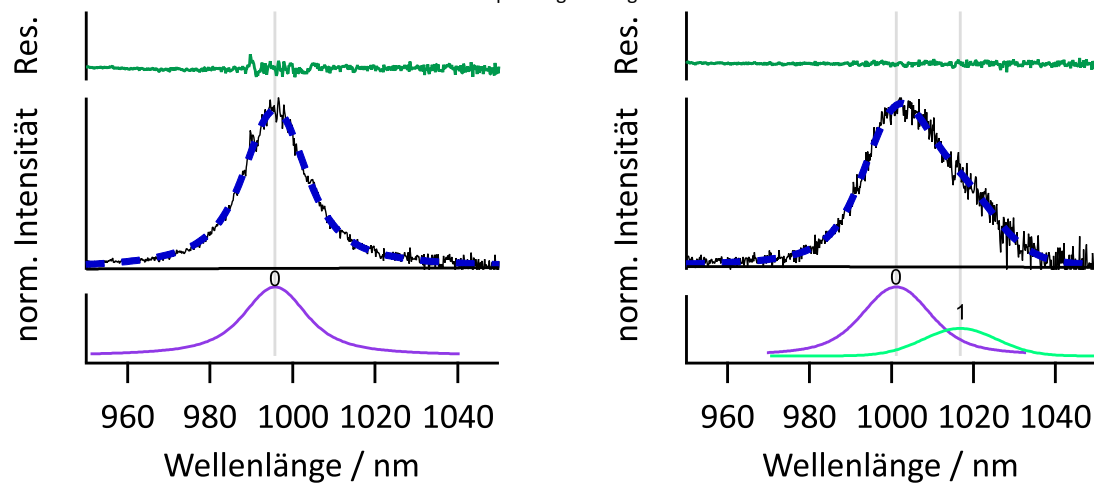
Abbildung 4.16b verdeutlicht, dass mit zunehmender FWHM die relative PLQY abnimmt, was ebenfalls im Einklang mit der Literatur ist. Bündel bzw. Aggregate weisen eine größere FWHM im Vergleich zu einzelnen SWNTs auf [31], da sich die einzelnen Photolumineszenzbeiträge aufsummieren, woraus eine Verbreiterung des  $S_1$ -Peaks resultiert. Auch der mögliche Förster-Energietransfer zwischen zwei SWNTs, wie er von *Lefebvre et al.* [109] postuliert wird, würde zu einer Linienverbreiterung des Emissionspeaks führen und deutet auf ein Aggregat bzw. Bündel hin. Vergleicht man die erhaltenen Werte der Linienbreiten der hypothetischen einzelnen SWNTs mit einem Wert von  $FWHM = 18 \text{ nm}$ , was ca.  $22 \text{ meV}$  entspricht, so sind diese in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, welche von *Tsybouski et al.* [119] publiziert wurden, die Werte von  $24 \text{ meV}$  von SDBS stabilisieren, einzelnen SWNTs auf einem Substrat erhalten.

Das Balkendiagramm in Abbildung 4.16c zeigt, dass eine Zunahme der FWHM gleichzeitig zu einem bathochromen Shift des  $S_1$ -Emissionsmaximums führt. Wie bereits erwähnt, sind dies charakteristische Änderungen der optischen Eigenschaften, wie sie in der Literatur SWNT-Aggregaten zugeordnet werden können [31] [108] [109] [107].

Auch konnte im Rahmen der Studie beobachtet werden, dass SWNT-Objekte, die tendenziell asymmetrische PL-Spektren aufweisen und somit für die Anpassung des  $S_1$ -Peaks eine größere Anzahl an Voigt-Profilen benötigt wurde, eine geringere, relative PLQY zeigen (Abbildung 4.17a). Gemäß der Literatur zeigen Aggregate durch eine verstärkte Exziton-Phonon Kopplung eher asymmetrische Spektren [120] und eine niedrige PLQY.



(a) normierte PLQY als Funktion der Anzahl der Voigt-Profilen, welche zur Anpassung benötigt wurden



(b) symmetrisches PL-Spektrum eines SWNT-Objektes

(c) asymmetrisches PL-Spektrum eines SWNT-Objektes

**Abbildung 4.17:** normierte PLQY als Funktion der Anzahl an zur Anpassung benötigten Voigt-Profilen mit den als Fehlerbalken markierten Standardabweichungen (a); symmetrisches PL-Spektrum (b) und asymmetrisches PL-Spektrum (c) zweier verschiedener SWNT-Objekte mit Voigt-Fitfunktionen und Fitresidui (grün)

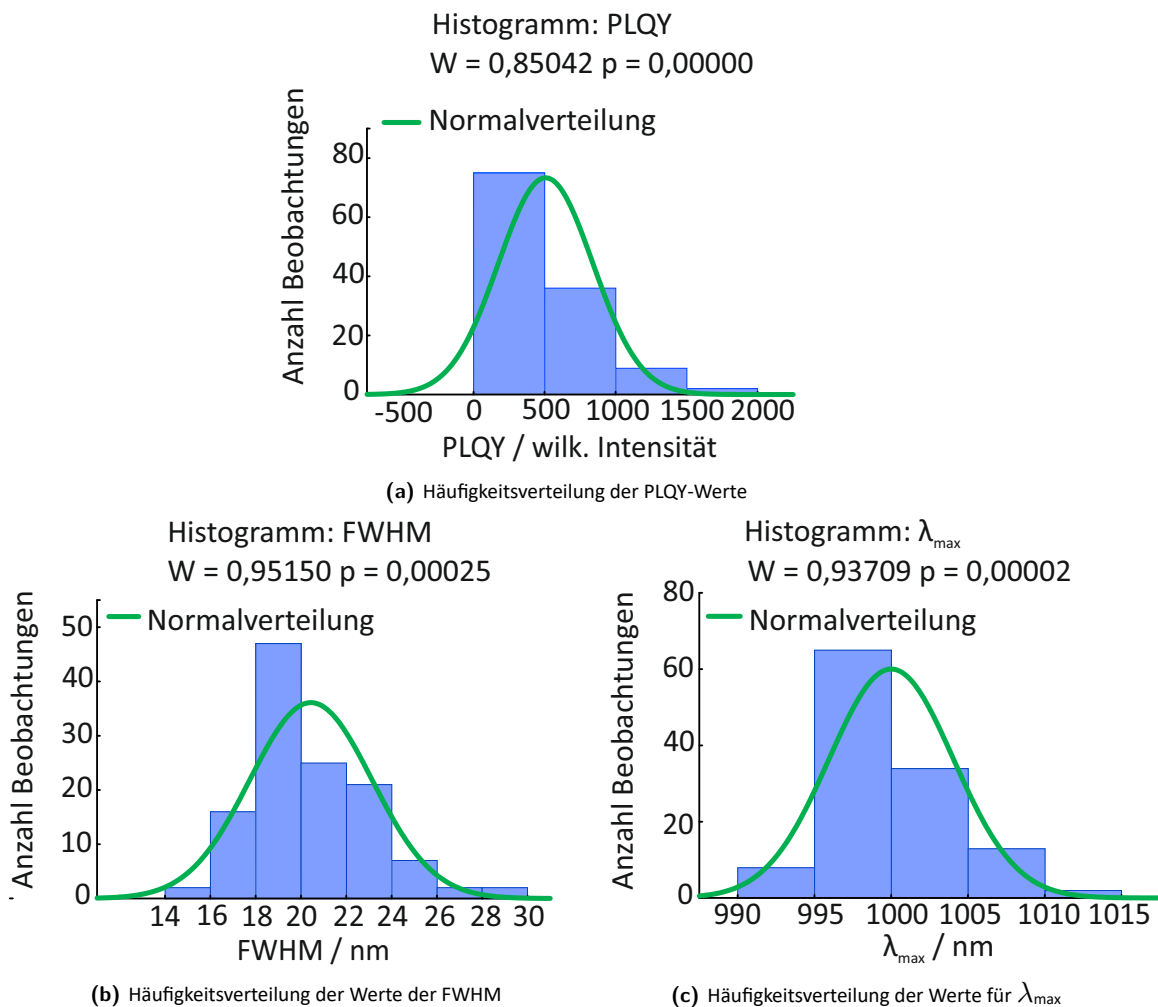
Jedoch wird auch anhand der Balkendiagramme in Abbildung 4.16 deutlich, dass die Standardabweichungen der Datenpunkte, welche als Fehlerbalken markiert sind, beträchtliche Werte erreichen, weshalb die Frage gestellt werden muss, ob die Ergebnisse statistisch signifikant sind. Aus diesem Grund wurde eine statistische Analyse der Messergebnisse durchgeführt, welche im fortlaufenden Unterkapitel 4.3.3 näher erläutert wird.

### 4.3.3 Statistische Analyse der Messergebnisse

Zur Bestimmung der statistischen Signifikanz der Korrelationen zwischen den drei Parametern relative PLQY, FWHM und Emissionsmaximum des ersten exzitonischen Zustands  $S_1$ , wurde zunächst mithilfe des Shapiro-Wilk-Tests überprüft, ob bei den jeweiligen Variablen eine Normalverteilung vorliegt.

Denn wie bereits in 2.3.2 erwähnt ist die Voraussetzung für die Ermittlung der statistischen Signifikanz von Korrelationen zwischen Variablen mithilfe von parametrischen Verfahren, wie u.a. des Pearson-Korrelations-Koeffizienten, dass eine Normalverteilung der Daten gegeben ist. Liegt diese nicht vor, so muss auf nicht-parametrische Verfahren zurückgegriffen werden. Das nicht-parametrische Gegenstück zum Pearson-Korrelations-Koeffizienten ist, wie in 2.3.2 erläutert, der Korrelationskoeffizient nach Spearman.

Zu Beginn der statistischen Analyse wurde demnach von den drei Parametern relative PLQY, FWHM und Emissionsmaximum ein Shapiro-Wilk-Test (Kapitel 2.3.2) durchgeführt, um zu ermitteln, ob eine Normalverteilung vorliegt. Die nachfolgenden Abbildungen 4.18 zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Normalverteilungstests. Für diese Tests wurde ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,01$  gewählt.



**Abbildung 4.18:** Shapiro-Wilk-Auftragung der Datenpunkte zur relativen PLQY (a), zur FWHM (b) und bezüglich des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  des  $S_1$ -Zustands (c) mit Normalverteilungsfitt in grün und Häufigkeit der beobachteten Datenpunkte in blau

Wie anhand der Abbildungen 4.18 deutlich sichtbar wird, liegt der p-Wert stets unterhalb des verwendeten Signifikanzniveaus von  $\alpha = 0,01$  und auch der W-Wert ist mit einem maximalen Wert von 0,95 zu niedrig, um die Nullhypothese einer Normalverteilung anzunehmen. Letztere Schlussfolgerung kann mit empirischen Studien von *Shapiro et al.* [89], welche von *Rahman et al.* [91] auf eine größere Stichprobengröße von  $n > 50$  erweitert wurden, begründet werden. Hierbei wurden für Stichprobengrößen

von  $n = 3$  bis  $n = 50$  bzw. in den erweiterten Studien bis  $n = 5000$ , welche auf eine normalverteilte Grundgesamtheit basieren, kritische  $W$ -Werte bei verschiedenen Signifikanzniveaus ermittelt. Liegt nun der ermittelte  $W$ -Wert unterhalb dieses kritischen  $W$ -Werts bei dem jeweiligen verwendeten Signifikanzniveau, wird die Nullhypothese, d.h. die Annahme einer Normalverteilung, abgelehnt. Laut der empirischen Analyse ist der maximale  $W$ -Wert, der in dieser Dissertation durchgeführten statistischen Studie, mit  $W = 0,95$  kleiner als der kritische  $W$ -Wert mit  $W_{\text{kritisch}} = 0,96$  [91] für  $n = 120$  (die verwendete Stichprobenanzahl der statistischen Analyse dieser Dissertation liegt bei  $n = 122$  und kommt demnach dem kritischen  $W$ -Wert bei einer Stichprobenanzahl von  $n = 120$  am nächsten) und einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,01$ . Demnach wird die Annahme der Normalverteilung abgelehnt [91]. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass keiner der drei Datensätze eine Normalverteilung aufweist. Demnach kann zur Ermittlung der statistischen Signifikanz der Korrelation zwischen den drei Parametern nicht der lineare parametrische Pearson-Korrelationskoeffizient herangezogen werden. Hierfür wird der nicht-parametrische Spearman-Korrelationskoeffizient benötigt, welcher zudem keine Linearität der Korrelation voraussetzt. Um die statistische Signifikanz der Korrelation zwischen jeweils den Parametern PLQY - FWHM, PLQY - Emissionsmaximum und Emissionsmaximum - FWHM zu ermitteln, wurde somit der Spearman-Korrelationskoeffizient und der zugehörige  $p$ -Wert, ermittelt. Die resultierenden Werte sind in nachfolgender Tabelle 4.2 dargestellt.

Korrelation	Spearman-Korrelationskoeffizient	p-Wert
PLQY- $\lambda_{\text{max}}$	- 0,31	$4,90 \cdot 10^{-4}$
FWHM- $\lambda_{\text{max}}$	0,51	$8,5 \cdot 10^{-7}$
PLQY-FWHM	- 0,17	0,065

**Tabelle 4.2:** ermittelte Spearman-Korrelationskoeffizienten und dazugehörige  $p$ -Werte zur Überprüfung der statistischen Signifikanz der drei Korrelationen

Wie letzte Tabelle verdeutlicht sind die Korrelationen zwischen der relativen PLQY und der Position des Emissionsmaximums des ersten exzitonischen Überganges  $S_1$  sowie der FWHM und Position  $\lambda$  des Emissionsmaximums statistisch signifikant, da der  $p$ -Wert unterhalb des eingesetzten Signifikanzniveaus von  $\alpha < 0,001$  liegt. Die Korrelation zwischen der relativen PLQY und der FWHM ist mit einem  $p$ -Wert von  $p = 0,065$  nicht statistisch signifikant. Betrachtet man die Spearman-Korrelationskoeffizienten, wird deutlich, dass deren Betrag, den Wert des  $p$ -Werts widerspiegelt. So weist die Korrelation zwischen FWHM und dem Emissionsmaximum  $\lambda$ , deren  $p$ -Wert mit  $8,5 \cdot 10^{-7}$  am niedrigsten ist, den größten Spearman-Korrelationskoeffizienten von 0,51 auf, weshalb es sich nach *Cohen et al.* [88] bei dieser Korrelation um eine von hoher Stärke handelt. Hingegen zeigt die Korrelation zwischen PLQY und FWHM deren  $p$ -Wert mit 0,065 oberhalb des Signifikanzniveaus ist, den geringsten Korrelationskoeffizienten von - 0,17. Jedoch, gilt festzuhalten, dass der  $p$ -Wert mit 0,065 dennoch niedrig ist und die allgemein gewählte Grenze zum Beweis der statistischen Signifikanz für  $p$ -Werte  $< 0,05$  eine willkürliche Grenze darstellt und die Werte stets im Zusammenhang mit den ermittelten Daten interpretiert werden müssen. Dies gilt es nun zu erörtern, wobei insbesondere auf die Frage, weshalb sich die Korrelationskoeffizienten und  $p$ -Werte der einzelnen Korrelationen derart stark unterscheiden, eingegangen wird.

Da sowohl die Korrelation zwischen PLQY und  $\lambda_{\text{max}}$  und FWHM und  $\lambda_{\text{max}}$  statistisch signifikant sind, nicht aber die Korrelation zwischen FWHM und PLQY kann geschlussfolgert werden, dass keine lineare Kausalitätskette vorliegt. Dies bedeutet, dass der Grund für die Korrelation zwischen PLQY und  $\lambda_{\text{max}}$  nicht ausschließlich dem der Korrelation zwischen  $\lambda_{\text{max}}$  und FWHM entspricht. Sonst müsste als logische Konsequenz die Korrelation zwischen FWHM und  $\lambda_{\text{max}}$  im ähnlichen Maße statistisch signifikant sein. Wie können nun die verschieden starken Ausprägungen der einzelnen Korrelationen erklärt werden?

Gemäß bisheriger Studien [31] [109] [107] ist bekannt, dass eine Aggregation bzw. Bündelung von SWNTs zu einem bathochrom verschobenen Emissionsmaximum des  $S_1$ -Signals und einer Verbreiterung des Emissionspeaks führt. Demnach ist die hohe Stärke der Korrelation zwischen FWHM und Emissionsmaximum auf die Gegebenheit zurückzuführen, dass ein Aggregat, welches eine größere FWHM aufweist, folglich ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum zeigt und diese zwei Variablen demnach über einen starken positiven monotonen Zusammenhang verfügen.

Betrachtet man nun die Korrelation zwischen PLQY und Emissionsmaximum, so kann nun nicht ausschließlich der identische Grund für den in diesem Falle negativen monotonen Zusammenhang d.h. die Annahme, dass diejenigen Aggregate, welche ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum zeigen, folglich eine niedrige relative PLQY aufweisen, herangezogen werden. Bei der Durchführung der PL- und Ramanspektren an einzelnen SWNTs, wie sie im Rahmen dieser Dissertation erfolgten, muss berücksichtigt werden, dass die Wechselwirkung der SWNTs mit dem Glassubstrat einen entscheidenden und individuellen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der SWNTs hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den C-Atomen einer SWNT ausschließlich um Oberflächenatome handelt, weshalb die optischen Eigenschaften der SWNTs stark durch die Umgebung beeinflusst werden. So zeigten Studien [46] [121] [122], dass besonders die PL-Intensität stark durch die Interaktion zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Glassubstrat reduziert wird, was gemäß der Annahmen auf nicht-strahlende Zerfälle der Exzitonen, welche durch die Substratoberfläche begünstigt werden und Ladungstransferprozesse, zurückzuführen sind [122]. Die  $G^+$ -Bande, dessen Intensität neben der PL-Intensität zur Ermittlung der PLQY herangezogen wurde, erfährt gemäß der Arbeiten von *Steiner et al.* [123] und *Liu et al.* [124] ebenfalls eine Intensitätsabnahme, welche aus der Vergrößerung des radialen Stresses aufgrund der SWNT-Substrat-Wechselwirkung resultiert [124]. Auch auf die Linienbreite (FWHM) der PL-Emission wirkt sich die Substrat-SWNT-Wechselwirkung dahingehend aus, dass diese eine inhomogene Verbreiterung erfährt [20] [46] [125]. Berücksichtigt man nun die Auswirkung der Wechselwirkung zwischen Glassubstrat und Kohlenstoffnanoröhre, so kann man die unterschiedlich starken Ausprägungen der Korrelationen vermutlich folgendermaßen begründen:

Während, wie Untersuchungen gezeigt haben [20] [46] [121] [122] [125], die Wechselwirkung zwischen SWNT und Substrat am stärksten die FWHM und PL-Intensität beeinflusst und diese Wechselwirkung, welche durch lokale Defekte bzw. der lokalen Morphologie des Substrats hervorgerufen wird unabhängig von der Gegebenheit, ob es sich bei dem analysierten Objekt um eine vereinzelte SWNT oder ein Bündel handelt, ist, wird deutlich, weshalb die Korrelation dieser beiden Größen, den größten Unsicherheiten unterlegen ist. Zudem wird bei der Korrelation zwischen PLQY und FWHM der Einfluss der Umgebung gemittelt, da nicht die Richtung und der Betrag des energetischen Shifts durch eine veränderte Umgebung berücksichtigt wird, sondern lediglich die Tatsache, ob eine Verbreiterung vorliegt und wie groß diese ist. Da aber zu der intrinsischen FWHM des analysierten SWNT-Objektes die inhomogene Verbreiterung, hervorgerufen durch die Wechselwirkung der SWNT mit dem Glassubstrat enthalten ist, könnte der Effekt einer Verbreiterung durch eine benachbarte SWNT in seiner Aussagekraft abgeschwächt werden. Die Wichtigkeit des Einflusses der individuellen SWNT-Glassubstrat-Wechselwirkung auf die analysierten Parameter, FWHM, Emissionsmaximum und PLQY, werden durch die großen Standardabweichungen, die in den Balkendiagrammen als Fehlerbalken gekennzeichnet sind, bestätigt. Ein weiterer Faktor, der zu den beträchtlichen Standardabweichungen beiträgt, ist die Länge der SWNTs, welche in der durchgeführten Methode vernachlässigt wurde. Wie jedoch Studien gezeigt haben, ist insbesondere die Länge der SWNTs ein entscheidender Faktor, welcher die PLQY bestimmt [31].

Als Resultat der statistischen Analyse lässt sich demzufolge festhalten, dass zwei der drei ermittelten Korrelationen, d.h. die zwischen FWHM und Emissionsmaximum und die Beziehung zwischen relativer

PLQY und Emissionsmaximum statistisch signifikant sind und demnach mit großer Wahrscheinlichkeit eine Auskunft darüber geben, ob es sich bei dem analysierten SWNT-Objekt um eine einzelne SWNT oder ein Bündel bzw. Aggregat handelt. Zusätzlich kann dies durch die Photolumineszenzkameraaufnahmen und die Symmetrie des PL-Spektrums (siehe Abbildungen 4.9 und 4.1) zusätzlich bekräftigt werden.

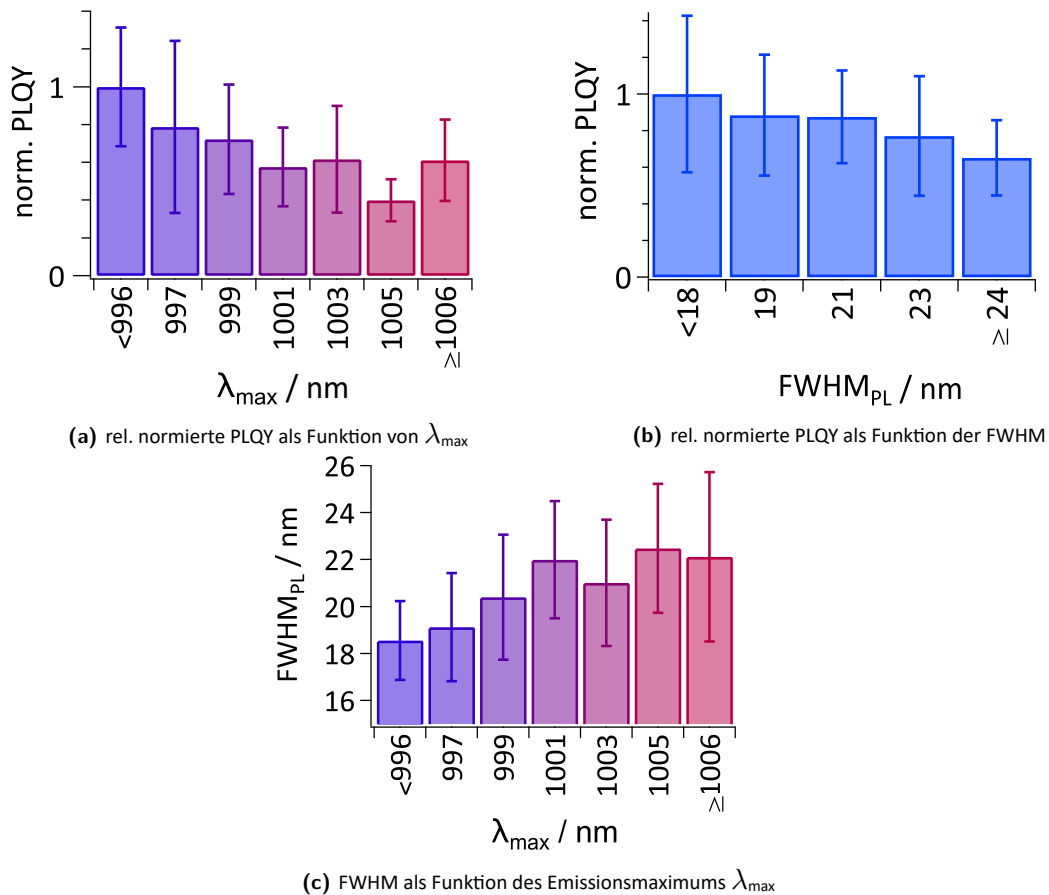
## 4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Studie, welche in diesem Kapitel vorgestellt wurde, war es eine praktikable Methode zu entwickeln, die es anhand von PL- und Ramanmessungen von SWNT-Objekten ermöglicht, zwischen einer einzelnen SWNT und einem Aggregat differenzieren zu können. Dies ist nötig, da sich die photophysikalischen Eigenschaften von individuellen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten deutlich unterscheiden [31] [109] [108] [107]. Wie verdeutlicht wurde, ist ausschließlich anhand von PL-Mikroskopieaufnahmen alleine keine Differenzierung diesbezüglich möglich, da der Durchmesser der SWNTs unterhalb des Rayleigh-Kriteriums liegt.

Für die entwickelte Methode musste zunächst eine Probe mit einem großen Anteil an individualisierten Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden. Hierbei kamen drei verschiedene Kohlenstoffnanorohr-Rohmaterialien und drei verschiedene Dispergiermittel zum Einsatz. Von diesen wurden Suspensionen hergestellt und die Entbündelungseffizienz und relative Photolumineszenzquantenausbeute ermittelt. Es stellte sich heraus, dass Suspensionen, basierend auf dem unaufbereiteten CVD-Material die höchste Entbündelungseffizienz und relative PLQY aufweisen. Dies kann anhand der Tatsache erklärt werden, dass die Bindungsenergie zwischen den unaufbereiteten Kohlenstoffnanoröhren im Vergleich zu den aufbereiteten des CoMoCat-Materials geringer ist, weshalb der Entbündelungsprozess nicht erschwert wird [98]. Zudem weisen die CVD-SWNTs eine höhere relative PLQY auf, da sie aufgrund des nicht stattgefundenen Aufbereitungsprozesses, eine geringere Defektdichte, als die prozessierten Ruße, besitzen [43]. Hinsichtlich des Dispergiermittels wurde deutlich, dass durch Verwendung des Copolymers PFO:BPY die effizienteste Entbündelung erfolgen kann und demzufolge die Suspensionen aufgrund des größeren Anteils an individualisierten SWNTs eine größere relative Photolumineszenzquantenausbeute aufweisen [114] [31]. Demnach wurde für die Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Aggregaten die Suspension basierend auf dem CVD-Material und dem Dispergiermittel PFO:BPY gewählt.

Von dieser Suspension wurden Proben für die PL-Mikroskopie hergestellt und mittels einer statistischen Messreihe PL- und Ramanspektren von 150 SWNT-Objekten aufgenommen. Sodann wurden die drei Parameter FWHM, Emissionsmaximum  $\lambda_{\max}$  und relative PLQY ermittelt. Die relative PLQY wurde hierbei, über das Verhältnis aus der Intensität der  $G^+$ -Bande der Ramanspektren und der Intensität des  $S_1$ -Signals der PL-Spektren ermittelt, da die  $G^+$ -Bande aufgrund des resonanten Raman-Effekts [11] in erster Näherung ein gutes Maß für die Absorption ist. Trägt man die PLQY als Funktion des Emissionsmaximums, der FWHM und das Emissionsmaximum als Funktion der FWHM auf, so werden, wie nachfolgende Balkendiagramme zeigen, Trends deutlich, die jedoch mit großen Standardabweichungen behaftet sind.





**Abbildung 4.19:** relative normierte Photolumineszenzquantenausbeute (PLQY) als Funktion der energetischen Position des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  (a), relative normierte PLQY als Funktion der Linienbreite FWHM (b), FWHM als Funktion des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  (c) mit den Fehlerbalken, welche die Standardabweichungen repräsentieren

Demnach wird eine statistische Analyse zur Überprüfung der statistischen Signifikanz der Korrelationen zwischen den jeweiligen Parametern durchgeführt. Um zu entscheiden, welcher Korrelationskoeffizient zur Analyse herangezogen werden kann, muss zunächst überprüft werden, ob die der einzelnen Stichproben zugrundeliegende Grundgesamtheit eine Normalverteilung aufweist. Deswegen wurden zunächst die einzelnen Daten mithilfe des Shapiro-Wilk-Tests auf eine Normalverteilung überprüft. Aufgrund der geringen W-Werte und der Tatsache, dass der p-Wert stets unterhalb des verwendeten Signifikanzniveaus liegt, wird die Nullhypothese, d.h. die Annahme, dass die Daten normalverteilt sind, abgelehnt. Demzufolge muss zur Ermittlung des Korrelationskoeffizienten auf den nicht-parametrischen Spearman-Korrelationskoeffizienten, zurückgegriffen werden. Es wird sodann der Spearman-Korrelationskoeffizient und der p-Wert der Korrelationen, relative PLQY - Emissionsmaximum, relative PLQY - FWHM und FWHM - Emissionsmaximum bestimmt. Als Resultate erhält man statistisch signifikante Korrelationen zwischen der FWHM und dem Emissionsmaximum und zwischen der relativen PLQY und dem Emissionsmaximum, da der p-Wert unterhalb des verwendeten Signifikanzniveaus von  $\alpha < 0,001$  liegt. Für die Korrelation FWHM - Emissionsmaximum erhält man einen Spearman-Korrelationskoeffizienten von  $r_{\text{Spearman}}$  von 0,51 welcher einen starken [88] positiven monotonen Zusammenhang zeigt. Demzufolge weisen SWNT-Objekte, welche über ein bathochromverschobenes Emissionsmaximum verfügen eine größere FWHM auf. Dies ist im Einklang mit der Literatur und wird aufgrund eines abschirmenden Effekts des Exzitons durch eine benachbarte Kohlenstoffnanoröhre, woraus eine Reduktion der Exzitonenbindungsenergie resultiert und einen möglichen Förster-Energietransfer erklärt [31] [109] [108]. Die FWHM erfährt hierbei eine Zunahme [31], da einzelne Beiträge von SWNT-

Subpopulationen, welche eine verschiedene dielektrische Umgebung erfahren, aufsummiert werden. Für die Korrelation zwischen relativer PLQY und Emissionsmaximum wird ein Korrelationskoeffizient von -0,31 erhalten, welcher einen mittelstarken, [88] negativ-monotonen Zusammenhang zwischen den zwei Parametern aufzeigt. Demnach korreliert ein bathochromverschobenes Emissionsmaximum mit einer niedrigen PLQY. Jedoch erfolgt die Korrelation nicht aufgrund der identischen Kausalität zu erster Korrelation, da die weitere betrachtete Korrelation zwischen relativer PLQY und FWHM statistisch nicht signifikant ist und demzufolge keine Kausalitätskette zwischen den drei Parametern aufgestellt werden kann. Ursache für die Korrelation zwischen der relativen PLQY und dem Emissionsmaximum ist zum einen, dass es sich bei den bathochromverschobenen SWNT-Objekten um Aggregate handelt, jedoch dies aufgrund der fehlenden Kausalitätskette nicht den alleinigen Grund darstellen kann. Hierbei hat die lokale Wechselwirkung zwischen Glassubstrat und SWNT einen weiteren starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften der SWNT, insbesondere auf die PL-Intensität und FWHM, wie Studien zeigen [20] [46] [121] [122] [125]. Jedoch kann durch Kombination der drei Parameter Emissionsmaximum, FWHM und relativer PLQY, welche mithilfe einer einfachen Messmethodik, wie sie im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurde, nun mit großer Wahrscheinlichkeit eine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem analysierten SWNT-Objekt um eine einzelne SWNT handelt oder ob ein Aggregat vorliegt.

Ausblickend lässt sich festhalten, dass im Hinblick auf jegliche Untersuchungen an einzelnen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren, nach dem beschriebenen Herstellungsverfahren SWNT-Suspensionen mit einer große Anzahl an einzelnen, langen SWNTs mit hoher PL-Intensität, hergestellt werden können. Besonders für Dotierstudien an einzelnen (6,5)-SWNTs u.a. zur Analyse der Lokalisation von Ladungsträgern sind mit dem Copolymer PFO:BPY stabilisierte SWNTs, welche aus einem unbehandelten CVD-Material hervorgehen, sehr gut geeignet. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass polymerstabilisierte SWNTs nur unter bestimmten Bedingungen kovalent funktionalisiert werden können, weshalb diese im Rahmen der Funktionalisierungsstudien dieser Dissertation nicht als Ausgangsmaterial verwendet wurden. Jedoch gibt es hierfür Lösungsansätze gemäß neuerer Studien [8] [126], wobei unter bestimmten Bedingungen, wie ein alternatives Tauchbeschichtungsverfahren [8] und bzw. oder mithilfe der Verwendung einer Phasentransferverbindung [126] zum Überführen der polaren Diazoniumsalzverbindung in das unpolare organische Medium, die Funktionalisierung dennoch erfolgen kann.

Die praktikable Methode zur Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Bündel bzw. Aggregaten, wie sie in dieser Arbeit entwickelt wurde, kann als Grundlage für diverse Einzelrohrstudien herangezogen werden, da für diese die Kenntnis, ob es sich bei dem betrachteten SWNT-Objekt um eine einzelne SWNT oder ein Aggregat handelt eine essentielle Voraussetzung ist. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die in dieser Dissertation durchgeführte Methode keine allgemeingültige Methode darstellt und auf die Gegebenheit des jeweiligen optischen Aufbaus individuell transferiert und angepasst werden muss.

# 5 Kovalente Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren

## 5.1 Motivation und Stand der Forschung

Im vorherigen Kapitel wurde der indirekte Einfluss der Aggregation auf die photophysikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren diskutiert. Ein direktes und somit aktives Verfahren zur Modifikation dieser Eigenschaften, ist die kovalente Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren, welche das zentrale Thema dieses Kapitels darstellt.

Da, die in dieser Dissertation bearbeiteten Funktionalisierungsreaktionen eine Arylierung mit Diazoniumsalzen und eine reduktive Alkylierung mit Halogenalkanen und dem Reduktionsmittel Natriumdithionit darstellen, werden nun die wichtigsten Forschungsergebnisse dieser zwei Reaktionen dargestellt. Auch wird erläutert, worin die Motivation der kovalenten Funktionalisierung im Hinblick auf die Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren begründet ist.

### *Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren mithilfe von Diazoniumsalzen*

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, besitzen Kohlenstoffnanoröhren aufgrund der hohen Effektivität nicht-strahlender Zerfälle durch Rekombination dunkler Exzitonen, eine geringe Photolumineszenzquantenausbeute, was besonders im Hinblick auf potentielle Anwendungen ein Problem darstellt. Eine Möglichkeit diese dunklen Exzitonen nutzen zu können und somit folglich die Photolumineszenzquantenausbeute zu erhöhen, ist die kovalente Funktionalisierung der SWNT-Oberfläche mit Diazoniumsalzen [25]. Durch das Anbringen von Aryl-Einheiten an der Oberfläche der SWNTs über Ausbildung einer kovalenten Bindung, gelang es *Piao et al.* [25] die Intensität der Photolumineszenz um einen Faktor von 28 zu verstärken. Durch die Einführung von  $sp^3$ -Defekten aufgrund der Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen, wird die Exziton-Phonon-Kopplung an diesen lokalen Defektzentren verstärkt, weshalb energetisch-niedrig liegende Defektzustände entstehen, über welche die dunklen Exzitonen strahlend rekombinieren können [25]. Diese neu erzeugten Defektzustände entstehen laut Rechnungen, welche mit der Dichtefunktionaltheorie (*engl. density functional theory, DFT*) durchgeführt wurden, durch eine Aufhebung der ehemals energetisch zweifach-entarteten Grenzorbitale (HOMO, LUMO) innerhalb der Bandlücke von halbleitenden SWNTs, weshalb ein neuer optisch dipol-erlaubter Defektzustand generiert wird (siehe Kapitel 2.2.1) [25]. Bei der Studie von *Piao et al.* wurde zudem u.a. der Einfluss des Durchmessers der SWNT und der chemischen Natur des Diazoniumsalzes auf die optischen Eigenschaften der funktionalisierten SWNTs untersucht. Es zeigte sich, dass SWNTs mit kleineren Durchmessern effizienter funktionalisiert werden und sich die Reaktivität des Diazoniumsalzes mit zunehmender Anzahl und Stärke elektronenziehender Substituenten am Benzolring erhöht. Diese elektronischen Effekte werden in der sogenannten Hammett-Konstante zusammengefasst und ein linearer Zusammenhang zwischen dieser und der Energiedifferenz von  $S_1$ -Zustand und Defektzustand wurde entdeckt [25].

Letztere Studie wurde im Hinblick auf die elektronische Natur der lokalisierten Defektzustände von *Shiraishi et al.* [127] erweitert, welche mithilfe von in situ elektrochemischen Messungen, das Oxidations- und Redoxpotential von Diazoniumsalzen mit verschiedenen Substituenten ermittelten. *Shiraishi et al.* fanden heraus, dass durch die Funktionalisierung mit Aryl-Diazoniumsalzen die energetischen Positionen der HOMO- und LUMO-Orbitale durch Anlegen eines negativen bzw. positiven Potentials verschoben werden. Hierbei seien die Niveaus des HOMO der funktionalisierten SWNTs stark durch die elektronische Natur des Diazoniumsalzes, charakterisiert über die Hammett Konstante, beeinflusst, was sich mit den Untersuchungen von *Piao et al.* [25] deckt. Elektrochemische Untersuchungen an mit Diazoniumsalzen funktionalisierten SWNTs wurden bereits erstmals von *Bahr et al.* [69] durchgeführt, wobei vor der eigentlichen Funktionalisierungsreaktion eine elektrochemische Reduktion verschiedener Diazoniumsalze erfolgte. *Bahr et al.* fanden in Übereinstimmung mit den späteren Arbeiten von *Piao et al.* heraus, dass SWNTs mit kleinen Durchmessern eine erhöhte Reaktivität gegenüber SWNTs größerer Durchmesser zeigen, was auf einen stärkeren Stress aufgrund des Krümmungseffektes zurückzuführen ist. Zudem konnten sie zeigen, dass SWNTs, welche mit 4-tert-Butylbenzol funktionalisiert wurden, eine deutlich höhere Löslichkeit in organischen Medien als die unfunktionalisierten SWNTs, aufweisen. Auch erfolgten von *Hartmann et al.* [128] zeitabhängige Untersuchungen hinsichtlich der Lebensdauern von Exzitonen an SWNTs, welche mit Diazoniumsalzen funktionalisiert wurden. Letztere Studien zeigen, dass durch das Lokalisieren von Exzitonen an den  $sp^3$ -Defektstellen, die Lebensdauern der gefangenen Exzitonen um einen Faktor von 5-10 erhöht werden, im Gegensatz zu derer von mobilen Exzitonen. Außerdem verkürzen die Aryldefekte mit zunehmender Funktionalisierungsdichte, zusätzlich die PL-Lebensdauer der mobilen Exzitonen, was mit dem theoretischen Bild des Fangens von mobilen Exzitonen an Defektstellen, wie in Kapitel 2.2.1 vorgestellt, übereinstimmt. Auch entspräche das Verhalten dem dunkler Exzitonen, was ebenfalls mit den Arbeiten von *Piao et al.* [25] im Einklang ist, d.h. dass bei den  $sp^3$ -Defekten das Fangen von dunklen Exzitonen eine zentrale Rolle spielt.

Neben letzterer Ensemblestudien, wurden bereits Funktionalisierungsexperimente mit Diazoniumsalzen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt. Hier sei besonders auf die Arbeiten von *Siitonen et al.* [129] und *Cognet et al.* [19] verwiesen, wobei letztere die frühesten Funktionalisierungsstudien an einzelnen SWNTs mit Diazoniumsalzen durchführten. Sie konnten durch Zugabe von Diazoniumsalzen zu einzelnen Kohlenstoffnanoröhren eine irreversible stufenweise Abnahme der PL-Intensität, hervorgerufen durch Einzelmolekülreaktionen an lokalisierten Defektstellen, zeigen. Über eine Analyse der Stufenamplituden ermittelten sie eine Exzitonendiffusionslänge von 90 nm [19]. Diesbezüglich erweiternde Studien von *Siitonen et al.* [129] fokussierten sich auf den Einfluss der Umgebung, d.h. des Dispergiermittels, auf die Mobilität von Exzitonen in SWNTs, welche mit Diazoniumsalzen kovalent funktionalisiert wurden. *Siitonen et al.* fanden heraus, dass die Reichweite der Exzitonen positiv mit der PL-Intensität korreliert und diese stark durch die Natur des Dispergiermittels beeinflusst wird [129]. Auch konnten basierend auf dem Fick'schen Diffusionsmodell der zweiten Ordnung, Aussagen über die Diffusionskoeffizienten der Exzitonen getroffen werden, welche im Einklang mit den früheren Studien von *Cognet et al.* [19] sind. Einen Durchbruch in dem Gebiet der Diazoniumchemie an Kohlenstoffnanoröhren erfolgte im Jahre 2017 durch Studien von *He et al.* [71] aus der Arbeitsgruppe von *Stephen K. Doorn*. Ihnen gelang es durch die kovalente Funktionalisierung von einzelnen SWNTs mit Diazoniumsalzen erstmals bei Raumtemperatur stabile und bis in den Telekommunikationsbereich durchstimmbare Einzelphotonenquellen zu erzeugen. Hierbei wurden mit dem Copolymer PFO:BPY und DOC stabilisierte SWNTs mit verschiedenen Diazoniumsalzen funktionalisiert und von den resultierenden Suspensionen einzelne SWNTs an einem Mikroskopaufbau vermessen. Im Falle der polymerstabilisierten SWNTs konnte die kovalente Funktionalisierung jedoch lediglich über ein Tauchbeschichtungsvorgang ermöglicht werden. Zur Überprüfung des Einzelphotonencharakters wurde an den Proben ein Hanbury-Brown-Twiss-Experiment durchgeführt und der  $g^{(2)}$ -Faktor, welcher das Antibunching-Verhalten beschreibt, ermittelt. Die Messungen bestätigten den Erhalt von bei Raumtemperatur stabilen

Einzelphotonenquellen mit einer hohen Einzelphotonenreinheit, einer hohen Emissionsstabilität, hohen Emissionsraten und eine Wellenlängendurchstimmbarkeit bis in den Telekommunikationsbereich. Letztere Studie [71] stellt einen Durchbruch in der Forschung von Einzelphotonenquellen dar und bestärkt demnach die Bedeutung der kovalenten Funktionalisierung an SWNTs.

Da jedoch für die Realisierung von Einzelphotonenquellen eine absolute Kontrolle über die Defektdichte und demnach eine Kenntniss über den Reaktionsmechanismus der Arylierung von SWNTs erforderlich ist, ist es zentrales Ziel dieser Dissertation den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion näher zu untersuchen, da dieser wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, noch nicht vollständig verstanden ist.

#### *reduktive Alkylierung von Kohlenstoffnanoröhren*

Hinsichtlich der reduktiven Alkylierung von Kohlenstoffnanoröhren gibt es zwei verschiedene Verfahren, welche voneinander abgegrenzt werden müssen. Zum einen besteht die Möglichkeit einer kovalenten Anbringung von Alkylketten an die SWNT-Oberfläche über die Billups-Birch-Reduktion [73] [86] [130]. Hierbei werden die Kohlenstoffnanoröhren in einer Ammoniaklösung mit solvatisierten Elektronen bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  dispergiert und durch Zugabe des Reduktionsmittels Natrium und durch Halogenalkane [130] bzw. Carboxylalkane und andere Alkylderivate [73], in 1-4 Zyklen chemisch modifiziert, wobei analog zur Diazonium-Chemie  $\text{sp}^3$ -Defekte generiert werden. Wie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen [130], erfolgt die Anlagerung der Alkylketten propagativ, d.h. präferiert in der direkten Umgebung bereits vorhandener  $\text{sp}^3$ -Defekte. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Piao *et al.* [25] bestätigten auch bei diesen Studien dichtefunktionaltheoretische Rechnungen, die Existenz von energetisch erniedrigten Orbitalen, welche aus der Aufspaltung der ehemaligen energetisch entarteten Grenzorbitale resultieren, weshalb neue optisch-dipolerlaubte Defektzustände entstehen, über welchen die Exzitonen strahlend rekombinieren können. So entsteht auch bei dieser Funktionalisierungsreaktion ein Defektzustand, welcher um ca. 140 meV [73] bathochrom relativ zum  $\text{S}_1$ -Zustand verschoben ist. Zudem kann mit fortschreitendem Reaktionszyklus, der Funktionalisierungsgrad linear erhöht werden, was sich durch thermogravimetrische Analysen und Löslichkeitsversuche belegen lässt [130]. Der Erhalt von  $\text{sp}^3$ -Defekten wird durch Ramanmessungen bestätigt, wobei das D:G-Verhältnis ermittelt wird. Durch die erzeugten  $\text{sp}^3$ -Defekte, steigt die Intensität der defekt-induzierten D-Bande relativ zur intrinsischen longitudinalen C-C-Streckschwingung, der G-Bande, an [130]. Brozana *et al.* [86] funktionalisierten ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen der Billups-Birch-Reaktion die SWNT-Oberfläche mit Carboxyalkylen und Diazoniumsalzen. Hierbei konnten sie jedoch zum ersten Mal den Erhalt eines zusätzlichen defekt-induzierten Emissionspeaks, welchen sie einem negativen Trion zuordnen, nachweisen (siehe Kapitel 2.2.2). Durch ihre Analyse erhalten sie eine Trionenbindungsenergie von ca. 260 meV, welche den größten, bisher berichteten Wert hinsichtlich der Trionenbindungsenergie darstellt und anhand des Modells, welches in Kapitel 2.20, vorgestellt wurde, begründet wird. Um die trionische Natur des zweiten Defektzustands bei 1225 nm zu verifizieren, versetzen sie die funktionalisierten SWNTs mit Schwefelsäure, um die n-Dotierung der SWNTs bedingt durch die Reduktion durch Natrium und demzufolge die Bedingung für das Entstehen eines negativen Trions, rückgängig zu machen. Während sie hierbei beobachten, dass die Intensität des hypothetischen Trionssignals abnimmt, bleibt die Intensität des Defektzustands erhalten und die Intensität des  $\text{S}_1$ -Zustands nimmt wieder zu. Hieraus schlussfolgern sie, dass der Dotiergrad durch die Zugabe von Schwefelsäure abgenommen hat, nicht aber der Funktionalisierungsgrad. Demzufolge handelt es sich bei den beobachteten Emissionssignalen um zwei voneinander entkoppelte Signale unterschiedlicher Natur, was ein Hinweis auf die Existenz eines trionischen Signals sein könnte. Zudem ist die ermittelte Abhängigkeit des Emissionsmaximums des Trionssignals von dem Nanorohrdurchmesser ein weiterer Indiz, dass es sich bei dem Emissionssignal um ein Trion handelt. Auch zeigen die Studien von Brozana *et al.* [86] in Analogie mit den Arbeiten von Kwon *et al.* [81], dass zur Erzeugung eines Trions eine gewisse Defektdichte vorhanden sein muss. Erst die Kombination aus Reduktion und Funktionalisierung

von Kohlenstoffnanoröhren führt zum Entstehen des Trionsignals, wohingegen eine ausschließliche Reduktion oder Oxidation unter den genannten Bedingungen zu keinem trionischen Signal führt. Neben der Carboxyalkylierung unter Bedingungen der Billups-Birch-Reduktion, wendeten *Brozena et al.* die Arylierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen an, um ebenfalls bei dieser Reaktion ein Trionsignal hervorrufen zu können [86]. Auch im Rahmen der Diazoniumreaktion gekoppelt mit der Billups-Birch-Reduktion entsteht das Trionsignal. Die Lokalisierung der Trionen an den Defektstellen hat zudem zur Folge, dass diese eine deutlich höhere Stabilität im Vergleich zu freien Trionen aufweisen. So konnten *Brozena et al.* nachweisen, dass dieses Emissionssignal mehrere Monate im wässrigen Medium stabil ist, obwohl bekannt ist, dass unter diesen Bedingungen normalerweise ein Quenchen der Dotierung erfolgt [86].

Die im Vergleich zu freien Trionen in unfunktionalisierten SWNTs deutlich erhöhte Stabilität und Intensität, bekräftigt die Bedeutung der reduktiven Alkylierung und eröffnet neue Möglichkeiten im Hinblick auf potentielle Anwendungen. Da jedoch die reduktive Alkylierung unter den Reaktionsbedingungen der Billups-Birch-Reduktion eine sehr harsche Methode darstellt und zudem keine in situ-Messungen und nur monovalente Alkylierungen durchgeführt werden können, verdeutlichen sich die Vorteile der reduktiven Alkylierung mithilfe des Reduktionsmittels Natriumdithionit bei milden Reaktionsbedingungen [81] [131], wie sie in dieser Dissertation näher untersucht wird. Diese Variante der reduktiven Alkylierung wurde erstmals von *Kwon et al.* [81] der Arbeitsgruppe *Wang* entwickelt. Im Gegensatz zur Billups-Birch-Reduktion an SWNTs können bei diesem Verfahren, mono- und bivalente Alkyl- und Arylmoleküle an die SWNT-Oberfläche angebracht werden, sodass mehr als 30 neue fluoreszierende Strukturen von Kohlenstoffnanoröhren mit derselben Kristallstruktur erzeugt werden können. Zudem läuft die Reaktion unter milden Bedingungen in einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur ab. Als Reduktionsmittel dieser Methode dient Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), welches in wässriger Lösung eine komplexe Redoxchemie eingeht und deshalb mithilfe des basischen Puffers, Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) stabilisiert werden muss [132]. Als Funktionalisierungsreagenzien kommen fluorhaltige [81] bzw. iodhaltige Alkyl- und Arylkohlenwasserstoffe [81] [131] zum Einsatz, wobei entdeckt wurde, dass lediglich bei der Funktionalisierung mit iodhaltigen Alkylkohlenwasserstoffen eine vorherige Aktivierung mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit erfolgen muss, während es im Falle der Arylkohlenwasserstoffe genügt, diese optisch resonant in den  $\text{S}_2$ -Zustand anzuregen und so die Reaktion in Gang zu setzen. Auch konnte mithilfe von Amininen als Funktionalisierungsreagenzien eine Abhängigkeit der energetischen Position des Defektzustands vom pH-Wert ermittelt werden, was die starke Lokalisierung des Defektzustands bestätigt. Die Funktionalisierungsreagenzien wurden unter Verwendung des Cosolvens Acetonitril in Lösung überführt. Da die Reaktion in einem wässrigen Medium unter milden Bedingungen abläuft, kann diese zudem in situ verfolgt werden, was einen weiteren Vorteil im Vergleich zur Billups-Birch-Reduktion darstellt. *Kwon et al.* [81] [131] konnten mittels photolumineszenzspektroskopischen Messungen zeigen, dass die energetische Position des resultierenden Defektzustands charakteristisch für die im Funktionalisierungsreagenz anzutreffende funktionelle Gruppe ist, was sie mit elektronischen Effekten der Substituenten, analog der Diazonium-Chemie [25] begründen. Zudem kann über das molare Verhältnis des Funktionalisierungsreagenzes zum Kohlenstoffanteil der Funktionalisierungsgrad gezielt eingestellt werden [131]. Durch diese Variante der reduktiven Alkylierung können wie auch im Falle der reduktiven Alkylierung unter den Reaktionsbedingungen der Billups-Birch-Reduktion, wie sie *Brozena et al.* [86] durchführten, neben den fluoreszierenden Defektzuständen ebenfalls defekt-induzierte Trionen erzeugt werden. Als Funktionalisierungsreagenz fungierte hierbei 1-Iodhexan im Cosolvens Acetonitril. Die Reaktion läuft jedoch im wässrigen Medium ab, weshalb in situ Messungen unternommen werden können. Zudem zeichnet sich die Trion-PL durch einen um den Faktor 10 höheren Wert aus, als der intrinsische  $\text{S}_1$ -Zustand. Die energetischen Verschiebungen der defekt-induzierten Zustände relativ zum  $\text{S}_1$ -Zustand mit 135 meV für den  $\text{E}_{11}^-$  und 258 meV für den Trion Zustand  $\text{T}^-$  stimmen gut mit den Studien von *Brozena et al.* [86] überein. Auch konnte in Analogie zu *Brozena et al.* [86] eine lineare Abhängigkeit der Intensität des Trionpeaks von der Defekt-

dichte beobachtet werden, weshalb die Hypothese aufgestellt wird, dass das negative Trion entsteht, sofern ein Elektron zusammen mit einem ehemals mobilen Exziton in dem reduzierten Potential an einer Defektstelle gefangen wird (siehe Abbildung 2.21). Elektronen sind aufgrund der stattgefundenen Reduktion durch Natriumdithionit zahlreich auf der SWNT vorhanden. Die Intensität des Trion- und des Defektpeaks, und damit der Funktionalisierungsgrad konnten durch *Kwon et al.* [81] [131] über das molare Verhältnis des Funktionalisierungsreagenzes Iodhexan relativ zu Kohlenstoff eingestellt werden, wobei auch die zeitliche Entwicklung der Intensitäten der drei Emissionskanäle  $S_1$ ,  $E_{11}^-$  und  $T^-$  dargestellt wurde. Hierbei war ein wachsender Anstieg der defekt-induzierten Zustände mit zunehmenden molaren Anteil des 1-Iodhexans erkennbar. Auch bestätigten Ramanmessungen den Erhalt von  $sp^3$ -Defekten, durch ein Anwachsen der defektinduzierten D-Bande. In Übereinstimmung mit den Studien von *Brozena et al.* [86] kann eine starke Abhängigkeit der Trion-PL vom Durchmesser der SWNT gefunden werden. Jedoch im Unterschied zu *Brozena et al.* [86] zeigen *Kwon et al.* [81] [131] eine Abhängigkeit des Emissionsmaximums der Trion-PL von der chemischen Natur des Funktionalisierungsreagenzes, d.h. der funktionellen Gruppen und damit elektronischen Substituenten auf, was sie auf eine größere Diversität der Funktionalisierungsreagenzien ihrer Studie zurückführen. Auch kann eine Abhängigkeit der Intensität der Trion-PL vom Funktionalisierungsreagenz gefunden werden, wobei fluorinierte Alkylgruppen eine deutlich höhere Trion-Intensität zeigen, als nicht-fluorinierte. In Analogie an die Arbeiten von *Brozena et al.* [86] wurden Messungen zur Tiefe des Potentialtopfes mittels temperaturabhängiger PL-Messungen unternommen und anhand einer van't-Hoff-Auftragung erhalten. Die Ergebnisse der Potentialtiefe sind mit einem Wert von 79,7 meV im Einklang mit den Arbeiten von *Brozena et al.* [86]. Schließlich wurde der Einfluss des pH-Werts auf die Trion-PL untersucht, wobei Salzsäure zu den funktionalisierten SWNTs hinzugegeben wurde. Hieraus resultierte eine deutlich stärkere Abnahme des Trionsignals im Vergleich zum Defektzustand, was mit einer p-Dotierung hervorgerufen durch die Säurezugabe und somit dem Entgegenwirken der n-Dotierung aufgrund der Reduktion begründet wird. Zudem kann mithilfe des pH-Werts reversibel die Intensität des Trionpeaks variiert werden.

Da jedoch trotz der Erkenntnisse von *Kwon et al.* [81] [131] hinsichtlich der reduktiven Alkylierung von SWNTs mit Natriumdithionit, wesentliche Informationen hinsichtlich des Mechanismus, der Kinetik, den Reaktionsbedingungen und der Reproduzierbarkeit fehlen, ist es Ziel dieser Arbeit diese Reaktion näher zu untersuchen und diesbezüglich zu einem weiteren Verständnis beitragen zu können.

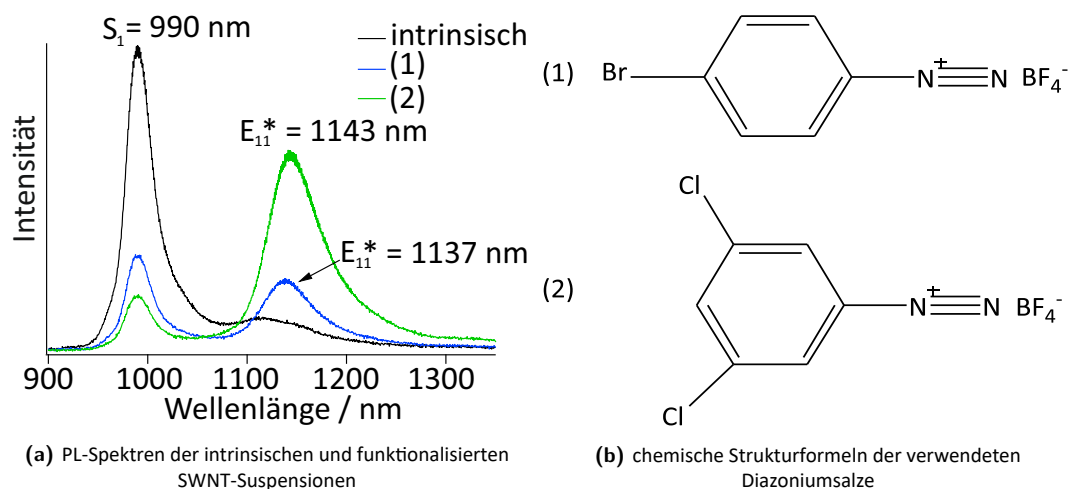
## 5.2 Arylierung mit Diazoniumsalzen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Arylierung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Diazoniumsalzen (Dz) vorgestellt. Ziel dieses Projektes war es Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik zu erhalten, da der Mechanismus wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, unzureichend verstanden ist. Besonders im Hinblick auf potentielle Anwendungen wie u.a. Einzelphotonenquellen ist es jedoch essentiell die Defektdichte kontrollieren zu können, was ein ausreichendes Verständnis des Reaktionsmechanismus voraussetzt. Bei der Arylierung, wie sie in dieser Dissertation erfolgte, wurden die Kohlenstoffnanorohrproben, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, hergestellt und zum einen mit 4-Brombenzendiazonium tetrafluoroborat als auch 3,5-Dichlorbenzendiazonium tetrafluoroborat in wässriger Lösung nach der Prozedur in 3.5 funktionalisiert. Von den Proben wurden zum einen direkt im Anschluss nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zu der SWNT-Suspension in situ PL-Messungen am Photolumineszenz-Anregungs-Aufbau (siehe Kapitel 3.2) und Extinktionsmessungen am UV-Vis-Spektrometer (siehe Kapitel 3.3) unternommen, um die Kinetik zu Reaktionsbeginn untersuchen zu können.

Zum anderen wurde der Langzeitverlauf der Reaktion analysiert, wobei PL- und Extinktionsmessungen in einem Zeitintervall von  $t = 30$  min bzw.  $t = 15$  Std. für eine Zeitdauer von vier Tagen durchgeführt wurden.

### 5.2.1 Wahl des Diazoniumsalzes

Da gemäß den Arbeiten von *Piao et al.* [25], *Shiraishi et al.* [127] und *Kwon et al.* [81] [131] die energetische Position des defektinduzierten  $E_{11}^*$ -Zustands im Emissionsspektrum und insbesondere die Effizienz der Arylierung von SWNTs, stark von der chemischen Natur des Diazoniumsalzes abhängt [25], wurden in dieser Dissertation zwei Diazoniumsalze mit verschiedenen Substituenten eingesetzt und deren Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Intensität und energetischen Lage des Defektzustands untersucht. Wie in Kapitel 3.5 erwähnt, kamen hierbei 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat und 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat zum Einsatz, wobei zur Vergleichbarkeit die gleiche Stoffmenge des Diazoniumsalzes bezogen auf die Stoffmenge des Kohlenstoffs ( $n_{DZ}:n_{CC} = 1:100$ ) und die gleiche SWNT-Stamm suspension verwendet wurde. Die PL-Spektren der unfunktionalisierten, sowie der mit 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (1) und 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat (2) funktionalisierten SWNT-Suspensionen sind in nachfolgender Abbildung 5.1 dargestellt.

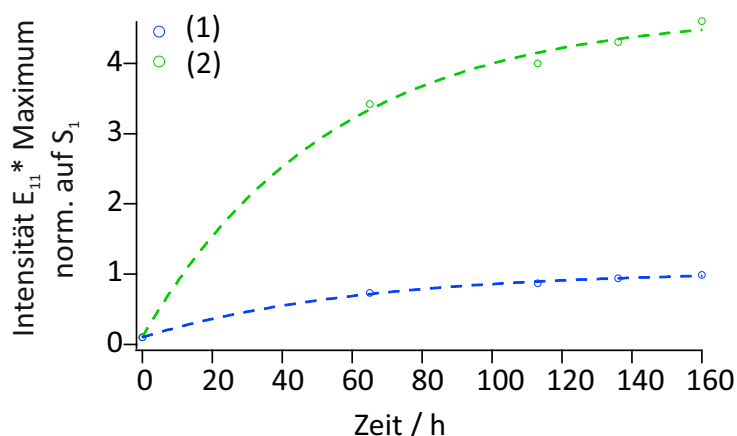


**Abbildung 5.1:** PL-Spektren der intrinsischen (schwarz) SWNT-Suspension und derer, welche mit 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (blau, 1) und 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat (grün, 2) funktionalisiert wurden mit sichtbarem Defektzustand  $E_{11}^*$  (a), chemische Strukturformeln der verwendeten Diazoniumsalze 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (1) und 3,5-Dichlorbenzoldiazonium tetrafluoroborat (2) (b)

Wie Abbildung 5.1a zeigt, entsteht aufgrund der Funktionalisierung mit den Diazoniumsalzen analog der Studien von *Piao et al.* [25] und *Shiraishi et al.* [127] ein zum  $S_1$ -Emissionspeak bathochrom verschobenes defekt-induziertes Emissionssignal, welches in Anlehnung an die Arbeiten von *Piao et al.* als  $E_{11}^*$ -Zustand bezeichnet wird. Um zu bestätigen, dass es sich bei dem neu entstandenen Emissionspeak um einen Zustand handelt, welcher aus einer kovalenten Modifikation von SWNTs resultiert, ist es üblich auf Ramanmessungen zurückzugreifen. Durch die Ermittlung des Intensitätsverhältnisses der defektinduzierten D-Bande und der durch die C-C-Streckschwingung hervorgerufenen für sSWNTs



charakteristischen  $G^+$ -Bande (siehe Kapitel 2.1.2), kann eine kovalente Verknüpfung von Molekülen auf der SWNT-Oberfläche durch ein zunehmendes D:G-Verhältnis bestätigt werden, wie dies *Piao et al.* [25] unternommen haben. Da die Arylierung in dieser Dissertation in Anlehnung an die Studien von *Piao et al.* erfolgt, wird auf Ramanmessungen verzichtet und der Fokus auf die PL-Messungen gelegt, um zu einem besseren Verständnis hinsichtlich des Reaktionsmechanismus beitragen zu können. Auch verdeutlicht Abbildung 5.1a, dass sich die Energiedifferenz zwischen dem  $E_{11}^*$ -Zustand und dem  $S_1$ -Zustand hinsichtlich der zwei verwendeten Diazoniumsalze unterscheidet. Während die Energiedifferenz bei Verwendung des 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborats 168 meV beträgt, liegt diese im Falle des 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborats bei einem geringeren Wert von 162 meV und ist vergleichbar mit den Studien von *Piao et al.* [25]. Die höhere Intensität des Defektzustands und größere Energiedifferenz bei Verwendung des 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborats lassen sich anhand der chemischen Natur des Diazoniumsalzes erklären. Betrachtet man die elektronischen Effekte der Substituenten, so wird deutlich, dass im Falle des 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborats, aufgrund der zwei Cl-Atome, zwei stark elektronegative Substituenten mit einem demzufolge starken -I-Effekt, vorliegen, wohingegen das 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborats durch das Br-Atom nur einen und aufgrund der geringeren Elektronegativität, schwächeren -I-Effekt aufweist. Hieraus resultiert eine höhere Reaktivität des 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborats, da aufgrund der stärkeren elektronenziehenden Substituenten, die Reaktivität des Arylradikals, welches sowohl im diskutierten freien radikalischen Kettenmechanismus [62], also auch im zweistufigen radikalischen Mechanismus nach *Dyke et al.* [65] (siehe Kapitel 2.2.1) existent ist, erhöht wird und somit auch die Funktionalisierung effektiver erfolgt. Da die energetische Position des Defektzustands, stark mit der chemischen Natur des Diazoniumsalzes, ausgedrückt durch die Hammett-Konstante, korreliert, führen elektronenziehende Substituenten zu einem weiteren Absenken der Energie des LUMOs, woraus eine größere bathochrome Verschiebung der Emission des Defektzustands relativ zum intrinsischen  $S_1$ -Zustand resultiert [25]. Die höhere Reaktivität des 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborats führt zudem zu einer Effizienzsteigerung der Arylierung, wie Graph 5.2 zeigt.



**Abbildung 5.2:** normierte Intensität des Defektzustands  $E_{11}^*$  bei Verwendung des 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborats (blau, 1) und 3,5-Dichlorphenyldiazoniumtetrafluoroborats (grün, 2) als Funktion der Reaktionszeit

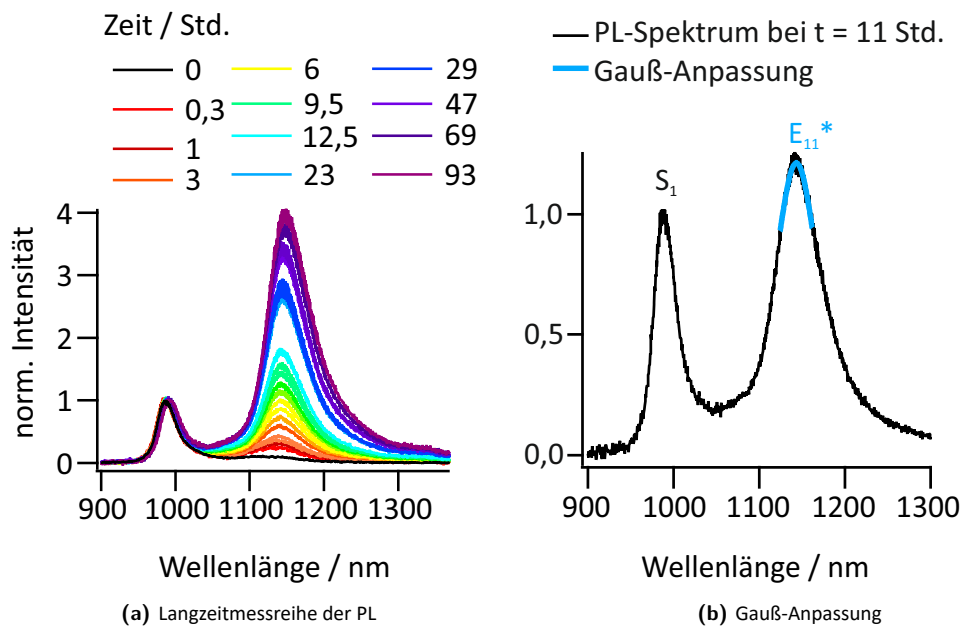
Grafik 5.2 zeigt die Entwicklung des Intensitätsmaximums des defekt-induzierten  $E_{11}^*$ -Zustands, welches auf die Intensität des intrinsischen  $S_1$ -Zustands normiert wurde, jeweils für die verwendeten Diazoniumsalze als Funktion der Zeit. Die Intensitätsmaxima wurden hierbei über eine Gauß-Anpassung (siehe Abbildung 5.3b) im relevanten Wellenlängenbereich erhalten. Es wird deutlich, dass bei Verwendung des 3,5-Dichlorphenyldiazoniumsalzes ein um den Faktor von ca. 4 intensiverer Defektzu-

stand nach der identischen Reaktionszeit generiert werden kann, als beim Einsatz des 4-Brombenzoldiazoniumsalzes. Demnach wurde aufgrund der höheren Reaktivität des 3,5-Dichlorphenyldiazoniumtetrafluorborats, dieses für die Langzeitmessungen verwendet.

## 5.2.2 Kinetik Modell: zweistufiger Reaktionsmechanismus

### Wässrige SWNT-Suspensionen

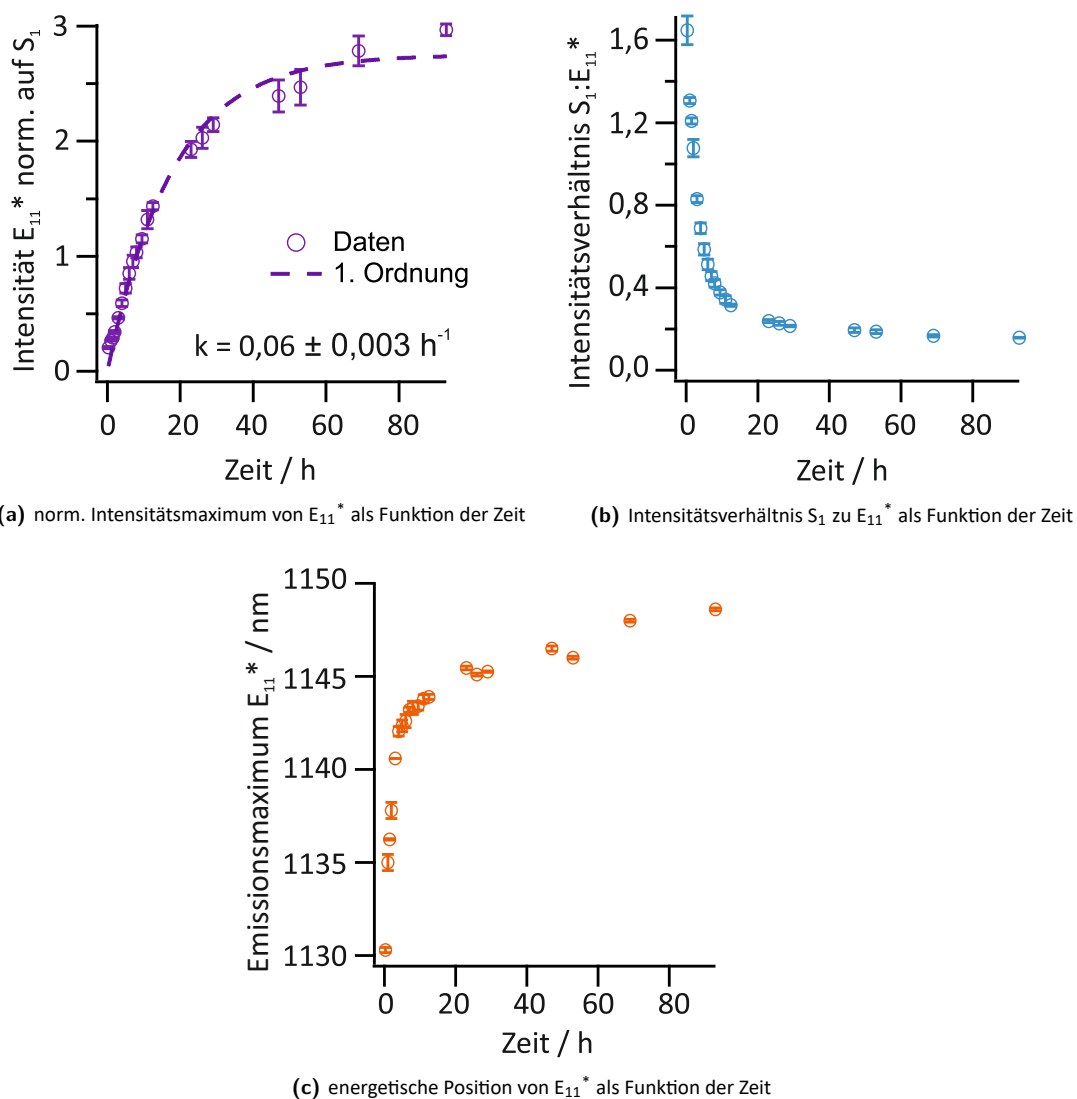
Grundvoraussetzung für die Analyse einer chemischen Reaktion ist deren Reproduzierbarkeit. Nur unter der Voraussetzung, dass eine chemische Reaktion reproduzierbar ist, können aussagekräftige Untersuchungen dieser, wie u.a. der Einfluss von Reaktionsparametern und Kinetikstudien, durchgeführt werden. Demnach wurde auch die Arylierung von (6,5)-SWNTs, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, auf ihre Reproduzierbarkeit untersucht. Hierbei wurden zwei Langzeitphotolumineszenzmessungen durchgeführt, wobei die gleiche SWNT-Stammlösung verwendet wurde. Als Reagenz kam das reaktivere 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat in einem Stoffmengenverhältnis von  $n_{DZ}:n_C = 1:100$  zum Einsatz. Abbildung 5.3a zeigt die PL-Spektren der funktionalisierten Suspensionen mit Normierung auf die Intensität des  $S_1$ -Zustands bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und verdeutlicht somit das zeitliche Anwachsen des Defektzustands aufgrund der zunehmenden Erzeugung von  $sp^3$ -Defekten im  $sp^2$ -Kohlenstoffgitter durch die kovalente Anbringung von Diazoniumsalzen auf der SWNT-Oberfläche.



**Abbildung 5.3:** PL-Spektren normiert auf die Intensität des  $S_1$ -Zustands bei verschiedenen Reaktionszeiten (a), Gauß-Anpassung des  $E_{11}^*$ -Defektzustands normiert auf die  $S_1$ -Intensität im PL-Spektrum zu einem Reaktionszeitpunkt von  $t = 11$  Stunden nach Reaktionsbeginn (b)

Auf die zeitliche Entwicklung und Verhalten des  $E_{11}^*$ -Zustands wird in den Abbildungen 5.4 ausführlicher eingegangen.

In Abbildung 5.4a ist das Intensitätsmaximum des defekt-induzierten  $E_{11}^*$ -Zustands normiert auf die  $S_1$ -Intensität als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Sowohl das Intensitätsmaximum des Defektzustands, als auch das Intensitätsmaximum des intrinsischen  $S_1$ -Zustands wurden hierbei aus den PL-Spektren mittels einer Gauß-Funktion im relevanten Wellenlängenintervall erhalten, wie sich anhand von Abbildung 5.3b nachvollziehen lässt.



**Abbildung 5.4:** Intensitätsmaximum des  $E_{11}^*$ -Zustands normiert auf  $S_1$  als Funktion der Zeit (a), Intensitätsverhältnis des  $S_1$  und  $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion der Zeit (b), energetische Position des  $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion der Zeit der zwei Langzeitmessreihen mit den als Fehlerbalken dargestellten Standardabweichungen

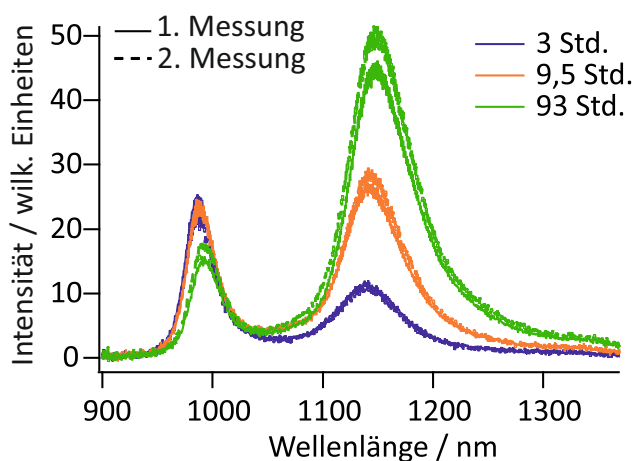
Die aufgetragenen Intensitätsmaxima in 5.4a stellen den Durchschnittswert der zwei durchgeführten Messungen dar, wobei die Standardabweichungen, resultierend aus den zwei Messungen, als Fehlerbalken aufgetragen sind. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Reaktionszeit der Defektzustand exponentiell zunimmt und einer Kinetik 1. Ordnung gehorcht. Demnach wächst der Defektzustand bis zu einer Reaktionszeit von ca. 20 Stunden stark an und stabilisiert sich nach ca. 90 Stunden. Aus der exponentiellen Zunahme des Defektzustands und der zugrunde liegenden 1. Reaktionsordnung resultiert eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0,06 \pm 0,003 \text{ h}^{-1}$ , welche in einem ähnlichen Bereich zu den Studien von *et al.* [104] liegen, deren Anpassung ebenfalls eine Fitfunktion des integrierten Zeitgesetzes 1. Ordnung zugrunde liegt. Letztere erhalten eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0,02 \pm 0,1 \text{ h}^{-1}$  für die Arylierung von (6,5)-SWNTs mit p-Nitrobenzoldiazonium tetrafluoroborat, welches aufgrund des unterschiedlichen Substituenten, wie zuvor erläutert, über eine andere chemische Reaktivität verfügt. Zudem erfolgte die Reaktion, welche zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 0,02 \pm 0,1 \text{ h}^{-1}$  führt, unter Lichtausschluss. Wang *et al.* [104] konnten zeigen, dass die Arylierung der SWNTs

durch eine resonante Lichtanregung in den  $S_2$ -Zustand beschleunigt werden kann, was die Diskrepanz zur Geschwindigkeitskonstanten, wie sie im Rahmen dieser Dissertation, d.h. durch eine wiederholte Messung in diskreten Zeitintervallen mit Laserexposition erfolgte, begründet.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 diskutiert, existieren Annahmen bezüglich eines zweistufigen radikalischen Reaktionsmechanismus bei der Arylierung der SWNT-Oberfläche [65] [66], welcher sich aus einem schnellen ersten Adsorptionsschritt des Diazoniummoleküls an der SWNT-Oberfläche mit verbundener p-Dotierung und einem langsamen zweiten Schritt, der eigentlichen Funktionalisierung der SWNTs, zusammensetzen soll. Als Ursache für den sehr langsamen Anstieg des  $E_{11}^*$ -Defektzustands, wie er in Abbildung 5.4a ersichtlich ist, wird der zweite Schritt des zweistufigen radikalischen Reaktionsmechanismus, wie er von *Usrey et al.* [66] und *Dyke et al.* [65] postuliert wird angenommen. Bei diesem erfolgt die Bildung der kovalenten Bindung durch Radikalrekombination (siehe Kapitel 2.2.1). Diese Bindungsknüpfung stellt demnach den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar.

Hinsichtlich der energetischen Position des defekt-induzierten Zustands erfolgt ebenfalls eine Entwicklung, welche in Abbildung 5.4c veranschaulicht ist. Demnach findet mit zunehmendem Reaktionsfortschritt eine Verschiebung des  $E_{11}^*$ -Zustands zu niedrigeren Energien statt. Eine Erklärung hierfür, liefern DFT-Rechnungen von *Zhang et al.* [73], welche den zunehmenden bathochromen Shift des Defektzustands aufgrund der Tatsache erklären, dass der HOMO-LUMO-Abstand mit steigender Anzahl an  $sp^3$ -Defekten abnimmt, woraus eine Abnahme der Emissionsenergie und damit ein bathochromer Shift des Defektzustands resultiert. Demnach ist sowohl die Intensitätszunahme des  $E_{11}^*$ -Zustands als auch die zunehmend bathochrome Verlagerung dessen, ein guter Indikator für den Fortschritt der Reaktion.

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Reaktion, wird anhand der äußerst geringen Standardabweichungen, welche in den Abbildungen 5.4 gezeigt sind, deutlich, dass diese in großem Maße reproduzierbar ist. Dies wird zudem in folgender Abbildung 5.5, welche die PL-Spektren zweier funktionalisierter SWNT-Suspensionen zu verschiedenen Reaktionszeiten zeigt, bekräftigt.

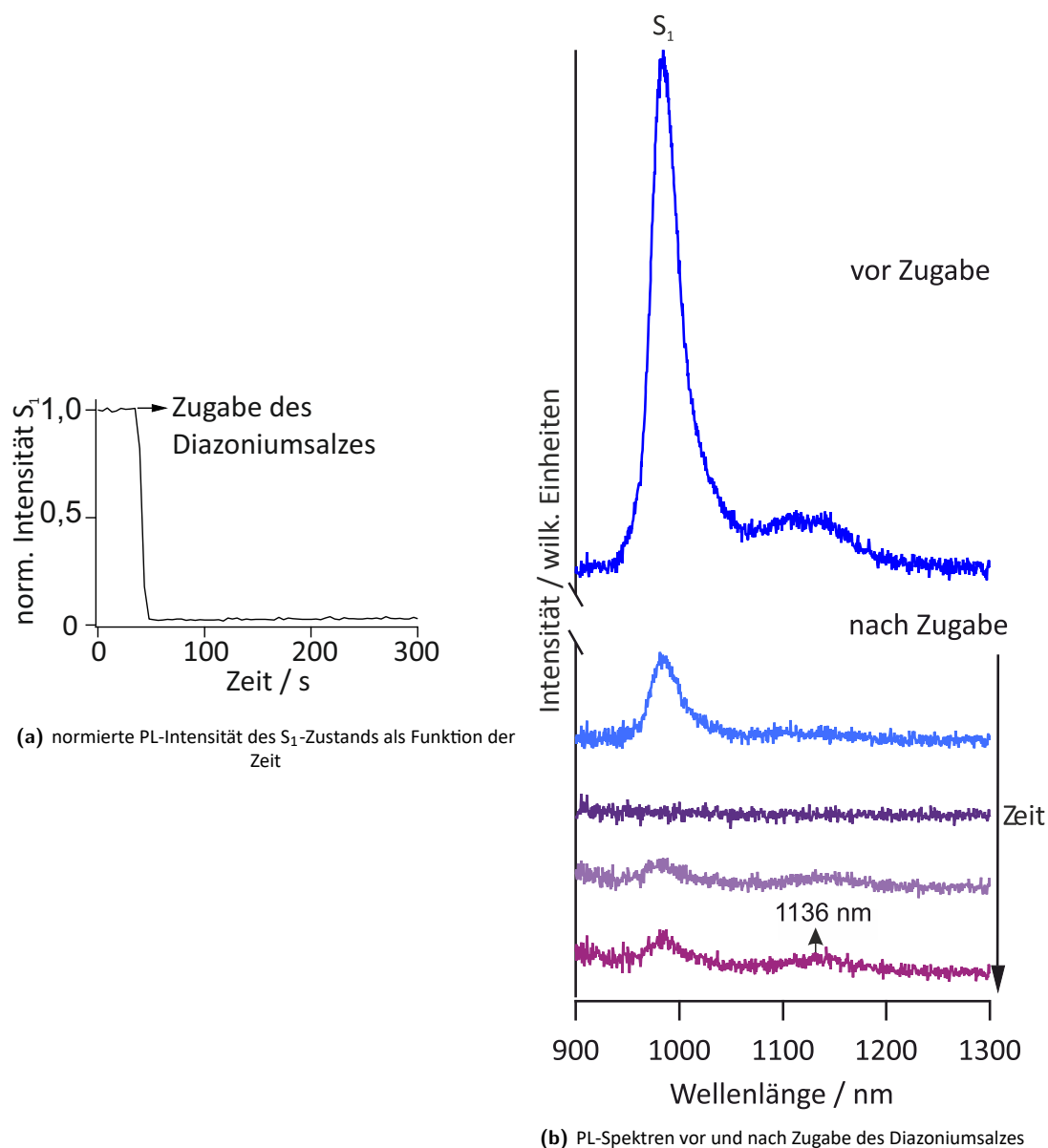


**Abbildung 5.5:** PL-Spektren von Messung 1. (durchgezogene Linie) und Messung 2. (gestrichelte Linie) bei verschiedenen Reaktionszeiten

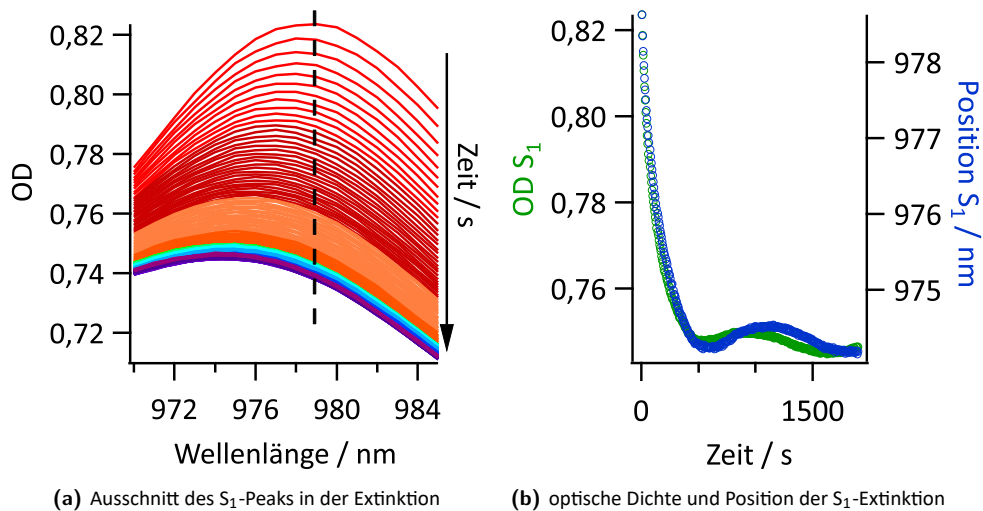
Wie letzter Graph 5.5 veranschaulicht, unterscheiden sich die PL-Spektren zweier Funktionalisierungsreaktionen der gleichen SWNT-Ausgangssuspension kaum, woraus, neben den geringen Standardabweichungen der Messdaten in den vorherigen Auftragsungen 5.4, geschlussfolgert werden kann, dass

die erfolgte Arylierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen, wie sie in dieser Dissertation durchgeführt wurde, in hohem Maße reproduzierbar ist und demnach die Voraussetzung für weitere kinetische Analysen erfüllt ist.

Um das Vorliegen eines zweistufigen Reaktionsmechanismus zu bestätigen, muss neben dem langsamen zweiten Schritt der Ausbildung der kovalenten Bindung, wie zuvor bereits diskutiert, zudem der erste schnelle Adsorptionsschritt feststellbar sein. Deshalb wurden zur Untersuchung dessen unmittelbar nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zur SWNT-Suspension in situ PL- und Extinktionsmessungen durchgeführt, wobei analog zur Langzeitmessreihe ein Stoffmengenverhältnis von  $n_{DZ}:n_C = 1:100$  gewählt wurde. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen 5.6a, 5.6b und 5.7 dargestellt.



**Abbildung 5.6:** normierte PL-Intensität des  $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit bei Zugabe des Diazoniumsalzes zu der wässrigen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (a), PL-Spektren vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zu der wässrigen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (b) Zur Veranschaulichung wurden die Spektren mit einem manuellen Offset versehen.)



**Abbildung 5.7:** optische Dichte (OD) des  $S_1$ -Zustands als Funktion der Wellenlänge und zeitliche Entwicklung nach Zugabe des Diazoniumsalzes mit einer totalen Messdauer von 30 Minuten (a), optische Dichte (OD) und Position des  $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit ab Zugabe des Diazoniumsalzes mit einer totalen Messdauer von 30 Minuten (b)

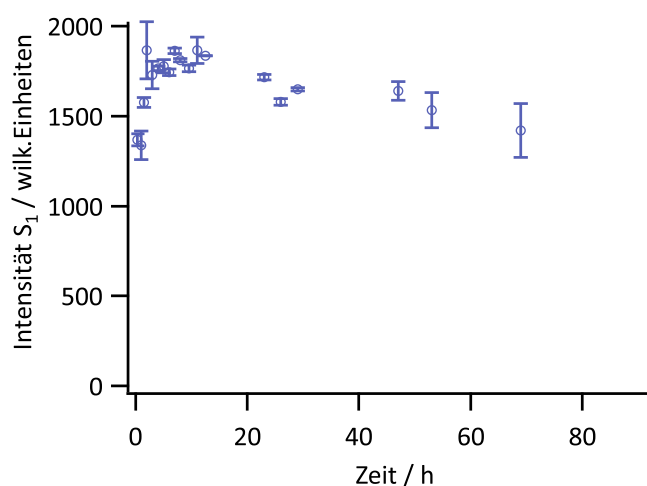
Die Abbildung 5.6a, welche die in situ PL-Messungen vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes beinhaltet, zeigt einen sprunghaften Abfall des  $S_1$ -Emissionssignals unmittelbar nach der Zugabe des Diazoniumsalzes. Dies konnte ebenfalls von Powell *et al.* [104] beobachtet werden. Um die zeitliche Entwicklung des  $S_1$ -Emissionssignals besser aufzeigen zu können, wurde auf die Intensität des  $S_1$ -Emissionssignals zu Beginn der Reaktion normiert. Hierbei wurde das Intensitätsmaximum des ersten exzitonischen Zustands, welches in Abbildung 5.6b dargestellt ist, durch die Ermittlung des Maximalintensitätswerts im relevanten Wellenlängenintervall erhalten. Die dazugehörigen PL-Spektren vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes sind in Abbildung 5.6b dargestellt.

Die optische Dichte und energetische Position des  $S_1$ -Peaks im Extinktionsspektrum in Abbildung 5.7 wurden ebenfalls über die Bestimmung des Maximalwerts in einem definierten Wellenlängenintervall bestimmt und als Funktion der Zeit aufgetragen. Das Extinktionsverhalten des  $S_1$ -Signals ist analog des Emissionsverhaltens durch eine Abnahme charakterisiert, unterliegt jedoch keinem sprunghaften Abfall, wie im Falle des  $S_1$ -Emissionspeaks. Zudem kann eine hypsochrome Verlagerung der  $S_1$ -Extinktion verzeichnet werden, wie Abbildung 5.7b verdeutlicht.

Nun gilt es zu diskutieren, ob diese zeitlichen Entwicklungen der spektralen Signaturen, welche die PL- und Extinktionsspektren zeigen, mit der Annahme eines schnellen Adsorptionsschrittes verbunden mit einer p-Dotierung zu Beginn der Reaktion im Einklang sind.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert, sind die photophysikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren aufgrund deren großem Aspektverhältnis und demzufolge quasi-eindimensionaler Natur, eng mit der dielektrischen Umgebung verknüpft. Ein geeignetes Modell, welches den Einfluss von Dispergiermittel, Umgebung und Defekte auf die Photolumineszenzquantenausbeute von SWNTs beschreibt ist das von Hertel *et al.* aufgestellte kinetische Modell der Diffusionslimitierten Kontaktlöschung (engl. *diffusion limited contact quenching, DLCQ*) [21]. Demnach wirkt eine lokale Ladungsübertragung bzw. wirken chemische Dotierungsmittel, als lokale Löschzentren, an welcher der strahlungslose Zerfall von Exzitonen begünstigt wird [21]. So wäre auch im Falle einer p-Dotierung im ersten Reaktionsschritt eine Abnahme der Emissionsintensität des ersten exzitonischen Subbands  $S_1$  zu erwarten, was den experimentellen Messdaten in den Abbildungen 5.6a und 5.6b entspricht. Der

Graph in Abbildung 5.6b zeigt neben dem ersten exzitonischen Signal, die Präsenz eines Peaks bei 1136 nm mit geringer Intensität. Beim Vergleich des PL-Spektrums vor und nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes wird deutlich, dass dieser Peak bereits intrinsischer Bestandteil des Spektrums zu Reaktionsbeginn ist. Dieser Peak mit einer energetischen Differenz zum  $S_1$ -Zustand von ca. 166 meV ist vermutlich auf die Phononenseitenbande durch den Beitrag dunkler Exzitonen zurückzuführen. Zwar liegt diese Energiedifferenz mit einem Wert von 166 meV oberhalb des berechneten Wertes von 140 meV [133]. Dies könnte jedoch durch die Tatsache erklärt werden, dass die energetische Position der Phononenseitenbande, welche gemäß der Literatur durch die effiziente Kopplung von Phononen und dunklen Exzitonen aufgrund deren endlichen Drehimpuls resultiert [134], stark von der intrinsischen Defektdichte der Kohlenstoffnanoröhre abhängt. Der Peak der Phononenseitenbande und der des  $S_1$ -Zustands, zeigen bezüglich der Gesamtintensität ein analoges Verhalten, da diese mit abnehmender Gesamtintensität in gleichem Maße an Intensität verlieren. Abbildung 5.6b veranschaulicht zudem, dass nach dem anfänglichen starken Abfall der Emissionsintensität, diese im letzten Spektrum zum Zeitpunkt 300 Sekunden nach Zugabe des Diazoniumsalzes, wieder zuzunehmen beginnt, was im Einklang mit den Messdaten der Langzeitmessreihe in Abbildung 5.8 ist. Die zeitliche Entwicklung der  $S_1$ -Intensität, welche über eine Integration der Fläche des  $S_1$ -Emissionspeaks erhalten wurde und aus der Langzeitmessreihe resultiert, ist im folgenden Graphen 5.8 dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Intensität des  $S_1$ -Zustands nach erfolgter Diazoniumsalz-Zugabe als Funktion der Zeit

Abbildung 5.8 zeigt, dass bis zu einem Zeitpunkt von ca. 13 Stunden nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes die Intensität des intrinsischen  $S_1$ -Zustands ansteigt, während diese ab diesem Zeitpunkt bis zum Ende der Reaktion kontinuierlich abnimmt. Eine Erklärung für die anfängliche Zunahme der  $S_1$ -Intensität ist vermutlich die Gegebenheit, dass das anfängliche Quenching, hervorgerufen durch die Adsorption des Diazoniumsalzes an der SWNT-Oberfläche, aufgrund des Umsatzes an Diazoniumsalz und durch Desorptionsprozesse verringert wird, weshalb die  $S_1$ -Intensität zunächst zunimmt. Anschließend nimmt die  $S_1$ -Intensität durch das Fangen mobiler Exzitonen aufgrund der zunehmenden Erzeugung von  $sp^3$ -Defekten kontinuierlich ab, wie das gegenläufige Anwachsen des Defektzustands in Abbildung 5.4a und 5.4b verdeutlicht.

Hinsichtlich des Einflusses der p-Dotierung auf das Extinktionsverhalten von SWNTs kamen *Eckstein et al.* [135] zu der Annahme, dass im Falle einer lokalisierten p-Dotierung, von welcher gemäß Studien [65][66] auch bei der kovalenten Arylierung von SWNTs auszugehen ist, es zu einer starken Segmentierung der SWNT kommt, woraus intrinsische undotierte Segmente, welche durch lokalisierte dotierte



Bereiche voneinander separiert sind, resultieren. *Eckstein et al.* dotierten hierbei (6,5)-SWNTs elektrochemisch und führen die Lokalisierung von Ladungsträgern auf die Interaktion von Gegenionen mit den erzeugten Ladungsträgern zurück. Sie beobachten hierbei eine hypsochrome Signalverschiebung, eine Verbreiterung und eine Abnahme des ersten exzitonischen Subbands in der Extinktion. Die Ursache für die hypsochrome Verlagerung des  $S_1$ -Zustands begründen sie anhand der Tatsache, dass lokal dotierte Bereiche auf der SWNT Randbedingungen der axialen Komponente der Exzitonwellenfunktion der intrinsischen Bereiche einführen, was zu einem Anstieg der Energie des Grundzustands führt. Auch die Verbreiterung des ersten exzitonischen Subbands mit zunehmendem Dotierungsgrad, welche durch den mittleren Abstand der Barrieren bedingt ist, kann anhand des von *Eckstein et al.* [135] aufgestellten Modells erklärt werden. Die Abnahme der Oszillatorstärke resultiert hierbei aus der Breite der lokalisierten Ladungsakkumulation an der SWNT-Oberfläche. Wie auch die zeitliche Entwicklung des ersten exzitonischen Subbands in den Absorptionsspektren nach Zugabe des Diazoniumsalzes zeigt, kann die Abnahme der Oszillatorstärke und der hypsochrome Shift des Signals durch die zunehmende lokalisierte p-Dotierung hervorgerufen durch adsorbierte Diazoniummoleküle an der SWNT-Oberfläche erklärt werden.

Beim Vergleich der Abnahme des  $S_1$ -Signals in den Emissions- gegenüber den Extinktionsspektren (Vergleich 5.6 und 5.7) wird deutlich, dass die PL deutlich sensitiver auf den hypothetischen Adsorptionsschritt reagiert, da diese deutlich stärker abnimmt. Dies kann aufgrund der großen Exzitonendiffusionslänge, welche in der Größenordnung von 10-100 nm [19][21] liegt, erklärt werden.

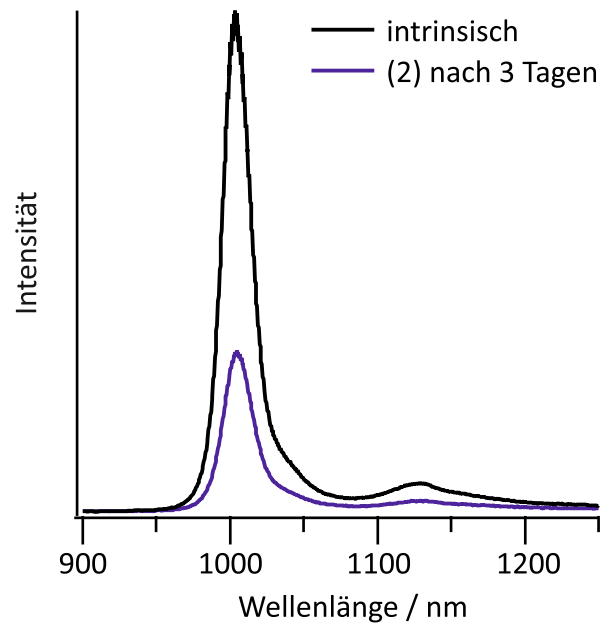
Im Falle einer echten p-Dotierung hervorgerufen durch einen Ladungstransfer zwischen der SWNT und den adsorbierten Diazoniumsalzen muss jedoch ein positiver, trionischer Zustand, welcher aus der gesteigerten Ladungsakkumulation, wie im Falle einer p-Dotierung in Form von Löchern, erkennbar sein. Ein Trion-Signal, wie es *Eckstein et al.* [135] hervorgerufen durch die p-Dotierung und der damit verbundenen Erzeugung von freien positiven Ladungsträger sehen, kann im Falle dieser kinetischen PL- und Extinktionsstudien an wässrigen SWNT-Proben nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.6b). Eine mögliche Ursache hierfür könnte die geringe Redoxreaktivität der (6,5)-SWNT gegenüber den Diazoniumsalzen und der damit ineffektive Elektronentransfer sein, wie es *Powell et al.* [104] postulieren. So weisen Diazoniumsalze, wie das para-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat ein Redoxpotential von 0,45 V gegen die Standardwasserstoffelektrode [62] auf, wohingegen das Oxidationspotential der (6,5)-SWNT bei lediglich 0,54 V gegen die Standardwasserstoffelektrode [79] liegt und demzufolge die geringe Effizienz der p-Dotierung der SWNTs durch die Diazoniumsalze verdeutlicht wird.

Im Falle eines vorliegenden zweistufigen Mechanismus müsste demnach bei polymerstabilisierten SWNT-Suspensionen, welche bekanntlich nur sehr ineffizient mit Diazoniumsalzen funktionalisiert werden können [8], der erste unspezifische Adsorptionsschritt erfolgen, nicht jedoch der zweite Schritt, welcher die Ausbildung der kovalenten Bindung und damit die eigentliche Funktionalisierung beinhaltet.

Letztere Hypothese wurde in dieser Dissertation geprüft, wobei organische Proben, d.h. SWNT-Suspensionen, welche mit dem Copolymer PFO:BPY in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol : Acetonitril = 5:1 stabilisiert waren, eingesetzt wurden.

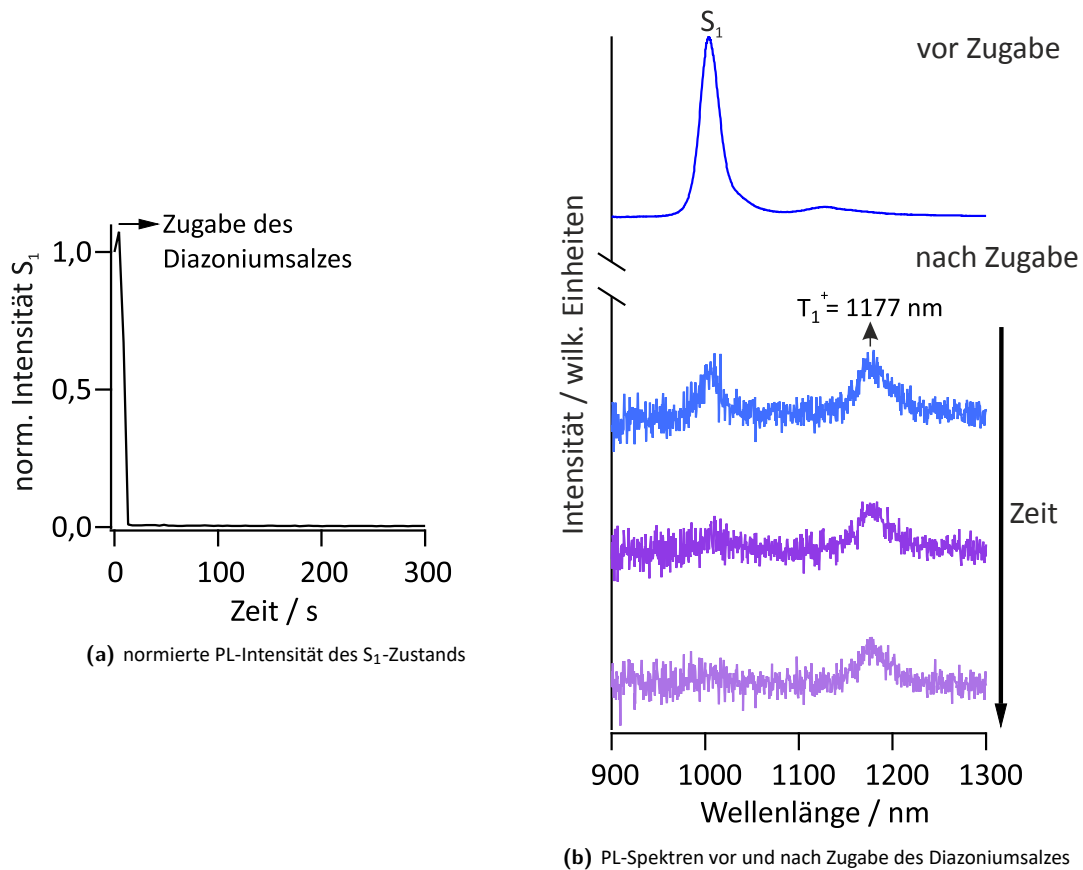
### *organische SWNT-Suspensionen*

Die nicht-effiziente Funktionalisierung von polymerstabilisierten SWNT-Suspensionen wird anhand des nachfolgenden Graphen 5.9 verdeutlicht, welcher das PL-Spektrum der intrinsischen SWNT-Suspension zu Reaktionsbeginn und das PL-Spektrum des Reaktionsansatzes nach 3 Tagen zeigt.



**Abbildung 5.9:** PL-Spektren der unfunktionalisierten (schwarz) und funktionalisierten organischen SWNT-Suspension (blau), wobei letzteres nach einer Zeitspanne von drei Tagen nach Reaktionsbeginn erhalten wurde

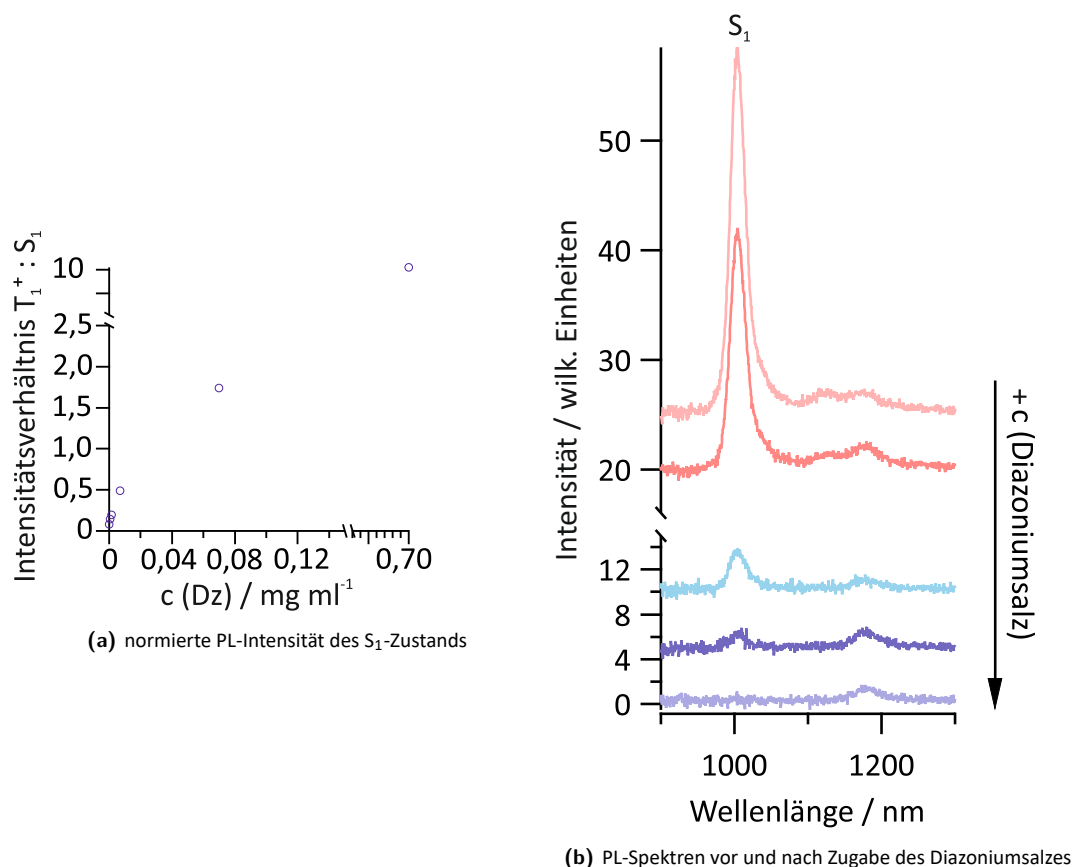
Wie an Abbildung 5.9 ersichtlich wird, kann bei Verwendung der organischen SWNT-Suspension mit polymerstabilisierten SWNTs zwar eine deutliche Abnahme der Gesamt-PL-Intensität, jedoch keine Entwicklung eines Defektzustandes, beobachtet werden. Studien von *He et al.* [8] konnten durch ein spezielles Tauchbeschichtungsverfahren polymerstabilisierte SWNTs mit Diazoniumsalzen funktionalisieren. Demzufolge wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *He et al.* [8] basierend auf deren Beobachtungen, die identische Konzentration des Diazoniumsalzes von  $0,7 \text{ mgml}^{-1}$  eingesetzt und der Reaktionsansatz analog der wässrigen Proben mittels PL- und Extinktionsspektren untersucht. Die PL-Intensität des  $S_1$ -Zustands nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes als Funktion der Zeit sind in Abbildung 5.10 dargestellt, welche durch Ermittlung des Maximums in einem definierten Wellenlängenintervall aus den PL-Spektren erhalten wurde. Ein Auszug der PL-Spektren ist in der Auftragung 5.10 ersichtlich.



**Abbildung 5.10:** Intensität des  $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit bei Zugabe des Diazoniumsalzes zu der organischen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (a), PL-Spektren vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zu der organischen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden. (Zur Veranschaulichung wurden die Spektren mit einem manuellen Offset versehen) (b)

Auch bei Verwendung der organischen Proben kann eine sprunghafte Abnahme der PL-Intensität des ersten exzitonischen Zustands verzeichnet werden, wie Abbildung 5.10 verdeutlicht. Auch im Graphen 5.9 war bereits eine Abnahme der Gesamt-PL-Intensität zu verzeichnen, welche vermutlich aufgrund des Quenching-Prozesses, bedingt durch die Adsorption des Diazoniumsalzes auf der SWNT-Oberfläche, zu erklären ist. Zudem zeigen letztere PL-Spektren in 5.10b, dass nach Zugabe des Diazoniumsalzes neben dem ersten exzitonischen Zustand ein weiteres Signal bei ca. 1177 nm zu erkennen ist.

Zunächst muss geklärt werden, ob es sich bei diesem zusätzlichen Emissionspeak um ein intrinsisches Merkmal handelt oder dies ein positives Trionensignal darstellen könnte. Wie die PL-Spektren in den Abbildungen 5.10 zeigen, nimmt das Emissionssignal des  $S_1$ -Zustands sprunghaft ab. Im Falle, dass es sich bei dem Emissionspeak bei 1177 nm um ein intrinsisches Signal handelt, müsste dieses unabhängig von der Konzentration des eingesetzten Diazoniumsalzes analog des ersten exzitonischen Zustandes an Intensität verlieren. Dieser Zusammenhang ist in den Abbildungen 5.11a und 5.11b dargestellt, welche das Intensitätsverhältnis des Emissionspeaks bei 1177 nm relativ zum  $S_1$ -Exziton und die dazugehörigen PL-Spektren in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an Diazoniumsalz zeigen.



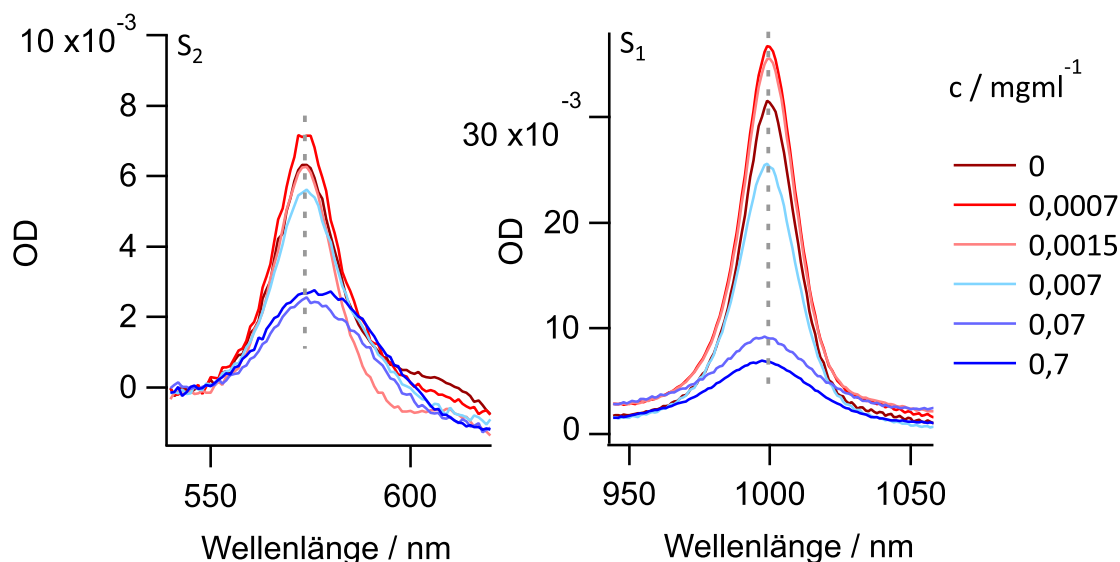
**Abbildung 5.11:** Intensitätsverhältnis des hypothetischen Trionsignals bei 1177 nm relativ zum  $S_1$ -Zustand als Funktion der Konzentration des Diazoniumsalzes (a), PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen zum Zeitpunkt von  $t = 250$  s nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes verschiedener Konzentrationen zu den organischen SWNT-Suspensionen (b)

Wie die Abbildungen 5.11a und 5.11b verdeutlichen, unterscheidet sich das spektrale Verhalten der Emissionszustände von den Entwicklungen der spektralen Signaturen der wässrigen Proben, die in 5.6b dargestellt sind. Anhand der Auftragung in 5.11a wird ersichtlich, dass das Verhältnis des hypothetischen Trionsignals relativ zu  $S_1$  mit zunehmender Konzentration an eingesetztem Diazoniumsalz zunimmt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Studien von *Matsunaga et al.* [82], welche ebenfalls mit Steigerung der Dotiermittelkonzentration eine Zunahme der Intensität des positiven Trions und eine Intensitätsabnahme des exzitonischen Peaks beobachten. Auch Graph 5.11b, der die PL-Spektren nach Zugabe des Diazoniumsalzes, die zu einer identischen Zeit nach der Zugabe ( $t = 250$  s) aufgenommen wurden, zeigt, dass mit zunehmendem Gehalt an Diazoniumsalz, sich das  $S_1$ -Verhalten von der Entwicklung des vermuteten Trionsignals unterscheidet. Während der  $S_1$ -Zustand und das Emissionssignal der Phononenseitenbande bei ca. 1127 nm mit zunehmender Konzentration an Diazoniumsalz in ähnlicher Weise abnehmen, bleibt das hypothetische Trionsignal erhalten und steigt somit relativ zu  $S_1$  an.

Zudem weist die Energie dieses Signals mit 1177 nm, was einer Energiedifferenz relativ zum  $S_1$ -Exziton von 180 meV entspricht, einen charakteristischen Wert für Trionen auf, wie sie *Matsunaga et al.* [82] und *Eckstein et al.* [135] nachgewiesen haben.

Im Falle einer deutlichen p-Dotierung, müssten mit zunehmender Konzentration des Dotiermittels,

d.h. des Diazoniumsalzes, in Anlehnung an die Studien von *Eckstein et al.* [135] die Entwicklungen der spektralen Signaturen auch in den Extinktionsspektren nachweisbar sein. Demzufolge wurden von den funktionalisierten SWNT-Suspensionen analog der Emissionsstudien, die Extinktion gemessen, wobei verschiedene Diazoniumsalzkonzentrationen zum Einsatz kamen. Die Abhängigkeit des ersten und zweiten exzitonischen Subbands in der Extinktion von der Konzentration des Diazoniumsalzes sind in nachfolgender Abbildung 5.12 dargestellt.



**Abbildung 5.12:** optische Dichte (OD) des  $S_2$ - und  $S_1$ -Zustands in Abhängigkeit der Konzentration des Diazoniumsalzes

Wie letztere Abbildung 5.12 verdeutlicht, nimmt mit zunehmender Konzentration an Diazoniumsalz die optische Dichte des  $S_1$ -Zustands ab und eine deutliche Verbreiterung des Signals (um ca. 17 nm) findet statt. Zudem ist eine geringe maximale hypsochrome Verschiebung (um ca. 2,4 meV) des  $S_1$ -Zustands zu erkennen. Demnach stimmt das Verhalten des ersten exzitonischen Zustands mit zunehmender p-Dotierung, mit dem von *Eckstein et al.* diskutierten Modell, der Segmentierung der SWNT, hervorgerufen durch lokalisierte p-dotierte Bereiche überein. Das zweite exzitonische Subband erfährt ebenfalls eine maximale Verbreiterung um ca. 13 nm mit zunehmender Konzentration des Diazoniumsalzes und eine geringe maximale bathochrome Verschiebung um ca. 1,8 meV, welche ebenfalls von *Eckstein et al.* beobachtet wird. Jedoch müsste sofern eine deutliche p-Dotierung vorliegt, das Extinktionsspektrum ein positives Trion aufweisen, welches in den Extinktionsspektren nicht beobachtet werden kann. Vermutlich liegt dies darin begründet, dass wie zuvor bereits diskutiert, die Photolumineszenz ein sehr viel sensitiveres Verfahren zur Detektion von Ladungsträgern auf der SWNT darstellt. Da wie bereits *Powell et al.* [104] postulierten der Elektronentransfer zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Diazoniumsalz aufgrund des geringen Redoxpotentials keine starke Triebkraft erfährt, kann lediglich ein schwaches positives Trionsignal in den Photolumineszenzspektren der organischen SWNT-Suspensionen beobachtet werden.

Die Gegebenheit, dass im Falle der organischen Proben der trionische Zustand in den PL-Spektren sichtbar ist, nicht jedoch im Fall der wässrigen Proben, könnte aus der Tatsache resultieren, dass im Falle der organischen Proben aufgrund der ineffizienteren Funktionalisierung eine höhere Konzentration des Diazoniumsalzes eingesetzt wurde. Jedoch könnte dies auch durch den fließenden Übergang der zwei Reaktionsschritte bei Verwendung der wässrigen Proben, herrühren, da diese effizient funktionalisiert werden können und demnach keine strikte, via spektroskopischer Methoden nachweisbare

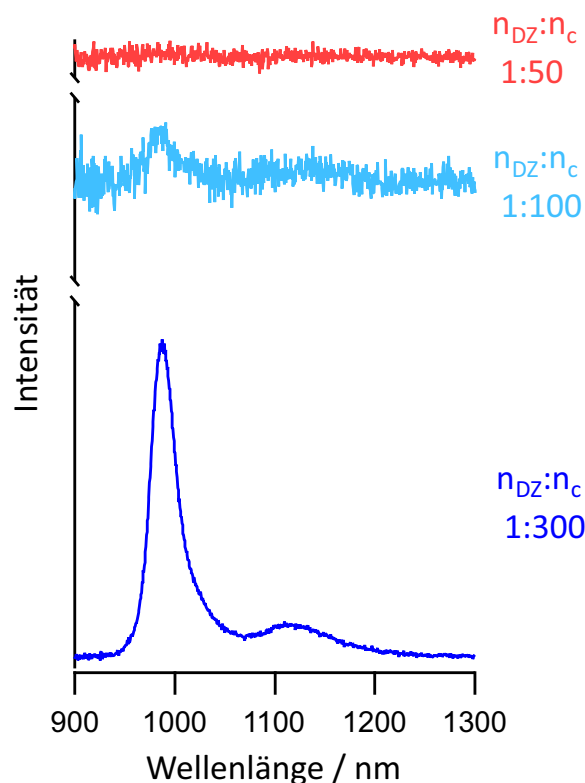
Trennung der zwei Reaktionsschritte möglich ist.

Es lässt sich demnach festhalten, dass aufgrund der zeitlichen Separation, welche bei der Arylierung von SWNTs zu beobachten ist, d.h. die langsame Entwicklung des Defektzustands, welche erst nach Tagen abgeschlossen ist (siehe Abbildungen 5.3a und 5.4), im Gegensatz zum sprunghaften Abfall der Emission (Abbildung 5.6a) und Absorption (Abbildungen 5.7) des  $S_1$ -Zustands zu Beginn der Reaktion, welche sich auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden erstreckt, deutliche Hinweise auf einen zweistufigen Reaktionsmechanismus existieren. Durch eine Separation beider Reaktionsschritte aufgrund des Einsatzes von polymerstabilisierten SWNTs, welche lediglich ineffizient funktionalisiert werden können [8], kann ebenfalls der erste Adsorptionsschritt der Diazoniumsalze an der SWNT-Oberfläche beobachtet werden, da auch hier ein rapider Abfall der  $S_1$ -Intensität erfolgt (Abbildung 5.11), welcher zudem von der Konzentration des eingesetzten Diazoniumsalzes abhängt (Abbildungen 5.11a und 5.11b). Auch gibt es deutliche Hinweise auf einen positiven trionischen Zustand, da dessen Signalintensität durch eine zunehmende Konzentration an Diazoniumsalz und demzufolge eine zunehmende p-Dotierung, konträr zum  $S_1$ -Signal ansteigt (siehe Abbildung 5.11). Auch weist die Energiedifferenz des trionischen Signals relativ zum  $S_1$ -Exziton einen charakteristischen Wert [82][135] von ca. 180 meV auf. Zudem bestätigt das Extinktionsverhalten der organischen Proben (siehe Abbildung 5.12), welches durch eine Abnahme der Oszillatorstärke des ersten und zweiten exzitonischen Subbands mit zunehmender Konzentration an Diazoniumsalz und den für eine p-Dotierung charakteristischen energetischen Verschiebungen des Absorptionsmaximums [135] ausgezeichnet ist, dass im ersten Schritt die Adsorption von Diazoniumsalzen an der SWNT-Oberfläche zu einer p-Dotierung der SWNTs führt. Der zweite Schritt, d.h. die Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen Diazoniumsalz und SWNT-Oberfläche und damit der eigentliche Funktionalisierungsschritt kann lediglich im Falle der wässrigen SWNT-Suspensionen beobachtet werden. Letztere Erkenntnis ist demnach in Einklang mit den Studien von *Lim et al.* [136] welche postulieren, dass sich nicht-kovalent gebundene Diazoniummoleküle wie p-Dotierungsmittel verhalten.

### 5.2.3 Variation des Funktionalisierungsgrades

Eine erweiternde Studie bezüglich des Reaktionsmechanismus zur Arylierung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren erfolgte durch Variation des Funktionalisierungsgrades, welcher durch die eingesetzte Konzentration an Diazoniumsalz eingestellt wurde. Hierbei wurden wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, die Stoffmengenverhältnisse von Diazoniumsalz zu Kohlenstoff mit  $n_{DZ}:n_C = 1:50, 1:100$  und  $1:300$  verwendet. Es kamen ausschließlich wässrige SWNT-Suspensionen, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben hergestellt und das 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat zum Einsatz. Auch bei dieser Studie erfolgte eine Langzeitmessreihe, wobei über einen Zeitraum von über 160 Stunden PL- und Extinktionsspektren in definierten Zeitintervallen aufgenommen wurden.

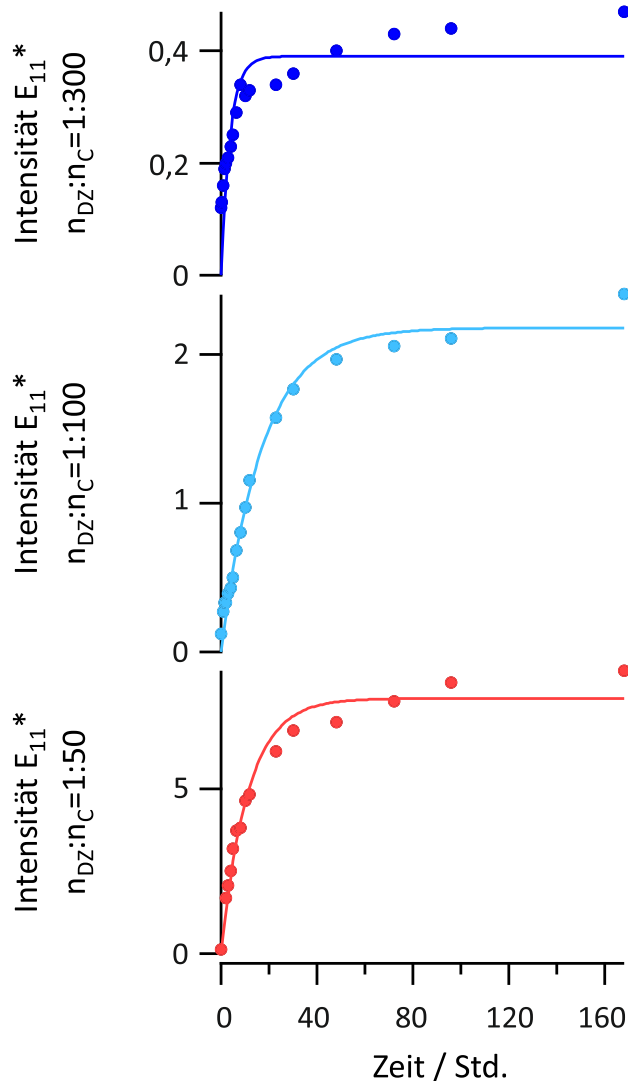
Die nachfolgende Abbildung 5.13 zeigt die PL-Spektren der wässrigen SWNT-Suspensionen, welche jeweils zu einem identischen Zeitpunkt von 20 Minuten nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes erhalten wurden.



**Abbildung 5.13:** PL-Spektren der wässrigen SWNT-Suspensionen, welche mit verschiedenen Stoffmengen an Diazoniumsalz versehen wurden zum Zeitpunkt  $t = 20$  Minuten nach erfolgter Zugabe

Wie Abbildung 5.13 zeigt, ist die Intensität des ersten exzitonischen Zustands reziprok proportional zur eingesetzten Menge an Diazoniumsalz. Je höher die verwendete Konzentration an Diazoniumsalz ist, desto niedriger ist die PL-Intensität des  $S_1$ -Exzitons. Während bei einem Stoffmengenverhältnis  $n_{DZ}:n_C$  von 1:50 kein Emissionssignal des  $S_1$ -Exzitons detektierbar ist, weist die SWNT-Suspension mit dem niedrigsten Funktionalisierungsgrad mit dem Verhältnis  $n_{DZ}:n_C = 1:300$  ein intensives  $S_1$ -Emissionssignal auf. Diese Beobachtung ist kongruent mit der im Kapitel 5.2.2 erworbenen Erkenntnis, dass es sich im ersten Schritt der Reaktion um einen Adsorptionsschritt der Diazoniummoleküle an der SWNT-Oberfläche handelt. Je höher die eingesetzte Diazoniumsalzkonzentration, desto mehr Diazoniumsalzmoleküle sind an der SWNT-Oberfläche adsorbiert, was zu einem stärkeren Quenching des  $S_1$ -Exzitons führt [21].

Gemäß den Studien von *Piao et al.* [25] sollte, sofern man sich im geeigneten Konzentrationsbereich befindet, durch eine höhere Konzentration an Funktionalisierungsreagenz, ein intensiverer Defektzustand beobachtbar sein. Auch sollte sich der Einfluss der Konzentration des Funktionalisierungsreagenzes auf die Kinetik auswirken, sofern die Reaktionsordnung keine 0. Ordnung darstellt und demzufolge eine Abhängigkeit von der Konzentration eines oder mehrerer Edukte zeigt. In Kapitel 5.2.2 wurde bereits die Intensitätszunahme des Defektzustands mit einem exponentiellen Fit, welcher der 1. Ordnung gehorcht, angepasst. Dies wird nun auch in dieser Studie unternommen. Die Ergebnisse sind in Grafik 5.14 dargestellt.

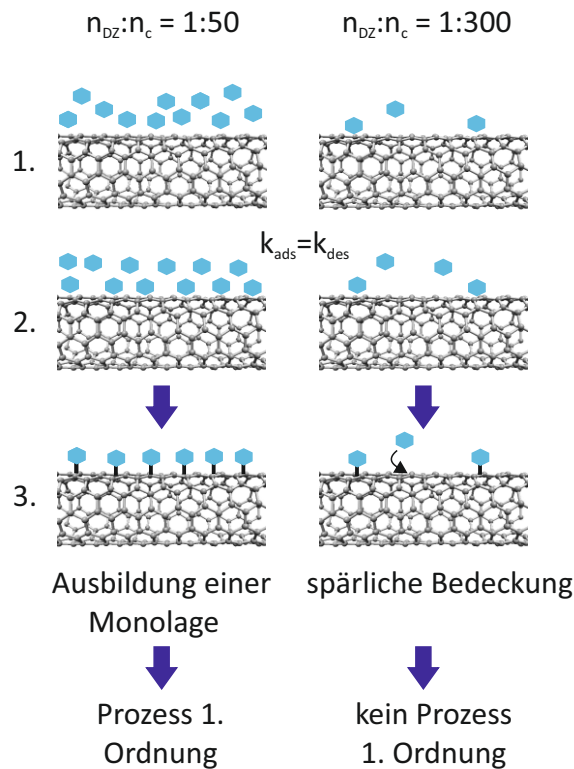


**Abbildung 5.14:** zeitliche Entwicklung der Intensität des  $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion des Stoffmengenverhältnisses  $n_{DZ}:n_C$  und zu den jeweiligen Fitfunktionen korrespondierendes Residuum

Die kinetischen Fits 1. Ordnung in Abbildung 5.14 demonstrieren, dass der Verlauf 1. Ordnung am effizientesten die Intensitätszunahme des Defektzustands, wobei zur Funktionalisierung das Stoffmengenverhältnis von  $n_{DZ}:n_C$  von 1:50 gewählt wurde, angenähert werden kann. Dies entspricht dem höchsten Funktionalisierungsgrad. Auch wird an den absoluten Intensitäten des Defektzustands ersichtlich, dass diese ein proportionales Verhalten zur eingesetzten Stoffmenge an Diazoniumsalz aufweisen. Diese Beobachtung stimmt mit den Studien von *Piao et al.* [25] überein, wonach der Funktionalisierungsgrad mit einer höheren Konzentration an Diazoniumsalz gesteigert werden kann, sofern das geeignete Konzentrationsfenster nicht überschritten wurde.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Güte des Fits 1. Ordnung vom Funktionalisierungsgrad (siehe Abbildung 5.14) wurden in dieser Dissertation folgende Überlegungen getroffen, welche anhand der schematischen Zeichnung in 5.15 erläutert werden.





**Abbildung 5.15:** Modell der Adsorption der Diazoniumsalzmoleküle (blaue Hexagone) an der SWNT-Oberfläche bei den Stoffmengenverhältnissen  $n_{DZ}:n_C$  von 1:50 und 1:300

Das Modell in Abbildung 5.15 zeigt schematisch die Adsorption der Diazoniumsalze, welche als Hexagone gekennzeichnet sind, an der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhre. Im 1. Schritt unmittelbar nach Zugabe des Diazoniumsalzes, erfolgt die Adsorption der Diazoniumsalze an der Oberfläche der SWNT, wobei sich sodann im 2. Schritt ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellt. Im Falle der hohen Konzentration an Diazoniumsalz erfolgt eine vollständige Bedeckung der SWNT-Oberfläche, was mit der Ausbildung einer Monolage verglichen werden kann. Die Reaktion ist demnach abhängig von der Konzentration an adsorbiertem Diazoniumsalz, weshalb die Intensitätszunahme des Defektzustands gut über eine Reaktionskinetik 1. Ordnung beschrieben wird (siehe Abbildung 5.14). Im Falle des niedrigen Funktionalisierungsgrades ist die Situation jedoch komplexer, da diese von kontinuierlichen Adsorptions- und Desorptionsprozessen dominiert werden. Demnach kommt es in diesem Fall zu keiner Ausbildung einer Monolage sondern zu fortwährenden Adsorptions- und Desorptionsprozessen, weshalb keine Monolage ausgebildet werden kann und folglich keine direkte Abhängigkeit von der Konzentration des Diazoniumsalzes vorliegt.

Die Studie mit dem Einsatz verschiedener Stoffmengenverhältnisse von Diazoniumsalz zu Kohlenstoff bestätigt demnach den als ersten Schritt der Reaktion stattfindenden Adsorptionsschritt der Diazoniummoleküle an der SWNT-Oberfläche.

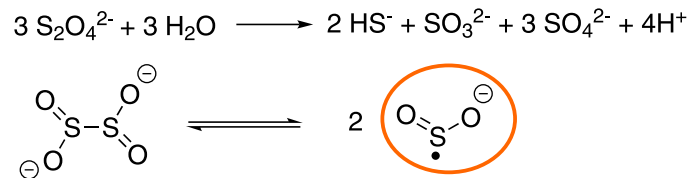
## 5.3 reduktive Alkylierung

Wie die Resultate zur Arylierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen in Kapitel 5.2 gezeigt haben, erstreckt sich die Reaktionsdauer dieser Reaktion auf einer Zeitskala von mehreren Tagen. Da die Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen zudem, wie in Kapitel 2.2.1 diskutiert, auf die Anbringung von monovalenter Aryleinheiten beschränkt ist, bietet diese eine verminderte Flexibilität hinsichtlich der Eigenschaften der resultierenden Defektzustände. Im Unterschied hierzu haben *Kwon et al.* [81] [131], wie in 5.1 erläutert, eine neuartige Methode kurzer Reaktionszeiten ( $t = 60$  min) der reduktiven Alkylierung entwickelt, die durch eine große Diversität charakterisiert ist, da auf diese Weise mehr als 30 neue fluoreszierende Strukturen von Kohlenstoffnanoröhren mit derselben Kristallstruktur erzeugt werden können [81] [131]. Da jedoch trotz der zahlreichen Erkenntnisse von *Kwon et al.* essentielle Informationen über den Reaktionsmechanismus, der Kinetik und der Reaktionsbedingungen nicht vorhanden sind, ist es Ziel dieses Teilprojekts zu einem besseren Verständnis dieser neuen Form der reduktiven Alkylierung beitragen zu können, denn nur auf diese Weise, lassen sich die Vorteile dieser Reaktion auf die Anwendung übertragen und neue Kenntnisse bezüglich der resultierenden defekt-induzierten optisch aktiven Zustände gewinnen. Bei dieser Form der reduktiven Alkylierung wurden in Anlehnung an die Arbeiten von *Kwon et al.* [81] [131] Natriumdithionit in wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung als Reduktionsmittel eingesetzt (siehe Kapitel 3.6). Als Funktionalisierungsreagenzien kamen hierbei Iodalkane und Acetonitril zum Einsatz. Von den modifizierten wässrigen mit SDS stabilisierten SWNT-Suspensionen wurden in Analogie an die Arylierung von SWNTs, insitu PL-Messungen am Photolumineszenz-Anregungs-Aufbau (siehe Kapitel 3.2) und Extinktionsmessungen am UV-Vis-Spektrometer (siehe Kapitel 3.3) durchgeführt. Ebenfalls wurden selbige Messungen zu Reaktionsbeginn unternommen.

### 5.3.1 Reproduzierbarkeit

Um aussagekräftige Informationen bezüglich der Kinetik, des Reaktionsmechanismus und des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Reaktion erhalten zu können, muss gewährleistet sein, dass die Durchführung der Reaktion reproduzierbar ist. Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation haben gezeigt, dass Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit dieser Reaktion eine abgeschlossene Gleichgewichtseinstellung der wässrigen, alkalischen Natriumdithionitlösung und somit eine konstante effektive Konzentration der reaktiven  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Spezies (siehe Kapitel 2.2.2) ist. Gemäß den Studien von *Telfeyan et al.* [132], welche die Langzeitstabilität des Dithionits in alkalisch, wässriger Lösung untersucht haben, ist die zeitabhängige Konzentration des Dithionits und dessen Zerfallsprodukte stark abhängig von dem pH-Wert der wässrigen Lösung. Die Redoxchemie des Natriumdithionits in wässriger Lösung stellt hierbei eine komplexe Reaktion dar, wobei Unstimmigkeiten hinsichtlich der Zerfallsprodukte herrschen und demzufolge eine Streuung von Literaturdaten vorliegt [132]. Jedoch ist die gemeine Erkenntnis, dass die Zersetzung des Dithionits mit abnehmendem pH-Wert stark beschleunigt wird [132]. Als Ursache führen *Telfeyan et al.* hierbei die größere Zersetzungsrate der protonierten Spezies  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  gegenüber des unprotonierten  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , welches in alkalischer Lösung dominiert, auf. Um die Kinetik der Zersetzung des Dithionits bestimmen zu können, führten *Telfeyan et al.* UV-Vis-Messungen, pH-Wert-Ermittlungen, iodometrische Titration zur Bestimmung der reduzierten Schwefelspezies und Ionenchromatographie zur Identifizierung der oxidierten Schwefelderivate durch. Die Experimente kamen zu dem Ergebnis, dass innerhalb des ersten Tages nach Ansetzen der wässrigen,

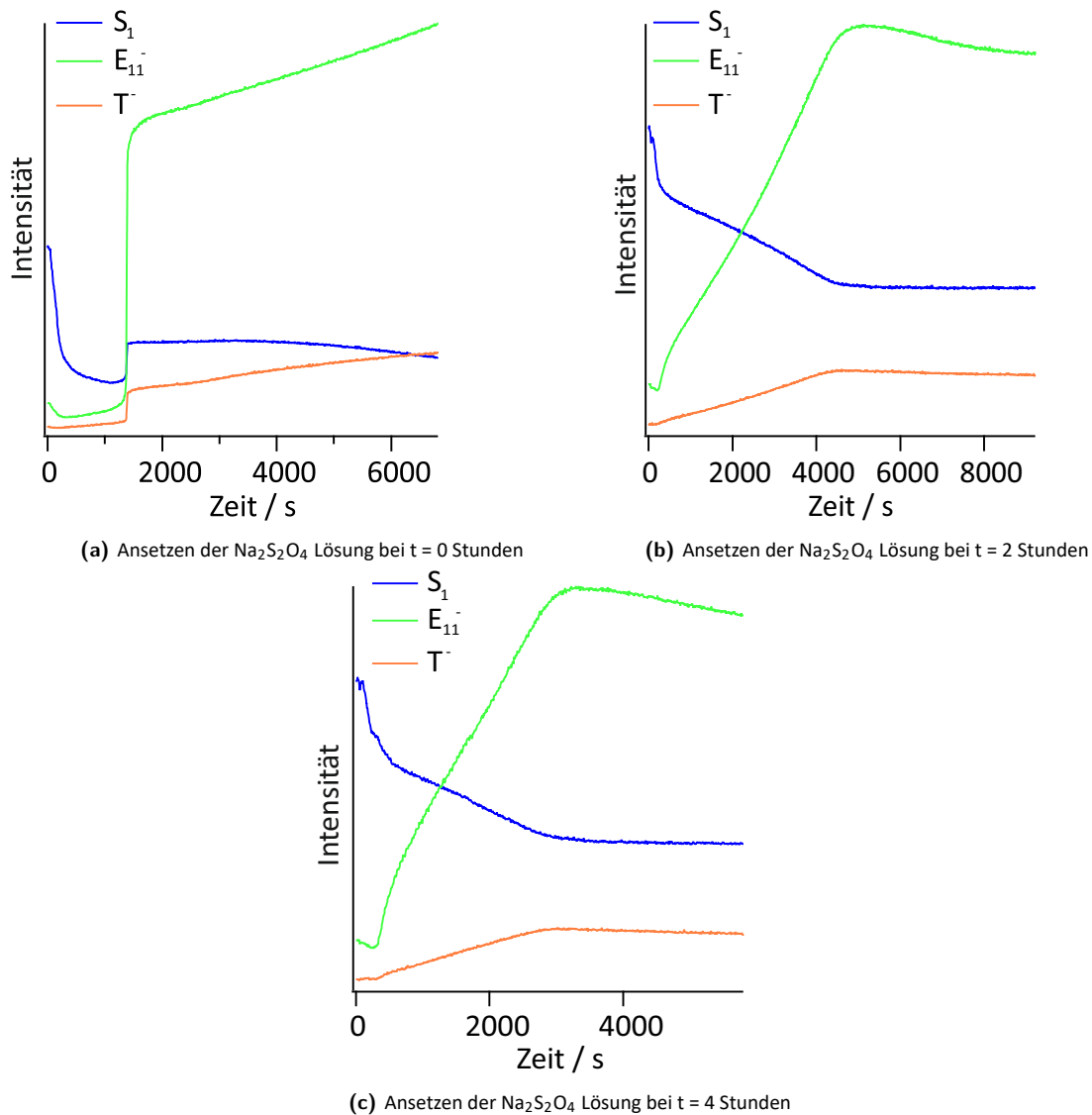
alkalischen Natriumdithionitlösung eine schnelle Zersetzung des Dithionits erfolgt, wobei sich ein komplexes Gleichgewicht mit dessen Hydrolyseprodukten einstellt. Nach diesem Zeitraum durchläuft das Dithionit eine langsame, irreversible Zersetzung und ist bis zu einem Zeitraum von mindestens 30 Tagen nachweisbar. Die vollständige Zersetzung des Dithionits sei durch eine weißliche Verfärbung der Lösung sichtbar, aufgrund der zunehmenden Streuung durch den entstehenden kolloidalen Schwefel [132]. Die Hydrolysereaktion des Natriumdithionits bei alkalischem pH-Wert ist in nachfolgender Abbildung 5.16 dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Zersetzung des Dithionit  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ions in die Hydrolyseprodukte. Gezeichnet in Anlehnung an *Telfer et al.* [132]; Das  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  Ion ist hierbei im Gleichgewicht mit der aktiven Spezies dem  $\text{SO}_2^{\cdot -}$  welches die reduktive Alkylierung in Gang setzt [75]

Als Konsequenz wurden im Rahmen dieser Dissertation, sowohl die wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung als auch die wässrige, alkalische Natriumdithionitlösung ein Tag vor Messbeginn angesetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Im Rahmen der Reproduzierbarkeitsversuche wurde der Intensitätsverlauf sowohl des  $\text{S}_1$ -Exzitons, des Defektzustands  $\text{E}_{11}^-$ , als auch des hypothetischen trionischen Zustands  $\text{T}^-$  in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Hierbei wurde im relevanten Wellenlängeninkrement das Intensitäts-Maximum ermittelt, wobei ein Igor procedure, wie in Kapitel 3 beschrieben, verwendet wurde. Um zu verifizieren, ob die Reproduzierbarkeit maßgeblich durch die Zersetzung des Natriumdithionits beeinflusst wird, wurde folgende Versuchsreihe unternommen.

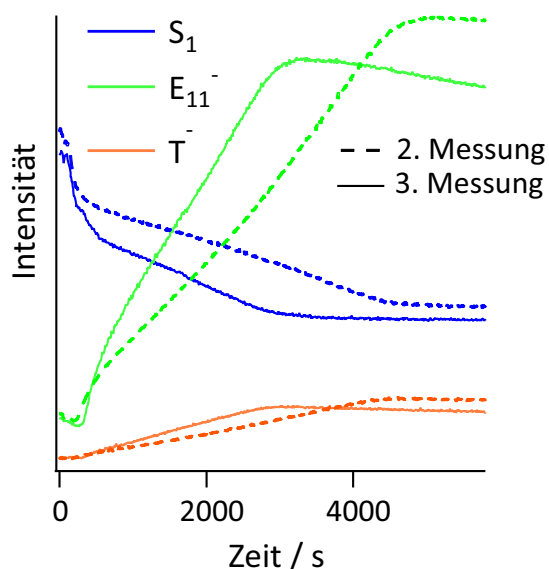
Zunächst wurde die wässrige, alkalische Natriumdithionitlösung frisch angesetzt und es erfolgte, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, anschließend durch Zugabe von 14 Vol% Acetonitril die Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren. Die zeitlichen Verläufe der spektralen Signaturen  $\text{S}_1$  (blau),  $\text{E}_{11}^-$  (grün) und  $\text{T}^-$  (orange) sind in folgendem Graphen 5.17 dargestellt, wobei im weiteren Verlauf der Dissertation die identische Farbkennzeichnung gewählt wurde. Für die ausführliche Interpretation der Intensitätsverläufe der spektralen Signaturen sei auf Kapitel 5.3.9 verwiesen. Motivation dieses Kapitels ist es, anhand des Vergleichs der zeitlichen Reaktionsverläufe, eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Reaktion treffen zu können.



**Abbildung 5.17:** Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen  $S_1$  (blau),  $E_{11}^-$  (grün) und  $T^-$  (orange) als Funktion der Zeit ohne zeitliche Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung (a), mit einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von zwei Stunden (b) und mit einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von vier Stunden (c)

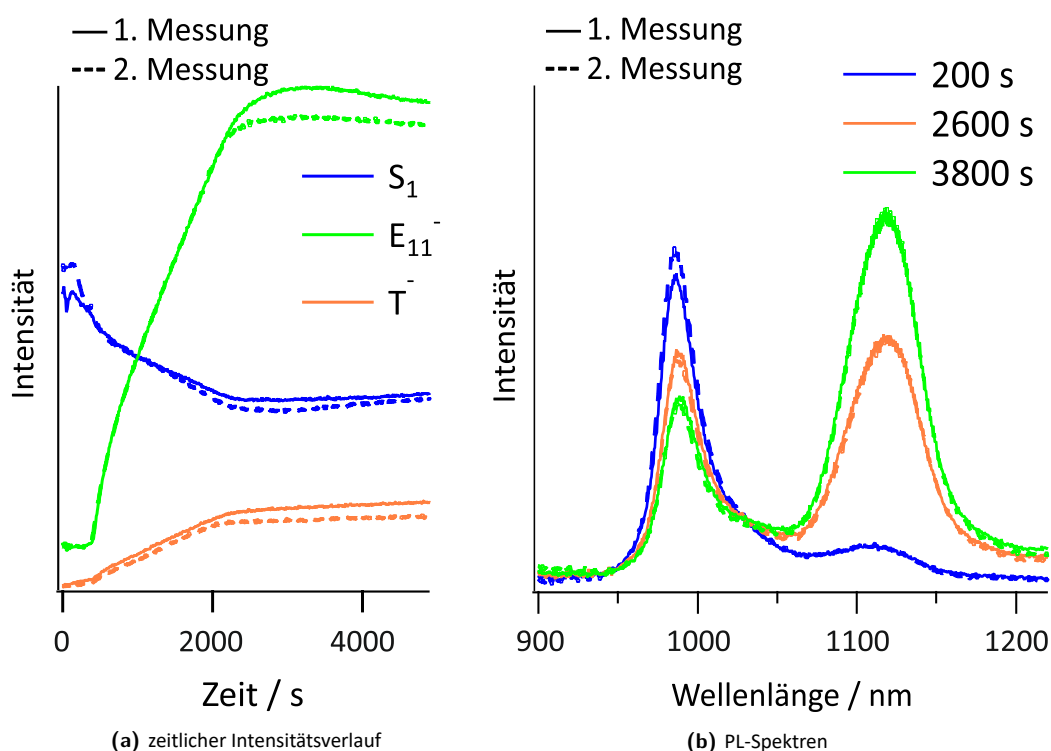
Wie Graph 5.17a zeigt, ist eine deutliche zeitliche Verzögerung der Entwicklung des Defektzustands  $E_{11}^-$  zu erkennen, während der  $S_1$ -Zustand instantan nach Zugabe der Reagenzien exponentiell abnimmt. Jedoch wird ersichtlich, dass nach einer Zeit von ca. 1200 s der Defektzustand sprunghaft ansteigt. Bei dem nächsten Reaktionsansatz wurde die gleiche SWNT-Stammlösung, Reduktionslösung und Natriumhydrogencarbonatlösung verwendet, lediglich wurde nach Ansetzen der Natriumdithionitlösung zwei Stunden gewartet, bis die Messung erfolgte. Die Ergebnisse zeigen Auftragung 5.17b. Beim Vergleich von Abbildung 5.17b und Abbildung 5.17a wird deutlich, dass sich die Reaktionsverläufe stark unterscheiden. Während bei Abbildung 5.17a, wobei das Reduktionsmittel frisch angesetzt wurde, eine sofortige Abnahme des ersten exzitonen Subbands stattfindet, erfolgt die Abnahme des  $S_1$ -Exzitons bei der Messung mit der zeitlichen Differenz von zwei Stunden nahezu linear statt exponentiell, während die Intensität des Defektzustands ebenfalls annähernd linear und mit einer geringeren, zeitlichen Verzögerung zu wachsen beginnt. Es wurde sodann ein weiterer Reaktionsansatz

nach erneuten zwei Stunden durchgeführt, wobei analog der 2. Messung die gleiche SWNT-Stamm-lösung und Natriumhydrogencarbonatlösung, sowie die Natriumdithionitlösung der zuvorigen Messungen benutzt wurde, weshalb eine zeitliche Verzögerung von vier Stunden zwischen dem Ansetzen der Reduktionslösung und der Messung erfolgte. Der Reaktionsverlauf der 3. Messung ist in der Abbildung 5.17c erkennbar. Vergleicht man nun die zeitlichen Verläufe der Intensitäten der 3. Messung, mit denen der 1. und 2. Messung, so wird deutlich, dass sich die Verläufe mit zunehmender zeitlicher Distanz zwischen Ansetzen der Reduktionslösung und Messung angleichen, wie auch in Auftragung 5.18, welche die zeitlichen Reaktionsverläufe der Messung 2 und 3 gegenüberstellt, erkennbar wird.



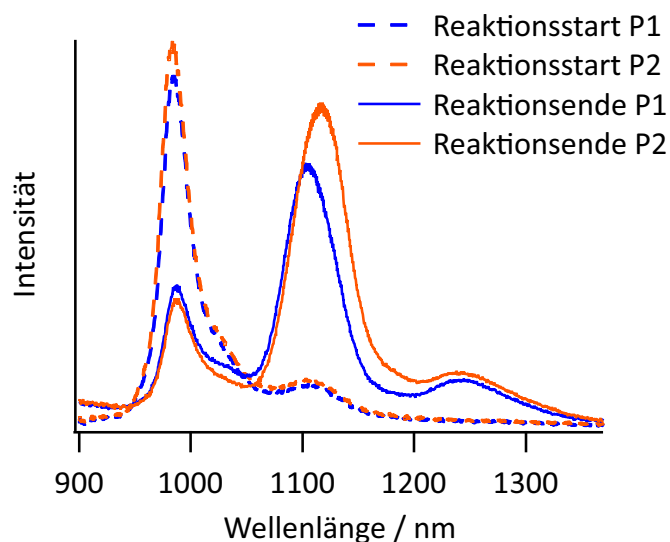
**Abbildung 5.18:** Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen  $S_1$  (blau),  $E_{11}^-$  (grün) und  $T^-$  (orange) als Funktion der Zeit mit einer zeitliche Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von  $t = 2$  Std. (2. Messung) und  $t = 4$  Std. (3. Messung)

Demzufolge wurde unter Berücksichtigung der Literatur [132] die Reduktionslösung ein Tag vor dem Ansetzen der Reaktion hergestellt und erneut die zeitlichen Intensitätsverläufe gemessen, wobei mit den identischen Reaktanden zwei Messungen hintereinander durchgeführt wurden, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Die zeitlichen Intensitätsverläufe und PL-Spektren sind in den nachfolgenden Abbildungen 5.19 dargestellt.



**Abbildung 5.19:** zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen  $S_1$  (blau),  $E_{11}^-$  (grün) und  $T^-$  (orange) (a) und PL-Spektren (b) zweier aufeinander folgenden Messungen mit identischen Reagenzlösungen und einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von 17 bzw. 19 Stunden

Wie letztere Abbildungen 5.19 zeigen, ist unter der Voraussetzung, dass die alkalische, wässrige Reduktionslösung einen Tag vor Messung, was einem Zeitfenster von ca. 17 Stunden entspricht, angesetzt wird, eine hohe Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung, wie sie in dieser Dissertation durchgeführt wurde, zu erzielen. Hierbei liegt die maximale Abweichung der Intensitätsverläufe in Abbildung 5.19a bei ca. 6 %. Die Notwendigkeit des Ansetzens der Natriumdithionit-Lösung am Vortag der Messung ist in Übereinstimmung mit den Literaturstudien zur Langzeitstabilität von Natriumdithionit von *Telfeyan et al.* [132]. Laut *Telfeyan et al.* erfolgt am ersten Tag nach Ansetzen der wässrigen, alkalischen Natriumdithionitlösung eine rapide Zersetzung in dessen Hydrolyseprodukte bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese Gleichgewichtseinstellung ist Voraussetzung für eine Reproduzierbarkeit dieser Funktionalisierungsmethode, wie die durchgeführten Experimente zeigen. Jedoch ist es wichtig zu wissen, wie es sich mit der Reproduzierbarkeit eines Ansatzes, welcher mit verschiedenen Reduktionslösungen, d.h. gleicher Konzentration jedoch separater Einwaage, mit einer unterschiedlichen SWNT-Suspension und welche an einem anderen Messtag durchgeführt wurde, verhält. Die Ergebnisse dieser Studie sind in nachfolgender Abbildung 5.20 dargestellt.



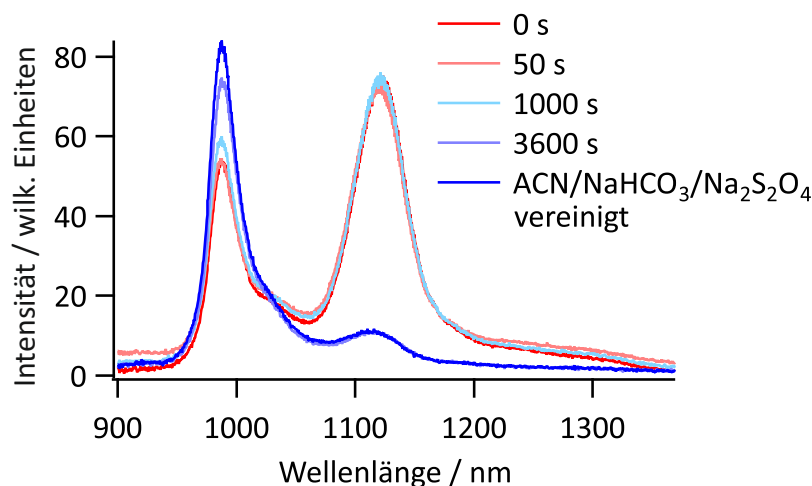
**Abbildung 5.20:** PL-Spektren der zwei verschiedenen Reaktionsansätze zu Reaktionsbeginn und -ende

Abbildung 5.20 zeigt die PL-Spektren, zweier verschiedener SWNT-Suspensionen mit separat angesetzten Reduktionslösungen, welche an unterschiedlichen Tagen funktionalisiert wurden. Die SWNT-Suspensionen wurden zwar auf die gleiche Weise, wie in Kapitel 3.4.2 erläutert, hergestellt, jedoch hat sich im Verlauf der Dissertation gezeigt, dass hierbei dennoch geringe Unterschiede in der Probenbeschaffenheit vorliegen können. Wie Abbildung 5.20 zeigt, wird deutlich, dass die Spektren der zwei Proben zwar nur geringe Diskrepanzen zeigen, jedoch dennoch Abweichungen im spektralen Muster vorhanden sind. Diese sind zum einen auf Unterschiede hinsichtlich der Probenbeschaffenheit zurückzuführen. Diese Unterschiede können durch eine leicht abweichende chirale Zusammensetzung der SWNT-Suspension und auf eine unterschiedliche Tensidumgebung, hervorgerufen durch eine mit unterschiedlichen Effizienzen ablaufende Dialyse (siehe Kapitel 3.4.2) sein. Auch können geringe Schwankungen bei der Einwaage des Natriumdithionits zu einer Abweichung bezüglich der Konzentration führen. Aus letzteren Gründen wurden die in diesem Kapitel dargestellten Reaktionsreihen, mit den identischen Reagenzien sowie am gleichen Tag durchgeführt, um die in 5.19 gezeigte hohe Vergleichbarkeit garantieren zu können.

### 5.3.2 Einfluss des Zugabezeitpunkts der Reaktanden

Wie die Diskussion in Kapitel 5.3.1 hinsichtlich der Stabilität des Reduktionsmittels Natriumdithionit in alkalisch, wässriger Lösung gezeigt hat, ist es essentiell zwischen dem Zeitpunkt des Ansetzens der Reduktionslösung und der Messung zu warten, bis sich bei der Zersetzungsreaktion des Natriumdithionits ein Gleichgewicht eingestellt hat und somit eine konstante effektive Konzentration der reaktiven  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Spezies vorhanden ist. Für diese Versuchsreihe wurde, wie in Kapitel 5.3.1 erwähnt, ein Zeitfenster von ca. 17 Std. eingehalten. Dennoch stellt sich hinsichtlich der Effektivität der Funktionalisierung die Frage, ob sich aus dieser Gegebenheit folgernd ein weiteres Zeitfenster für den Zugabezeitpunkt des Funktionalisierungsreagenzes zum Reaktionsansatz ergibt. Aus diesem Grund wurde eine Messreihe durchgeführt, wobei der Zugabezeitpunkt des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril variiert

wurde. Die Zugabe erfolgte hier bei 0 s, 50 s, 1000 s und 3600 s nach Zugabe der Reduktionslösung zum Ansatz. Zudem wurde eine Messung unternommen, wobei die Reaktanden der Lösung, d.h. die Natriumdithionit- und Natriumhydrogencarbonatlösung, sowie das Funktionalisierungsreagenz Acetonitril, vor der Zugabe zur SWNT-Suspension in einem separaten Gefäß vereinigt wurden. Die resultierenden PL-Spektren sind in Abbildung 5.21 dargestellt.



**Abbildung 5.21:** PL-Spektren der modifizierten SWNT-Suspensionen zu Reaktionsende, wobei die Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril nach 0 s (rot), 50 s (rosa), 1000 s (hellblau), 3600 s (lila) bzw. eine zuvorige Vereinigung der Reaktanden erfolgte (dunkelblau)

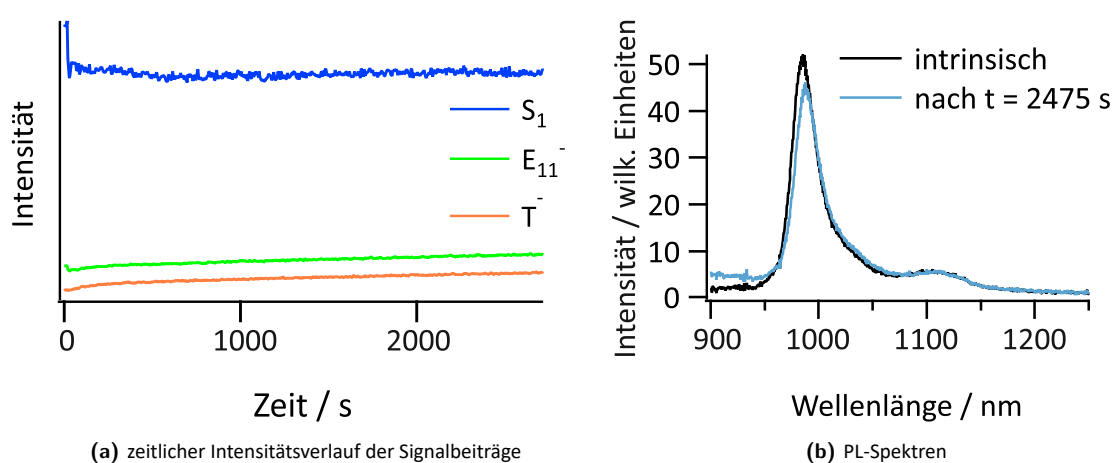
Gemäß den PL-Daten in Abbildung 5.21 ist für den Zeitraum von 0 s bis 1000 s der Emissionspeak des Defektzustands  $E_{11}^-$  deutlich sichtbar und kein Unterschied in dessen Intensität erkennbar. Erfolgt die Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril jedoch erst 3600 s nach Zugabe der Natriumdithionit-Lösung zum Reaktionsansatz kann kein Defektzustand beobachtet werden. Dies kann anhand der begrenzten Stabilität des Natriumdithionits in Abhängigkeit vom pH-Wert der verwendeten Lösung, wie in Kapitel 5.3.1 erläutert, erklärt werden [132]. Durch eine Zugabe der Natriumhydrogencarbonat-, sowie der Natriumdithionitlösung zur wässrigen SWNT-SDS-Suspension, erfährt das gelöste Natriumdithionit eine pH-Wert Erniedrigung, da der pH-Wert der reinen 1m%-igen SDS-Lösung bei ca. 6 liegt. Der pH-Wert wurde hierbei mit einem Indikatorpapier ermittelt und stimmt mit Literaturdaten überein [137]. Diese pH-Wert-Erniedrigung begünstigt, wie in Kapitel 5.3.1 dargestellt, die Zersetzung des Natriumdithionits in seine Hydrolyseprodukte [132], weshalb ab einem Zeitraum von einer Stunde die effektive Konzentration der reaktiven  $SO_2^{\cdot-}$ -Spezies nicht ausreicht, um die Funktionalisierung in Gang setzen zu können. Auch bei der zuvorigen Vereinigung der Natriumdithionit- und Natriumhydrogencarbonatlösung sowie des Acetonitrils in einem Gefäß, bleibt, wie der Graph in 5.21 zeigt, die Entwicklung des Defektzustands aus. Erklärbar ist dies, durch eine Reaktion des empfindlichen Reduktionsmittels Natriumdithionit mit Acetonitril. Gemäß des angenommenen Reaktionsmechanismus in Anlehnung an die Fluoroalkylierungen von Fullerenen unter Verwendung desselben Reduktionsmittels [76] (siehe Kapitel 2.2.2) erfolgt hierbei durch die Reaktion des  $SO_2^{\cdot-}$ -Radikals mit einem fluorinierten Halogenalkan, die Bildung eines Alkylradikals. Es ist jedoch nicht klar welches Produkt bei der Reaktion des  $SO_2^{\cdot-}$ -Radikals mit Acetonitril entsteht. Als Schlussfolgerung dieser Messreihe wurde für die weiteren Reaktionsreihe, welche im Rahmen dieser Dissertation unternommen wurden, ein Zugabezeitpunkt für das Funktionalisierungsreagenz von 50 s gewählt.



### 5.3.3 Einfluss des pH-Werts

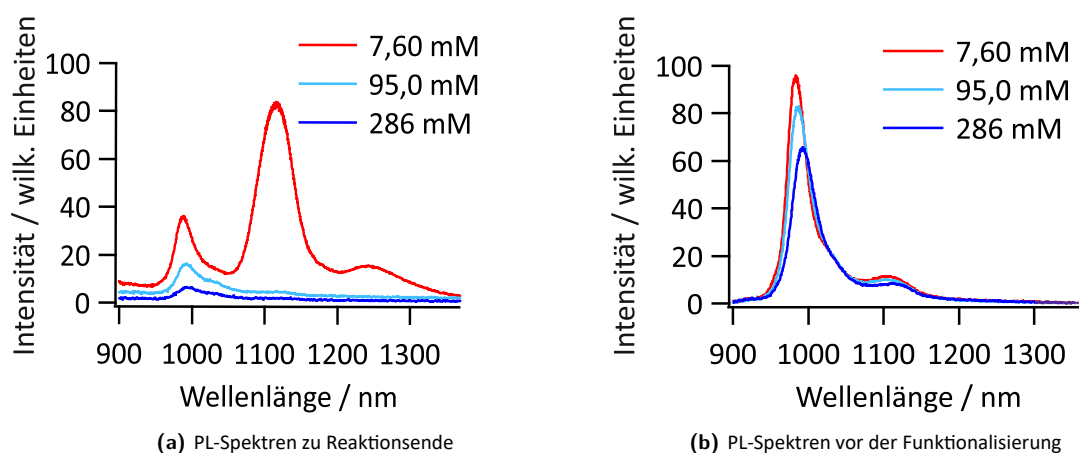
Da, wie in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 aufgeführt, die Stabilität des Reduktionsmittels Natriumdithionit stark vom pH-Wert der Lösung abhängt [132], stellt der pH-Wert ein wesentlich zu analysierender Parameter der reduktiven Alkylierung dar. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte hierbei durch Variation der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat.

Zunächst wurde eine Messung durchgeführt, wobei kein Natriumhydrogencarbonat zum Einsatz kam. Zu der wässrigen SWNT-Suspension wurde lediglich eine wässrige Natriumdithionitlösung und 20 Vol % Acetonitril hinzugegeben. Die resultierenden PL-Spektren, sowie der zeitliche Intensitätsverlauf der drei Emissionspeaks sind in den nachfolgenden Abbildungen 5.22a und 5.22b dargestellt.



**Abbildung 5.22:** Intensitätsmaxima der Emissionspeaks  $S_1$ ,  $E_{11}^-$  und  $T^-$  als Funktion der Zeit ohne Einsatz von Natriumhydrogencarbonat (a), PL-Spektren der intrinsischen (schwarz), sowie der modifizierten SWNT-Suspension (blau) zu Reaktionsende ( $t = 2475$  s) ohne des Einsatzes von Natriumhydrogencarbonat bei Zugabe von 20 vol % Acetonitril (b)

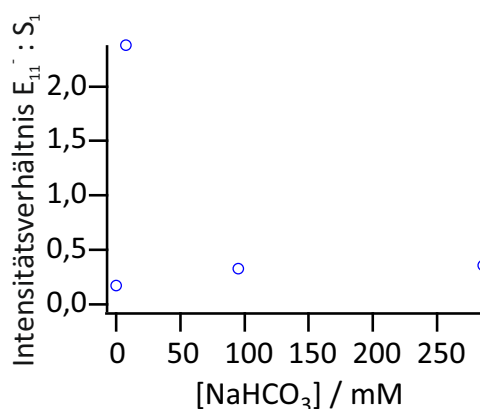
Wie aus den Abbildungen 5.22a und 5.22b zu entnehmen ist, findet, sofern kein Natriumhydrogencarbonat eingesetzt wird, keine Entwicklung der Defektzustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  und demnach keine Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren statt. Dies wird durch den konstanten Intensitätsverlauf der spektralen Signaturen in 5.22a bestätigt. Zudem konnte eine milchig-weiße Verfärbung der wässrigen Natriumdithionit-Lösung beobachtet werden, was auf eine vermehrte Lichtstreuung durch den entstehenden kolloidalen Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Natriumdithionits entsteht, zurückzuführen ist, wie Studien von *Telfeyan et al.* gezeigt haben [132]. Demnach wird die Bedeutung des Natriumhydrogencarbonats für die reduktive Alkylierung, wie sie im Rahmen dieser Dissertation eingesetzt wurde, verdeutlicht. Aus letzteren Ergebnissen resultierend, stellt sich demnach die Frage, ob durch eine höhere Konzentration von Natriumdithionit die Reaktion durch eine Erhöhung der Stabilität des Reduktionsmittels Natriumdithionit, noch effizienter ablaufen könnte. Gemäß der Löslichkeit von Natriumdithionit in Wasser, welche bei 96 mg/ml (20°C) liegt [138], wurden neben der Standardkonzentration von 7,60 mM (1,6 mg/ml) [131], 95,2 mM (20 mg/ml), sowie 286 mM (60 mg/ml) eingesetzt, um eine größtmögliche Varianz bezüglich der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat und damit Einflussfaktor auf die Funktionalisierungsmethode erreichen zu können. Abbildung 5.23a zeigt die erhaltenen PL-Spektren bei den unterschiedlichen Einwaagen von Natriumhydrogencarbonat.



**Abbildung 5.23:** PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei Zugabe von 20 Vol % Acetonitril und Konzentrationen der Natriumhydrogencarbonatlösungen von 7,60 mM (rot), 95,0 mM (hellblau) und 286 mM (dunkelblau) bei Reaktionsende (a) und vor Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes (b)

Letztere Abbildung 5.23a verdeutlicht, dass nur bei Verwendung der Konzentration der Natriumhydrogencarbonatlösung von 7,60 mM die defekt-induzierten Emissionspeaks  $E_{11}^-$  und  $T^-$  bei 1115 nm und 1240 nm entstehen und demnach nur bei dieser eingesetzten Konzentration eine Funktionalisierung erfolgt. Zudem nimmt mit Steigerung der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat die Gesamt-PL-Intensität ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die Hypothese, dass mit zunehmendem pH-Wert, bedingt durch eine Steigerung der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat, die kolloidale Stabilisierung von SDS-stabilisierten SWNTs vermindert wird. Dies haben Studien von *Dukovic et al.* [139] gezeigt und sind im Einklang mit der Beobachtung, dass bei Entnahme der Küvette nach einem Zeitpunkt von zwei Stunden, schwarze Flocken, hervorgerufen durch SWNT-Aggregate, vorhanden waren. Die Hypothese wird durch die Analyse der Emissionsintensität des ersten exzitonischen Zustands gestützt, dessen Intensität bereits zu Beginn der Reaktion, d.h. vor Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes, eine bathochrome Verschiebung der Konzentrationsextrema von 10 nm und eine deutliche Intensitätsabnahme erfährt (siehe Abbildung 5.23b), was wie in Kapitel 4.1 erläutert, ein deutliches Indiz für eine Destabilisierung bzw. Aggregation von Kohlenstoffnanoröhren ist. Diese Destabilisierung hat zur Folge, dass die Kohlenstoffnanoröhren aus der Lösung ausfallen und demnach das Konzentrationsverhältnis von Funktionalisierungsreagenz zur Konzentration des Kohlenstoffs verändert wird. Wie bereits die Studien von *Kwon et al.* [81] gezeigt haben, existiert nur ein definiertes Konzentrationsverhältnis von Funktionalisierungsreagenz zu Kohlenstoff, bei welchem die Funktionalisierung der SWNTs erfolgen kann, welches durch ein Ausfällen der SWNTs aus der Lösung eventuell nicht mehr erreicht wird. Zudem könnte die zunehmende Aggregation, welche durch die Destabilisierung hervorgerufen wird, zu einer erschwerten Anlagerung des Funktionalisierungsreagenzes an der SWNT-Oberfläche führen.

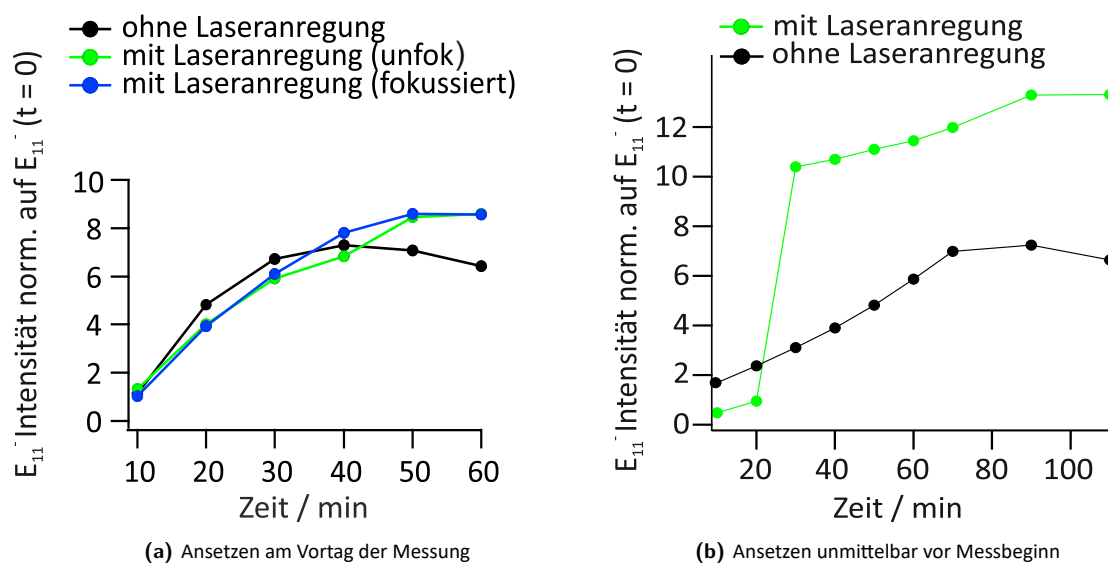
Bezüglich des Einflusses der Konzentration von Natriumhydrogencarbonat auf die Effektivität der reduktiven Alkylierung lässt sich demnach festhalten, dass eine weitere Erhöhung der Konzentration des Reagenzes und damit eine Erhöhung des pH-Wertes, zu keiner effizienteren Funktionalisierung führt (siehe Abbildung 5.24), sondern konträr zur Folge hat, dass keine Defektzustände generiert und somit keine Funktionalisierung ablaufen kann. Ursächlich hierfür ist vermutlich die Beobachtung, dass ein zunehmend alkalischeres Medium, sich negativ auf die Stabilisierung von SDS-stabilisierten SWNTs auswirkt. Demnach ist die Standardkonzentration von  $\text{NaHCO}_3$  mit  $c = 7,60 \text{ mM}$  [131] als optimale Konzentration anzusehen, weshalb diese für alle Reaktionsreihen dieses Projekts verwendet wurde.



**Abbildung 5.24:** Intensitätsverhältnis der integrierten PL-Intensität von Defektzustand E<sub>11</sub><sup>-</sup> zu S<sub>1</sub>-Exziton als Funktion der eingesetzten Konzentration an Natriumhydrogencarbonat in mM

### 5.3.4 Einfluss der Laseranregung

Zentrales Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Studien, ist es hinsichtlich eines besseren Verständnisses des Reaktionsmechanismus der reduktiven Alkylierung beitragen zu können, da dieser noch unerforscht ist. Während Annahmen eines radikalischen Mechanismus existieren, wird zudem eine nukleophile Substitution 2. Ordnung vermutet, wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt. *Powell et al.* [104] konnten zeigen, dass durch eine resonante Anregung in das zweite exzitonische Subband der Kohlenstoffnanoröhren die Reaktionsrate der Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen deutlich erhöht werden kann. Im Rahmen dieser Dissertation wurde analysiert, ob diese Beschleunigung der Reaktion auch im Falle der reduktiven Alkylierung erzielt werden kann, was ein deutlicher Indiz auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus wäre, da Radikalreaktionen bekanntlich durch Photonen getriggert werden können. Demnach wurde eine SWNT-Suspension mit 15 Vol % Acetonitril funktionalisiert, wobei die Reaktion zum einen mit permanenter Laseranregung bei einer Zentralwellenlänge von 570 nm, d.h. resonanter Anregung in das zweite exzitonische Subband der (6,5)-SWNT analog der Arbeiten von *Powell et al.* [104] und ohne permanente Laseranregung erfolgte. Die Reaktion war hierbei lediglich alle 15 min für die jeweilige Messung mit einer Zeitdauer von 5 s dem Laserlicht ausgesetzt. Da angenommen wird, dass besonders zu Beginn der Reaktion bei der Erzeugung der SO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikale, welche die reaktive Spezies darstellen und die eigentliche Reaktion in Gang setzt, die Radikalreaktion dominiert, wird der Einfluss der Laseranregung zum einen auf den Reaktionsansatz, wobei die Reduktionslösung frisch hergestellt wurde und zum anderen, wobei diese einen Tag zuvor angesetzt wurde, untersucht. Die zeitliche Entwicklung der Intensität des Defektzustands als Funktion der Zeit ist in den nachfolgenden Abbildungen 5.25 dargestellt. Die Intensität des Defektzustands wurde hierbei auf den Anfangswert des Defektzustands bei t = 0 normiert, um dessen zeitliche Entwicklung veranschaulichen zu können.



**Abbildung 5.25:** auf den Zeitpunkt  $t = 0$  normierte Intensitätsmaxima des Defektzustands  $E_{11}^-$  als Funktion der Zeit mit unfokussierter Laseranregung (grün), fokussierter Laseranregung (blau) und ohne Laseranregung (schwarz) bei Ansetzen der Reduktionslösung am Vortag der Messung (a), auf den Zeitpunkt  $t = 0$  normierte Intensitätsmaxima des Defektzustands  $E_{11}^-$  als Funktion der Zeit mit (grün) und ohne Laseranregung (schwarz) bei Ansetzen der Reduktionslösung unmittelbar vor Messbeginn (b)

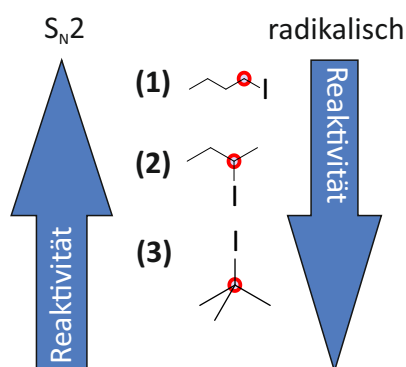
Wie Abbildung 5.25b zeigt, erfolgt im Fall des Ansetzens der Reduktionslösung unmittelbar vor Messbeginn, die Entwicklung des Defektzustands effektiver, sofern eine Laseranregung stattfindet. Dies kann an der Tatsache, dass die Endintensität des Defektzustands einen um den Faktor von ca. 2 höheren Wert erreicht, im Vergleich zur Dunkelreaktion, bestätigt werden. Zudem erfolgt der Anstieg des Defektzustands schneller, da der sprunghafte Anstieg, wie in Kapitel 5.3.1 erläutert, charakteristisch für den Reaktionsansatz, wobei Natriumdithionit unmittelbar vor der Messung hergestellt wurde, ist. Vergleicht man die Messung mit den Reaktionsansätzen in 5.25a, wobei die Natriumdithionit-Lösung am Vortag der Messung angesetzt wurde, so kann ein deutlicher Unterschied festgestellt werden. Wird die Natriumdithionitlösung einen Tag vor Messbeginn angesetzt, so hat die Laseranregung lediglich gegen Reaktionsende einen geringen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung des Defektzustands und damit Effektivität der Funktionalisierungsreaktion. Ursache hierfür könnte sein, dass nicht reagierte Edukte durch die Laseranregung aktiviert worden sind, was bei der Dunkelreaktion unterbleibt. Auch die Tatsache, ob eine unfokussierte oder fokussierte Anregung erfolgt und demzufolge bei letzterer ein thermischer Beitrag eine Rolle spielen könnte, hat keinen Einfluss auf die Reaktion. Demnach kann die Hypothese aufgestellt werden, dass Radikalreaktionen bei der Einstellung des Gleichgewichts, wobei die reaktiven  $SO_2^{\cdot-}$ -Radikale generiert werden, eine dominante Stellung einnehmen, während diese bei der eigentlichen Funktionalisierungsreaktion eine untergeordnete bzw. keine Rolle spielen, was ein Indiz auf den zweiten angenommenen Reaktionsweg, der  $S_N2$ -Reaktion ist. Erweiternde Studien, welche die Frage klären sollen, ob es sich bei der Reaktion um einen radikalischen Reaktionsweg oder eine nukleophile Substitution 2. Ordnung ( $S_N2$ -Reaktion) handelt, werden im nächsten Unterkapitel aufgeführt.

### 5.3.5 Reaktionsmechanismus: $S_N2$ oder radikalisch?

Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, ist der Reaktionsmechanismus der reduktiven Alkylierung, wie sie im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurde, noch gänzlich unerforscht. Jedoch können Annahmen in

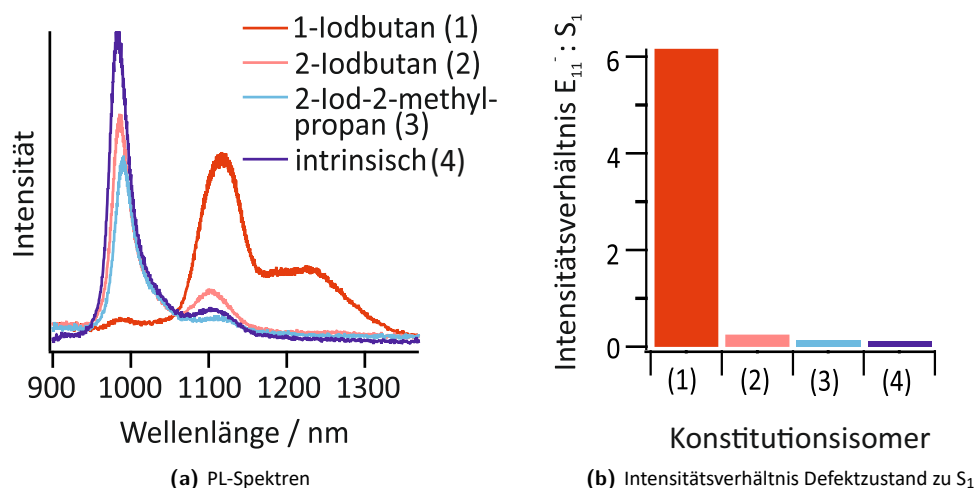
Anlehnung an die Arbeiten von *Zhang et al.* [75] aufgestellt werden, welche ebenfalls Natriumdithionit als Reduktionsmittel für Fluoralkylierungen von  $sp^2$ -hybridisierten Systemen wie u.a. Alkene und Aromaten verwendeten. *Zhang et al.* postulieren einen rein radikalischen Reaktionsmechanismus. Studien von *Fukuzumi et al.* [76], welche reduktive Alkylierungen an Fullerenen unter der Verwendung eines reduzierten Naphthalens als Reduktionsmittel durchführten, kommen zu der Schlussfolgerung, dass sich der Mechanismus aus einem Elektronentransfer im 1. Schritt gefolgt von einer  $S_N2$ -Reaktion im 2. Schritt zusammensetzt. Zudem gibt es Studien von *Clancy et al.* [80], wobei Kohlenstoffnanoröhren elektrochemisch reduziert und anschließend mit Halogenalkanen funktionalisiert werden. Diskussion deren Studie ist ebenfalls die Frage, ob die Reaktion in Form eines radikalischen Reaktionsmechanismus oder einer nukleophilen Substitution erfolgt. *Clancy et al.* postulieren einen zweistufigen Reaktionsmechanismus wobei im 1. Schritt die schnelle Adsorption des Halogenalkans an die negativ geladene Oberfläche der SWNT erfolgt und hierbei Gegenionen verdrängt werden sowie ein reaktiver Ladungstransferkomplex zwischen der SWNT und der C-Halogen-Bindung gebildet wird. Anschließend erfolgt eine langsame Zersetzung dieses Komplexes, wobei die C-Halogen-Bindung gespalten wird und das Halogen als Halogenid den Komplex verlässt. Es existieren keine Hinweise auf einen radikalischen Kettenmechanismus [80].

Um zwischen einer  $S_N2$ -Reaktion und einer radikalischen Reaktion unterscheiden zu können, bietet es sich an, Konstitutionsisomere einzusetzen, da diese beiden Reaktionstypen ein unterschiedliches Verhalten, bezüglich der Reaktivität der Konstitutionsisomere aufweisen, wie Schema 5.26 zeigt. Es ist bekannt [140], dass aufgrund der Bildung des pentavalenten Übergangszustands bei der  $S_N2$ -Reaktion, welcher durch den Angriff des Nucleophils auf das dem Halogen benachbarte C-Atom, entsteht, primäre Halogenalkane am reaktivsten sind, da diese die kleinste sterische Hinderung erfahren. Im Falle einer Radikalreaktion, sind jedoch die tertiären Halogenalkane am reaktivsten, da die Radikale, welche an dem Halogenatom benachbarten C-Atom entstehen, durch die +I-Effekte der Alkylkette stabilisiert werden und somit nicht instantan rekombinieren, wie im Falle der primären Radikale [140].



**Abbildung 5.26:** schematische Gegenüberstellung der Reaktivität der  $S_N2$ -Reaktion und radikalischen Reaktion bei Verwendung von 1-Iodbutan (1), 2-Iodbutan (2) und 2-Iod-2-methylpropan (3) mit Markierung des relevanten C-Atoms als Reaktionszentrum (roter Kreis)

Demzufolge wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Messreihe durchgeführt, wobei Konstitutionsisomere des Iodbutans verwendet wurden. Es kamen hierbei das primäre 1-Iodbutan, das sekundäre 2-Iodbutan und das tertiäre 2-Iod-2-methylpropan, zum Einsatz. Zur Vergleichbarkeit wurde die gleiche Stoffmenge der jeweiligen Iodbutane eingesetzt und auch die weiteren Reaktanden waren identisch. Die resultierenden PL-Spektren sind in Abbildung 5.27 dargestellt.



**Abbildung 5.27:** PL-Spektren der mit 1-Iodbutan (1), 2-Iodbutan (2) und 2-Iod-2-methylpropan (3) funktionalisierten, sowie intrinsischer (4) SWNT-Suspension (a), Intensitätsverhältnis des  $E_{11}^-$ - und  $S_1$ -Zustands bei Einsatz der verschiedenen Konstitutionsisomere des Iodbutans (b)

Die PL-Spektren in 5.27 zeigen, dass bei Verwendung des primären 1-Iodbutans die defekt-induzierten Emissionszustände, d.h. der  $E_{11}^-$  und  $T^-$  deutlich sichtbar sind und demnach die SWNTs effizient funktionalisiert wurden. Bei Einsatz des sekundären 2-Iodbutans ist lediglich der  $E_{11}^-$ -Zustand mit geringer Intensität vorhanden, während bei Gebrauch des tertiären 2-Iod-2-methylpropan keine Defektzustände generiert werden können. Diese Beobachtung wird in nachfolgender Abbildung 5.27b verdeutlicht, wobei das Intensitätsverhältnis von  $E_{11}^-$ -Defektzustand zum  $S_1$ -Exziton für das jeweils verwendete Iodbutan bzw. den unfunktionalisierten Fall, dargestellt ist.

Aufgrund des Ergebnisses, dass das 1-Iodbutan, welches das primäre C-Atom als Reaktionszentrum enthält, die intensivsten Defektzustände generiert, kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der reduktiven Alkylierung, wie sie im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurde, vermutlich um eine  $S_N2$ -Reaktion handelt. Auch die Unabhängigkeit der Effektivität der Funktionalisierung von der Laseranregung, wie in Kapitel 5.3.4 aufgezeigt, stimmen mit dieser Annahme überein. Auch ist der starke Unterschied von sehr hoher Reaktivität im Falle des primären Halogenalkans zu keiner Reaktivität des tertiären Halogenalkans ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer  $S_N2$ -Reaktion, welche unter keinen Umständen mit tertiären Halogenalkanen erfolgt [140].

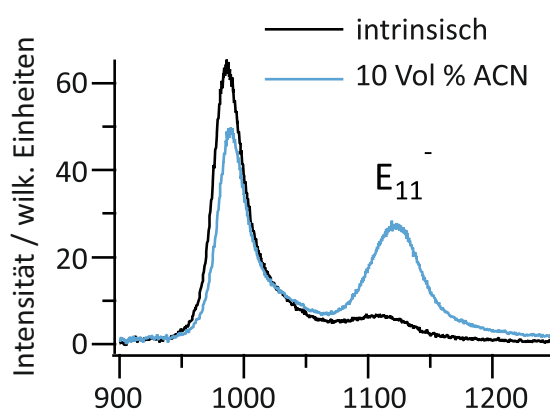
Auch kommen *Clancy et al.* [80], welche ebenfalls die reduktive Alkylierung mit Bromalkanen an SWNTs durchführen und demnach der Reaktionsmethode dieser Dissertation am nächsten kommen, zu der Schlussfolgerung, dass keine Hinweise auf einen radikalischen Mechanismus existieren. Jedoch äußern *Clancy et al.* [80], dass die reduktive Alkylierung einem zweistufigen Prozess erfolgt, wobei zunächst die schnelle Adsorption des Iodalkans an der reduzierten SWNT-Oberfläche und dann in Anlehnung an einer  $S_N2$ -Reaktion ein kurzlebiger Ladungstransferkomplex als Übergangszustand entsteht und somit anschließend das Halogenatom als Halogenid den Komplex verlässt. Beim Vergleich muss jedoch berücksichtigt werden, dass *Clancy et al.* die Kohlenstoffnanoröhren nicht chemisch mit Natriumdithionit, wie im Rahmen dieser Dissertation, sondern elektrochemisch reduzieren, was eventuell einen Einfluss insbesondere auf die Lokalisierung der Ladung und demzufolge auf den Reaktionsmechanismus haben könnte.

Eine nukleophile Substitution 1. Ordnung ( $S_N1$ -Reaktion) kann ausgeschlossen werden, da bei dieser Reaktionsvariante tertiäre Carbeniumionen begünstigt reagieren würden, da diese durch Hyperkonjugation und I-Effekte stabiler sind als deren Gegenstücke an primär substituierten Alkanen, welche nur

ineffizient reagieren [140]. Für den Fall, dass die reduktive Alkylierung gemäß einer nukleophilen Substitution 2. Ordnung abläuft, müsste dies in der kinetischen Analyse, welche in Kapitel 5.3.9 diskutiert wird, anhand der zeitabhängigen Intensitätsverläufe der spektralen Signaturen erkennbar sein.

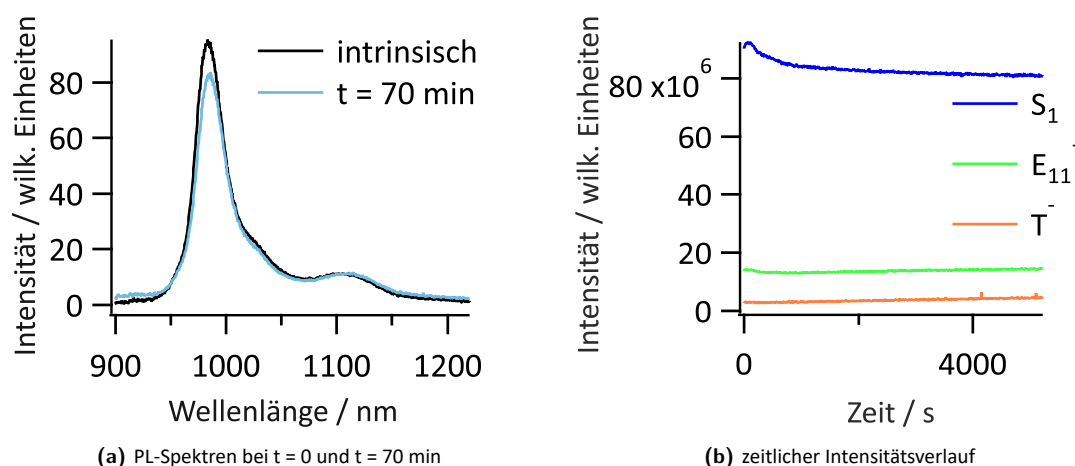
### 5.3.6 Funktionalisierung mit Acetonitril

Wie bereits in Kapitel 5.3.5 erwähnt, wurden Kohlenstoffnanoröhren mit 1-Iodbutan funktionalisiert, wie das Entstehen der defekt-induzierten Emissionzustände gezeigt hat. In Anlehnung an die Arbeiten von *Kwon et al.* [81] wird hierbei Acetonitril (ACN) als Cosolvens verwendet, um das unpolare Iodhexan in das polare wässrige Medium überführen zu können. Im Rahmen dieser Dissertation wurde jedoch erstmalig entdeckt, dass lediglich durch Zugabe von Acetonitril, d.h. ohne den Einsatz eines Iodalkans, eine Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt. Dies ist in Abbildung 5.28 dargestellt, welche die PL-Spektren vor der Acetonitril-Zugabe und nach Zugabe von 10 Vol % Acetonitril zeigen.



**Abbildung 5.28:** PL-Spektren der SWNT-Suspensionen vor (schwarz) und nach der Zugabe von 10 Vol % Acetonitril (hellblau)

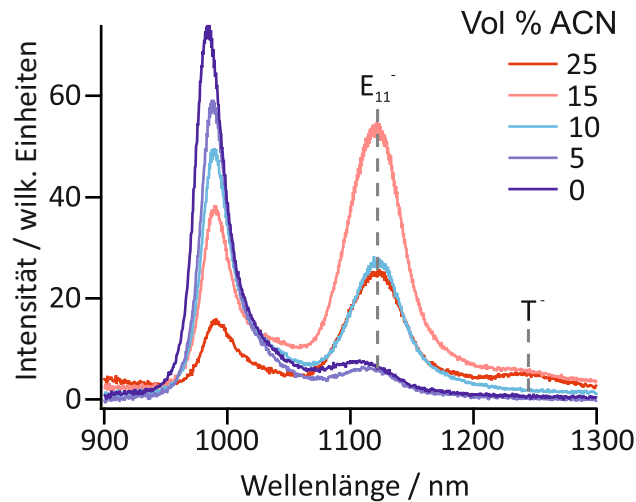
Wie beim Vergleich der PL-Spektren in 5.28 deutlich wird, ist durch Zugabe von 10 Vol % Acetonitril die Emissionsbande des  $E_{11}^-$ -Defektzustands deutlich sichtbar. Um auszuschließen, dass die Entstehung des Defektzustands lediglich durch das Reduktionsmittel Natriumdithionit hervorgerufen wurde, wurde eine Messung durchgeführt, bei welcher ausschließlich die  $\text{NaHCO}_3$ - und die  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu der SWNT-Suspension zugegeben wurde. Die PL-Spektren der intrinsischen SWNT-Suspension und derer zu einem Zeitpunkt von  $t = 70$  min, sowie die dazugehörigen Reaktionsverläufe, welche die Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen als Funktion der Zeit zeigen, sind in den Abbildungen 5.29a und 5.29b dargestellt.



**Abbildung 5.29:** PL-Spektren der intrinsischen SWNT-Suspension vor (schwarz) und nach der Zugabe der Natriumhydrogencarbonat- und Natriumdithionitlösung zum Zeitpunkt  $t = 70$  min (hellblau) (a), Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen  $S_1$  (blau),  $E_{11}^-$  (grün) und  $T^-$  (orange) als Funktion der Zeit nach Zugabe der Natriumhydrogencarbonat- und Natriumdithionitlösung zur wässrigen SWNT-Suspension (b)

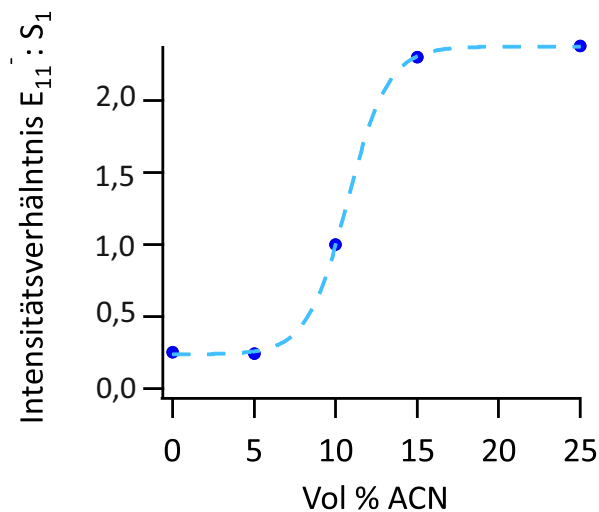
Wie letztere Graphen in 5.29 zeigen, ist durch die alleinige Zugabe der  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zur SWNT-Suspension keine Entwicklung eines defekt-induzierten Emissionspeaks zu verzeichnen, da keine defekt-induzierten Emissionspeaks vorhanden sind. Demnach kann ausgeschlossen werden, dass der Defektzustand in 5.28 durch das Reduktionsmittel Natriumdithionit hervorgerufen wird. Jedoch widerspricht die Beobachtung des vernachlässigbaren Einflusses des Reduktionsmittels auf die PL-Intensität einer Reduktion zu Reaktionsbeginn, da gemäß bisheriger Studien zu Oxidationsprozessen an SWNTs [135] ein starker Abfall der PL-Intensität des  $S_1$ -Zustands und die Entwicklung eines triionischen Zustands resultieren müsste, wie bereits im Falle der Arylierung in Kapitel 5.2 diskutiert wurde. Vermutlich ereignet sich die Reduktion in einem späteren Reaktionsschritt, weshalb dieser nicht spektroskopisch isoliert dargestellt werden kann. Dennoch ist es durch den Einsatz von Natriumdithionit und Acetonitril möglich, Kohlenstoffnanoröhren zu funktionalisieren, was unseres Wissens nach, noch nicht in der Literatur beobachtet werden konnte. Für den Fall einer Funktionalisierung mit Acetonitril sollte sich demnach, in Abhängigkeit des eingesetzten Volumens an Acetonitril, der Funktionalisierungsgrad, d.h. das Verhältnis der Intensität des Defektzustands zum  $S_1$ -Exziton einstellen lassen, wie dies analog der Arylierungsstudien in Kapitel 5.2, anhand der Konzentration des Diazoniumsalzes, unternommen wurde. Demnach wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher 0 Vol %, 5 Vol %, 10 Vol %, 15 Vol % und 25 Vol % Acetonitril in Bezug auf das Gesamtvolumen zur wässrigen SWNT-Suspension, neben den wässrigen Natriumhydrogencarbonat- und Natriumdithionitlösungen hinzugegeben wurde und PL- sowie Extinktionsspektren der Suspensionen unternommen wurden. Abbildung 5.30 zeigt die aus der Variation des eingesetzten Volumens an Acetonitril resultierenden PL-Spektren.





**Abbildung 5.30:** PL-Spektren der SWNT-Suspensionen bei Variation des Volumenanteils an Acetonitril (ACN)

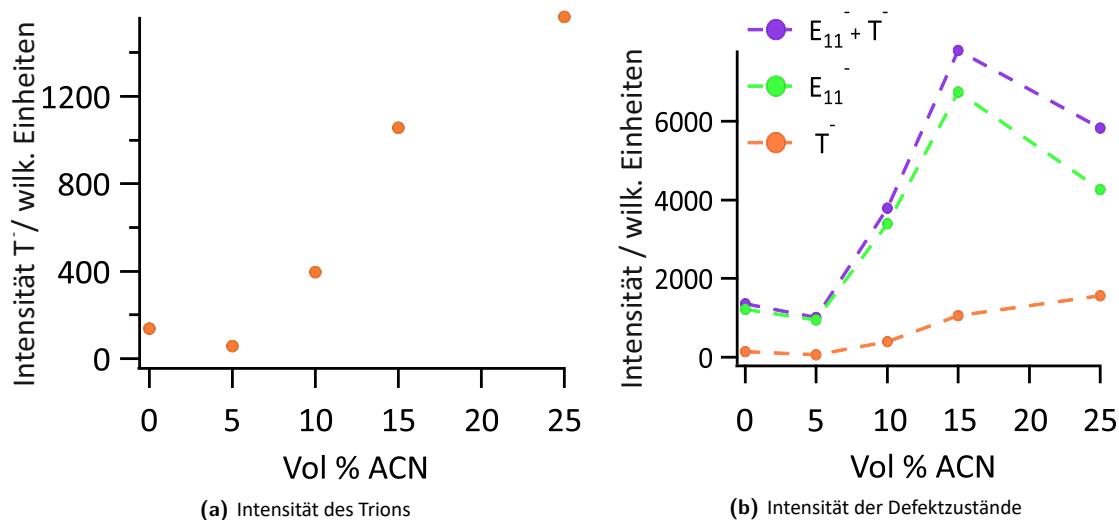
Wie Abbildung 5.30 verdeutlicht, zeigen die PL-Spektren eine Abhängigkeit vom eingesetzten Volumen an Acetonitril. Diese Abhängigkeit wird durch Abbildung 5.31 bekräftigt, welche das Intensitätsverhältnis des defekt-induzierten  $E_{11}^-$ -Peaks relativ zum  $S_1$ -Exziton darstellt.



**Abbildung 5.31:** Intensitätsverhältnis des  $E_{11}^-$ -Defektzustands zum  $S_1$ -Zustand als Funktion des Volumenanteils an Acetonitril

Anhand der Auftragung in 5.31 wird deutlich, dass die Intensität des  $E_{11}^-$ -Defektzustands ab 5 Vol % Acetonitril bis zu einem Wert von 15 Vol % Acetonitril zunimmt und dann konstant bleibt, weshalb der Kurvenlauf einem sigmoiden Verlauf entspricht. Gemäß den Studien zur Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen von *Piao et al.* [25] und zur reduktiven Alkylierung von *Kwon et al.* [81] ist bekannt, dass bezüglich der Intensitätssteigerung des Defektzustands, ein Konzentrationsfenster an Funktionalisierungsreagenz existiert. Demnach bewirkt eine Erhöhung der Konzentration des Funktionalisierungsreagenzes bis zu einer gewissen Konzentration eine Steigerung der Intensität des Defektzustands, was mit einem zunehmenden Funktionalisierungsgrad auf der SWNT erklärt werden kann.

Dieser zunehmende Funktionalisierungsgrad, bedingt durch eine wachsende  $sp^3$ -Defektdichte auf der SWNT-Oberfläche, führt zudem dazu, dass der zusätzliche Defektzustand, welcher als negatives Trion vermutet wird [81], entsteht und dessen Intensität mit der Konzentration des Funktionalisierungsreagenzes zunimmt, wie Abbildung 5.32a zeigt. Gemäß den Arbeiten von *Kwon et al.* [81] entsteht dieser trionische Zustand durch Fangen eines ehemals mobilen Exzitons und eines Elektrons, hervorgerufen durch den erzeugten Elektronenüberschuss auf der SWNT bedingt durch die Reduktion, an der identischen  $sp^3$ -Defektstelle. Dies ist vermutlich mit einer Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit durch eine zunehmende  $sp^3$ -Defektdichte ein Elektron und Exziton zugleich am identischen  $sp^3$ -Defekt einfangen zu können, zu erklären.

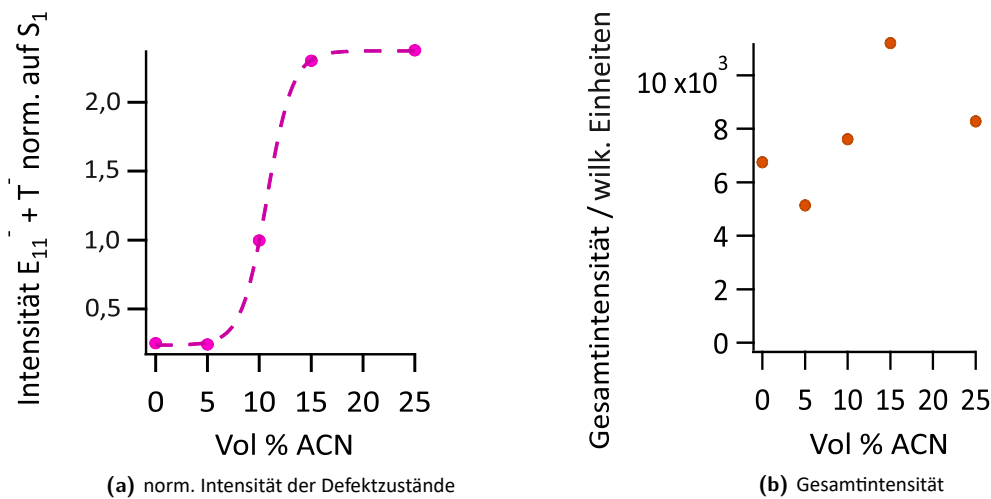


**Abbildung 5.32:** Intensität des trionischen Emissionspeaks  $T^-$  in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (a), Intensität des trionischen Emissionspeaks  $T^-$  (orange), des  $E_{11}^-$ -Defektzustands (grün) und der Summe beider Defektzustände (lila) in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (b)

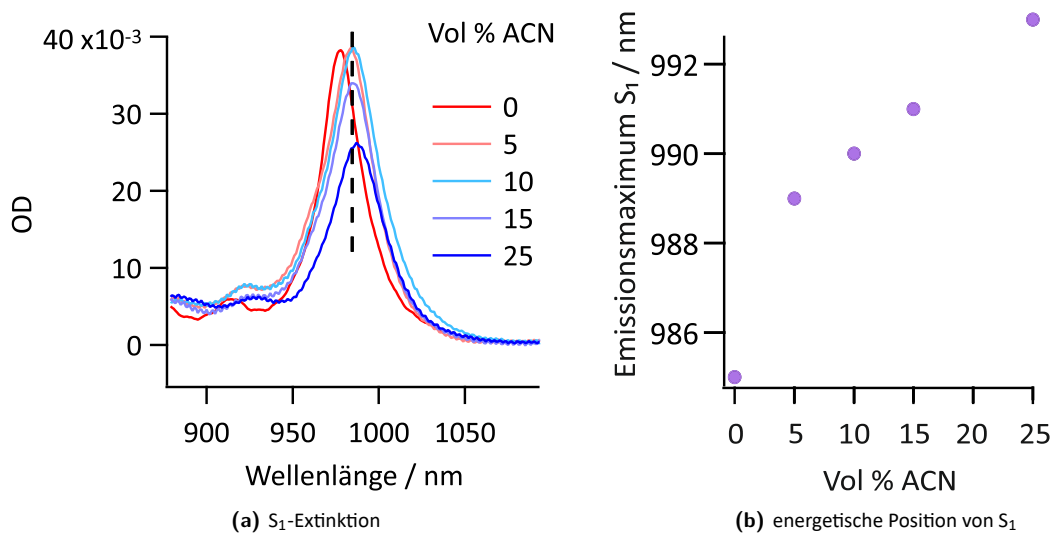
Zudem ist erkennbar, dass ein Teil der Emissionsintensität des  $E_{11}^-$ -Defektzustands auf den trionischen Zustand verlagert wird, da dessen Intensität ab 15 Vol % zunimmt, während die Intensität des  $E_{11}^-$ -Defektzustands ab 15 Vol % abnimmt, wie der Graph in 5.32b zeigt.

Diese Beobachtung stimmt mit der Hypothese von *Kwon et al.* [81] überein, wobei postuliert wird, dass der trionische Zustand durch das gemeinsame Fangen eines mobilen Exzitons und eines Elektrons an der identischen  $sp^3$ -Defektstelle entsteht, weshalb das Emissionssignal des  $E_{11}^-$ -Defektzustands verringert wird. Da die Gesamtintensität der defekt-induzierten Emission, d.h. die Summe aus der PL des  $E_{11}^-$ -Defektzustands und des trionischen Beitrags ab 15 Vol % Acetonitril abnimmt, jedoch normiert auf die  $S_1$ -Intensität, ab 15 Vol % Acetonitril konstant bleibt (siehe Abbildung 5.33a), kann geschlossen werden, dass die Gesamtintensität der Photolumineszenz durch die zunehmende Defektdichte mit zunehmendem Volumenanteil an Acetonitril, reduziert wird, wie in Abbildung 5.33b dargestellt ist. Eine Erklärung hierfür ist, dass mit zunehmender Funktionalisierung mit Acetonitril die Kohlenstoffnanoröhren destabilisiert werden. Diese Hypothese bestätigt sich bei Berücksichtigung des Verhaltens der Extinktion. In Abbildung 5.34a ist die optische Dichte in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril gezeigt, wobei deutlich wird, dass mit zunehmendem Anteil an Acetonitril die optische Dichte abnimmt (siehe Abbildung 5.34a) und eine bathochrome Verschiebung (siehe Abbildung 5.34b) erfolgt, was Indizien für eine kolloidale Destabilisierung der SWNT-Suspension ist. Bei der Auswertung der optischen Dichte muss berücksichtigt werden, dass die Extinktionsspektren zur Vergleichbarkeit

auf den Wert bei der Wellenlängenposition von 1076 nm normiert wurden, da davon ausgegangen werden kann, dass bei dieser Position keine zusätzliche Extinktion erfolgt. Die optische Dichte der unfunktionalisierten SWNT-Suspension (0 Vol % ACN) wurde hierbei durch Normierung des Extinktionsspektrums der unfunktionalisierten SWNT-Suspension um den Verdünnungsfaktor erhalten. Die zunehmende Destabilisierung konnte durch vergleichende Arbeiten von *Pascal Kunkel* [141], wobei deutlich höhere optische Dichten der SWNT-Suspension bei ca. 20 eingesetzt wurden, durch ein Ausfällen der Kohlenstoffnanoröhren in Form von schwarzen Schwebstoffen beobachtet werden. Folglich wurden im Rahmen dieser Dissertation die destabilisierten SWNT-Suspensionen, wobei der Volumenanteil von Acetonitril > 15 % eingesetzt wurde, beschallt und beobachtet, dass durch diese eine Redispersierung erfolgen kann.



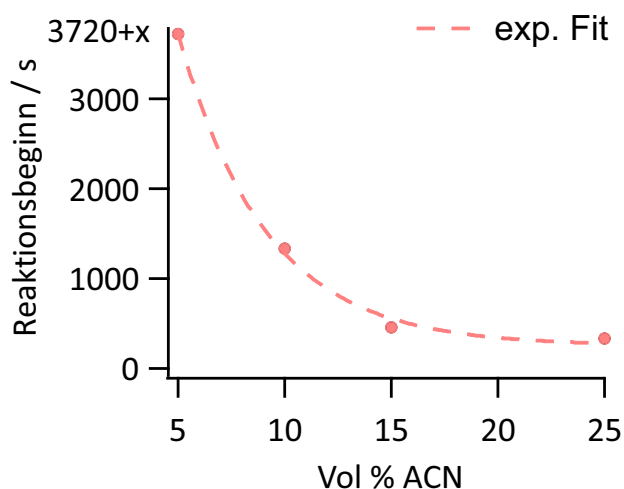
**Abbildung 5.33:** Summe der Emissionsintensitäten des trionischen Emissionspeaks  $T^-$  und des  $E_{11}^-$ -Defektzustands normiert auf die  $S_1$ -Intensität in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril(a), Gesamtemissionsintensität der drei spektralen Komponenten  $S_1$ ,  $E_{11}^-$ -Defektzustand und  $T^-$ -Zustand (b)



**Abbildung 5.34:**  $S_1$ -Extinktion der funktionalisierten SWNT-Suspensionen in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (a), Position des  $S_1$ -Emissionsmaximums der funktionalisierten SWNT-Suspensionen in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (b)

Hinsichtlich der Reaktionskinetik wurde festgestellt, dass diese von der eingesetzten Konzentration

bzw. Volumenanteils des Funktionalisierungsreagenzes abhängt, wie der Zeitpunkt des Reaktionsbeginns in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril in der Auftragung 5.35 zeigt.



**Abbildung 5.35:** Reaktionsbeginn, definiert als Zeitpunkt des Anwachsens der Defektintensität  $E_{11}^-$  in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril

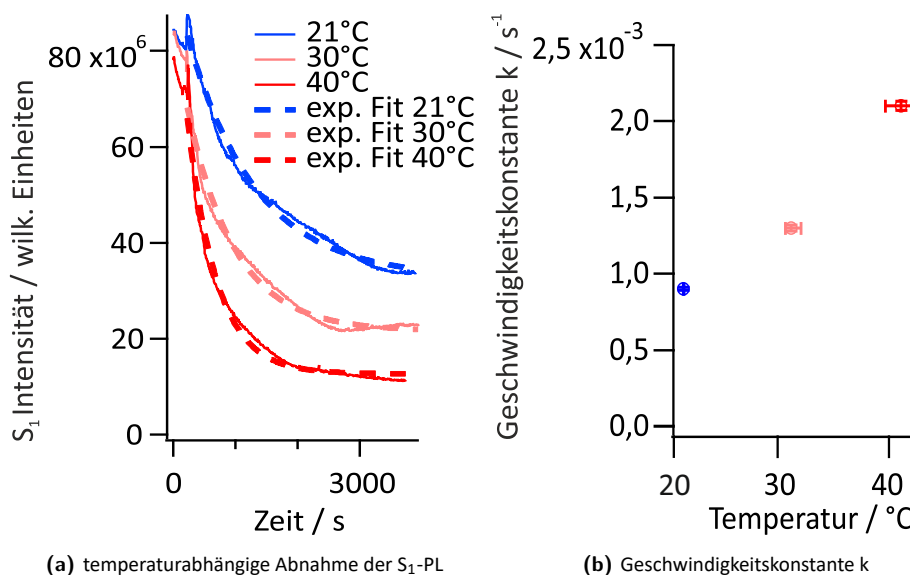
Wie die Abbildung 5.35 verdeutlicht, ist die Reaktionskinetik deutlich abhängig von dem eingesetzten Volumenanteil an Acetonitril. Demnach liegt bezüglich der Reaktionsordnung dieser Form der Funktionalisierung mindestens eine 1. Ordnung vor. Es ist anzumerken, dass die Reaktion bei der Funktionalisierung mit 5 Vol % Acetonitril ab dem Zeitpunkt von 3720 s nicht mehr verfolgt wurde, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt erneut vermessen wurde, weshalb der genaue spätere Zeitpunkt nicht festgestellt werden konnte. Jedoch wurde ersichtlich, dass dieser deutlich später als bei den höheren Volumenanteilen an Acetonitril erfolgte. Wie diese Messreihe gezeigt hat, können Kohlenstoffnanoröhren durch die Verwendung des Reduktionsmittels Natriumdithionit und des basischen Puffers Natriumhydrogencarbonat mit Acetonitril funktionalisiert werden, wobei die diskutierten zwei Defektzustände, der  $E_{11}^-$ -Defektzustand und T-Zustand entstehen. Jedoch ist fraglich in welcher Form Acetonitril an der SWNT-Oberfläche angeordnet ist, d.h. ob wirklich eine echte kovalente Bindung verbunden mit der Erzeugung von  $sp^3$ -Defekten vorhanden ist, was teilweise in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, welche zuvor diskutiert wurden ist oder ob lediglich eine Koordination von Molekülen des Acetonitrils auf der SWNT-Oberfläche erfolgt. Diesbezüglich müssen weiteren Reaktionsansätze und Messreihen durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur reduktiven Funktionalisierung mit Acetonitril, welche erstmals im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurde und demnach keine vergleichbaren Literaturdaten existieren, ist die Art der Koordination der Kohlenstoffnanoröhren mit Halogenalkanen besser untersucht und anhand der Studien von *Kwon et al.* [81] und *Clancy et al.* [80] konnte bestätigt werden, dass hierbei eine echte kovalente Bindung zwischen Halogenalkanen und SWNT-Oberfläche geknüpft wird.

### 5.3.7 Temperaturabhängigkeit

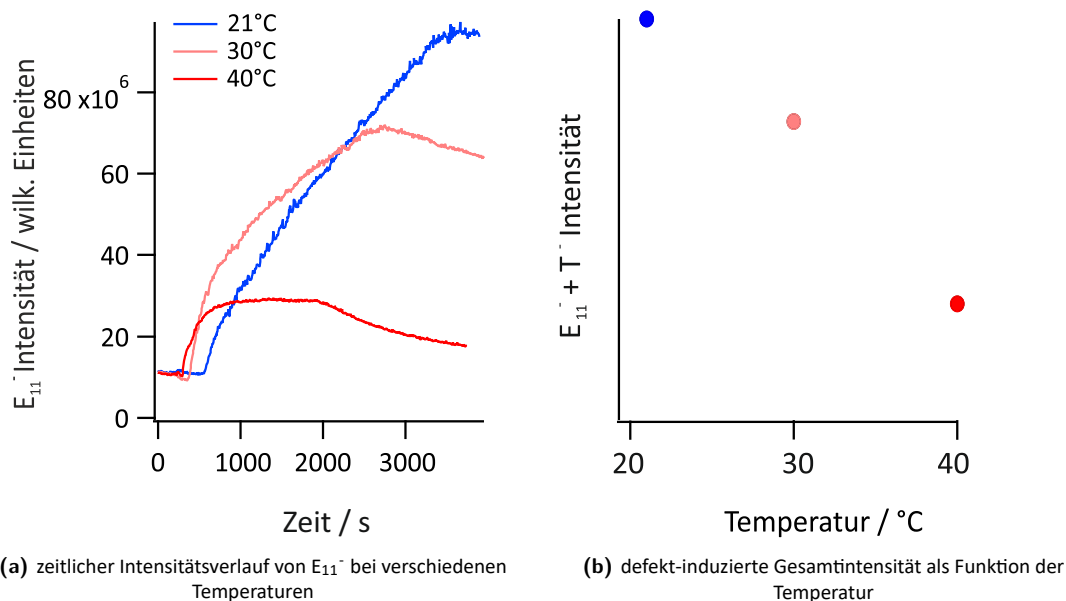
Zur Untersuchung der Kinetik einer Reaktion, ist ein wesentlicher zu analysierender Parameter, der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wurde auch im Rahmen dieser Dissertation unternommen, indem die Kohlenstoffnanoröhren mit 20 Vol % Acetonitril bei 21°C, 30°C

und 40°C funktionalisiert wurden. Der Einfluss der Temperatur auf die reduktive Funktionalisierung mit Acetonitril wurde zum einen anhand des zeitlichen Verlaufs der Intensität des  $S_1$ -PL-Peaks bei den drei verschiedenen Temperaturen von 21°C, 30°C und 40°C analysiert. Hierbei wurde, wie in Abbildung 5.36a dargestellt, die zeitabhängige Intensität des  $S_1$ -Signals mit einem monoexponentiellen Fit angepasst und die jeweilige Geschwindigkeitskonstante ermittelt, welche in Abbildung 5.36b aufgetragen ist.



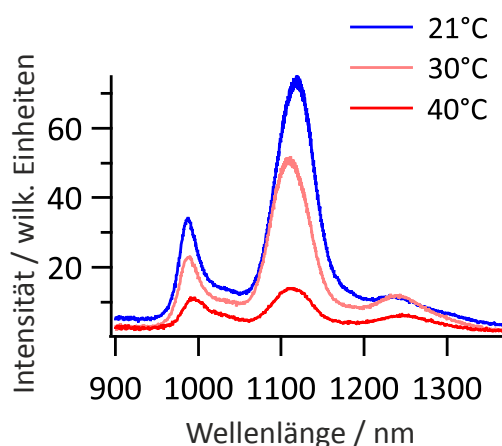
**Abbildung 5.36:** Intensitätsverläufe der  $S_1$ -Emission als Funktion der Zeit bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) mit monoexponentiellen Fits (a), aus den monoexponentiellen Fits in 5.36a resultierende Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) (b)

Wie die Abbildungen 5.36a und 5.36b zeigen, führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zur einer größeren Geschwindigkeitskonstante, d.h. schnelleren Abnahme der  $S_1$ -PL-Intensität. Dies lässt sich anhand der Tatsache erklären, dass es durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer verstärkten Bewegung der Moleküle und demnach zu einer Erhöhung der Anzahl der Stöße zwischen den Reaktanden kommt, weshalb die Geschwindigkeit der Reaktion zunimmt. Jedoch muss hierbei zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und Effizienz der Reaktion unterschieden werden, wie anhand des zeitabhängigen Intensitätsverlaufs des  $E_{11}^-$ -Defektzustands bei den drei verschiedenen Temperaturen, der in der Auftragung 5.37a gezeigt ist, deutlich wird.



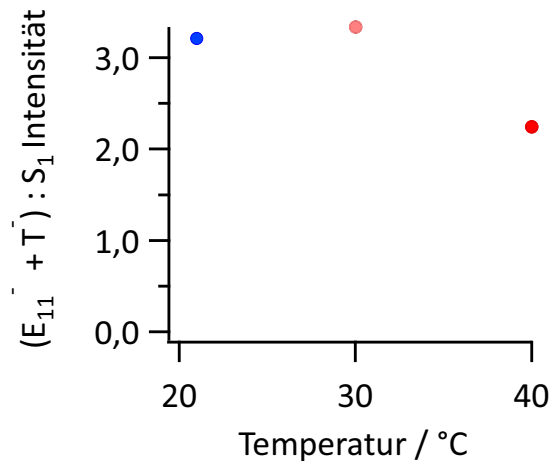
**Abbildung 5.37:** Intensitätsverläufe der  $E_{11}^-$ -PL-Maxima als Funktion der Zeit bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) (a), integrierte Intensität der Defektzustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) (b)

Während der Anstieg des  $E_{11}^-$ -Defektzustands zwar mit Erhöhung der Reaktionstemperatur schneller erfolgt, wie Abbildung 5.37a zeigt, nimmt die terminale PL-Intensität der defektinduzierten Zustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  mit zunehmender Temperatur ab, wie in Abbildung 5.37b dargestellt. Beim Betrachten der PL-Gesamtintensität wird deutlich, dass diese analog der Defekt-PL-Intensität mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt, wie die nachfolgenden PL-Spektren zu Reaktionsende in Abbildung 5.38 zeigen.



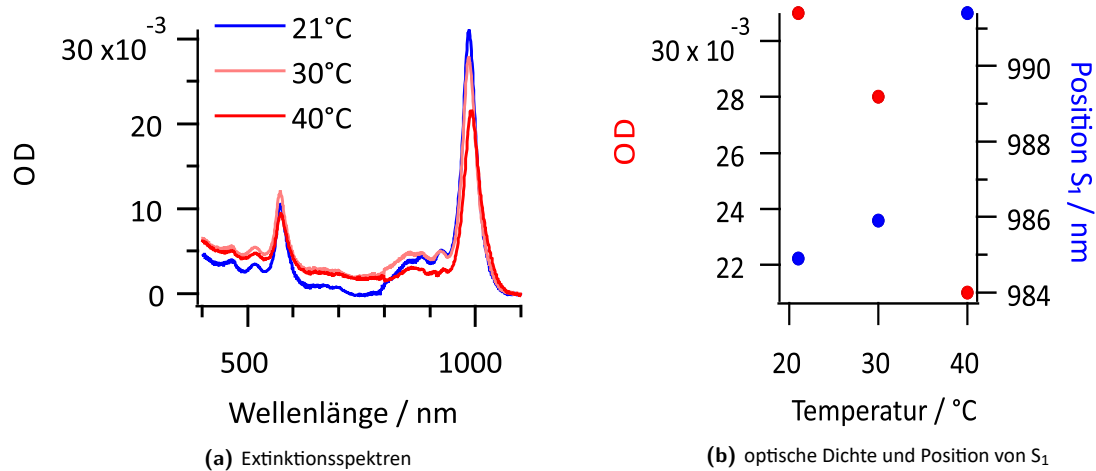
**Abbildung 5.38:** PL-Spektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) zu Reaktionsende

Nun gilt es zu diskutieren, ob die Abnahme der PL-Intensität der Defektzustände durch die Abnahme der Gesamtintensität erklärt werden kann. Dies lässt sich durch eine Normierung der Intensität der Defektzustände auf die  $S_1$ -Intensität feststellen, wie in Abbildung 5.39 dargestellt.



**Abbildung 5.39:** integrierte Intensität der Defektzustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  auf die  $S_1$ -Intensität normiert bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot)

Beim Vergleich der normierten Darstellung in 5.39 mit der unnormierten Intensität der Defektzustände in 5.37b wird deutlich, dass die Intensitätsabnahme der Defektzustände mit zunehmender Reaktionstemperatur durch die Normierung abgeschwächt wird und nun erst bei der Temperatur von 40°C eine Abnahme der Intensität der Defektzustände erfolgt. Dies bedeutet, dass die Abnahme der Gesamtintensität zum Teil die Intensitätsabnahme der Defektzustände mit Erhöhung der Reaktionstemperatur erklärt, jedoch nicht vollständig, da bei der Reaktionstemperatur von 40°C auch bei der normierten Auftragung in 5.39 die PL-Abnahme deutlich vorhanden ist. Zur Klärung der Intensitätsabnahme der Gesamt-PL-Intensität, lässt sich festhalten, dass wie bereits in Kapitel 5.3.6 aufgeführt, eine Funktionalisierung mit 20 Vol % Acetonitril zu einer kolloidalen Destabilisierung der SWNTs führt, was zu einem Ausfällen dieser und demnach zu einer Abnahme der Gesamt-PL-Intensität führt. Dieser Destabilisierungsprozess, welcher durch die zunehmende Reaktionstemperatur beschleunigt wird, kann zudem beim Betrachten der Extinktionsspektren durch eine Abnahme der optischen Dichte und bathochromer Verschiebung des  $S_1$ -Zustands mit zunehmender Reaktionstemperatur beobachtet werden, wie in den nachfolgenden Daten in 5.40 zur Extinktion ersichtlich wird.



**Abbildung 5.40:** Extinktionsspektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) bei Reaktionsende (a), OD und Position des  $S_1$ -Zustands in den Extinktionsspektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den Temperaturen 21°C, 30°C und 40 °C bei Reaktionsende (b)

Dennoch erklären die Intensitätsabnahme der Gesamt-PL-Intensität und die Trends in den Extinktionsspektren nicht vollständig, weshalb die Intensität der defekt-induzierten Zustände bei 40°C abnimmt. Beim Vergleich der Extinktionsdaten in 5.40b mit den normierten PL-Daten in 5.39 kann vermutet werden, dass gegenläufige Prozesse die Effizienz der Funktionalisierung bestimmen. So kann zum einen Teil die Intensitätsabnahme der Defektzustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  durch die kolloidale Destabilisierung erklärt werden, da letztere ebenfalls eine Abnahme der Gesamt- und somit ebenfalls der  $S_1$ -Intensität bewirkt, weshalb die normierte Intensität der Defektzustände bis zur Temperatur von 30°C nicht weiter abnimmt. Dies wird beim Vergleich der unnormierten und normierten PL-Intensitäten der Defektzustände deutlich (Vergleich Abbildung 5.37b und 5.39). Jedoch erfolgt auch bei den normierten PL-Intensitäten der Defektzustände eine Abnahme ab der Reaktionstemperatur von 40°C. Bei Ermittlung der relativen Abnahmen der integrierten  $S_1$ -Intensität und der integrierten PL-Intensität der Defektzustände wird deutlich, dass zwar bei Steigerung von 30°C auf 40°C die Abnahme der relativen  $S_1$ -Intensität um den Faktor von 1,6 größer ist als im Vergleich zur relativen Abnahme der  $S_1$ -Intensität bei der Temperaturerhöhung von 21°C auf 30°C, jedoch ist die Abnahme der integrierten Intensität der Defektzustände um den Faktor 2,4 bei Temperaturerhöhung von 30°C auf 40°C größer als bei der Erhöhung von 21°C auf 30°C, weshalb insgesamt, die normierte integrierte Intensität der Defektzustände abnimmt. Das bedeutet, dass neben der kolloidalen Destabilisierung ein weiterer Prozess erfolgen muss, welcher bei zunehmender Reaktionstemperatur zu einer PL-Intensitätsabnahme der Defektzustände führt, wie in Abbildung 5.37a bereits deutlich wird.

Es wird vermutet, dass durch Zunahme der Reaktionstemperatur das Reaktionsgleichgewicht gemäß des Gesetzes von Le Chatelier zugunsten der Edukte verschoben wird, da es sich bei der Funktionalisierung von SWNTs vermutlich um eine exotherme Reaktion handelt. Letztere Annahme liegt darin begründet, dass die kovalente Funktionalisierung ohne externe Energiezufuhr erfolgt, wie die Messergebnisse der temperaturabhängigen Studien gezeigt haben. Demnach führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zwar anfänglich im Einklang mit der Stoßtheorie [142] [143] zu einer schnelleren Reaktion, weshalb der  $E_{11}^-$ -Defektzustand sich bei Temperatursteigerung früher entwickelt (siehe Abbildung 5.37a), jedoch wird die Reaktion ebenfalls frühzeitig durch die Verschiebung des Gleichgewichts angehalten, was zu einer relativen Abnahme der normierten, integrierten PL-Intensität der Defektzustände (siehe Abbildung 5.39) führt.

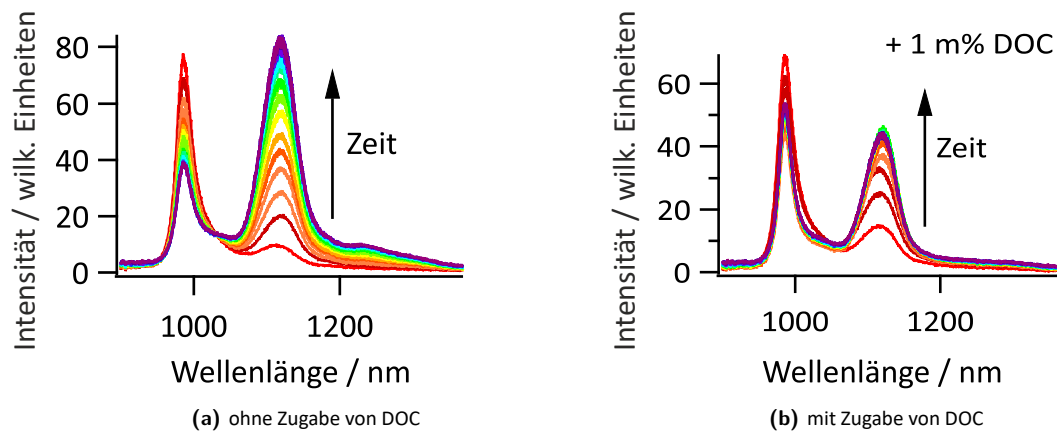
In engem Zusammenhang mit dem Einfluss der Temperatur auf eine chemische Reaktion, steht die Aktivierungsenergie, welche die Barriere für eine chemische Reaktion beschreibt. Diese wurde im Verlauf dieser Arbeit, wie im folgenden Kapitel 5.3.8 dargestellt, ermittelt.

### 5.3.8 thermodynamische Analyse: Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC

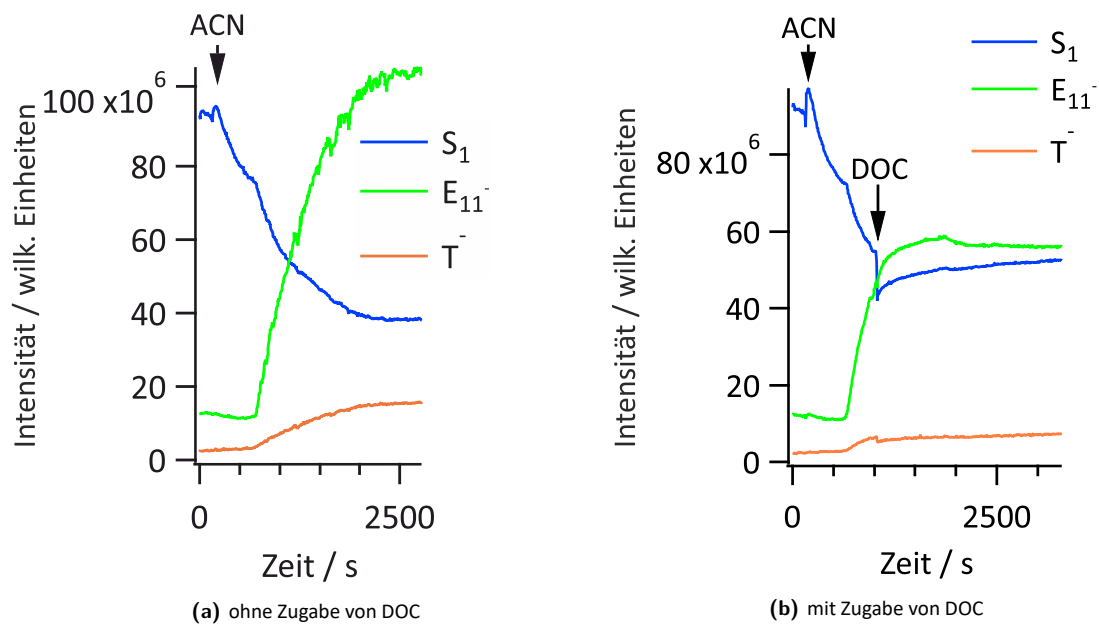
Wie bereits in den Kapiteln 4 und 5 erwähnt und analog den Studien von *He et al.* [8] und *Hilmer et al.* [49] hat das Tensid einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren. So war es *He et al.* [8] möglich die Arylierung von SWNTs mithilfe von Diazoniumsalzen durch die Zugabe des Tensids DOC zu unterbinden. Im Rahmen dieser Dissertation soll nun überprüft werden, ob dieser Reaktionsabbruch durch die Zugabe des Tensids DOC ebenfalls bei der reduktiven Alkylierung möglich ist. Denn dies ist u.a. ein wichtiger Gesichtspunkt im Hinblick auf potentielle Anwendungen wie Einzelphotonenquellen, wobei eine strikte Kontrolle der Defektdichte erfolgen muss aber auch für neue grundlegende Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsmechanismus, wie die Ermittlung der Aktivierungsenergie. Deshalb wurde in diesem Teilprojekt eine Kohlenstoffnanoröhrensuspension mit 20 Vol %



Acetonitril funktionalisiert und der Einfluss der Zugabe von 1 m% DOC auf den Reaktionsansatz untersucht. Die PL-Spektren, der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit und ohne Zugabe von DOC sind in den nachfolgenden Abbildungen 5.41 dargestellt.

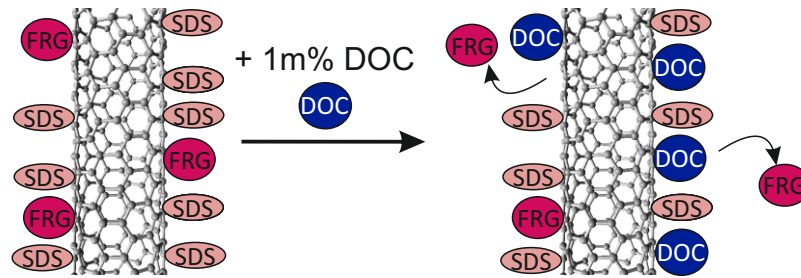


**Abbildung 5.41:** zeitliche Entwicklung der PL-Spektren bei Funktionalisierung mit 20 Vol % Acetonitril ohne Zugabe von 1 m% DOC (a) und mit Zugabe von 1 m% DOC (b)



**Abbildung 5.42:** Intensitätsmaxima als Funktion der Zeit bei Zugabe von 20 Vol % Acetonitril ohne DOC-Zugabe (a) und mit DOC-Zugabe (b)

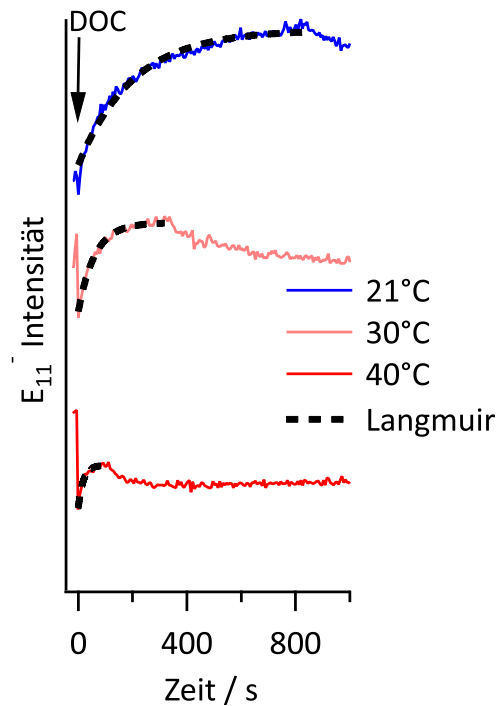
Wie letztere Abbildungen 5.41 und 5.42 zeigen, führt die Zugabe von 1m % DOC zu einer Stagnation der Intensität des Defektzustands und damit frühzeitigem Reaktionsabbruch der reduktiven Alkylierung, was im Einklang mit den Literaturdaten zur Arylierung ist [8]. Durch einen Austausch der linearen SDS-Moleküle durch sperrige DOC-Steroidmoleküle auf der SWNT-Oberfläche, wird eine weitere Funktionalisierung der SWNTs durch Acetonitril unterbunden, wie schematisch in Abbildung 5.43 dargestellt ist. Hierbei sei auf die Strukturformeln in Kapitel 2.1.3 verwiesen.



**Abbildung 5.43:** Verdrängung der linearen SDS-Moleküle und des Funktionalisierungsreagenzes (FRG) an der SWNT-Oberfläche durch sperrige DOC-Moleküle

Führt man nun den Reaktionsabbruch, welcher durch die Adsorption der DOC-Moleküle an der SWNT-Oberfläche hervorgerufen wird, bei verschiedenen Temperaturen durch, sollten sich hierbei Informationen mithilfe der Adsorptionsisothermen über die Aktivierungsenergie der Adsorption bzw. Austauschenergie von DOC auf der SWNT-Oberfläche erhalten lassen.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Dissertation, eine Messreihe durchgeführt, wobei zu mit 20 Vol % funktionalisierten SWNT-Suspensionen, 1 m% DOC, bei den verschiedenen Temperaturen von 21°C, 30°C, und 40°C, hinzugegeben wurde. Sodann wurden die zeitabhängigen Intensitätsverläufe des  $E_{11}^-$ -Defektzustands gegenübergestellt, wie in Abbildung 5.44 zu sehen ist. Zur besseren Vergleichbarkeit der Intensitätsverläufe wurde der Zeitpunkt, wobei das jeweilige Intensitätsminimum nach erfolgter DOC-Zugabe vorhanden ist, auf den Nullwert gesetzt. Es wird deutlich, dass nach erfolgter Zugabe von DOC die Intensität des Defektzustands zunächst abrupt abfällt und sodann über ein gewisses Zeitfenster bis zu einem Sättigungswert ansteigt. Dieser erneute Intensitätsanstieg des  $E_{11}^-$ -Defektzustands, kann als Austausch von SDS und noch nicht reagierter Moleküle des Funktionalisierungsreagenzes durch DOC-Moleküle verstanden werden, weshalb dieser Anstieg in erster Näherung ein gutes Maß für die Adsorption von DOC auf der SWNT-Oberfläche ist und demnach mit einer Langmuir-Adsorptionsisothermen [144] [143] angepasst werden kann.



**Abbildung 5.44:** zeitabhängige Intensitätsverläufe des  $E_{11}$ -Defektzustands der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot); der Pfeil markiert die Zugabe von 1 m% DOC, die gestrichelten Linien die Langmuir-Adsorptionsisotherme

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Langmuir-Adsorptionsisotherme die einfachste, physikalische Adsorptionsisotherme beschreibt und demnach gewisse Näherungen beinhaltet. [143] So sind alle aktiven Stellen auf der SWNT-Oberfläche gleichwertig, es kann ausschließlich eine monomolekulare Bedeckung erfolgen und die adsorbierten Teilchen wechselwirken nicht miteinander. Diese Annahmen sind gültig für die Adsorption in verdünnten Lösungen, wie im Falle dieser Dissertation.

Aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen erhält man sodann die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten, welche in der Tabelle 5.1 aufgeführt sind.

Geschwindigkeitskonstante $k_{Temp}$	Geschwindigkeitskonstante [ $s^{-1}$ ]
$k_{21^{\circ}C}$	$0,005 \pm 0,00017$
$k_{30^{\circ}C}$	$0,016 \pm 0,0007$
$k_{40^{\circ}C}$	$0,054 \pm 0,0062$

**Tabelle 5.1:** aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen resultierende Geschwindigkeitskonstanten mit den Standardabweichungen bei den verschiedenen Temperaturen an mit Acetonitril funktionalisierten SWNTs

Aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten, wird deutlich, dass diese mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß im Einklang mit der Stoßtheorie [142] [143], ansteigen. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der inversen Temperatur, lässt sich mithilfe der sogenannten Arrhenius-Auftragung [143], die Aktivierungsenergie aus der Steigung ermitteln.

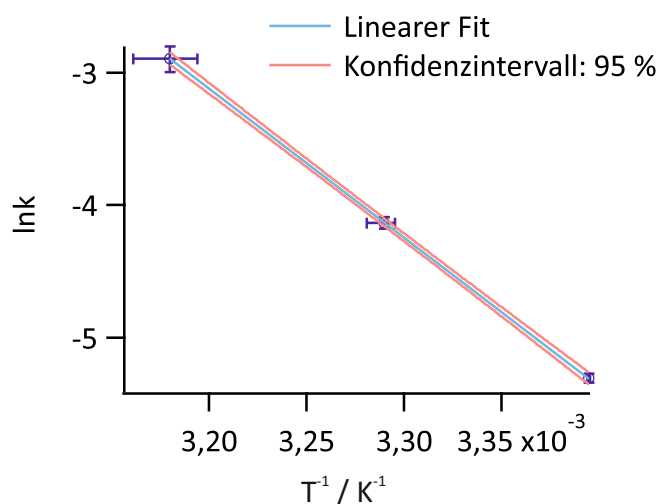
Die Arrhenius-Beziehung lautet:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT} \quad (5.1)$$

mit der universellen Gaskonstante  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , der Temperatur  $T$  und dem präexponentiellen Faktor  $A$ . Durch Umformen erhält man für die Steigung  $m$ :

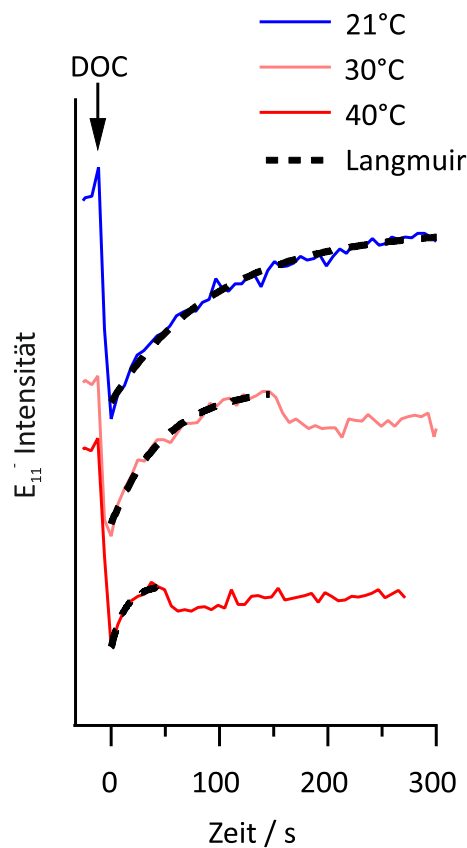
$$m = \frac{\ln(k)}{T} = \frac{-E_A}{R} \quad (5.2)$$

Hierbei müssen die Standardabweichungen der Geschwindigkeitskonstanten, sowie der Temperaturwerte berücksichtigt werden. Die Arrhenius-Auftragung ist in folgender Abbildung 5.45 dargestellt.



**Abbildung 5.45:** Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten zur Adsorption von DOC mit linearer Anpassung und Konfidenzintervall von 95 % mit Berücksichtigung der Standardabweichungen

Aus der Arrhenius-Auftragung ergibt sich gemäß Gleichung 5.2 für die Adsorptionsenergie von DOC unter Einsatz des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril ein Wert von  $92,03 \pm 4,4 \text{ kJ/mol}$ . Die identische Messreihe und Analysenmethodik wurde für SWNT-Suspensionen, welche mit 1-Iodbutan funktionalisiert wurden, angewandt. Da hierbei die Adsorption von DOC die Funktionalisierungsreaktion beendet, sollten ähnliche Werte für die Aktivierungs-, bzw. Austauschenergie von DOC erhalten werden. Die zeitabhängigen Intensitätsverläufe des  $E_{11}^-$ -Defektzustands bei den drei verschiedenen Temperaturen 21°C, 30°C und 40°C sind in dem nachfolgenden Graphen 5.46 dargestellt.



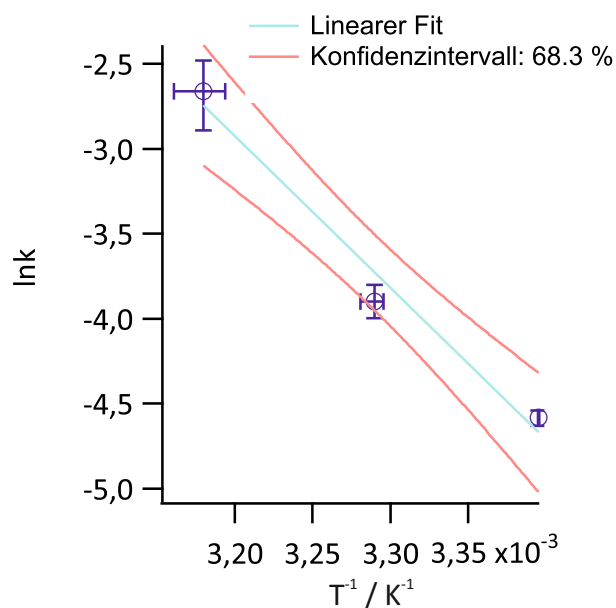
**Abbildung 5.46:** zeitabhängige Intensitätsverläufe des  $E_{11}^-$ -Defektzustands der mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot); der Pfeil markiert die Zugabe von 1 m% DOC, die gestrichelten Linien die Langmuir-Adsorptionsisotherme

Die Geschwindigkeitskonstanten werden analog der mit Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen, anhand der Langmuir-Adsorptionsisothermen erhalten und sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Geschwindigkeitskonstante $k_{Temp}$	Geschwindigkeitskonstante [ $s^{-1}$ ]
$k_{21^\circ C}$	$0,010 \pm 0,0004$
$k_{30^\circ C}$	$0,020 \pm 0,002$
$k_{40^\circ C}$	$0,070 \pm 0,016$

**Tabelle 5.2:** aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen resultierende Geschwindigkeitskonstanten mit den Standardabweichungen bei den verschiedenen Temperaturen für die Adsorption von DOC an mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNTs

Durch die Arrhenius-Auftragung in 5.47, erhält man für die Aktivierungsenergie der DOC-Adsorption an der funktionalisierten SWNT-Oberfläche einen Wert von  $74,4 \pm 21,2$  kJ/mol.



**Abbildung 5.47:** Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten zur Adsorption von DOC mit linearer Anpassung und Konfidenzintervall von 68,3 % unter Berücksichtigung der Standardabweichungen

Wie dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der mit Acetonitril und 1-Iodbutan funktionalisierten SWNT-Suspensionen zu entnehmen ist, verfügen diese über geringfügig größere Werte im Falle der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan. Demnach erfolgt der Austausch der SDS-Moleküle und der nicht reagierten Acetonitril- bzw. Iodbutanmoleküle schneller, als im Vergleich zur Verdrängung der reinen Acetonitrilmoleküle. Dies wird auch beim Ermitteln der Aktivierungsenergie deutlich, welche mit einem Wert von  $74,4 \pm 21,2$  kJ/mol geringer ist, als bei der SWNT-Suspension, welche ausschließlich mit Acetonitril funktionalisiert wurde und einen Wert von  $92,03 \pm 4,4$  kJ/mol aufweist. Jedoch wird aus der Auftragung 5.47 durch die erforderliche Benutzung des Konfidenzintervalls mit einer Güte von 68,3 % und aus der größeren Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten, wie in Tabelle 5.2 gezeigt, ersichtlich, dass die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet sind. Dies könnte von dem Umstand herrühren, dass im Gegensatz zur ausschließlichen Funktionalisierung mit Acetonitril im Falle der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan, wobei Acetonitril als Cosolvens verwendet wird, ein wesentlich komplexerer Vorgang erfolgt, da neben dem 1-Iodbutan, ebenfalls das Acetonitril fähig ist,  $sp^3$ -Defekte auf der SWNT-Oberfläche zu erzeugen und demnach beide Moleküle durch DOC verdrängt werden müssen, damit hieraus ein Abbruch der Funktionalisierungsreaktion resultiert.

Um die Eignung der angewandten Methodik, d.h. die Aktivierungsenergie der Adsorption von DOC anhand des Verhaltens der Defektintensität  $E_{11}^-$  bei Reaktionsabbruch der Funktionalisierungsreaktion zu bestimmen, ist ein Vergleich mit Literaturdaten zur Adsorption von Dispergiermitteln an Kohlenstoffnanoröhren erforderlich.

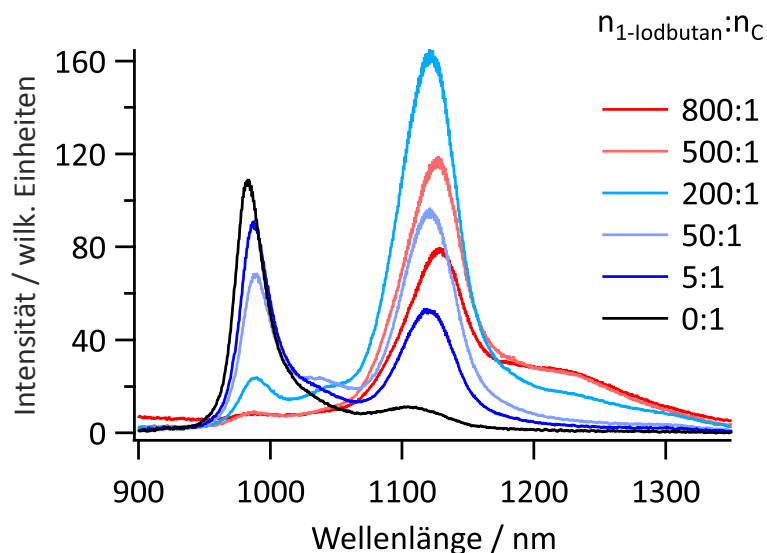
Zunächst erfolgt ein Vergleich mit Aktivierungsenergien gängiger Reaktionen in Lösung, wobei die Datenbank aus *Atkins et al.* [143] herangezogen wird. Hierbei liegen die Werte typischer Aktivierungsenergien von Reaktionen im wässrigen Medium im Bereich von 38 bis 100 kJ/mol. Beim Vergleich dieser Werte mit den ermittelten Werte im Rahmen dieser Dissertation mit  $92,03 \pm 4,4$  kJ/mol und  $74,4 \pm 21,2$  kJ/mol wird deutlich, dass letztere im Rahmen der charakteristischen Werte für Aktivierungsenergien für Reaktionen im wässrigen Medium liegen, was die Eignung der angewandten Methodik

zur Ermittlung der Aktivierungsenergie von DOC auf den funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren bekräftigt. Führt man einen Vergleich mit spezielleren Systemen durch, so muss hierbei auf verwandte Systeme zurückgegriffen werden, da unseres Wissens nach keine Studien zur Ermittlung der Adsorptionsenergie bzgl. der Adsorption von Tensiden an funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren existieren. Hierbei sei die Studie von *Albertorio et al.* [145] erwähnt, welche Adsorptions- und Desorptionsprozesse von DNA-Oligomeren an die SWNT-Oberfläche untersuchten. Analog der DOC-Moleküle handelt es sich bei den DNA-Oligomeren ebenfalls um amphiphile Moleküle. In Abhängigkeit vom jeweiligen Basentyp erhalten sie Aktivierungsenergien der Desorption dieser Moleküle von der SWNT-Oberfläche von  $61,9 \pm 4,6$  kJ/mol bis  $102 \pm 1$  kJ/mol. Da es sich im Falle der Messreihe dieser Dissertation um einen Austauschprozess von Natriumdodecylsulfat- durch DOC-Moleküle handelt sind Studien, welche sich mit dem Austausch von Tensiden durch DNA-Moleküle (Oligo-Cytosin Bausteinen) auseinanderzusetzen relevant. Diese erhalten Enthalpiewerte für den Austauschprozess von  $-17,4$  bis  $34,5$  kJ/mol bei  $25^\circ\text{C}$  [146]. Die negativen Enthalpiewerte, welche für kurze DNA-Einheiten erhalten wurden, verdeutlichen hierbei die unterschiedliche Wechselwirkungsenergie zwischen den Natriumcholat-Molekülen und den DNA-Einheiten mit der Kohlenstoffnanoröhre. *Brunecker et al.* [147] führten ebenfalls Studien zur Ermittlung der Adsorptionenthalpie von DNA-Oligomeren an Kohlenstoffnanoröhren durch, wobei in Abhängigkeit der Größe des Oligomers Aktivierungsenergien von 35 bis 106 kJ/mol erhalten wurden. Vergleicht man nun die Werte der Aktivierungsenergie wie sie im Rahmen dieser Dissertation mit  $92,03 \pm 4,4$  kJ/mol und  $74,4 \pm 21,2$  kJ/mol erhalten wurden, so lässt sich festhalten, dass diese zwar im ähnlichen Wertebereich, wie die Studien von *Albertorio et al.* [145] und *Brunecker* [147] liegen, jedoch ein Vergleich aufgrund der Unterschiedlichkeit des Systems sich als schwierig gestaltet. Zudem stellt sich die Frage, ob es sich bei dem Adsorptionsprozess der DOC-Moleküle an die funktionalisierten SWNTs um eine Chemisorption oder Physisorption handelt. Gemäß der IUPAC-Kriterien [148], benötigen Prozesse der Chemisorption eine Aktivierungsenergie, weshalb die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorption und Desorption bei höherer Temperatur schneller erfolgt. Da wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, die Wechselwirkung zwischen Tensid-Molekülen und Kohlenstoffnanoröhren rein auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen und hydrophoben Wechselwirkungen beruht, ist von einer Physisorption, bei welcher keine Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens erfolgt, auszugehen. Da es sich jedoch beim vorliegenden System um eine kovalent funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhre handelt, an welche die Tensid-Moleküle adsorbieren und demnach ein wesentlich komplexeres System vorliegt, ist es schwierig bezüglich der Prozesse differenzieren zu können. Die hohe Aktivierungsenergien im Fall dieser Dissertation könnten auf die Gegebenheit zurückzuführen sein, dass neben dem Austausch der SDS-Moleküle eine zusätzliche Barriere durch die Abschirmung der vorhandenen Acetonitril bzw. Iodbutan-Moleküle existiert, welche zu einer Steigerung der Aktivierungsenergie der Adsorption beiträgt. Das in dieser Arbeit durchgeführte Verfahren zur Ermittlung der Aktivierungsenergie von Tensidmolekülen an kovalent funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren muss demnach durch weitere Studien aufgrund seiner Komplexität bestätigt werden, jedoch eignet es sich gut für eine erste Näherung, wie der Vergleich der erhaltenen Aktivierungsenergien mit gängigen Werten gezeigt hat und es verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Effizienz der kovalenten Funktionalisierung vom jeweils verwendeten Tensid.

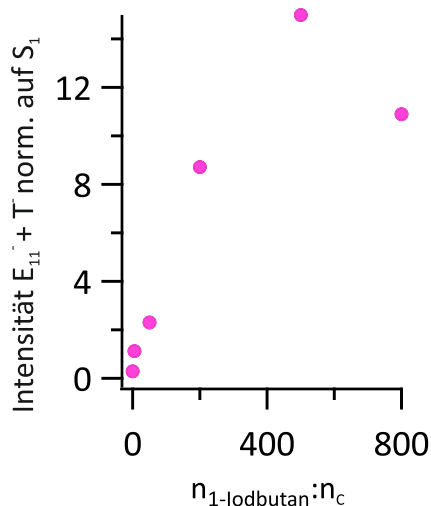
### 5.3.9 Kinetik Modell: Folgereaktion

In Kapitel zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung 5.3.1 wurden bereits die zeitabhängigen Intensitätsverläufe der drei emittierenden PL-Zustände, d.h. des intrinsischen  $S_1$ -Zustands und der zwei defekt-induzierten Emissionen des  $E_{11}^-$ - und hypothetischen, negativen Trion-

Zustands, gezeigt. In diesem Unterkapitel gilt es nun diese Intensitätsverläufe im Hinblick auf kinetische Fragestellungen zu interpretieren. Dies wurde anhand der reduktiven Alkylierung, wobei 1-Iodbutan als Funktionalisierungsreagenz in verschiedenen Stoffmengen bezogen auf die Stoffmenge des Kohlenstoffs verwendet wurde, unternommen. Um den ausschließlichen Einfluss der Stoffmenge von 1-Iodbutan auf die Funktionalisierung ermitteln zu können, wurde für alle Reaktionsansätze stets die gleiche Menge des Cosolvens Acetonitril mit 9 Vol % Acetonitril verwendet, da wie Kapitel



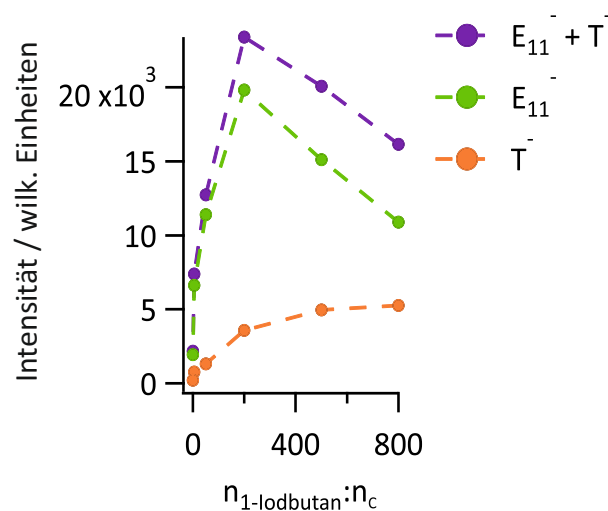
**Abbildung 5.48:** PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff



**Abbildung 5.49:** Defekt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff normiert auf die PL-Intensität des  $S_1$ -Zustands

Es stellt sich nun die Frage, weshalb die Intensität der defekt-induzierten Zustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  ab dem Stoffmengenverhältnis von 500:1 abnimmt. Hierzu werden die unnormierten Intensitäten der einzelnen Signalbeiträge, d.h. die Intensität des  $E_{11}^-$ -Zustands und des  $T^-$ -Zustands separiert voneinander betrachtet, was in Abbildung 5.50 aufgetragen ist.

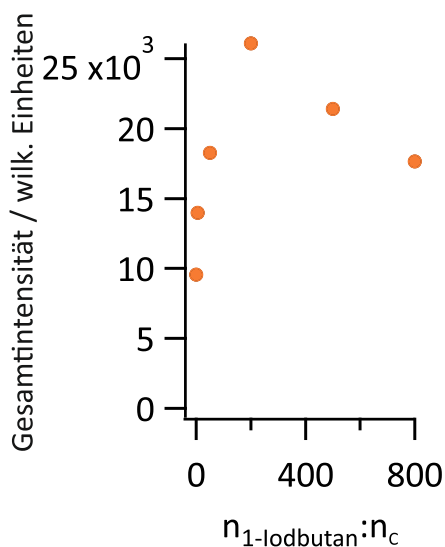




**Abbildung 5.50:** Defekt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff separiert in die Intensität des  $E_{11}^-$ , des trionischen  $T^-$ -Zustands und der Summe beider Defektzustände

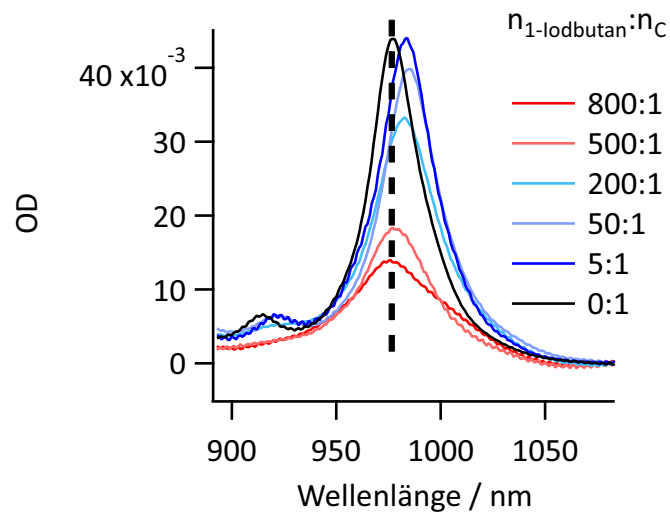
Abbildung 5.50 zeigt, dass als Ursache für die Abnahme der normierten Gesamtintensität der Defektzustände in 5.49 die Abnahme der  $E_{11}^-$ -Intensität ab dem Stoffmengenverhältnis von 500:1 zu sehen ist, da die Intensität des Trions mit steigender Stoffmenge an 1-Iodbutan kontinuierlich zunimmt, wie 5.50 verdeutlicht. Demnach findet analog der Funktionalisierung mit Acetonitril (siehe Kapitel 5.3.6) eine teilweise Übertragung der Emissionsintensität vom  $E_{11}^-$ -Zustand auf den trionischen Zustand statt, was durch die Tatsache erklärt werden kann, dass ab einer gewissen Defektdichte, die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, im identischen reduzierten Potential des  $sp^3$ -Defekts neben einem mobilen Exziton ein Elektron zu lokalisieren, weshalb dieses als Quasi-Dreipartikelteilchen, d.h. als Trion, strahlend rekombinieren kann. Letztere Annahme ist in Übereinstimmung mit den Studien von *Kwon et al.* [81] [131].

Jedoch nimmt, wie schon in den PL-Spektren in 5.48 erkennbar, die PL-Gesamtintensität ab dem Stoffmengenverhältnis von 500:1 ab, wie in dem Graphen 5.51 bestätigt. Im Gegensatz zur Funktionalisierung mit Acetonitril, wobei die Abnahme der PL-Gesamtintensität aus der Destabilisierung der SWNTs resultiert, bestätigt durch den bathochrome Shift des  $S_1$ -Zustands in der Extinktion, kann dieser im Falle der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan nicht beobachtet werden. Wie der Ausschnitt der Extinktionsspektren in 5.52 zeigt, erfolgt mit zunehmender Stoffmenge an eingesetztem 1-Iodbutan zwar eine Abnahme der  $S_1$ -Oszillatorstärke, jedoch ist statt der bathochromen Verlagerung der  $S_1$ -Extinktion, eine hypochrome Verschiebung erkennbar. Diese hypochrome Verschiebung der  $S_1$ -Extinktion mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad wurde bei der Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen von *Zhang et al.* [73] beobachtet und ist zusammen mit der Abnahme der  $S_1$ -Oszillatorstärke auf die Erzeugung von  $sp^3$ -Defektstellen zurückzuführen, wobei Valenzelektronen lokalisiert werden und demnach ab einem gewissen Funktionalisierungsgrad keine Lichtanregung mehr möglich ist. Die Tatsache, dass im Falle der Funktionalisierung mit Acetonitril dieser hypochrome Shift nicht beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 5.34a), könnte darauf zurückzuführen sein, dass dieser durch die Destabilisierung der SWNTs mit zunehmendem Gehalt an Acetonitril überlagert wird und demnach nicht erfasst werden kann.



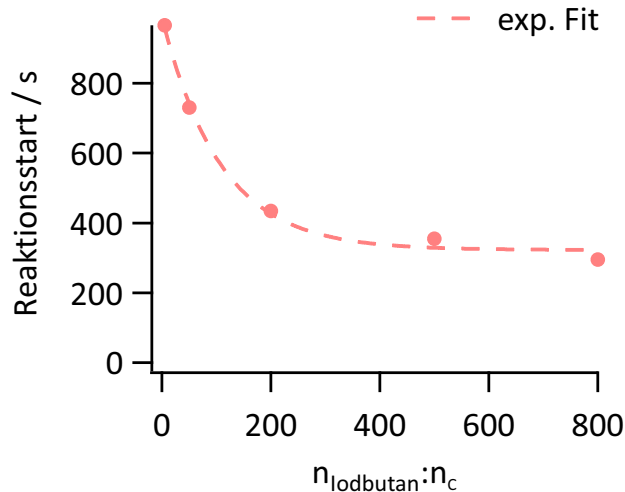
**Abbildung 5.51:** Gesamt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff

Die Extinktionsspektren in 5.52 wurden zur Vergleichbarkeit auf die optische Dichte bei der Wellenlängenposition von 1084 nm normiert, da an dieser energetischen Position von keiner weiteren Extinktion ausgegangen werden kann. Zudem erfolgte eine Korrektur des Offsets der Spektren, da aufgrund der ineffizienten Hintergrundkorrektur eine negative optische Dichte erhalten wurde. Als Ursache für die ineffiziente Hintergrundkorrektur der Extinktionsspektren aller alkylierten SWNT-Suspensionen dieser Dissertation ist der Tatsache geschuldet, dass neben dem Funktionalisierungsreagenz und den SWNTs, auch die Solventien, wie u.a. Acetonitril und die Natriumdithionitlösung mit umgesetzt werden und demnach deren Änderung in der Extinktion nicht berücksichtigt werden konnte. Als Referenz zu den funktionalisierten SWNT-Suspensionen diente eine hergestellte Lösung aus 1 m%iger SDS-Lösung, zu welcher die identischen Reduktionslösungen und Funktionalisierungsreagenzien, wie im Falle der funktionalisierten SWNT-Lösungen, gegeben wurden. Jedoch fand mit der Abwesenheit von SWNTs keine Reaktion statt, weshalb die Änderung der Extinktion durch deren Verbrauch nicht ermittelt werden konnte. Da jedoch bei der Auswertung der optischen Dichte der funktionalisierten SWNT-Suspensionen nur die relativen OD-Werte und Position des  $S_1$ -Zustands entscheidend sind, sind die jeweiligen Referenzen angemessen. Zudem lässt sich anmerken, dass folgernd aus der ineffizienten Hintergrundkorrektur bezüglich der Existenz einer Extinktion der defekt-induzierten Zustände keine Aussagen getroffen werden können.



**Abbildung 5.52:** optische Dichte des  $S_1$ -Zustands der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff

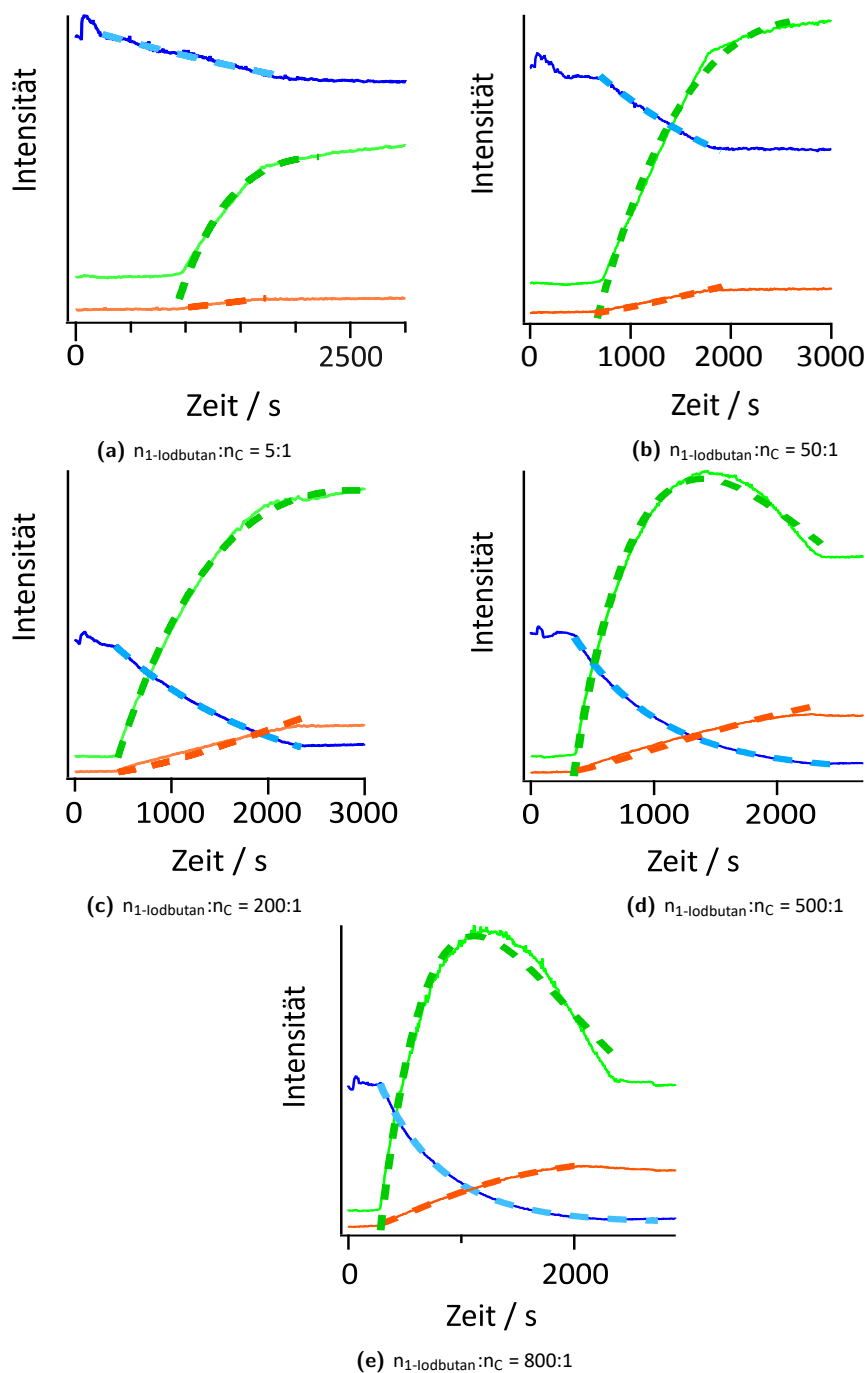
Analog der Funktionalisierung mit Acetonitril, wurde der Zeitpunkt des Reaktionsstarts ermittelt. Wie Abbildung 5.53 zeigt, erfolgt dieser in Übereinstimmung mit der Funktionalisierung mit Acetonitril mit zunehmenden Gehalt des Funktionalisierungsreagenzes früher.



**Abbildung 5.53:** Reaktionsstart der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan als Funktion des Stoffmengenverhältnisses zu Kohlenstoff

Die zentrale Motivation der Messreihe mit 1-Iodbutan war jedoch die Konzentrationsabhängigkeit der Funktionalisierungsreaktion zu untersuchen, um damit Rückschlüsse auf die Kinetik schließen zu können. Demnach wurden die zeitabhängigen Intensitätsverläufe der drei Emissionszustände für die verschiedenen Stoffmengenverhältnisse von 1-Iodbutan zu Kohlenstoff, welche in den Graphen 5.54 dargestellt sind, untersucht und interpretiert. Die Intensitätsmaxima wurden mithilfe eines Igor-Prozessors ermittelt, wobei für jedes Spektrum der Maximalwert in dem jeweiligen Wellenlängeninkrement

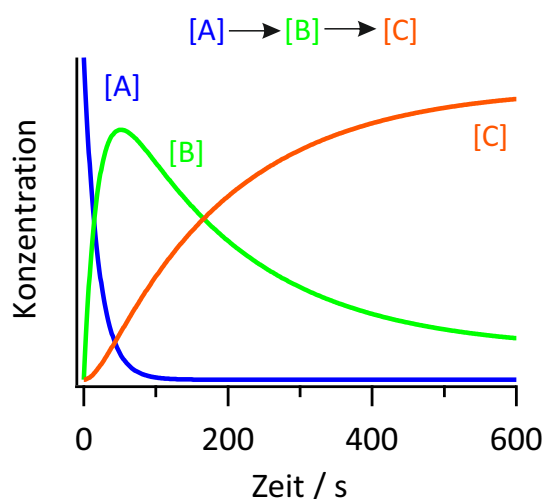
ausgegeben wurde. Nahezu identische PL-Intensitätsverläufe der spektralen Komponenten wurden von Kwon *et al.* [81] erhalten, wobei jedoch keine Interpretation der Reaktionsverläufe erfolgte.



**Abbildung 5.54:** zeitliche Entwicklung der PL-Intensitätsmaxima  $S_1$  (blau),  $E_{11}^-$  (grün) und Trion  $T^-$  (orange), bei Funktionalisierung mit 9 Vol % Acetonitril und 1-Iodbutan in den Stoffmengenverhältnissen  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 5:1$  (a), 50:1 (b), 200:1 (c), 500:1 (d), und 800:1 (e) mit den Fitfunktionen als gestrichelte Linien dargestellt

Es stellte sich heraus, dass der Abfall der  $S_1$ -Intensität (blau) gut mit einem Monoexponenten angenähert werden kann. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass der Startwert der monoexponentiellen Fitfunktion, stets an den Datenpunkt gesetzt wurde, welcher den signifikanten Abfall der  $S_1$ -Intensität markiert. Die jeweiligen Fitkurven sind in den Abbildungen 5.54 als gestrichelte Linien dargestellt.

Ursächlich für die Abnahme der  $S_1$ -Intensität ist das Fangen mobiler Exzitonen an den  $sp^3$ -Defektzentren, welche aus der Anbringung von Alkylketten an der SWNT-Oberfläche resultieren. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, entstehen durch die  $sp^3$ -Defekte neue optisch dipolerlaubte Zustände, welche sich energetisch unterhalb der Niveaus der dunklen Exzitonen befinden. Da resultierend aus der zunehmenden Defektdichte die Exzitonen-Phononen-Kopplung an funktionalisierten Kohlenstoffen erhöht ist, führt diese zu einer starken Lokalisierung der Exzitonen an den  $sp^3$ -Defektzentren, weshalb dunkle Exzitonen durch einen nicht-strahlenden Übergang in den neuen defekt-induzierten  $E_{11}^-$ -Zustand (grün) gelangen und von diesem strahlend, bathochrom verschoben zum  $S_1$ -Zustand rekombinieren können [25]. Da auf diese Weise die dunklen Exzitonen für strahlende Rekombinationsprozesse gewonnen werden können, hat dies eine Erhöhung der PL-Intensität zur Folge. Wie die Graphen in 5.54 veranschaulichen, beginnt die PL-Intensität des  $E_{11}^-$ -Zustands anzusteigen, sobald der monoexponentielle Abfall der  $S_1$ -Intensität erfolgt ist. Auffallend ist die Beobachtung, dass mit zunehmender Stoffmenge von 1-Iodbutan, d.h. konkret ab dem Stoffmengenverhältnis von  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 500:1$  eine Abnahme der PL-Intensität des  $E_{11}^-$ -Zustands erfolgt. Bei zugleichiger Betrachtung des Verlaufs der PL-Intensität des hypothetischen Trionsignals (orange) kann hierbei folgender Zusammenhang, welcher im Einklang mit den Studien von *Kwon et al.* [81] ist, verdeutlicht werden. Diese postulieren, dass ab einer gewissen Defektdichte, neben einem mobilen Exziton zusätzlich ein freies Elektron, welches zahlreich aufgrund der reduktiven Bedingungen der Reaktion auf der SWNT-Oberfläche vorhanden sind, im selben identischen  $sp^3$ -Defekt gefangen werden kann und demnach, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, ein negatives Trion entsteht, welches ebenfalls bathochrom zu  $S_1$  verschoben, strahlend rekombinieren kann. Die Voraussetzung, dass das trionische Signal erst ab einer gewissen Defektdichte detektiert werden kann, ist in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten PL-Intensitäten der Defektzustände in 5.50 und mit den zugehörigen PL-Intensitätsverläufen in 5.54, da die PL-Intensität des Trions mit zunehmender Stoffmenge an 1-Iodbutan ansteigt, während konträr zu diesem Anstieg der Abfall der PL-Intensität des  $E_{11}^-$ -Zustands erfolgt. Diese beobachtete Verlagerung der PL-Intensität von  $S_1$  zu  $E_{11}^-$  und schließlich zum  $T^-$ -Zustand, ist stimmig mit dem Modell einer Folgereaktion, wie in 5.55 dargestellt, wobei ein Edukt A über die Bildung eines Zwischenprodukts B in ein Endprodukt C umgewandelt wird.



**Abbildung 5.55:** Reaktionsprofil einer klassischen Folgereaktion mit den Konzentrationen von Edukt A, Zwischenprodukt B und Endprodukt C als Funktion der Zeit; selbst gezeichnet nach [142]

Bei dem Reaktionsprofil einer klassischen Folgereaktion, liegen die folgenden Gleichungen zugrunde

[142]. Die Konzentration von Edukt A zum Zeitpunkt t wird durch einen monoexponentiellen Zerfall mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$

$$[A] = [A]e^{-k_1 t} \quad (5.3)$$

beschrieben.

Die Konzentration des Zwischenprodukts B zum Zeitpunkt t setzt sich aus dessen Bildung aus A mit der Zerfallsgeschwindigkeit  $k_1$  und dem Zerfall von B zum Endprodukt C mit der Bildungsgeschwindigkeit  $k_2$  von C zusammen:

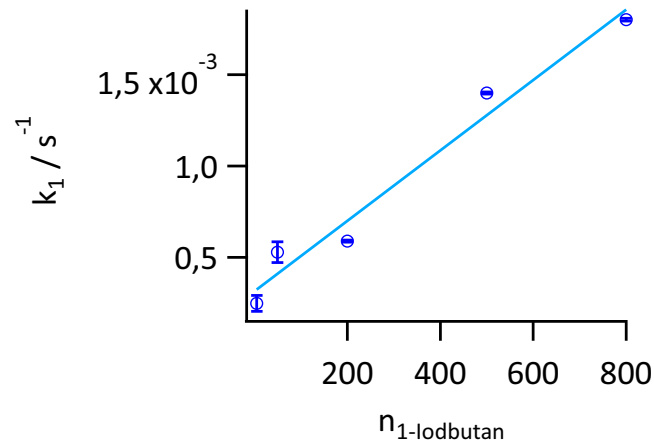
$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0 \quad (5.4)$$

Die Konzentration des Endprodukts C erhält man sodann mit folgendem Zusammenhang:

$$[C] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right) [A]_0 \quad (5.5)$$

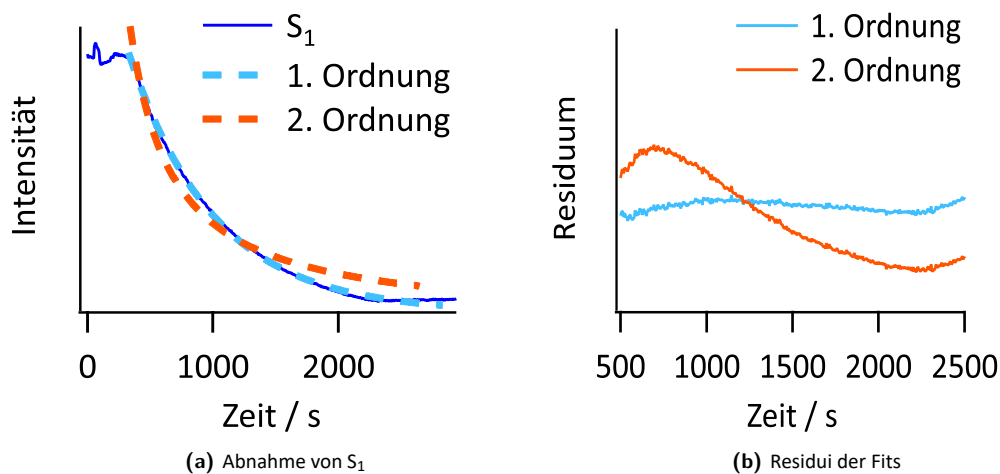
Um das Modell der Folgereaktion auf die zeitabhängigen PL-Intensitätsverläufe der drei spektralen Komponenten anzuwenden, wurden diese in den definierten Zeitabschnitten mit Fitfunktionen basierend auf den jeweiligen Gleichungen in (5.3), (5.4) und (5.5) angenähert. Die hieraus resultierenden Fitkurven sind in den Auftragungen in 5.54 als gestrichelte Kurven ersichtlich. Hierbei wurde für die Fitkoeffizienten die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , welche aus der monoexponentiellen Abnahme des  $S_1$ -Zustands resultierte, in (5.4) eingesetzt und somit  $k_2$  erhalten, welches sodann zusammen mit  $k_1$  in (5.5) berücksichtigt wurde.

Wie die Fitkurven in 5.54 zeigen, ist in erster Näherung eine gute Übereinstimmung zwischen diesen und den Messdaten erkennbar, woraus geschlossen werden kann, dass das kinetische Modell der Folgereaktion den Reaktionsverlauf der reduktiven Alkylierung gut beschreibt und demnach die Überlegungen von *Kwon et al.* [81] bezüglich des Transfers der PL-Intensität auf den zweiten defekt-induzierten Zustand, stimmig sind. Auch wird deutlich, dass mit zunehmender Stoffmenge von 1-Iodbutan, d.h. höherer  $sp^3$ -Defektdichte, die Intensität des  $S_1$ -Zustands schneller und auf einen niedrigeren Endwert abfällt. Während die  $S_1$ -Intensitätsabnahme bis zur Stoffmenge von  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 50:1$  ein lineares Verhalten zeigt, gehorcht sie ab dem Verhältnis von 200:1 einem Monoexponenten. Die schnellere Abnahme der  $S_1$ -PL-Intensität ist anhand der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  in der Auftragung 5.56 ersichtlich.



**Abbildung 5.56:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der monoexponentiellen Abnahme der  $S_1$ -PL-Intensität als Funktion des Stoffmengenverhältnisses  $n_{1\text{-lodbutan}}:n_C$

Die im Vergleich zu den höheren Stoffmengen an 1-lodbutan größeren Standardabweichungen der  $k_1$ -Werte der geringeren Stoffmengen von 1-lodbutan im Verhältnis  $n_{1\text{-lodbutan}}:n_C = 5:1$  und  $50:1$  in 5.56, zeigen die größere Abweichung der Daten zum monoexponentiellen Fit, da wie bereits erwähnt, der  $S_1$ -Abfall eher einem linearen Verhalten entspricht. Die Abnahme der  $S_1$ -PL und Zunahme der Defekt-PL mit zunehmender Defektdichte, könnte in Anlehnung auf die Arbeiten von *Cognet et al.* [19] damit erklärt werden, dass mit zunehmender  $sp^3$ -Defektdichte die Länge der unfunctionalisierten  $sp^2$ -Nanorohrbereiche einen Wert von 90 nm unterschreitet und demnach eine erhöhte Relaxation über die Defektzustände erfolgt. Hinsichtlich der Reaktionsordnung der reduktiven Alkylierung kann aufgrund der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Abnahme der  $S_1$ -PL-Intensität von der Konzentration des Funktionalisierungsreagenzes geschlossen werden, dass mindestens eine Reaktion 1. Ordnung vorliegt. Im Rahmen der Annahme, wie in Kapitel 5.3.5 diskutiert, gibt es deutliche Hinweise auf einen  $SN_2$ -Mechanismus, welcher jedoch eine Reaktion 2. Ordnung beschreibt und somit in deutlichem Gegensatz zu den monoexponentiellen Fitfunktionen in 5.54 steht, welche die Intensitätsabnahme des  $S_1$ -Zustands effektiv annähern können. Der Vergleich der Intensitätsabnahme der  $S_1$ -Intensität und deren Anpassung mit Fitfunktionen basierend auf den integrierten Zeitgesetzen der 1. und 2. Ordnung sind in Abbildung dargestellt.



**Abbildung 5.57:** Abnahme der  $S_1$ -PL-Intensität als Funktion der Zeit der funktionalisierten SWNT-Suspension mit dem Stoffmengenverhältnis von  $n_{1\text{-lodbutan}}:n_C = 200:1$  mit Fitfunktionen basierend auf den integrierten Zeitgesetzen der 1. und 2. Ordnung (a), Residuen der zu (a) gehörigen Fitfunktionen (b)

Wie Abbildung 5.57 zeigt, kann die Abnahme der PL-Intensität des  $S_1$ -Zustands sehr effektiv mit einer Fitfunktion des integrierten Zeitgesetzes 1. Ordnung angepasst werden, was durch den Vergleich der Residui der Fitfunktionen in 5.57b verdeutlicht wird. Dies widerspricht zunächst der Annahme, dass die reduktive Alkylierung dem Reaktionsprofil einer  $S_N2$ -Reaktion und demnach einer 2. Ordnung unterliegt. Jedoch muss bei der durchgeführten Funktionalisierung mit 1-Iodbutan aufgrund des großen Überschusses des 1-Iodbutans im Vergleich zur Stoffmenge des Kohlenstoffs berücksichtigt werden, dass dieser Überschuss zu einer Reduktion der Gesamtordnung führen kann, woraus eine Reaktion pseudo 1. Ordnung resultieren würde, welche im Einklang mit der effektiven Fitprozedur durch Verwendung des Monoexponenten ist. Wie die Intensitätsverläufe in 5.54 und Geschwindigkeitskonstanten in 5.56 zeigen, ist die Güte des monoexponentiellen Fits zur Anpassung der Abnahme der  $S_1$ -Intensität, effektiver für die Stoffmengenverhältnisse von 1-Iodbutan zu Kohlenstoff, wobei ein deutlicher Überschuss herrscht (siehe 5.54c, 5.54d, 5.54e), was die Hypothese der Reduktion der Reaktionsordnung bekräftigt.

Jedoch muss zum einen generell die Frage diskutiert werden, ob die PL-Intensität ein gutes Maß für die Konzentration darstellt, denn nur dann ließen sich aus deren Intensität, eindeutige Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung ziehen. Bei dieser Betrachtungsweise, welche intern im AK Hertel von Prof. Hertel initiiert wurde, ist zu berücksichtigen, dass die PL-Intensität neben der Konzentrationsabhängigkeit auch eine Abhängigkeit der Quantenausbeute des betrachteten Emissionskanals aufweist. Besonders hinsichtlich der  $S_1$ -PL-Intensität, welche durch den strahlenden Zerfall ausschließlich mobiler Exzitonen erfolgt, muss noch geprüft werden, ob diese ein zufriedenstellendes Maß für die Konzentration darstellt, da hierbei u.a. diffusive Prozesse berücksichtigt werden müssen. Hier würden eventuell Tieftemperaturmessungen und der damit verringerten Bewegung der Exzitonen zu einem effektiveren Vergleich führen. Im Rahmen dieser Dissertation war es jedoch Ziel ein erstes kinetisches Modell aufzustellen, welches die zeitabhängigen Intensitätsverläufe insbesondere der defekt-induzierten Zustände beschreibt, was beim Vergleich der Fitkurven in Abbildung 5.54 bestätigt werden konnte.

Jedoch existieren beim Vergleich zwischen den Fitkurven in 5.54 und dem Modell der klassischen Folgereaktion in 5.55, wobei eine direkte Konzentrationsabhängigkeit vorliegt, Diskrepanzen die näher diskutiert werden müssen. Ein großer Unterschied ist die Unstetigkeitsstelle in den Fitkurven in 5.54 im Vergleich zur klassischen Folgereaktion in 5.55, welche ausschließlich stetige Funktionen enthält. Während die PL-Intensitätsmaxima des  $E_{11}^-$ - und des trionischen Zustands ab dem Stoffmengenverhältnis von  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 500:1$  nach ca. 2300 Sekunden abrupt einen konstanten Sättigungswert annehmen, findet eine kontinuierliche Veränderung der Konzentration des Zwischen- und Endprodukts bei der klassischen Folgereaktion statt. Auch übersteigt die PL-Intensität des Endprodukts, d.h. des Trions nicht die des Zwischenprodukts, d.h. des  $E_{11}^-$ -Zustands. Die Unstetigkeitsstelle im PL-Intensitätsverlauf des  $E_{11}^-$ -Zustands, die besonders stark bei den größeren Stoffmengen von 1-Iodbutan mit dem Verhältnis von 500:1 und 800:1 ausgeprägt ist, könnte im Einklang mit der Interpretation zur Abnahme der Gesamt-PL-Intensität (siehe 5.51) darauf zurückzuführen sein, dass bei einem Überschreiten einer gewissen  $sp^3$ -Defektdichte und der damit einhergehenden verminderten Anzahl an  $\pi$ -Elektronen, weniger bzw. keine Photonen mehr absorbiert werden können, was zu einer Abnahme der PL-Intensität aller spektralen Komponenten führt. Dies wird auch an der starken Abnahme der  $S_1$ -Oszillatorstärke mit zunehmender Stoffmenge von 1-Iodbutan in 5.52 deutlich. Bei den Reaktionsverläufen in 5.54e muss berücksichtigt werden, dass die PL-Intensität des Trions analog der anderen Emissionskanäle ausgewertet wurde. Da jedoch die Intensität des trionischen Signals durch den Auslauf des PL-Signals des  $E_{11}^-$ -Zustands beeinflusst und demnach die Intensität des Trion-Signals durch diese Auswertemethode überschätzt wird, wäre hierfür eine Multi-Peak-Fit-Anpassung geeigneter. Da allerdings, wie Abbildung 5.48 zeigt, das Profil des trionischen Signals, keinen charakteristischen Profilcharakter wie z.B. ein Gauß-Profil aufweist, ist eine Auswertung auf diese Weise komplex und bedarf weiterer Analysetätigkeit. Aufgrund der Tatsache, dass jedoch die Auswertung der spektralen Kompo-

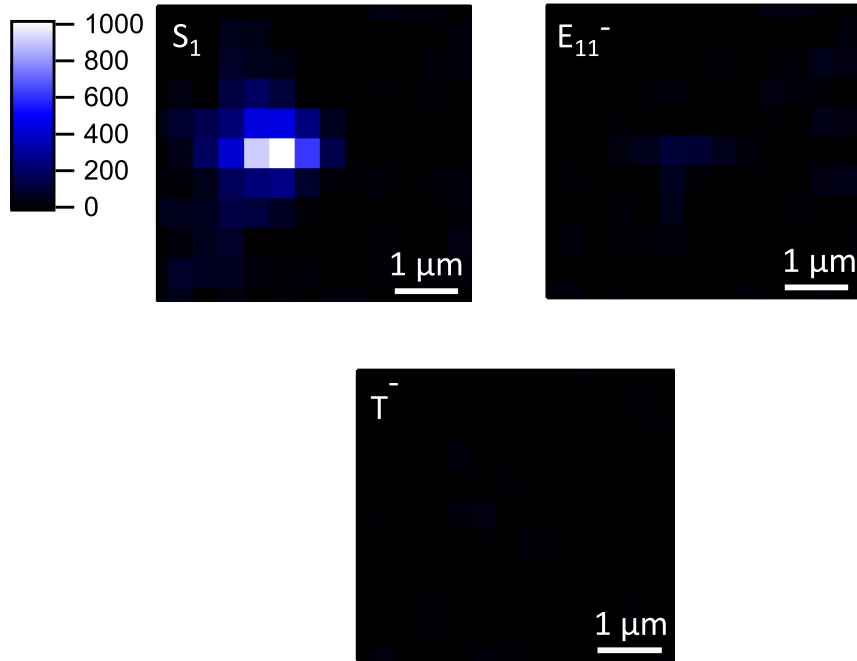


nungen analog erfolgte, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben.

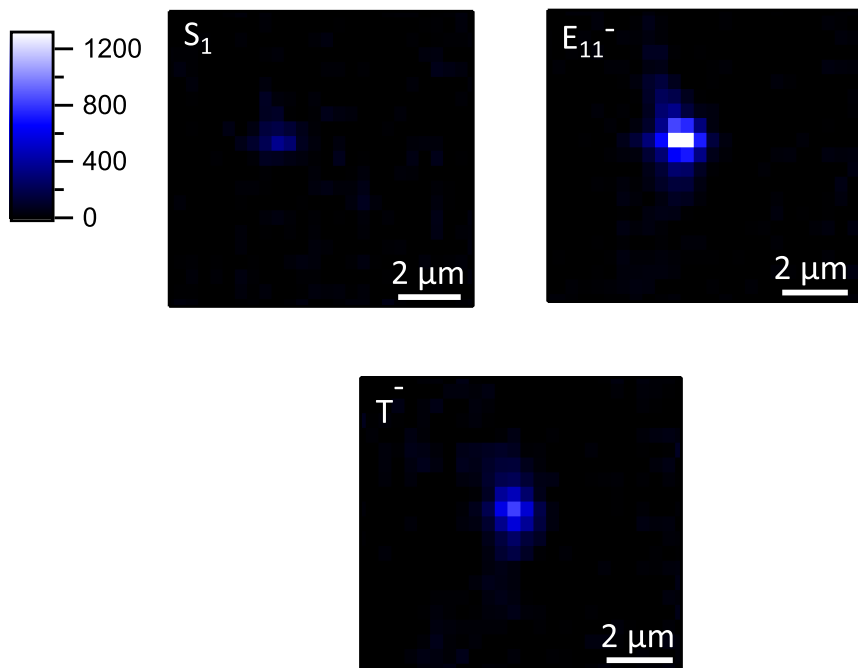
### 5.3.10 Einzelmoleküluntersuchung: Statistik der Messergebnisse

Ein weiteres Ziel dieser Dissertation war es die Kenntnisse bezüglich des Reaktionsmechanismus und Kinetik der reduktiven Alkylierung aus den Ensemblestudien, auf einzelne Kohlenstoffnanoröhren zu übertragen und somit zusätzliche Erkenntnisse u.a. zur Lokalisierung und Verteilung der Defektzentren erlangen zu können, was u.a. im Hinblick auf die Realisierung von Einzelphotonenquellen wichtige Informationen darstellen. Demnach wurden im Rahmen der Masterarbeit von *Martina Wederhake* [93] statistische Einzelrohrstudien an SWNTs durchgeführt, welche mittels der reduktiven Alkylierung, wie sie in dieser Dissertation angewendet wurde, funktionalisiert wurden. Hierbei wurden die wässrigen mit SDS stabilisierten SWNT-Suspensionen analog der Ensemblesmessreihen mit 1-Iodbutan funktionalisiert, wobei die Stoffmengenverhältnisse von 1-Iodbutan zu Kohlenstoff mit  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_{\text{C}} = 5:1$  und  $800:1$  gewählt wurden. Die PL-Aufnahmen mithilfe der InGaAs-Kamera erfolgten am Fluoreszenzmikroskop-Aufbau angelehnt am Aufbau beschrieben in Kapitel 3.1. Hierbei wurde die Intensitätsverteilung der jeweiligen Fluoreszenzkanäle durch den Einsatz diverser optischer Filter, wie in Kapitel 3.2 dargestellt, ermittelt und Histogramme erstellt. Die InGaAs-Kameraaufnahmen wurden auf die jeweiligen wellenlängenabhängigen Effizienzen der Filter und der InGaAs-Kamera, sowie auf den Hintergrund korrigiert. Um aussagekräftige Ergebnisse diesbezüglich zu erhalten, wurde eine statistische Messreihe mit 400 SWNT-Objekten durchgeführt. Zudem wurden die Ergebnisse, welche aus den Einzelrohrstudien erhalten wurden, mit den Ensemble-Spektroskopiedaten verglichen, da diese die gemittelten Daten der Einzel-SWNT-Analyse repräsentieren sollten. Zur Bestätigung der Funktionalisierung wurde zudem eine unfunktionalisierte Referenzprobe hergestellt und analog der funktionalisierten Proben vermessen und ausgewertet.

Repräsentative Falschfarbenbilder der InGaAs-Kameraaufnahmen von unfunktionalisierten und funktionalisierten SWNT-Objekten sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.



**Abbildung 5.58:** Falschfarbenbilder der InGaAs-Kameraaufnahmen eines SWNT-Objektes der unfunctionalisierten SWNT-Suspension mit spektraler Filterung des  $S_1$ -Zustands, des  $E_{11}^-$ -Defektzustands und des  $T^-$ -Zustands durch Einsatz der jeweiligen Filterkombination aus Langpass- und Bandpassfiltern

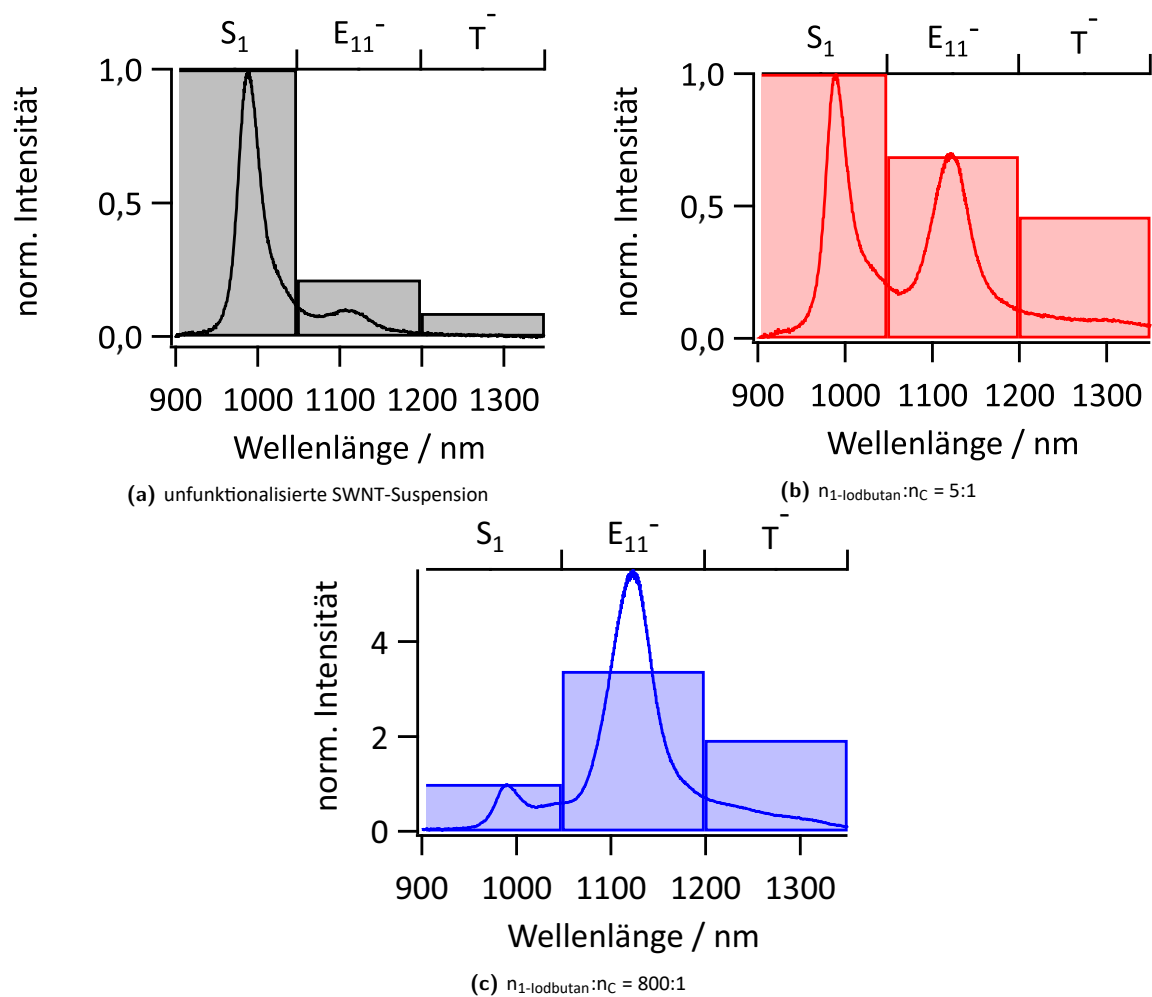


**Abbildung 5.59:** Falschfarbenbilder der InGaAs-Kameraaufnahmen eines SWNT-Objektes der mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNT-Suspension mit spektraler Filterung des  $S_1$ -Zustands, des  $E_{11}^-$ -Defektzustands und des  $T^-$ -Zustands durch Einsatz der jeweiligen Filterkombination aus Langpass- und Bandpassfiltern

Beim Vergleich der InGaAs-Kameraaufnahmen des SWNT-Objektes der unfunctionalisierten Probe in Abbildung 5.58 mit dem stammend aus der funktionalisierten SWNT-Suspension in Darstellung 5.59

wird der erwartete Trend bezüglich der PL-Intensität der einzelnen Filterkanäle deutlich.

Während im Falle der unfunktionalisierten Probe das SWNT-Objekt das intensivste PL-Signal im Bereich des  $S_1$ -Zustands zeigt, weist der  $E_{11}^-$ -Defektzustand nur noch geringfügig PL-Intensität und im Falle des trionischen Kanals keine PL-Intensität mehr auf. Im Gegensatz hierzu zeigt die funktionalisierte Probe das intensivste PL-Signal im Wellenlängenbereich des  $E_{11}^-$ -Defektzustands, gefolgt vom Trion-Zustand. Im Bereich des  $S_1$ -Zustands ist kaum PL-Intensität vorhanden. Ob dieser Trend, welcher durch die Einzelaufnahmen repräsentiert wird, auch im Mittel für die Gesamtheit der betrachteten SWNT-Objekte gilt, zeigen folgende Balkendiagramme in Abbildung 5.60, welche eine Aufsummierung der PL-Intensitäten der verschiedenen Wellenlängenkanäle aller analysierten SWNT-Objekte darstellen. Das PL-Spektrum zeigt das Ergebnis der PL-Ensemblemessung der identischen SWNT-Suspension in Lösung.

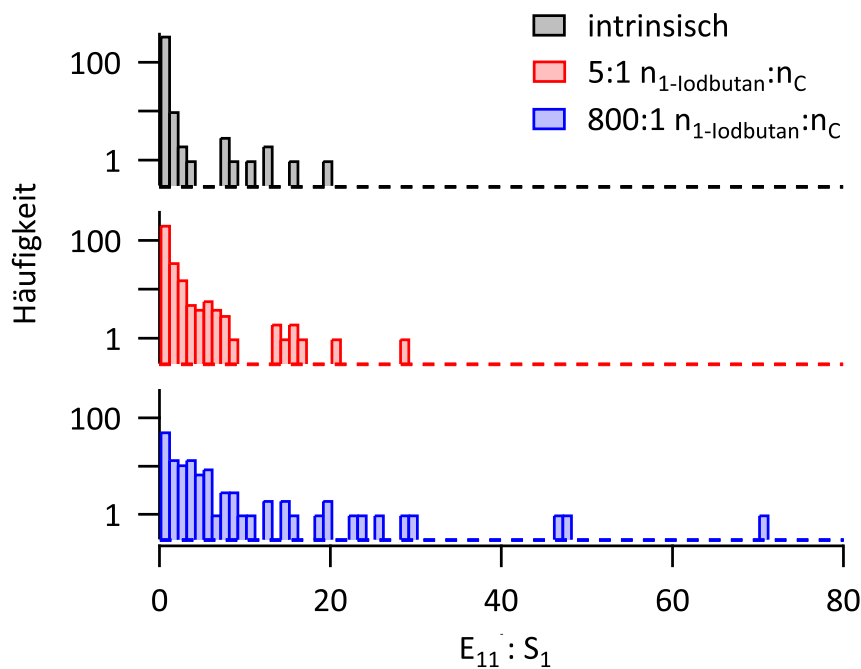


**Abbildung 5.60:** Vergleich der aufsummierten PL-Intensitäten der einzelnen Fluoreszenzkanäle  $S_1$ -Zustand,  $E_{11}^-$ -Defektzustand und  $T^-$ -Zustand der Einzelpartikelmessung dargestellt als Balkendiagramm mit dem hinterlegten PL-Spektrum resultierend aus der Ensemblemessung der identischen SWNT-Suspension ohne Einsatz von 1-Iodbutan (a), mit Einsatz von 1-Iodbutan im Stoffmengenverhältnis  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 5:1$  (b) und  $800:1$  (c), Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus [93]

Wie den Balkendiagrammen in Abbildung 5.60 zu entnehmen ist, stimmen die Ergebnisse der PL-Mikroskopiedaten der Einzelpartikelmessung mit den Ergebnissen der Ensemblemessungen gut überein, wie an den relativen Intensitätsverhältnissen der Peaks deutlich wird. Diskrepanzen, wie im Falle des

Reaktionsansatzes mit dem Stoffmengenverhältnis  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_{\text{C}} = 800:1$ , lassen sich vermutlich durch Interaktion der SWNTs mit dem Deckglassubstrat der Mikroskopieproben erklären. Wie bereits in Kapitel 4.3.2 erläutert, hat die Wechselwirkung der Kohlenstoffnanoröhren mit dem Glassubstrat einen deutlichen Einfluss auf die PL-Intensität, wobei es u.a. zur inhomogenen Verbreiterung [20] [46] [125] und Abnahme der Intensität [121] [122] [46] kommen kann. Zudem ist es möglich, dass trotz des Einsatzes verschiedener optischer Filter für die Separation der drei Signalbeiträge, wie in 3.2 dargestellt, ein Restsignal transmittiert wird, was zu einer Diskrepanz der Intensitäten führt. Die Tatsache, dass die Intensität des Trionsignals der Einzelrohrdaten stets höher ist im Vergleich zu den PL-Spektren, welche aus den Ensemblemessungen resultieren (siehe 5.60a, 5.60b und 5.60c), bestätigt diese Annahme.

Eine wesentliche Information, welche ausschließlich die PL-Messungen an einzelnen, funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren liefern, ist die Verteilung der Defektstellen auf den einzelnen SWNTs. Ensemblemessungen sind aufgrund der zwangsläufigen Mittelung der summierten PL mehrerer SWNTs, welche sich in Lösung im Laserfokus befinden, diesbezüglich limitiert und können demnach keine Aussage, über die Frage treffen, ob es sich bei der Funktionalisierung um eine homogene, d.h. gleichmäßige Funktionalisierung der SWNTs oder eine inhomogene Verteilung an Defektzentren handelt. Diese Frage kann jedoch mittels Histogrammen der funktionalisierten SWNT-Proben, welche die Intensitätsverteilung und deren Häufigkeiten der betrachteten SWNT-Objekte darstellen, beantwortet werden. Bei den jeweiligen Histogrammen wird die Häufigkeit als Funktion des Intensitätsverhältnisses von  $E_{11}^-$ -Defektzustand zu  $S_1$ -Zustand der funktionalisierten und unfunktionalisierten SWNT-Proben aufgetragen. Diese sind in nachfolgender Abbildung 5.61 ersichtlich.



**Abbildung 5.61:** Häufigkeit als Funktion des Intensitätsverhältnisses von  $E_{11}^-$ -Defektzustands zu  $S_1$ -Zustand der funktionalisierten und unfunktionalisierten SWNT-Suspensionen der intrinsischen (schwarz) mit 1-Iodbutan im Verhältnis von  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_{\text{C}} = 5:1$  (rot) und  $800:1$  (blau) funktionalisierten SWNT-Suspensionen; Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus [93]

Bezüglich der Verteilung der Defektdichte auf den einzelnen Kohlenstoffnanoröhren lassen sich basierend auf den Histogrammen in 5.61 folgende Aussagen treffen.

Mit zunehmender Stoffmenge an eingesetztem 1-Iodbutan relativ zur Stoffmenge des Kohlenstoffs, nimmt der Quotient aus den Intensitäten des  $E_{11}^-$ -Defektzustands zur  $S_1$ -Intensität größere Werte an. Es ist jedoch zu erkennen, dass keine allgemeine Verlagerung der Häufigkeiten zu einem größeren Quotienten erfolgt, sondern es auch im Falle der funktionalisierten SWNT-Probe, wobei die größte Stoffmenge an 1-Iodbutan im Verhältnis von  $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 800:1$  eingesetzt wurde, dennoch SWNTs vorhanden sind, die analog der intrinsischen SWNT-Probe einen niedrigen Wert des Quotienten aus  $E_{11}^-$ -Intensität zur  $S_1$ -Intensität aufweisen und demnach nicht funktionalisiert wurden.

Diese Beobachtung deutet auf eine inhomogene Funktionalisierung hin, wobei nicht alle Kohlenstoffnanoröhren im selben Maße funktionalisiert werden, sondern es gibt, die stark funktionalisiert werden und welche die keine  $sp^3$ -Defekte aufweisen. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Ultrakurzzeitstudien durch *Pascal Kunkel* [141], wobei SWNTs mit Acetonitril funktionalisiert und die Lebensdauern der Emissionszustände untersucht wurden und keine signifikante Diskrepanz zwischen der funktionalisierten und intrinsischen SWNT-Suspension festgestellt werden konnte. Jedoch ergibt sich die Frage, wie diese inhomogene Funktionalisierung erklärt werden kann. Es existieren Studien von *Deng et al.* [130], die annehmen, dass ein bereits vorhandener  $sp^3$ -Defekt auf der SWNT-Oberfläche, eine weitere Defektstellenerzeugung in direkter Nachbarschaft des Defektes begünstigt, was mit einem kooperativen Effekt vergleichbar wäre. Gemäß der Studie, wobei eine reduktive Alkylierung mit den Bedingungen der Billups-Birch-Reduktion erfolgte, entstehen diskrete Reaktionsfronten auf der SWNT-Oberfläche, welche durch unfunktionalisierte Segmente separiert sind. Diese Beobachtung konnte durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden. Das Vorliegen eines propagativen Mechanismus, was vergleichbar mit einem kooperativen Effekt ist, könnte die inhomogene Verteilung der  $sp^3$ -Defektdichte auf den einzelnen Kohlenstoffnanoröhren erklären.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Forschung, welche in diesem Kapitel vorgestellt wurde, war es den Reaktionsmechanismus zweier verschiedener Funktionalisierungsmethoden an (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren durch PL- und UV-Vis-Spektroskopie entschlüsseln zu können. Zum einen erfolgte hierbei eine Arylierung der SWNT-Oberfläche durch den Einsatz von 3,5-Dichlorophenyldiazonium tetrafluoroborat in Anlehnung an die Arbeiten von *Piao et al* [25]. Durch die Funktionalisierung der SWNTs mit Diazoniumsalzen konnte so analog der Literatur [25] [127] [71] [19] der  $E_{11}^*$ -Defektzustand generiert werden.

Der Fokus der Arylierungsstudien lag in der Beantwortung der Frage, ob es spektroskopische Hinweise auf den zweistufigen Reaktionsmechanismus gibt, wie er von *Usrey et al.* [66] und *Dyke et al.* [65] postuliert wird, jedoch bislang nicht nachgewiesen werden konnte. Unter Zugabe des 3,5-Dichlorophenyldiazonium tetrafluoroborats zu den Kohlenstoffnanoröhren wurden neben Langzeitmessungen, insitu Studien zu Reaktionsbeginn durchgeführt, wobei PL- und Extinktionsmessungen unternommen wurden. Im Einklang mit der Literatur [73] konnte im Rahmen der Langzeitstudien eine zunehmende, bathochrome Verschiebung des  $E_{11}^*$ -Defektzustands und ein langsames Anwachsen der Intensität mit steigender Reaktionszeit auf einer Zeitskala von Tagen in den Emissionsspektren beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu war unmittelbar nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes, ein abrupter, starker Abfall der  $S_1$ -PL-Intensität und der  $S_1$ -Oszillatorstärke binnen Sekunden zu verzeichnen. Diese zeitliche Separation der spektroskopischen Ereignisse liefert erste Hinweise auf den zweistufigen Reaktionsmechanismus, wobei im ersten Schritt der Reaktion die Adsorption des Diazoniumsalzes auf der SWNT-Oberfläche erfolgt, was zudem zu einer p-Dotierung der SWNT führt. Die Auslöschung der Photolumineszenz kann durch den strahlungslosen Zerfall von Exzitonen, erklärt werden [21]. Auch die Abnahme der  $S_1$ -Oszillatorstärke und die hypsochrome Verschiebung des  $S_1$ -Extinktionsmaximums nach Zugabe des Diazoniumsalzes deuten den Adsorptionsschritt mit p-Dotierung der SWNT an. Jedoch müsste im Falle einer echten p-Dotierung ein positiver Trion-Peak in den PL-Spektren sichtbar sein. Dieser ist bei Funktionalisierung der wässrigen Proben nicht existent, was auf die geringe Redoxaktivität der Diazoniumsalze [104] oder auf die Tatsache, dass die Reaktionsschritte zeitlich stark gekoppelt sind und demnach nicht spektroskopisch separiert detektiert werden können, zurückzuführen.

Um diese voneinander getrennt darstellen zu können, wurden organische mit PFO:BPY stabilisierte SWNT-Suspensionen eingesetzt, da diese nur sehr ineffizient [126] [8] funktionalisiert werden können. Der erste Schritt, d.h. die unspezifische Adsorption der Diazoniummoleküle an der SWNT-Oberfläche, sollte dennoch nachweisbar sein. Bei Einsatz der organischen Proben konnte keine Funktionalisierung beobachtet werden. Jedoch war bei der Analyse des Reaktionsbeginns ebenfalls ein abrupter Abfall der  $S_1$ -PL-Intensität, sowie im Gegensatz zu den wässrigen Proben, ein weiteres Signal bei 1177 nm beobachtbar, dass aufgrund seiner Energiedifferenz zum  $S_1$ -Zustand von 180 meV und der Tatsache, dass dessen PL-Intensität relativ zum  $S_1$ -Zustand mit zunehmender Konzentration an Diazoniumsalz zunimmt, ein charakteristisches Verhalten für ein Trion zeigt. Dies wird durch das Extinktionsverhalten der organischen Proben bestätigt, da diese mit zunehmender Konzentration an Diazoniumsalz den für eine p-Dotierung charakteristischen hypsochromen Shift des  $S_1$ -Zustands, eine Abnahme der  $S_1$ -Oszillatorstärke und eine bathochrome Verschiebung des  $S_2$ -Peaks aufweisen [135].

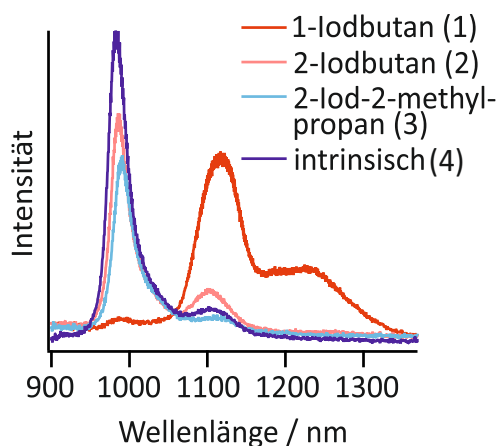
Durch die spektroskopischen Arylierungsstudien an wässrigen und organischen SWNT-Suspensionen zu Reaktionsbeginn und durch Langzeitmessungen, können demnach deutliche Hinweise auf einen zweistufigen Reaktionsmechanismus beobachtet werden. Diese kombinatorische Gesamtbetrachtung wurde in bisherigen Forschungsarbeiten nicht durchgeführt und ist demnach ein neuer, essentieller Indiz für das Vorliegen des zweistufigen Reaktionsmechanismus. Zudem konnte durch das Durchführen von zwei separaten Langzeitmessreihen die hohe Reproduzierbarkeit der Arylierung von SWNTs, wie

sie im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurde, erstmalig aufgezeigt werden.

Neben der Arylierung der SWNT-Oberfläche wurde zudem die reduktive Alkylierung der Kohlenstoffnanoröhren in Anlehnung an die Studien von *Kwon et al.* [81] analysiert. Hierbei kamen Natriumdithionit als Reduktionsmittel und Iodalkane sowie Acetonitril als Cosolvens zum Einsatz. Da es sich bei dieser Reaktion um eine neuartige Funktionalisierungsmethode handelt, existieren bislang nur Annahmen bezüglich des Mechanismus. Zudem fehlen essentielle Informationen zu den Reaktionsbedingungen und der Kinetik.

Da die Voraussetzung für aussagekräftige Studien einer chemischen Reaktion, deren Reproduzierbarkeit ist, wurde diese zunächst untersucht. Es wurde erstmalig mittels dieser Dissertation festgestellt, dass die Reduktionslösung bestehend aus Natriumdithionit in wässriger, alkalischer Natriumhydrogencarbonat-Lösung mindestens 17 Stunden vor Messbeginn hergestellt werden muss, damit eine konstante Konzentration der reaktiven  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Spezies vorhanden ist und somit hoch-reproduzierbare Reaktionen durchgeführt werden können.

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus gibt es konträre Annahmen verwandter Reaktionen, die eine radikalische oder eine nukleophile Substitution 2. Ordnung [76] [75] [77] vorschlagen. Deshalb wurde zum einen der Einfluss der Laseranregung auf die Reaktion untersucht, da radikalische Reaktionen durch Photonen gesteuert werden können. Es zeigte sich, dass beim Ansetzen der Reduktionslösung am Vortag der Messung, wobei sich bereits eine konstante Konzentration der Radikalspezies eingestellt hat, der Einfluss der Laseranregung auf die Effizienz der Funktionalisierung vernachlässigbar ist. Zum anderen wurden Konstitutionsisomere von Iodbutan eingesetzt, da radikalische und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen eine gegensätzliche Reaktivitätsreihenfolge hinsichtlich dieser Verbindungen aufweisen. Aus der PL-Messreihe resultierte, dass die reduktive Alkylierung am effizientesten beim Einsatz von 1-Iodbutan abläuft, wie Abbildung 5.62 visualisiert. Mit 2-Iodbutan konnte nur ein intensitätsschwacher Defektzustand und mit 2-Iod-2-methylpropan, kein Defektzustand generiert werden.

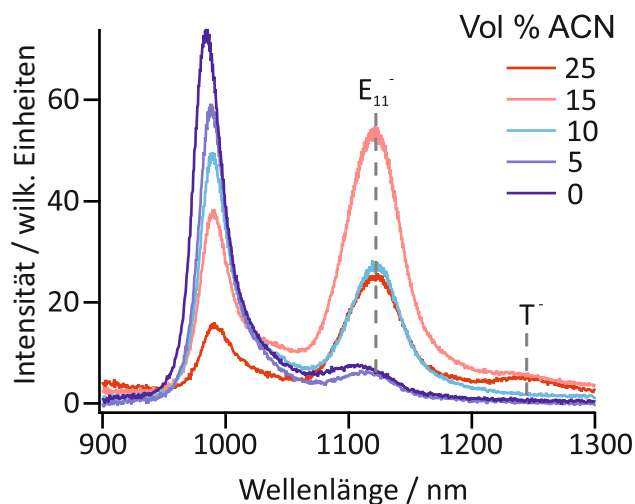


**Abbildung 5.62:** PL-Spektren bei Einsatz der verschiedenen Iodbutankonstitutionsisomere

Hieraus und aufgrund des Verhaltens bezüglich der Laseranregung, kann geschlossen werden, dass es sich nicht um eine rein radikalische sondern vermutlich um eine nukleophile Substitutionsreaktion handelt. Hinsichtlich der Abfolge der Reaktionsschritte zeigt zudem die Messreihe, bei welcher ausschließlich die alkalische Natriumdithionitlösung eingesetzt wurde und weder ein negatives Trion-Signal, noch ein starker Abfall der  $\text{S}_1$ -Intensität, wie bei vergleichbaren Oxidationsstudien [135] zu verzeichnen ist, dass im ersten Reaktionsschritt keine Reduktion der Kohlenstoffnanoröhre stattfindet,

sondern diese erst im weiteren Reaktionsverlauf erfolgen muss.

Eine weitere, neuartige Funktionalisierungsmethode wurde im Rahmen dieser Dissertation durch die Möglichkeit, Kohlenstoffnanoröhren unter Verwendung der alkalischen Natriumdithionit-Lösung mit Acetonitril zu funktionalisieren, aufgezeigt. Es konnte beobachtet werden, dass mit Zunahme des Volumenanteils an Acetonitril eine Steigerung des Funktionalisierungsgrades resultiert, wie die nachfolgende Abbildung 5.63 darstellt.



**Abbildung 5.63:** PL-Spektren der SWNT-Suspensionen bei Änderung des Volumenanteils des Lösungsmittels Acetonitril (ACN)

Jedoch bedarf es hinsichtlich der Frage, wie Acetonitril die Kohlenstoffnanoröhren zu funktionalisieren vermag, weiteren Forschungsbedarf. Hierbei könnten u.a. Ramanstudien zum Einsatz kommen, um durch eine Ermittlung des D:G<sup>+</sup>-Verhältnisses eine kovalente Funktionalisierung bestätigen zu können, wie dies im Rahmen von Arylierungsstudien unternommen wurde [130].

Anhand einer Messreihe, wobei wässrige SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen relativ zu Kohlenstoff funktionalisiert wurden, konnte gezeigt werden, dass der zeitliche Intensitätsverlauf der PL der defekt-induzierten Zustände E<sub>11</sub><sup>-</sup> und T<sup>-</sup>, dem Reaktionsprofil einer komplexen Folgereaktion gehorchen und somit erstmalig essentielle Kenntnisse zur Kinetik erhalten werden. Jedoch gilt es die trionische Natur des Defektzustands nachzuweisen, da zwar eine deutliche Kopplung der defekt-induzierten Emissionspeaks beobachtet werden konnte, jedoch die Frage geklärt werden muss, weshalb das Trion nicht bereits durch Zugabe des Reduktionsmittels entsteht. Hierbei könnte die trionische Natur des Zustands durch eine Reversibilität mittels p-Dotierung durch elektrochemische Messungen analog der Studien von *Eckstein et al.* [135] bestätigt werden.

Um neben den Informationen zur Kinetik, erstmalig Erkenntnisse aus dem Bereich der Thermodynamik zu erhalten, wurden Messreihen unternommen, um die Aktivierungsenergie der Adsorption von DOC an funktionalisierten SWNTs zu ermitteln. Hierbei wurde ein Reaktionsabbruch durch die Zugabe des Tensids DOC zum Reaktionsansatz erzwungen. Nach erfolgter Zugabe von DOC, war eine geringfügige Intensitätszunahme des E<sub>11</sub><sup>-</sup>-Zustands erkennbar, welche nach einem gewissen Zeitintervall einen Sättigungswert erreichte. Es wird vermutet, dass dieses Zeitinkrement von der DOC-Zugabe bis zum Erreichen der Sättigung der PL-Intensität des E<sub>11</sub><sup>-</sup>-Zustands, durch den Austausch von SDS und nicht-reagierten Molekülen des Funktionalisierungsreagenzes durch DOC-Moleküle erfolgt,



welche an die SWNT-Oberfläche adsorbieren. Demnach beschreibt dieser Intensitätsverlauf in dem analysierten Zeitabschnitt in erster Näherung das Adsorptionsverhalten von DOC auf der funktionalisierten SWNT-Oberfläche. Durch diesen Reaktionsabbruch bei verschiedenen Temperaturen konnten über eine Anpassung dieser Intensitätsverläufe mit Langmuir-Adsorptionsisothermen [143] die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten und mithilfe einer folgenden Arrhenius-Auftragung die Aktivierungs- bzw. Austauschenergie von DOC an der SWNT-Oberfläche bestimmt werden. Diese thermodynamische Analyse wurde sowohl für SWNT-Suspensionen, welche mit Acetonitril, als auch mit 1-Iodbutan funktionalisiert wurden, durchgeführt und Aktivierungsenergien mit Werten von  $92,03 \pm 4,4$  kJ/mol und  $74,4 \pm 21,2$  kJ/mol erhalten, welche typischen Werten von Reaktionen in Lösung entsprechen [143].

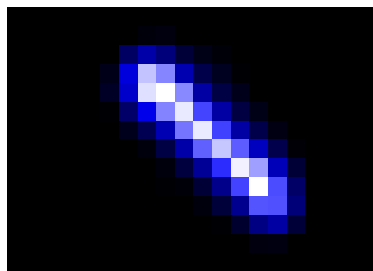
Die Ergebnisse der Ensemblestudien zur reduktiven Alkylierung wurden im Rahmen der Masterarbeit von *Martina Wederhake* [93] auf Einzelrohrbasis übertragen, um weiterführende Informationen bezüglich der Verteilung der Defektstellen auf den SWNTs zu erlangen. Hierbei konnte beim Vergleich der relativen Intensitäten der einzelnen Signalbeiträge der Einzelrohr- und Ensemblestudien, gezeigt werden, dass diese eine gute Übereinstimmung aufweisen. Durch die Erstellung von Histogrammen bezüglich des PL-Intensitätsverhältnisses von  $E_{11}^-$  zu  $S_1$ -Zustand konnte eine inhomogene Verteilung der Defektstellen visualisiert werden. Aufgrund der Gegebenheit, dass die SWNT-Suspensionen, welche für die Einzelrohrstudien verwendet wurden, mittels Ultraschallbehandlung und SDS-Stabilisierung hergestellt wurden und die SWNTs demnach über kurze Längen verfügen, wären zur Analyse der Lokalisierung von Defektzentren, lange SWNTs, wie sie im Rahmen dieser Dissertation mittels des Schermisch-Prozesses und dem Copolymer PFO:BPY als Dispergiermittel hergestellt werden konnten (Kapitel 3 und 4), geeigneter. Jedoch war dies aufgrund der Diskrepanzen der Löslichkeiten zwischen der wässrigen, alkalischen Reduktionslösung und dem unpolaren Toluol, welches bei polymerstabilisierten Suspensionen verwendet wird, nicht möglich. Neueste Studien von *Berger et al.* [126] gelang es, das zur Arylierung von SWNTs analoge Problem zur Löslichkeit mittels einer Phasentransferverbindung zu überwinden, was in Anlehnung daran auf die reduktive Alkylierung übertragen werden könnte.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

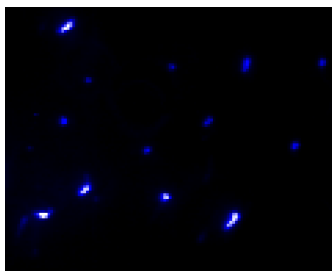
Ziel dieser Dissertation war es zu einem besseren Verständnis hinsichtlich folgender Themen beizutragen und Möglichkeiten aufzuzeigen, mit welchen die Voraussetzungen für Anwendungen von einzelnen, funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren, wie u.a. Einzelphotonenquellen, erfüllt werden können.

1. Ein Probenherstellungsverfahren zum Erhalt stabiler SWNT-Suspensionen mit einem hohen Anteil an individualisierten Kohlenstoffnanoröhren



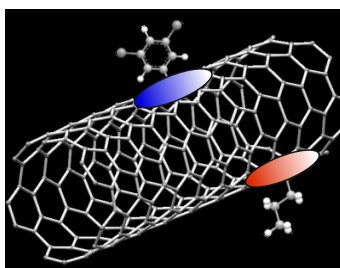
Eine wesentliche Voraussetzung für die Funktionalisierung von einzelnen Kohlenstoffnanoröhren ist zunächst eine Probenpräparation, welche SWNT-Suspensionen mit einem hohen Anteil an einzelnen SWNTs hoher PL-Intensität bereitstellen kann. Um solche SWNT-Suspensionen herstellen zu können, wurden drei verschiedene Rohmaterialien und Dispergiermittel auf deren Entbündelungseffizienz- und relativer Photolumineszenzquantenausbeute untersucht. Anhand von photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen und Messungen der Extinktion stellte sich heraus, dass in Kombination des unaufbereiteten CVD-Kohlenstoffnanorohrrußes mit dem Copolymer PFO:BPY als Dispergiermittel und einem speziell in dieser Dissertation entwickelten Herstellungsverfahren für die Mikroskopieproben, stabile (6,5)-SWNT-Suspensionen mit einem großen Anteil an einzelnen SWNTs hoher PL-Intensität, hergestellt werden können.

### 2. Eine Messmethodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten



Letztere Suspension diente als Ausgangsmaterial für die, in dieser Dissertation neuartige, entwickelte Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Aggregaten mittels PL- und Ramanmessungen an einem PL-Mikroskopie-Aufbau, welche eine weitere Voraussetzung für Einzelpartikelstudien darstellt. Hierbei wurden im Rahmen einer statistischen Messreihe PL- und Ramanspektren von 150 SWNT-Objekten aufgenommen und hieraus resultierend die Parameter FWHM, Energie des  $S_1$ -Emissions-Zustands und relative Photolumineszenzquantenausbeute ermittelt. Schließlich konnten die zwischen einer einzelnen SWNT und einem Aggregat charakteristischen Differenzen anhand der Korrelationen zwischen den drei Parametern dargestellt werden [31] [109] [108]. Zudem erfolgte eine statistische Analyse zur Bestimmung der statistischen Signifikanz dieser Korrelationen. Hierbei wurde anhand der nicht-parametrischen Spearman-Korrelationskoeffizienten und der p-Werte gezeigt, dass in Kombination dieser drei Messparameter mit einer hohen Wahrscheinlichkeit zwischen einer einzelnen SWNT und einem Aggregat differenziert werden kann. Demnach konnte eine neuartige, im Vergleich zur Literatur, praktikable Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen SWNTs und Aggregaten, etabliert werden, welche die Voraussetzung für Einzelrohrstudien ist.

### 3. Kenntnis des Reaktionsmechanismus der Funktionalisierungsreaktionen von halbleitenden Nanoröhren und den Reaktionsbedingungen zur Kontrolle der Reaktion und der Defektdichte



Der Fokus dieser Dissertation ist die Entschlüsselung der Reaktionsmechanismen der Arylierung und reduktiven Alkylierung von (6,5)-SWNTs im Ensemble und auf Einzelrohrbasis. Durch diese kovalenten Funktionalisierungsverfahren entstehen neue fluoreszierende Defekt-Zustände, deren zeitabhängiges Intensitätsverhalten in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wurde. Hinsichtlich der Arylierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen postulieren Studien einen zweistufigen Reaktionsmechanismus [65] [66], welcher durch eine kombinatorische, spektroskopische Gesamtbetrachtung im Rahmen dieser

Dissertation bestätigt werden konnte. Auch konnte erstmalig in der Literatur gezeigt werden, dass die Reaktion in hohem Maße reproduzierbar ist.

Reproduzierbarkeitsstudien wurden auch im Falle der reduktiven Alkylierung unternommen, wobei erstmalig festgestellt wurde, dass diese Reaktion lediglich im hohen Maße reproduzierbar ist, sofern die Reduktionslösung mindestens 17 Stunden vor Reaktionsstart angesetzt wird. Basierend auf diesem Resultat, wurden reproduzierbare Messreihen zur Untersuchung der Reaktionsbedingungen und des Reaktionsmechanismus unternommen, da diesbezüglich unzureichend Kenntnis in der Literatur vorhanden ist.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus, von welchem lediglich Annahmen existieren, wurde zum einen der Einfluss der Laseranregung auf die Reaktion untersucht. Da lediglich für den Falle des Ansetzens der Reduktionslösung unmittelbar vor Messbeginn, wobei die reaktiven  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Radikale erzeugt werden, ein Einfluss der Laseranregung festgestellt werden konnte, nicht jedoch im weiteren Reaktionsverlauf, ist von keiner radikalischen Reaktion im Funktionalisierungsschritt auszugehen. Dies konnte durch den Einsatz von Konstitutionsisomeren des Iodbutans bestätigt werden, wobei das Iodbutan-Isomer, welches im Fall einer radikalischen Reaktion die höchste Reaktivität zeigen sollte, zu keiner Funktionalisierung der SWNTs führte. Im Gegensatz hierzu, konnte durch das 1-Iodbutan, mit dem primären C-Atom, eine hohe PL-Intensität der defekt-induzierten Zustände  $E_{11}^-$  und  $T^-$  verzeichnet werden, was die weitere Annahme einer  $S_N2$ -Reaktion stützt.

Im Rahmen dieser Dissertation konnte zudem erstmalig entdeckt werden, dass unter deren alkalischen, reduktiven Bedingungen, eine Funktionalisierung mit Acetonitril erfolgen kann, was durch die Durchstimmung der PL-Intensität des Defektzustands bei Variation des Volumenanteils von Acetonitril bestätigt werden konnte. Hierbei gilt es jedoch weiter zu analysieren, auf welche Art die Koordination bzw. Funktionalisierung von Acetonitril an den SWNTs erfolgt, was u.a. durch Ramanmessungen untersucht werden könnte.

Auch konnten neuartige Kenntnisse bezüglich der Reaktionskinetik basierend auf den Studien dieser Dissertation erhalten werden, wobei festgestellt wurde, dass das Reaktionsprofil mit dem einer komplexen Folgereaktion [142] angenähert werden kann.

Zudem konnten neuartige Kenntnisse aus der Thermodynamik, wie die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Adsorption von DOC-Molekülen auf der SWNT-Oberfläche, durch die Zugabe des Tensids DOC zum Reaktionsansatz und dem hieraus resultierenden Reaktionsabbruch, erhalten werden.

Schließlich fand eine Übertragung der Ergebnisse aus den Ensemblestudien der reduktiven Alkylierung auf Einzelpartikeluntersuchungen statt, wobei letztere erstmalig im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Aus der statistischen Analyse, welche von Martina Wederhake [93] durchgeführt wurde, resultierte durch Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses von 1-Iodbutan zu Kohlenstoff eine inhomogene Steigerung des Funktionalisierungsgrades. Ausblickend gilt es nun zu prüfen, ob die zeitlichen Reaktionsverläufe der photolumineszierenden Zustände, welche aus den Ensemble-Studien erhalten wurden, auf Einzelrohrbasis reproduziert werden können.

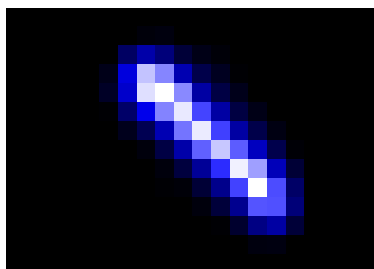
Es lässt sich demnach festhalten, dass mithilfe der Studien dieser Dissertation ein Probenherstellungsverfahren, welches stabile SWNT-Suspensionen mit einem großen Anteil an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren, hoher PL-Intensität ermöglicht, etabliert werden konnte. Zudem wurde eine neuartige, praktikable und statistisch signifikante Methodik zur Differenzierung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und Aggregaten entwickelt. Schließlich konnten neue, essentielle Informationen bezüglich des Reaktionsmechanismus und den Reaktionsbedingungen der Arylierung und reduktiven

Alkylierung von halbleitenden (6,5)-SWNTs erhalten werden. Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, sind sowohl der Erhalt einer stabilen SWNT-Suspension mit einem großen Anteil an einzelnen Nanoröhren hoher PL-Intensität, die Möglichkeit der Identifizierung einzelner SWNTs, als auch ein ausgiebiges Verständnis der Reaktionsmechanismen der Funktionalisierungsreaktionen, essentielle Voraussetzungen für die Verwirklichung von Einzelphotonenquellen auf Basis einzelner, funktionalisierter Kohlenstoffnanoröhren. Diese können aufgrund derer geeigneter Emissionseigenschaften als vielversprechende Kandidaten für das Ausgangsmaterial von Einzelphotonenquellen in der Quanteninformatonstechnologie angesehen werden.

## 7 Summary and Outlook

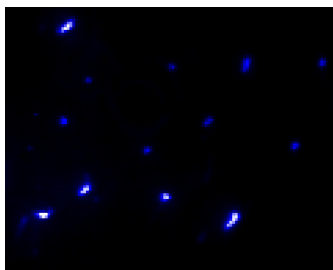
The motivation of the present thesis was to obtain a better understanding considering the following topics and to show possibilities with the aid of which the requirements for the realization of applications based on single functionalized carbon nanotubes, e.g. single-photon-sources, can be fulfilled.

1. A manufacturing method to obtain stabilized suspensions with a huge amount of individualized carbon nanotubes



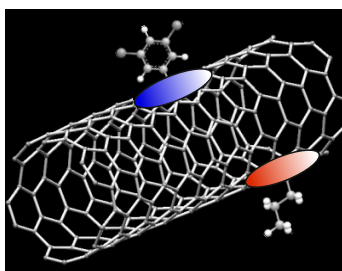
For single-particle studies a SWNT suspension with a high amount of individual and bright carbon nanotubes is needed. Therefore different carbon nanotube soots and dispersing agents were used to determine the unbundling efficiency and relative photoluminescence quantum yield of the resulting suspensions. It turned out that by using the homemade CVD soot with the copolymer PFO:BPY as the dispersing agent and by means of a special developed preparation method of the microscope samples, stabilized SWNT suspensions with a huge amount of individualized SWNTs with a high PL-intensity could be obtained.

2. A measuring method which enables the differentiation between individual carbon nanotubes and aggregates



Consequently based on this thesis a practically new method was developed by using photoluminescence and raman microscopy. As the source material of this study, the mentioned suspension resulting from CVD soot and PFO:BPY was used. In this context PL and Raman spectra of 150 SWNT objects were taken and the parameter FWHM, energy of the first excitonic subband  $S_1$  of the PL spectra and the relative photoluminescence quantum yield were obtained. The characteristic trends [31] [109] [108] concerning the optical properties of aggregates and individual carbon nanotubes could be observed by means of the correlations between the three parameters. However, the standard deviations of the results were quite high, for which reason a statistical analysis has been done to prove the statistical significance of the data. Hereby the non-parametric Spearman correlation coefficients and the p-values were determined. It turned out that by the combination of these three parameters one could distinguish with a high probability individual SWNT from aggregates which is the requirement for single-particle studies.

3. A better understanding of the covalent functionalization reactions on semiconducting carbon nanotubes to be able to control the reaction and the defect-density



As mentioned at the beginning of this work the main aim of this thesis was to get a better understanding of the reaction mechanism and conditions of the arylation and reductive alkylation on (6,5)-SWNTs in solution and on single-particle level. As a result of these functionalization reactions new fluorescent defect-states are formed whose time-dependent intensity behaviour is analyzed in this thesis. Concerning the arylation of SWNTs with diazonium salts a two-step radical chain mechanism is assumed [65] [66] which could be confirmed by viewing the reaction in its spectroscopic entirety during this thesis. Finally it turned out that the arylation of SWNTs as it is done in this work is highly reproducible.



Studies on the reproducibility also have been done for the case of the reductive alkylation. It has become clear that it is very important to prepare the alkaline solution of the reducing agent sodium dithionite at least 17 hours before measurement. Based on this result, reproducible measurements were done to analyze the reaction conditions and mechanism, as the reaction is not well understood yet in literature. To get a better insight into the reaction mechanism of the reductive alkylation the influence of the laser excitation was studied. It turned out that just in case for the reaction run whereby the sodium dithionite solution was prepared immediately before the measurement, a dependence on the PL intensity of the defect state from laser excitation could be observed. This is explained by the step where the  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -radicals are generated. As there is no dependency in the further reaction process no radical reactions are present in the reductive alkylation. This observation could be confirmed by the use of iodobutane constitution isomers as they have the contrary reaction reactivities for the radical and the  $\text{S}_{\text{N}}2$  pathway. It turned out that the primary 1-iodobutane shows the highest reactivity by the presence of an intensive defect state in the PL spectra, whereby no defect state could be generated by means of the tertiary 2-iodo-2-methylpropane. Therefore it is likely that the reductive alkylation runs via the  $\text{S}_{\text{N}}2$  pathway.

Besides by means of this thesis it could be observed for the first time, that under these reductive conditions, acetonitrile is also available to functionalize the SWNTs even in the absence of haloalkanes. This could be confirmed with the tuning of the defect induced PL intensity by a varying ratio of the volumina of acetonitrile. However, the way how acetonitrile functionalizes the SWNTs must be analyzed in further experiments. This could be done by Raman measurements.

Additionally new results concerning the reaction's kinetic could be obtained by the studies during this thesis, as the time dependent behaviour of the defect induced PL intensity is similar to a complex consecutive reaction [142] and the reaction's rates are proportional to the amount of functionalization agent.

To get new information about the thermodynamics of the reaction, DOC was added to abort the reaction. Due to an exchange of the SDS and unreactive molecules of acetonitrile and 1-iodobutane by DOC on the SWNT-surface adsorption isotherms could be observed with the start of the DOC addition and the saturation of the PL intensity of the defect state  $E_{11}^{\cdot}$ .

Finally the results of the ensemble studies of the reductive alkylation were transferred to the single-particle level to get information about the distribution of the defect centers on the individual SWNT. By means of a statistical analysis which has been done by Martina Wederhake [93] an inhomogeneous distribution of  $\text{sp}^3$  defect centers on the SWNT surface was obtained as the amount of the functionalization agent was enhanced. For the future, it should be examined if the time-dependent behaviour of the fluorescent states can be reproduced on single carbon nanotubes.

It can thus be concluded that by means of this thesis a procedure which enables stabilized SWNT suspensions with a huge amount of single SWNTs with a high PL-intensity could be established. Besides a new practically and statistically significant method for the differentiation between individual SWNTs and aggregates could be developed. Finally important information concerning the reaction mechanisms and reaction conditions of the arylation and reductive alkylation on semiconducting (6,5)-single wall carbon nanotubes could be obtained. As mentioned at the beginning of the thesis in chapter 1 a SWNT suspension with a huge amount of single SWNTs with a high PL-intensity, the possibility to identify individualized SWNTs and a deep understanding of the functionalization reactions are essential requirements for the realization of single photon sources based on functionalized carbon nanotubes. Latter ones are promising candidates for the source material of single-photon sources in quantum

information technology due to their suited emission properties.

## 8 Danksagung

Die letzten Seiten meiner Doktorarbeit möchte ich von ganzem Herzen den Menschen widmen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, da sie mich sowohl in fachlicher, als auch in moralischer Hinsicht sehr unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Tobias Hertel*, nicht nur für die Gelegenheit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, sondern auch für die wertvolle fachliche Betreuung bedanken. Auch möchte ich ihm ganz besonders für die tolle menschliche Zusammenarbeit und die angenehme positive und herzliche Atmosphäre danken. Zudem bin ich sehr dankbar für die Chance meine Ergebnisse auf Tagungen in Finnland und Japan präsentiert haben zu dürfen, was mir neben meiner Zeit im AK, wertvolle persönliche Erfahrungen bereitet hat, die ich nie vergessen werde.

Dann gilt auch ein ganz großer Dank an *Friedrich Schöppler*, der mir bei sämtlichen fachlichen Fragestellungen stets zur Seite gestanden und geduldig unterstützt hat, was ich nicht als selbstverständlich erachte. Die zahlreichen fachlichen Diskussionen haben einen entscheidenden Teil zum Resultat dieser Arbeit beigetragen. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, dass er sich bereit erklärt hat, meine Arbeit Korrektur zu lesen. Auch möchte ich ihm für die vielen lustigen Momente bei Exkursionen im Laserlabor „Hier riecht es doch nach Bratwurst?“ und dem intensiven Austausch zur Bergdoktor-Serie danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Bürokollegen *Simon Kießling* und *Markus Völkel*. Ich werde nie unsere lustige Zeit mit diversen Musikeinlagen, blödsinnigen Witzen aber auch tiefsinnigen Gesprächen vergessen. Ich wünsche meinen Bürobuddies von Herzen alles erdenklich Gute für ihre Zukunft.

Auch möchte ich mich bei meinen ehemaligen Bürokolleginnen *Melanie Achsnich* und *Imge Namal* für die super schöne Zeit in unserem Frauenbüro bedanken, wo neben dem fachlichen Austausch, essentielle Frauenthemen diskutiert wurden. Melanie Achsnich möchte ich zudem für die tolle Einarbeitung in das Projekt der Arylierung von SWNTs bedanken, was mir eine wertvolle Basis im Hinblick auf die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren war.

Ein großer Dank gilt auch meinen weiteren Korrekturlesern *Florian Oberndorfer* und *Pascal Kunkel*, die mich zudem bei sämtlichen fachlichen Fragen, insbesondere aus dem IT-Bereich, jederzeit bereitwillig unterstützt haben. Hier möchte ich mich nochmal ganz besonders bei Florian für die Hilfe bei Latex bedanken. Auch werde ich die Diskussionen mit Patrick Kunkel vermissen.

Ebenso gilt mein Dank *Martina Wederhake* und *Lukas Stumpf*, die ich im Rahmen des Projekts der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren bei der Anfertigung ihrer Abschlussarbeiten betreuen durfte. Die Arbeit mit ihnen hat mir sehr große Freude bereitet, da sie nicht nur sehr zuverlässig waren und großes Interesse gezeigt haben sondern auch in menschlicher Hinsicht die Chemie einfach gestimmt hat. Ich wünsche meiner Nachfolgerin Martina Wederhake alles erdenklich Gute für ihre Promotion und auch Lukas Stumpf alles Liebe für seine Zukunft.

Zudem danke ich *Matthias Kastner* für die interessante und wertvolle Zusammenarbeit im Bereich der Fluoreszenzmikroskopie sowie für die hilfsbereite Unterstützung bei jedem erdenklichen IT-Problem. Auch ihm und seiner Frau *Sandra* wünsche ich alles Liebe für ihre gemeinsame Zukunft. Bedanken möchte ich mich auch bei *Klaus Eckstein* für die schöne Zeit und für die wertvollen fachlichen Diskussionen.

Bei meinen weiteren Kollegen *Lucas Fuhl* und *Kolja Thonick* möchte ich mich auch für die schöne und lustige gemeinsame Zeit bedanken, wobei mir insbesondere die Langzeitmessreihe bis spätabends mit Lucas Fuhl in schöner Erinnerung bleiben wird. Ich wünsche ihnen alles Gute für ihre Zukunft und Kolja viel Erfolg für die Weiterführung des Projektes der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren.

*Ivonne Vollert* möchte ich für ihren großen Einsatz bei der Versorgung mit Chemikalien, Bestellungen etc. und ihre hilfsbereite, unkomplizierte Art danken.

Auch gilt mein Dank *Sabine Stahl*, *Sabine Fuchs* und *Belinda Böhm* für ihre tolle Unterstützung bei diversen Bestellungen, anderweitigen technischen Problemen und die schöne gemeinsame Zeit.

Bei *Sabine Walther* möchte ich mich zum einen für die wertvolle Unterstützung bei zahlreichen organisatorischen Angelegenheiten und die sehr angenehme Zusammenarbeit bei der Ausrichtung von Tagungen bedanken. Zum anderen möchte ich mich aber auch ganz besonders für die schönen und lustigen Gespräche, die wir geführt haben bedanken. Es war mir immer eine Freude, im Sekki vorbeizuschauen.

Zudem gilt mein Dank den Mitarbeitern aus der Elektroniker- und Feinmechanikerwerkstatt, *Ralf Kohrmann*, *Wolfgang Liebler*, *Reiner Eck*, *Peter Lang* und *Katharina Schreckling*, die mir bei diversen technischen Problemen stets geholfen haben. Auch möchte ich mich bei Ralf Kohrmann für die interessanten Gespräche aus dem Bereich Fußball bedanken.

Zusammenfassend möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Hertel und des Instituts für theoretische und physikalische Chemie für die sehr schöne Zeit, die ich dort verbringen durfte, bedanken. Diese Zeit hat mich nicht nur in fachlicher sondern auch in persönlicher Hinsicht sehr bereichert. Ich konnte wertvolle Erfahrungen sammeln und werde die Zeit immer im Herzen behalten.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern *Jürgen* und *Ingrid Müller* für ihre wertvolle Unterstützung, die größer nicht hätte sein können, bedanken. Ihr habt mir stets den Rücken frei gehalten und steht mir selbstlos in jederlei Hinsicht treu zur Seite, weshalb ich ohne euch diesen Abschluss nicht hätte erreichen können und ich euch deshalb von ganzem Herzen dafür danken möchte. Auch möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinem Freund *Michael Baum* bedanken, der mich so manchmal trösten und mir gut zusprechen musste und egal in welcher Situation immer für mich da ist und so liebt wie ich bin mit allen Stärken und Schwächen. Zudem gilt mein Dank seinen Eltern *Martina* und *Eric Baum* sowie *Hanni* und *Jonas*, die mich nicht nur sehr unterstützen, sondern durch ihre positive Art viel Kraft geben.

Zudem möchte ich mich bei meinen Freunden, hierbei besonders bei meiner langjährigen, besten Freundin *Tina*, bei *Laura*, *Chris*, *Magda* und *Alex* und bei meinem Onkel Wolfgang bedanken, die mir durch unsere schönen Unternehmungen und wertvollen Gesprächen stets eine große Unterstützung waren.

# Literatur

- [1] <https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2019/september/ibm-und-fraunhofer-treiben-mit-einer-gemeinsamen-initiative-quantencomputing-in-europa-voran.html> (besucht am 23. 09. 2019).
- [2] M. Homeister, *Quantum Computing verstehen: Grundlagen - Anwendungen - Perspektiven*, 4. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**, DOI 10.1007/978-3-658-10455-9.
- [3] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 145–190, DOI 10.1103/RevModPhys.74.145.
- [4] T. C. Ralph, A. Gilchrist, G. J. Milburn, *Physical Review A* **2003**, *68*, 042319, DOI 10.1103/PhysRevA.68.042319.
- [5] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, *Nature Materials* **2013**, *13*, 151–156, DOI 10.1038/nmat3806.
- [6] T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C. J. Lobo, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7331–7338, DOI 10.1021/acsnano.6b03602.
- [7] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C.-H. Su, *Reports on Progress in Physics* **2011**, *74*, 076501, DOI 10.1088/0034-4885/74/7/076501.
- [8] X. He, N. F. Hartmann, X. Ma, Y. Kim, *Nature Photonics* **2017**, *11*, 577–582, DOI 10.1038/nphoton.2017.119.
- [9] *Physical properties of carbon nanotubes*, (Hrsg.: R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus), Imperial College Press, London, **1998**, DOI 10.1142/p080.
- [10] <https://www.lanl.gov/discover/news-release-archive/2017/July/0731-single-photon-emitter.php> (besucht am 24. 09. 2019).
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99, DOI 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [12] A. Graf, Y. Zakharko, S. Schießl, *Carbon* **2016**, *105*, 593–599, DOI 10.1016/j.carbon.2016.05.002.
- [13] P. Vichchulada, M. A. Cauble, E. A. Abdi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 12490–12495, DOI 10.1021/jp104102t.
- [14] D. M. Guldi, N. Martín, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Wiley, Hoboken, **2010**, DOI 10.1002/9783527629930.
- [15] H. Ajiki, T. Ando, *Physica B: Condensed Matter* **1994**, *201*, 349–352, DOI 10.1016/0921-4526(94)91112-6.
- [16] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, DOI 10.1007/978-3-540-72865-8.

- [17] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, *Science (New York, N.Y.)* **2005**, *308*, 838–841, DOI 10.1126/science.1110265.
- [18] T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **1997**, *66*, 1066–1073, DOI 10.1143/JPSJ.66.1066.
- [19] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, *Science* **2007**, *316*, 1465–1468, DOI 10.1126/science.1141316.
- [20] S. Moritsubo, T. Murai, T. a. Shimada, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 247402, DOI 10.1103/PhysRevLett.104.247402.
- [21] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7161–7168, DOI 10.1021/nl101612b.
- [22] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 247402, DOI 10.1103/PhysRevLett.95.247402.
- [23] E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 241406, DOI 10.1103/PhysRevB.73.241406.
- [24] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19, DOI 10.1039/DF9500900014.
- [25] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 840–845, DOI 10.1038/nchem.1711.
- [26] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, *Science* **2002**, *297*, 593–596, DOI 10.1126/science.1072631.
- [27] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 207401, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.207401.
- [28] D. Schilling, Diss., Julius Maximilians Universität Würzburg, **2015**.
- [29] K. Min, P. Win, H. Tun, **2018**, 38–42, DOI 10.11648/j.optics.20180701.16.
- [30] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 177401, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.177401.
- [31] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8058–8059, DOI 10.1021/ja071553d.
- [32] M. J. Baker, C. S. Hughes, K. A. Hollywood, *Raman spectroscopy*, Morgan und Claypool Publishers, **2016**, DOI 10.1088/978-1-6817-4071-3ch3.
- [33] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 107403, DOI 10.1103/PhysRevLett.90.107403.
- [34] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. S. Filho, R. Saito, *Carbon* **2002**, *40*, 2043–2061, DOI 10.1016/S0008-6223(02)00066-0.
- [35] L. Vaisman, H. Wagner, G. Marom, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128-130*, 37–46, DOI 10.1016/j.cis.2006.11.007.
- [36] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, *Nano Letters* **2003**, *3*, 269–273, DOI 10.1021/nl025924u.
- [37] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, Springer, Wiesbaden, **2007**.
- [38] MS Windows NT Kernel Description, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/materials-science/characterization-and.html> (besucht am 27.06.2019).
- [39] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11186–11187, DOI 10.1021/ja036622c.
- [40] MS Windows NT Kernel Description, [http://sigma-aldrich.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/6435/p/129,2414](http://sigma-aldrich.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/6435/p/129,2414), (besucht am 27.06.2019).

- [41] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2108–2115, DOI 10.1021/jp056095e.
- [42] MS Windows NT Kernel Description, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/704148?lang=de&region=DE> (besucht am 25.06.2019).
- [43] T. Park, S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 141–154, DOI 10.1039/B510858F.
- [44] M. Bronikowski, P. A. Willis, R. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol* **2001**, *19*, 1800–1805, DOI 10.1116/1.1380721.
- [45] P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, *Chemical Physics Letters* **1999**, *313*, 91–97, DOI 10.1016/S0009-2614(99)01029-5.
- [46] M. Kastner, in Veröffentlichung, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2020**.
- [47] S. Paula, W. Sues, J. Tuchtenhagen, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 11742–11751, DOI 10.1021/j100030a019.
- [48] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/020800.xml?f=templates&fn=default.htm](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/020800.xml?f=templates&fn=default.htm) (besucht am 08.12.2019).
- [49] A. J. Hilmer, T. P. McNicholas, S. Lin, *Langmuir* **2012**, *28*, 1309–1321, DOI 10.1021/la204067d.
- [50] Z. Xu, X. Yang, Z. Yang, *Nano Letters* **2010**, *10*, 985–991, DOI 10.1021/nl9041005.
- [51] S. Mukhopadhyay, U. Maitra, *Current Science* **2004**, *87*, 1666–1683.
- [52] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/103020.xml?f=templates&fn=default.htm](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/103020.xml?f=templates&fn=default.htm) (besucht am 10.12.2019).
- [53] F. Bergler, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2015**.
- [54] I. Vollert, **2017**, Masterarbeit, Kooperative Adsorption auf Nanokohlenstoffoberflächen, Julius Maximilians Universität Würzburg.
- [55] H. Ozawa, N. Ide, F. T., *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 239–241, DOI 10.1246/cl.2011.239.
- [56] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9034–9035, DOI 10.1021/ja026104m.
- [57] W. Gomulya, J. Gao, M. Loi, *The European Physical Journal B* **2013**, *86*, DOI 10.1140/epjb/e2013-40707-9.
- [58] J. Gao, M. Loi, E. J. F. de Carvalho, *ACS Nano* **2011**, *05*, 3993–3999, DOI 10.1021/nn200564n.
- [59] I. Namal, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2017**.
- [60] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1853–1859, DOI 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.
- [61] X. Lu, Z. Chen, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, DOI 10.1021/ja0447053.
- [62] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15*, 2101–2110, DOI 10.1002/chem.200801801.
- [63] C. Galli, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 765–792, DOI 10.1021/cr00087a004.
- [64] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *Journal of the American Chemical Society* **1924**, *46*, 2339–2343, DOI 10.1021/ja01675a026.
- [65] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, *1*, 155–160, DOI 10.1055/s-2003-44983.
- [66] M. L. Usrey, E. S. Lippmann, M. S. Strano, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16129–16135, DOI 10.1021/ja0537530.

- [67] M. Strano, C. Dyke, M. Usrey, *Science (New York, N.Y.)* **2003**, *301*, 1519–1522, DOI 10.1126/science.1087691.
- [68] H. Wang, J. Xu, *Chemical Physics Letters* **2009**, *477*, 176–178, DOI 10.1016/j.cpllett.2009.06.076.
- [69] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6536–6542, DOI 10.1021/ja010462s.
- [70] A. Saha, B. Gifford, X. He, *Nature Chemistry* **2018**, *10*, 1089–1095, DOI 10.1038/s41557-018-0126-4.
- [71] X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10785–10796, DOI 10.1021/acsnano.7b03022.
- [72] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, *Science* **2010**, *330*, 1656–1659, DOI 10.1126/science.1196382.
- [73] Y. Zhang, N. Valley, A. H. Brozena, Y. Piao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 826–830, DOI 10.1021/jz400167d.
- [74] M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 11268–11276, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b02538.
- [75] C. Zhang, Q. Chen, Y. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4536–4559, DOI 10.1039/C2CS15352A.
- [76] S. Fukuzumi, T. Suenobu, T. Hirasaka, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9220–9227, DOI 10.1021/ja9815430.
- [77] J. Abraham, Diss., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), **2005**.
- [78] S. G. Mayhew, *European Journal of Biochemistry* **1978**, *85*, 535–547, DOI 10.1111/j.1432-1033.1978.tb12269.x.
- [79] Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, DOI 10.1002/anie.200902468.
- [80] A. J. Clancy, P. Sirisinudomkit, D. B. Anthony, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3300–3306, DOI 10.1039/C8SC04970J.
- [81] H. Kwon, Dissertation, University of Maryland, **2016**.
- [82] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 037404, DOI 10.1103/PhysRevLett.106.037404.
- [83] T. F. Ronnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205446, DOI 10.1103/PhysRevB.81.205446.
- [84] J. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14461–14466, DOI 10.1021/ja304282j.
- [85] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 187401, DOI 10.1103/PhysRevLett.107.187401.
- [86] A. H. Brozena, J. D. Leeds, Y. Zhang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4239–4247, DOI 10.1021/nn500894p.
- [87] L. Fahrmeir, R. Künstler, I. Pigeot, *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, 7. Auflage, korrigierter Nachdruck, Springer, Berlin und Heidelberg, **2011**.
- [88] J. Cohen in *Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences*, (Hrsg.: J. Cohen), Academic Press, **1977**, DOI 10.1016/B978-0-12-179060-8.50008-6.
- [89] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, H. J. Chen, *Journal of the American Statistical Association* **1968**, *63*, 1343–1372, DOI 10.1080/01621459.1968.10480932.
- [90] J. P. Royston, *Applied Statistics* **1982**, *31*, 115–124, DOI 10.2307/2347973.



- [91] M. M. Rahman, Z. Govindarajulu, *Journal of Applied Statistics* **1997**, *24*, 219–236, DOI 10.1080/02664769723828.
- [92] N. Rühl, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2014**.
- [93] M. Wederhake, **2019**, Masterarbeit, Spektroskopische und mikroskopische Charakterisierung kovalenter Funktionalisierungsreaktionen an Kohlenstoffnanoröhren, Julius Maximilians Universität Würzburg.
- [94] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1235–1238, DOI 10.1021/nl1034428i.
- [95] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 25. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2015**, DOI 10.1007/978-3-662-45977-5.
- [96] T. Hain, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2015**.
- [97] J. K. Streit, S. M. Bachilo, S. Ghosh, *Nano Letters* **2014**, *14*, 1530–1536, DOI 10.1021/nl1404791y.
- [98] T. Hefner, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2014**.
- [99] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Applied Physics Express* **2008**, *1*, 034003, DOI 10.1143/apex.1.034003.
- [100] A. Green, M. C. Hersam, *Materials Today* **2007**, *10*, 59–60, DOI 10.1016/S1369-7021(07)70309-7.
- [101] IOptiPrep Application Sheet S09, <https://www.axis-shield-density-gradient-media.com/S09.pdf> (besucht am 02.07.2019).
- [102] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 157401, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.157401.
- [103] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 086802, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.086802.
- [104] R. Powell, Y. Piao, Y. Wang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 3690–3694, DOI 10.1021/acs.jpcllett.6b01771.
- [105] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14682–14686, DOI 10.1021/jp205289h.
- [106] S. R. Sanchez, S. M. Bachilo, Y. Kadria-Vili, R. B. Weisman, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 2924–2929, DOI 10.1021/acs.jpcllett.7b01184.
- [107] F. Schöppler, Dissertation, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2012**.
- [108] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2611–2618, DOI 10.1021/nn200427r.
- [109] J. Lefebvre, P. Finnie, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7536–7540, DOI 10.1021/jp810892z.
- [110] L. Cagnet, D. A. Tsybolski, R. B. Weisman, *Nano Letters* **2008**, *8*, 749–753, DOI 10.1021/nl10725300.
- [111] A. Hartschuh, H. Qian, A. J. Meixner, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2310–2313, DOI 10.1021/nl1051775e.
- [112] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsybolski, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1639–1648, DOI 10.1021/nn1035922.
- [113] P. Zhao, G. Einarsson, E. Lagoudas, J., C. S., *Nano Res.* **2011**, *4*, 623–634, DOI 10.1007/s12274-011-0118-9.
- [114] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, *Nano Letters* **2006**, *6*, 1603–1608, DOI 10.1021/nl1060530e.
- [115] L. Carlson, S. Maccagnano, M. Zheng, *Nano Lett.* **2009**, *7*, 3698–3703, DOI 10.1021/nl1072014.
- [116] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *322*, 46–52, DOI 10.1016/S0022-3093(03)00172-8.

- [117] Deckglas Menzel, <https://de.vwr.com/store/product/11979205/deckglaser-rundmenzel-glaser> (besucht am 13. 09. 2019).
- [118] Deckglas Menzel, <https://docplayer.org/16525837-Schott-technische-glaeser-physikalische-und-chemische-eigenschaften.html> (besucht am 13. 09. 2019).
- [119] D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Nano Letters* **2005**, *5*, 975–979, DOI 10.1021/nl050366f.
- [120] Y. Kadria-Vili, S. M. Bachilo, J. L. Blackburn, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 23898–23904, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b08768.
- [121] M. Schweiger, Y. Zakharko, F. Gannott, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16715–16720, DOI 10.1039/c5nr05163k.
- [122] L. Xie, C. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12382–12383, DOI 10.1021/ja074927b.
- [123] M. Steiner, M. Freitag, J. C. Tsang, *Applied Physics A* **2009**, *96*, 271–282, DOI 10.1007/s00339-009-5211-5.
- [124] Z. Liu, J. Zhang, B. Gao, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2009**, 6902–6918, DOI 10.1039/b914588e.
- [125] M. S. Hofmann, J. T. Glückert, J. Noé, *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, 502–505, DOI 10.1038/nnano.2013.119.
- [126] F. Berger, J. Lüttgens, T. Nowack, *ACS Nano* **2019**, *13*, 9259–9269, DOI 10.1021/acsnano.9b03792.
- [127] T. Shiraishi, T. Shiraki, N. Nakashima, *Nanoscale* **2017**, *9*, 16900–16907, DOI 10.1039/c7nr05480g.
- [128] N. Hartmann, K. Velizhanin, H. E.H., *ACS Nano* **2016**, *10*, 8355–8365, DOI 10.1021/acsnano.6b02986.
- [129] A. J. Siitonen, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1595–1599, DOI 10.1021/nl9039845.
- [130] S. Deng, Y. Zhang, A. H. Brozena, *Nature Communications* **2011**, *2*, DOI 10.1038/ncomms1384.
- [131] H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6878–6885, DOI 10.1021/jacs.6b03618.
- [132] K. Telfeyan, A. Migdisov, S. Pandey, *Applied Geochemistry* **2019**, *101*, 160–169, DOI <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.015>.
- [133] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195407, DOI 10.1103/PhysRevB.79.195407.
- [134] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 027402, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.027402.
- [135] K. H. Eckstein, H. Hartleb, M. M. Achsnich, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10401–10408, DOI 10.1021/acsnano.7b05543.
- [136] H. Lim, J. S. Lee, H. Shin, *Langmuir* **2010**, *26*, 12278–12284, DOI 10.1021/la101254k.
- [137] MS Windows NT Kernel Description, [http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Sodium-dodecyl-sulfate,MDA\\_CHEM-817034](http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Sodium-dodecyl-sulfate,MDA_CHEM-817034) (besucht am 19. 08. 2019).
- [138] MS Windows NT Kernel Description, [http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Sodium-hydrogen-carbonate,MDA\\_CHEM-172577](http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Sodium-hydrogen-carbonate,MDA_CHEM-172577) (besucht am 19. 08. 2019).
- [139] G. Dukovic, B. White, Z. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15269–15276, DOI 10.1021/ja046526r.
- [140] P. Y. Bruice, T. Lazar, O. Reiser, *Organische Chemie*, [1. dt. Aufl.] = 5., aktualisierte [engl.] Aufl., Pearson Studium, München, **2007**.

- 
- [141] P. Kunkel, **2019**, mündliche Mitteilung im Rahmen der Forschungsarbeiten in AK Hertel Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [142] P. W. Atkins, J. de Paula, *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [143] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, **2006**.
- [144] I. Langmuir, Surface Chemistry, Nobel lecture, December 14, 1932, online erhältlich unter, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/langmuir-lecture.pdf> (besucht am 14.01.2020).
- [145] F. Albertorio, M. Hughes, J. Golovchenko, *Nanotechnology* **2009**, 20, 395101, DOI 10.1088/0957-4484/20/39/395101.
- [146] Y. Kato, A. Inoue, Y. Niidome, *Sci Rep* **2012**, 2, 733, DOI 10.1038/srep00733.
- [147] F. Brunecker, Dissertation, Universität Würzburg, **2015**.
- [148] [https://old.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t/node16.html](https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html) (besucht am 07.12.2019).

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vektormodell nach <i>Saito et al.</i> [9] zur Klassifizierung der Kohlenstoffnanoröhren am Beispiel der (6,5)-SWNT. Gezeigt sind die Basisvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ , welche den Chiralitätsvektor $\vec{C}$ definieren, der zusammen mit dem Translationvektor $\vec{T}$ , welcher senkrecht zu $\vec{C}$ orientiert ist, die Elementarzelle aufspannt. Der Aufrollvorgang der markierten Graphen-Elementarzelle erfolgt entlang des Chiralitätsvektors. Gezeichnet nach <i>Saito et al.</i> [9] . . . . .	7
2.2	Ausschnitt des Banddiagramms und Zustandsdichte der halbleitenden (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre im Einteilchenbild mit den erlaubten Übergängen $\Delta_{11}$ und $\Delta_{22}$ . . . . .	8
2.3	Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie $E_{EB}$ des $S_1$ -Exzitons und der Bandlücke $E_G$ von der Coulomb-Wechselwirkung (a) und Aufzeigen der präsenten Ladungsträgern in 3D und 1D Strukturen bei Anregung (b). Gezeichnet nach <i>Guldi et al.</i> [14] . . . . .	9
2.4	Vorgang der Photolumineszenz der Kohlenstoffnanoröhre als direkte Halbleiter. Nach Absorption eines Photons mit der Energie $\hbar \omega$ wird ein angeregtes Elektron-Loch-Paar, was als Exziton bezeichnet wird, generiert. Dieses kann über den Prozess der internen Konversion strahlungslos in den ersten exzitonischen Zustand übergehen und schließlich von diesem strahlend in den Grundzustand $S_0$ zerfallen, wobei ein Photon mit der Energie $\hbar \omega'$ emittiert wird. Gezeichnet nach <i>Min et al.</i> [29] mit Anpassung auf das quasi-eindimensionale System der Kohlenstoffnanoröhre . . . . .	10
2.5	schematisches Energiediagramm zur Visualisierung der resonanten und nicht-resonanten Raman-Streuprozesse mit Stokes- und Anti-Stokes Ereignis. Gezeichnet nach <i>Baker et al.</i> [32] . . . . .	11
2.6	Aufspaltung der G-Bande in die $G^+$ -Bande resultierend aus der longitudinalen C-C-Streckschwingung und in die $G^-$ -Bande, welche die transversale C-C-Streckschwingung repräsentiert. Gezeichnet nach <i>Dresselhaus et al.</i> [11] . . . . .	12
2.7	Strukturformel von SDS mit polarer Kopfgruppe (blau) und unpolarer Kohlenwasserstoffkette (rot). Gezeichnet nach Strukturformeln in [48] und <i>Hilmer et al.</i> [49] . . . . .	14
2.8	Querschnitt der Mizellenstruktur von SDS-Molekülen oberhalb der CMC auf einer SWNT mit kleinem Durchmesser . . . . .	15
2.9	Strukturformel von DOC mit polaren Anteilen (blau) und unpolarem Kohlenwasserstoffgerüst (rot). Gezeichnet nach Strukturformeln in [52], <i>Hilmer et al.</i> [49] und <i>Mukhopadhyay et al.</i> [51] . . . . .	15
2.10	Adsorption von DOC-Molekülen auf der SWNT-Oberfläche mit den konvexen hydrophoben Seiten zur SWNT-Oberfläche zu- und der konkaven hydrophilen Seite abgewandt. Gezeichnet nach <i>Vollert</i> [54] . . . . .	16
2.11	Strukturformel eines Monomers des Copolymers PFO:BPY. Gezeichnet nach Strukturformel in <i>Ozawa et al.</i> [55] . . . . .	16
2.12	helikale Anlagerung des Copolymers PFO:BPY an der SWNT in Toluol; Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus <i>Gao et al.</i> [58] und <i>Gomulya et al.</i> [57], Copyright 2011, American Chemical Society . . . . .	17

2.13	Funktionalisierungsreaktionen an einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs). A. Defektgruppen-Funktionalisierung, B. kovalente Seitenwandfunktionalisierung, C. nicht-kovalente exohedrale Funktionalisierung mit oberflächenaktiven Substanzen, D. nicht-kovalente Funktionalisierung mit Polymeren, E. endohedrale Funktionalisierung durch Einlagerung von Molekülen, hier Fullerenen. Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus <i>Hirsch et al.</i> [60], Copyright 2002, WILEY-VCH Verlag GmbH . . . . .	18
2.14	Initiationsreaktion des freien Radikalkettenmechanismus zur Bildung von Arylradikalen über die Gomberg-Bachmann-Reaktion und den Einzelelektronentransfer (SET). Gezeichnet nach <i>Schmidt et al.</i> [62] . . . . .	20
2.15	radikalische Kettenreaktion zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Diazoniumsalz und Kohlenstoffnanoröhre. Gezeichnet nach <i>Schmidt et al.</i> [62] . . . . .	21
2.16	Zweistufiger radikalischer Reaktionsmechanismus der Funktionalisierung von SWNTs mit Diazoniumsalzen über die Bildung eines Ladungstransferkomplexes im ersten Schritt, welcher von der eigentlichen Bildung der kovalenten Bindung im zweiten Schritt gefolgt wird. Gezeichnet nach <i>Dyke et al.</i> [65] . . . . .	22
2.17	Durch den $sp^3$ -Defekt auf der SWNT-Oberfläche spalten die ehemals zweifach entarteten Grenzorbitale an der Defektstelle auf, weshalb vier energetisch verschiedene Zustände entstehen. Hierbei können ehemals mobile Exzitonen gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand $E_{11}^*$ relativ zum $S_1$ -Zustand bathochrom rekombinieren können. Gezeichnet nach <i>Ghosh et al.</i> [72] . . . . .	24
2.18	Durch die Arylierung an der SWNT-Oberfläche und den damit induzierten $sp^3$ -Defekten auf der SWNT-Oberfläche können mobile Exzitonen in dem reduzierten Potential gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand $E_{11}^*$ relativ zum $S_1$ -Zustand energetisch bathochrom rekombinieren können. Gezeichnet nach <i>Kim et al.</i> [74] . . . . .	25
2.19	Mögliche Reaktionsmechanismen zur reduktiven Alkylierung einer SWNT mit Natriumdithionit. Während die blaue Einfärbung den möglichen $S_N2$ Reaktionspfad dargestellt, ist in grün der radikalische Reaktionsweg ersichtlich. Das Schema wurde in Anlehnung an die Arbeiten von <i>Fukuzumi et al.</i> [76] <i>Zhang et al.</i> [75] und <i>Abraham et al.</i> [77] erstellt. . . . .	26
2.20	Positionen der Energieniveaus von Singlett ( $S_1$ )- und Triplett ( $T_1$ )-Exzitonen mit positivem ( $h^+$ ) bzw. negativem ( $e^-$ ) Ladungsträger, sowie dem Trion. Dargestellt ist die Energieseparation zwischen Singlett-Exziton und Trion, welche sich aus der Austauschwechselwirkung, sowie der Trionenbindungsenergie zusammensetzt. Gezeichnet nach <i>Matsunaga et al.</i> [82] . . . . .	28
2.21	Durch den $sp^3$ -Defekt auf der SWNT-Oberfläche spalten die ehemals zweifach entarteten Grenzorbitale an der Defektstelle auf, woraus energetisch separierte Zustände resultieren. Hierbei können ehemals mobile Exzitonen gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand $E_{11}^-$ rekombinieren können. Zudem besteht die Möglichkeit, dass zusätzlich zu einem ehemals mobilen Exziton, aufgrund des Elektronenüberschusses auf der SWNT durch die Reduktion, ein Elektron im identischen Defektzustand gefangen wird, weshalb ein negativer Trionzustand entsteht, über welchen die Ladungsträger ebenfalls rekombinieren können. Gezeichnet nach <i>Ghosh et al.</i> [72] und <i>Brozena et al.</i> [86] . . . . .	29
2.22	Durch die Alkylierung an der SWNT-Oberfläche und den damit induzierten $sp^3$ -Defektzentren auf der SWNT-Oberfläche können mobile Exzitonen in dem reduzierten Potential gefangen werden, welche strahlend über den Defektzustand $E_{11}^-$ relativ zum $S_1$ -Zustand energetisch bathochrom rekombinieren können. Zudem ist die Rekombination über einen negativen Trionzustand $T^-$ möglich, da aufgrund der Reduktion der SWNTs ein Elektronenüberschuss auf diesen vorhanden ist. Gezeichnet nach <i>Kim et al.</i> [74] . . . . .	30

3.1	schematische Darstellung des Photolumineszenz-Mikroskop-Aufbaus zur räumlichen und spektralen Detektion einzelner (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren. Gezeichnet nach Rühl [92]	36
3.2	Spektrum einer unfunktionalisierten und funktionalisierten SWNT-Probe mit Transmissionskurven der Filter zur Signalseparation	37
3.3	schematische Darstellung des Photolumineszenz-Anregungs-Aufbaus zur Durchführung der Photolumineszenzmessungen von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren in Lösung. Gezeichnet nach Hain [96]	39
3.4	Vergleich der Quanteneffizienzen des CCD-Detektors und InGaAs-Detektors unter Kühlung auf - 90°C und Verwendung des optischen Gitters mit der Blazewellenlänge von 1250 nm	40
3.5	Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von CoMoCat SG65 in 1 m% DOC-Lösung	42
3.6	Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von HiPCO roh in 1 m% DOC-Lösung	42
3.7	Multi-Peak-Fit des Extinktionsspektrums von CVD roh in 1 m% DOC-Lösung	43
3.8	Zentrifugenröhrchen mit dem beschriebenen Schichtungsverfahren	46
3.9	Zentrifugenröhrchen vor dem Fraktionierungsschritt mit einem Probenröhrchen (links) und der Referenz (rechts). Das rote Rechteck markiert den Abschnitt der (6,5)-SWNTs mit der charakteristischen lilafarbenen Bande	47
3.10	Extinktionsspektren der Tensidlösungen der verschiedenen Wechsel mit SDS als Referenz	48
3.11	charakteristisches Extinktionsspektrum einer angereicherten (6,5)-Suspension in wässriger SDS-Umgebung	48
3.12	Eigenfluoreszenz verschiedener Deckglastypen in Abhängigkeit von der Wellenlänge	49
3.13	Präparation der Proben für die Mikroskopie	50
3.14	Durchführung der Arylierung; Zugabe der wässrigen Diazoniumsalzlösung zur (6,5)-Suspension unter Rühren und bei Raumtemperatur (Die Ummantelung mit Aluminiumfolie ist aus Übersichtsgründen nicht gekennzeichnet)	51
3.15	Durchführung der reduktiven Alkylierung	55
4.1	PL-InGaAs-Kameraaufnahmen zweier verschiedener SWNT-Objekte mit Langpass 850 nm und Bandpass $980 \pm 20$ nm (links) und den dazugehörigen PL-Spektren (lila bzw. gelb), sowie PL-Spektren zweier weiterer SWNT-Objekte (blau, rot)	66
4.2	Extinktionsspektren der CoMoCat- (a), HiPCo- (b) und CVD -Suspensionen (c) unter Verwendung der drei Dispergiermittel, wobei auf die OD des $S_1$ -Signals der (6,5)-SWNT normiert wurde; die gestrichelte Linie zeigt den $\gamma$ -Wert bei 450 nm an, welcher für die Auswertung zur Entbündelungseffizienz herangezogen wurde	69
4.3	normierte Entbündelungseffizienzen der Suspensionen verschiedener Kombinationen von Rohmaterial und Dispergiermittel	70
4.4	exponentieller Hintergrundabzug im Extinktionsspektrum der wässrigen CoMoCat-Suspension mit DOC als Dispergiermittel	71
4.5	Multi-Peak-Fit unter Verwendung von Voigt-Profilen des Extinktionsspektrums (a) und des Photolumineszenzspektrums (b) der wässrigen CoMoCat-Suspension mit dem Dispergiermittel DOC	72
4.6	normierte relative Photolumineszenzquantenausbeuten der Suspensionen verschiedener Kombinationen von Rohmaterial und Dispergiermittel. Die SDS-Suspension des CVD-Rohmaterials ist nicht aufgeführt, da diese aufgrund der starken Schaumbildung nicht hergestellt werden konnte	72
4.7	PLE-Karten des CoMoCat- (a), des HiPCO- (b) und des CVD- (c) Materials in 1 m% DOC-Lösung	74
4.8	unfokussierte InGaAs-Kameraaufnahmen der mit dem Copolymer PFO:BPY (a, c, e) und DOC (b, d, f) stabilisierten SWNT-Suspensionen	75

4.9	PL-Mikroskopieaufnahme einer Nanoröhre, welche aus der Suspension mit dem Rohmaterial HiPCO und dem Dispergiermittel PFO:BPY stammt . . . . .	76
4.10	PL-InGaAs-Kameraaufnahme eines beispielhaften SWNT-Objektes . . . . .	77
4.11	Voigt-Fit des $S_1$ -Peaks des PL-Spektrums eines SWNT-Objektes zur Ermittlung der Emissionsintensität, Emissionslinienbreite und Position des Emissionsmaximums . . . . .	78
4.12	Ramanspektren des Glashintergrundes (schwarz) und des SWNT-Objektes (blau) . . . . .	79
4.13	Hintergrund korrigiertes Raman-Spektrum des SWNT-Objektes . . . . .	79
4.14	Lorentz-Fit der $G^+$ -Bande des Raman-Spektrums eines SWNT-Objektes zur Ermittlung deren Intensität . . . . .	80
4.15	Streudiagramm mit Abbildung der Ergebnisse der drei Parameter PLQY, FWHM und Emissionsmaximum der analysierten SWNT-Objekte . . . . .	80
4.16	relative normierte Photolumineszenzquantenausbeute (PLQY) als Funktion der Position des Emissionsmaximums $\lambda_{max}$ (a), relative normierte PLQY als Funktion der FWHM (b), FWHM als Funktion des Emissionsmaximums $\lambda_{max}$ (c) mit den Standardabweichungen markiert als Fehlerbalken . . . . .	81
4.17	normierte PLQY als Funktion der Anzahl an zur Anpassung benötigten Voigt-Profilen mit den als Fehlerbalken markierten Standardabweichungen (a); symmetrisches PL-Spektrum (b) und asymmetrisches PL-Spektrum (c) zweier verschiedener SWNT-Objekte mit Voigt-Fitfunktionen und Fitresidui (grün) . . . . .	83
4.18	Shapiro-Wilk-Auftragung der Datenpunkte zur relativen PLQY (a), zur FWHM (b) und bezüglich des Emissionsmaximums $\lambda_{max}$ des $S_1$ -Zustands (c) mit Normalverteilungsfitt in grün und Häufigkeit der beobachteten Datenpunkte in blau . . . . .	84
4.19	relative normierte Photolumineszenzquantenausbeute (PLQY) als Funktion der energetischen Position des Emissionsmaximums $\lambda_{max}$ (a), relative normierte PLQY als Funktion der Linienbreite FWHM (b), FWHM als Funktion des Emissionsmaximums $\lambda_{max}$ (c) mit den Fehlerbalken, welche die Standardabweichungen repräsentieren . . . . .	89
5.1	PL-Spektren der intrinsischen (schwarz) SWNT-Suspension und derer, welche mit 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (blau, 1) und 3,5-Dichlorphenyldiazonium tetrafluoroborat (grün, 2) funktionalisiert wurden mit sichtbarem Defektzustand $E_{11}^*$ (a), chemische Strukturformeln der verwendeten Diazoniumsalze 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborat (1) und 3,5-Dichlorbenzoldiazonium tetrafluoroborat (2) (b) . . . . .	96
5.2	normierte Intensität des Defektzustands $E_{11}^*$ bei Verwendung des 4-Brombenzoldiazonium tetrafluoroborats (blau, 1) und 3,5-Dichlorphenyldiazoniumtetrafluoroborats (grün, 2) als Funktion der Reaktionszeit . . . . .	97
5.3	PL-Spektren normiert auf die Intensität des $S_1$ -Zustands bei verschiedenen Reaktionszeiten (a), Gauß-Anpassung des $E_{11}^*$ -Defektzustands normiert auf die $S_1$ -Intensität im PL-Spektrum zu einem Reaktionszeitpunkt von $t = 11$ Stunden nach Reaktionsbeginn (b) . . . . .	99
5.4	Intensitätsmaximum des $E_{11}^*$ -Zustands normiert auf $S_1$ als Funktion der Zeit (a), Intensitätsverhältnis des $S_1$ und $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion der Zeit (b), energetische Position des $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion der Zeit der zwei Langzeitmessreihen mit den als Fehlerbalken dargestellten Standardabweichungen . . . . .	100
5.5	PL-Spektren von Messung 1. (durchgezogene Linie) und Messung 2. (gestrichelte Linie) bei verschiedenen Reaktionszeiten . . . . .	101
5.6	normierte PL-Intensität des $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit bei Zugabe des Diazoniumsalzes zu der wässrigen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (a), PL-Spektren vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zu der wässrigen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (b) Zur Veranschaulichung wurden die Spektren mit einem manuellen Offset versehen.) . . . . .	102

5.7	optische Dichte (OD) des $S_1$ -Zustands als Funktion der Wellenlänge und zeitliche Entwicklung nach Zugabe des Diazoniumsalzes mit einer totalen Messdauer von 30 Minuten (a), optische Dichte (OD) und Position des $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit ab Zugabe des Diazoniumsalzes mit einer totalen Messdauer von 30 Minuten (b) . . . . .	103
5.8	Intensität des $S_1$ -Zustands nach erfolgter Diazoniumsalz-Zugabe als Funktion der Zeit . . . . .	104
5.9	PL-Spektren der unfunktionalisierten (schwarz) und funktionalisierten organischen SWNT-Suspension (blau), wobei letzteres nach einer Zeitspanne von drei Tagen nach Reaktionsbeginn erhalten wurde . . . . .	106
5.10	Intensität des $S_1$ -Zustands als Funktion der Zeit bei Zugabe des Diazoniumsalzes zu der organischen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden (a), PL-Spektren vor und nach der Zugabe des Diazoniumsalzes zu der organischen SWNT-Suspension mit einer totalen Messdauer von 300 Sekunden. (Zur Veranschaulichung wurden die Spektren mit einem manuellen Offset versehen) (b) . . . . .	107
5.11	Intensitätsverhältnis des hypothetischen Trionsignals bei 1177 nm relativ zum $S_1$ -Zustand als Funktion der Konzentration des Diazoniumsalzes (a), PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen zum Zeitpunkt von $t = 250$ s nach erfolgter Zugabe des Diazoniumsalzes verschiedener Konzentrationen zu den organischen SWNT-Suspensionen (b) . . . . .	108
5.12	optische Dichte (OD) des $S_2$ - und $S_1$ -Zustands in Abhängigkeit der Konzentration des Diazoniumsalzes . . . . .	109
5.13	PL-Spektren der wässrigen SWNT-Suspensionen, welche mit verschiedenen Stoffmengen an Diazoniumsalz versehen wurden zum Zeitpunkt $t = 20$ Minuten nach erfolgter Zugabe . . . . .	111
5.14	zeitliche Entwicklung der Intensität des $E_{11}^*$ -Zustands als Funktion des Stoffmengenverhältnisses $n_{DZ}:n_C$ und zu den jeweiligen Fitfunktionen korrespondierendes Residuum . . . . .	112
5.15	Modell der Adsorption der Diazoniumsalzmoleküle (blaue Hexagone) an der SWNT-Oberfläche bei den Stoffmengenverhältnissen $n_{DZ}:n_C$ von 1:50 und 1:300 . . . . .	113
5.16	Zersetzung des Dithionit $S_2O_4^{2-}$ -Ions in die Hydrolyseprodukte. Gezeichnet in Anlehnung an <i>Telfeyan et al.</i> [132]; Das $S_2O_4^{2-}$ Ion ist hierbei im Gleichgewicht mit der aktiven Spezies dem $SO_2^{\cdot -}$ welches die reduktive Alkylierung in Gang setzt [75] . . . . .	115
5.17	Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen $S_1$ (blau), $E_{11}^-$ (grün) und $T^-$ (orange) als Funktion der Zeit ohne zeitliche Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung (a), mit einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von zwei Stunden (b) und mit einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von vier Stunden (c) . . . . .	116
5.18	Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen $S_1$ (blau), $E_{11}^-$ (grün) und $T^-$ (orange) als Funktion der Zeit mit einer zeitliche Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von $t = 2$ Std. (2. Messung) und $t = 4$ Std. (3. Messung) . . . . .	117
5.19	zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen $S_1$ (blau), $E_{11}^-$ (grün) und $T^-$ (orange) (a) und PL-Spektren (b) zweier aufeinander folgenden Messungen mit identischen Reagenzlösungen und einer zeitlichen Differenz zwischen Ansetzen der Natriumdithionit-Lösung und Messung von 17 bzw. 19 Stunden . . . . .	118
5.20	PL-Spektren der zwei verschiedenen Reaktionsansätze zu Reaktionsbeginn und -ende . . . . .	119
5.21	PL-Spektren der modifizierten SWNT-Suspensionen zu Reaktionsende, wobei die Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril nach 0 s (rot), 50 s (rosa), 1000 s (hellblau), 3600 s (lila) bzw. eine zuvorige Vereinigung der Reaktanden erfolgte (dunkelblau) . . . . .	120



5.22	Intensitätsmaxima der Emissionspeaks $S_1$ , $E_{11}^-$ und $T^-$ als Funktion der Zeit ohne Einsatz von Natriumhydrogencarbonat (a), PL-Spektren der intrinsischen (schwarz), sowie der modifizierten SWNT-Suspension (blau) zu Reaktionsende ( $t = 2475$ s) ohne des Einsatzes von Natriumhydrogencarbonat bei Zugabe von 20 vol % Acetonitril (b) . . . . .	121
5.23	PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei Zugabe von 20 Vol % Acetonitril und Konzentrationen der Natriumhydrogencarbonatlösungen von 7,60 mM (rot), 95,0 mM (hellblau) und 286 mM (dunkelblau) bei Reaktionsende (a) und vor Zugabe des Funktionalisierungsreagenzes (b) . . . . .	122
5.24	Intensitätsverhältnis der integrierten PL-Intensität von Defektzustand $E_{11}^-$ zu $S_1$ -Exzitation als Funktion der eingesetzten Konzentration an Natriumhydrogencarbonat in mM .	123
5.25	auf den Zeitpunkt $t = 0$ normierte Intensitätsmaxima des Defektzustands $E_{11}^-$ als Funktion der Zeit mit unfokussierter Laseranregung (grün), fokussierter Laseranregung (blau) und ohne Laseranregung (schwarz) bei Ansetzen der Reduktionslösung am Vortag der Messung (a), auf den Zeitpunkt $t = 0$ normierte Intensitätsmaxima des Defektzustands $E_{11}^-$ als Funktion der Zeit mit (grün) und ohne Laseranregung (schwarz) bei Ansetzen der Reduktionslösung unmittelbar vor Messbeginn (b) . . . . .	124
5.26	schematische Gegenüberstellung der Reaktivität der $S_N2$ -Reaktion und radikalischen Reaktion bei Verwendung von 1-Iodbutan (1), 2-Iodbutan (2) und 2-Iod-2-methylpropan (3) mit Markierung des relevanten C-Atoms als Reaktionszentrum (roter Kreis) . .	125
5.27	PL-Spektren der mit 1-Iodbutan (1), 2-Iodbutan (2) und 2-Iod-2-methylpropan (3) funktionalisierten, sowie intrinsischer (4) SWNT-Suspension (a), Intensitätsverhältnis des $E_{11}^-$ - und $S_1$ -Zustands bei Einsatz der verschiedenen Konstitutionsisomere des Iodbutans (b) . . . . .	126
5.28	PL-Spektren der SWNT-Suspensionen vor (schwarz) und nach der Zugabe von 10 Vol % Acetonitril (hellblau) . . . . .	127
5.29	PL-Spektren der intrinsischen SWNT-Suspension vor (schwarz) und nach der Zugabe der Natriumhydrogencarbonat- und Natriumdithionitlösung zum Zeitpunkt $t = 70$ min (hellblau) (a), Intensitätsmaxima der spektralen Signaturen $S_1$ (blau), $E_{11}^-$ (grün) und $T^-$ (orange) als Funktion der Zeit nach Zugabe der Natriumhydrogencarbonat- und Natriumdithionitlösung zur wässrigen SWNT-Suspension (b) . . . . .	128
5.30	PL-Spektren der SWNT-Suspensionen bei Variation des Volumenanteils an Acetonitril (ACN) . . . . .	129
5.31	Intensitätsverhältnis des $E_{11}^-$ -Defektzustands zum $S_1$ -Zustand als Funktion des Volumenanteils an Acetonitril . . . . .	129
5.32	Intensität des trionischen Emissionspeaks $T^-$ in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (a), Intensität des trionischen Emissionspeaks $T^-$ (orange), des $E_{11}^-$ -Defektzustands (grün) und der Summe beider Defektzustände (lila) in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (b) . . . . .	130
5.33	Summe der Emissionsintensitäten des trionischen Emissionspeaks $T^-$ und des $E_{11}^-$ -Defektzustands normiert auf die $S_1$ -Intensität in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril(a), Gesamtemissionsintensität der drei spektralen Komponenten $S_1$ , $E_{11}^-$ -Defektzustand und $T^-$ -Zustand (b) . . . . .	131
5.34	$S_1$ -Extinktion der funktionalisierten SWNT-Suspensionen in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (a), Position des $S_1$ -Emissionsmaximums der funktionalisierten SWNT-Suspensionen in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril (b) . . . . .	131
5.35	Reaktionsbeginn, definiert als Zeitpunkt des Anwachsens der Defektintensität $E_{11}^-$ in Abhängigkeit des Volumenanteils an Acetonitril . . . . .	132

5.36	Intensitätsverläufe der $S_1$ -Emission als Funktion der Zeit bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) mit monoexponentiellen Fits (a), aus den monoexponentiellen Fits in 5.36a resultierende Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) (b) . . . . .	133
5.37	Intensitätsverläufe der $E_{11}^-$ -PL-Maxima als Funktion der Zeit bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) (a), integrierte Intensität der Defektzustände $E_{11}^-$ und $T^-$ bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) (b) . . . . .	134
5.38	PL-Spektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot) zu Reaktionsende . . . . .	134
5.39	integrierte Intensität der Defektzustände $E_{11}^-$ und $T^-$ auf die $S_1$ -Intensität normiert bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) . . . . .	135
5.40	Extinktionsspektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40 °C (rot) bei Reaktionsende (a), OD und Position des $S_1$ -Zustands in den Extinktionsspektren der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den Temperaturen 21°C, 30°C und 40 °C bei Reaktionsende (b) . . . . .	135
5.41	zeitliche Entwicklung der PL-Spektren bei Funktionalisierung mit 20 Vol % Acetonitril ohne Zugabe von 1 m % DOC (a) und mit Zugabe von 1 m% DOC (b) . . . . .	137
5.42	Intensitätsmaxima als Funktion der Zeit bei Zugabe von 20 Vol % Acetonitril ohne DOC-Zugabe (a) und mit DOC-Zugabe (b) . . . . .	137
5.43	Verdrängung der linearen SDS-Moleküle und des Funktionalisierungsreagenzes (FRG) an der SWNT-Oberfläche durch sperrige DOC-Moleküle . . . . .	138
5.44	zeitabhängige Intensitätsverläufe des $E_{11}^-$ -Defektzustands der mit 20 Vol % Acetonitril funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot); der Pfeil markiert die Zugabe von 1 m% DOC, die gestrichelten Linien die Langmuir-Adsorptionsisotherme . . . . .	139
5.45	Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten zur Adsorption von DOC mit linearer Anpassung und Konfidenzintervall von 95 % mit Berücksichtigung der Standardabweichungen . . . . .	140
5.46	zeitabhängige Intensitätsverläufe des $E_{11}^-$ -Defektzustands der mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNT-Suspensionen bei den verschiedenen Temperaturen 21°C (blau), 30°C (rosa) und 40°C (rot); der Pfeil markiert die Zugabe von 1 m% DOC, die gestrichelten Linien die Langmuir-Adsorptionsisotherme . . . . .	141
5.47	Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten zur Adsorption von DOC mit linearer Anpassung und Konfidenzintervall von 68,3 % unter Berücksichtigung der Standardabweichungen . . . . .	142
5.48	PL-Spektren der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff . . . . .	144
5.49	Defekt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff normiert auf die PL-Intensität des $S_1$ -Zustands . . . . .	144
5.50	Defekt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff separiert in die Intensität des $E_{11}^-$ , des trionischen $T^-$ -Zustands und der Summe beider Defektzustände . . . . .	145
5.51	Gesamt-PL-Intensität der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff . . . . .	146
5.52	optische Dichte des $S_1$ -Zustands der funktionalisierten SWNT-Suspensionen mit 1-Iodbutan in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Kohlenstoff . . . . .	147
5.53	Reaktionsstart der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan als Funktion des Stoffmengenverhältnisses zu Kohlenstoff . . . . .	147

5.54	zeitliche Entwicklung der PL-Intensitätsmaxima $S_1$ (blau), $E_{11}^-$ (grün) und Trion $T^-$ (orange), bei Funktionalisierung mit 9 Vol % Acetonitril und 1-Iodbutan in den Stoffmengenverhältnissen $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 5:1$ (a), 50:1 (b), 200:1 (c), 500:1 (d), und 800:1 (e) mit den Fitfunktionen als gestrichelte Linien dargestellt . . . . .	148
5.55	Reaktionsprofil einer klassischen Folgereaktion mit den Konzentrationen von Edukt A, Zwischenprodukt B und Endprodukt C als Funktion der Zeit; selbst gezeichnet nach [142]	149
5.56	Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ der monoexponentiellen Abnahme der $S_1$ -PL-Intensität als Funktion de Stoffmengenverhältnis $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C$ . . . . .	151
5.57	Abnahme der $S_1$ -PL-Intensität als Funktion der Zeit der funktionalisierten SWNT-Suspension mit dem Stoffmengenverhältnis von $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 200:1$ mit Fitfunktionen basierend auf den integrierten Zeitgesetzen der 1. und 2. Ordnung (a), Residuii der zu (a) gehörigen Fitfunktionen (b) . . . . .	151
5.58	Falschfarbenbilder der InGaAs-Kameraaufnahmen eines SWNT-Objektes der unfunktionalisierten SWNT-Suspension mit spektraler Filterung des $S_1$ -Zustands, des $E_{11}^-$ -Defektzustands und des $T^-$ -Zustands durch Einsatz der jeweiligen Filterkombination aus Langpass- und Bandpassfiltern . . . . .	154
5.59	Falschfarbenbilder der InGaAs-Kameraaufnahmen eines SWNT-Objektes der mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNT-Suspension mit spektraler Filterung des $S_1$ -Zustands, des $E_{11}^-$ -Defektzustands und des $T^-$ -Zustands durch Einsatz der jeweiligen Filterkombination aus Langpass- und Bandpassfiltern . . . . .	154
5.60	Vergleich der aufsummierten PL-Intensitäten der einzelnen Fluoreszenzkanäle $S_1$ -Zustand, $E_{11}^-$ -Defektzustand und $T^-$ -Zustand der Einzelpartikelmessung dargestellt als Balkendiagramm mit dem hinterlegten PL-Spektrum resultierend aus der Ensemblemessung der identischen SWNT-Suspension ohne Einsatz von 1-Iodbutan (a), mit Einsatz von 1-Iodbutan im Stoffmengenverhältnis $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 5:1$ (b) und 800:1 (c), Abbildungen mit Erlaubnis entnommen aus [93] . . . . .	155
5.61	Häufigkeit als Funktion des Intensitätsverhältnisses von $E_{11}^-$ -Defektzustands zu $S_1$ -Zustand der funktionalisierten und unfunktionalisierten SWNT-Suspensionen der intrinsischen (schwarz) mit 1-Iodbutan im Verhältnis von $n_{1\text{-Iodbutan}}:n_C = 5:1$ (rot) und 800:1 (blau) funktionalisierten SWNT-Suspensionen; Abbildung mit Erlaubnis entnommen aus [93] . . . . .	156
5.62	PL-Spektren bei Einsatz der verschiedenen Iodbutankonstitutionsisomere . . . . .	159
5.63	PL-Spektren der SWNT-Suspensionen bei Änderung des Volumenanteils des Lösungsmittels Acetonitril (ACN) . . . . .	160

# Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Kohlenstoffnanorohrmaterialien mit Herstellerbezeichnung und Gehalt an 6,5-Kohlenstoffnanoröhren, welcher durch eine Multi-Peak-Anpassung erhalten wurde . . . . .	41
3.2	Verwendete Rohmaterialien mit eingesetzter Konzentration in $\text{mgml}^{-1}$ . . . . .	43
3.3	Verwendete Dispergiermittel mit Herstellerbezeichnung und Reinheitsgrad . . . . .	44
3.4	Verwendete Funktionalisierungsreagenzien mit Herstellerbezeichnung und Reinheitsgrad . . . . .	54
3.5	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der reduktiven Alkylierung . . . . .	59
3.6	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Zugabezeitpunkts des Funktionalisierungsreagenzes Acetonitril . . . . .	60
3.7	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einfluss des pH-Werts auf die reduktive Alkylierung . . . . .	60
3.8	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einflusses der Laseranregung auf die reduktive Alkylierung . . . . .	60
3.9	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Reaktionsprofils der reduktiven Alkylierung . . . . .	61
3.10	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung des Einflusses der Variation des Volumenanteils an Acetonitril auf die reduktive Alkylierung . . . . .	61
3.11	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der reduktiven Alkylierung . . . . .	61
3.12	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC anhand der Funktionalisierung mit Acetonitril . . . . .	62
3.13	Verwendete Einwaagen der Reaktanden zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Adsorption von DOC anhand der Funktionalisierung mit 1-Iodbutan . . . . .	62
4.1	Verdünnungsfaktoren der wässrigen Suspensionen . . . . .	68
4.2	ermittelte Spearman-Korrelationskoeffizienten und dazugehörige p-Werte zur Überprüfung der statistischen Signifikanz der drei Korrelationen . . . . .	85
5.1	aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen resultierende Geschwindigkeitskonstanten mit den Standardabweichungen bei den verschiedenen Temperaturen an mit Acetonitril funktionalisierten SWNTs . . . . .	139
5.2	aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen resultierende Geschwindigkeitskonstanten mit den Standardabweichungen bei den verschiedenen Temperaturen für die Adsorption von DOC an mit 1-Iodbutan funktionalisierten SWNTs . . . . .	141