

Photolumineszenzmikroskopie und -spektroskopie halbleitender Kohlenstoffnanoröhren

Ensemble- und Einzelmoleküluntersuchungen



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

vorgelegt von

Friedrich Schöppler

aus Kelheim

Würzburg, Juli 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1 Synthese	6
2.2 Struktur und Nomenklatur	9
2.2.1 Realraum	9
2.2.2 Reziproker Raum	13
2.3 Bandstruktur und Exzitonen	16
2.4 Photolumineszenz	20
2.5 Kolloidale Stabilisierung und chirale Anreicherung	25
3 Methoden und Geräte	29
3.1 Photolumineszenz-Mikroskopie	29
3.1.1 Das Mikroskop	30
3.1.1.1 Sammellinse und Gaußscher Strahl	30
3.1.1.2 Abbildung und Vergrößerung	33
3.1.1.3 Auflösungsvermögen	34
3.1.1.4 Abbildungsfehler	40
3.1.2 Das PL-Mikroskop	43
3.1.2.1 Filterkombination	44
3.1.3 Der PL-Mikroskop-Messaufbau	46
3.2 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen	53
3.2.1 TCSPC-Grundlagen	53

3.2.2	Der TCSPC-Messaufbau	55
3.3	Sonstige Methoden	59
3.3.1	Ultraschallbehandlung	59
3.3.2	Isopyknische Ultrazentrifugation	59
3.3.3	Tischzentrifugation zur Filtration	60
3.3.4	Fraktionierung nach chiraler Anreicherung	60
3.3.5	Absorptionsspektroskopie	60
3.3.6	Fluoreszenzspektroskopie	61
3.3.7	Mikrofluidik	61
3.3.8	Refraktometrie	61
3.3.9	Datenverarbeitung	61
4	Experimentelles Vorgehen	63
4.1	Experimente zu Kapitel 5	63
4.1.1	Isolierung von (6,5)-SWNTs	63
4.1.2	DNA-Sättigung und Filtration	64
4.1.3	DNA-Desorption	66
4.1.4	Bestimmung des Bedeckungsgrades	66
4.1.5	Proben für Rasterkraftmikroskop-Messungen	68
4.2	Experimente zu Kapitel 6	69
4.2.1	Isolierung von (6,5)-SWNTs	69
4.2.2	Herstellung der aggregierten Proben	71
4.2.3	Herstellung der inkubierten SWNT-HeLa Proben	71
4.2.4	PL-Mikroskopmessungen	72
4.3	Experimente zu Kapitel 7	72
4.3.1	Herstellung der Mikrofluidikchips	72
4.3.2	Herstellung von immobilisierten (6,5)-SWNTs im Agaro- rosegel	73
4.3.3	PL-Mikroskopmessungen	74
4.3.4	Absorptionsmessungen	75
4.3.5	Bestimmung des Brechungsindex	75

5	Absorptionsquerschnitt und Exzitonengröße von (6,5)-SWNTs	77
5.1	Grundlagen und Stand der Forschung	78
5.2	Ergebnisse und Diskussion	81
5.2.1	Absorptionsquerschnitt	82
5.2.2	Molarer Extinktionskoeffizient und Oszillatorstärken . .	92
5.2.3	Exzitonengröße	94
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	96
6	Photolumineszenzeigenschaften aggregierter Kohlenstoffnanoröhren	99
6.1	Ergebnisse der Ensemblemessungen	101
6.2	Ergebnisse und Diskussion der Einzel-Aggregatmessungen . . .	110
6.2.1	Spektrale Verschiebung und Verbreiterung nach Aggregation	115
6.2.2	Aggregatgröße und SWNT-Dichte	122
6.3	SWNT-Aggregationszustand in HeLa-Zellen	126
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	129
7	Exzitonische Eigenschaften in Abhängigkeit der SWNT-Umgebung	131
7.1	Ensemblemessungen in mikrofluidischer Umgebung	133
7.2	Auswertung der Einzel-SWNT-Messungen	136
7.2.1	Einfluss der Permittivität	136
7.2.2	Zunahme der Löschtrendichte	141
7.3	Zusammenfassung	144
8	Zusammenfassung	147
9	Summary	151
	Literaturverzeichnis	155
	Abbildungsverzeichnis	173

Tabellenverzeichnis	177
Danksagung	179

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskop
CVD	Gasphasenabscheidung
DLCQ	diffusionslimitiertes Kontaktlöschen
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	Natriumdeoxycholat
DOS	Zustandsdichte
FRET	Förster-Resonanz-Energie-Transfer
FWHM	Halbwertsbreite
(GT)	Guanin-Thymin-Sequenz
IRF	Gerätefunktion
MWNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
NIR	Nahinfrarot
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSF	Punktspreizfunktion
SC	Natriumcholat
SDS	Natriumdodecylsulfat
STED	stimulated emission depletion
STORM	stochastic optical reconstruction microscopy
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre
TB	Tight-Binding
TCSPC	zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen
VdW	Van-der-Waals

1 Einleitung

Kohlenstoffatome bilden das Grundgerüst des Lebens. Doch nicht nur im Versuch des Verstehens und der Synthese komplexer biologischer und organisch-chemischer Kohlenstoffverbindungen offenbart sich ein faszinierendes Feld naturwissenschaftlicher Forschung. Auch die Beschäftigung mit elementarem Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Modifikationen wirft interessante Fragestellungen auf. Hier kann durch Grundlagenforschung ein tiefes physikalisch-chemisches Verständnis erworben werden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit das Element Kohlenstoff durch Anwendungen in Polymeren, elektronischen Bauteilen und solarer Energiegewinnung dem Menschen dienlich zu machen.

Mit dem Physik-Nobelpreis 2010 für "bahnbrechende Experimente mit dem zweidimensionalen Material Graphen"^[1] wurde diesem Feld der Grundlagenforschung die größte wissenschaftliche Ehre zuteil. Dem Graphen eng verwandt ist die Kohlenstoffnanoröhre, eine eigenständige allotrope Kohlenstoffmodifikation. Sie entsteht formal durch das Aufrollen einer Graphenlage zu einer Röhre. Versucht man dies in einem einfachen Experiment mit einem Stück Papier zu reproduzieren, so wird schnell deutlich, dass sich durch Variation des Durchmessers und des Aufrollwinkels eine breite Vielfalt an verschiedenen Röhrentypen ergibt. Da jede dieser möglichen Kohlenstoffnanoröhren unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweist, resultiert eine große Bandbreite an potenziellen Anwendungsmöglichkeiten. Werden zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhren Polymeren beigemischt, so erhält man sehr belastungsfähige Kompositmaterialien. Sind die verwendeten Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer Struktur metallisch, so wird das Kompositmaterial

bei schon vergleichsweise geringer Beimengung der Kohlenstoffnanoröhren zusätzlich leitfähig.^[2,3] Verwendet man nicht metallische, sondern halbleitende Kohlenstoffnanoröhren, ist es möglich Transistoren in kleinstem Maßstab zu bauen.^[2,4] Auch in der Sensorik macht man sich Kohlenstoffnanoröhren zu Nutze, so kann man damit zum Beispiel hochauflösende Rasterkraftmikroskopspitzen erzeugen^[2,5] oder halbleitende Kohlenstoffnanoröhren als biomedizinische Sensoren zur Detektion bestimmter Moleküle einsetzen.^[6] Die zu detektierenden Moleküle erzeugen hierbei Veränderungen des infraroten Emissionslichts der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre. Diese Emission (Photolumineszenz; PL) kann nur stattfinden, wenn die Kohlenstoffnanoröhre vorher Licht im sichtbaren oder infraroten Bereich absorbiert hat. Diese Absorptionseigenschaften und der exzitonisch angeregte Zustand machen halbleitende Kohlenstoffnanoröhren bei der Herstellung von Solarzellen interessant.^[2,7,8] Für solch hochspezifische Anwendungen ist ein fundiertes Verständnis des Systems vonnöten: Welche elektronischen Prozesse laufen in einer Kohlenstoffnanoröhre nach Lichtabsorption ab? Welches und wie viel Licht absorbiert eine Kohlenstoffnanoröhre überhaupt? Wie unterscheiden sich die optischen und exzitonischen Eigenschaften einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre von denen gebündelter Kohlenstoffnanoröhren? Welche Lebensdauer haben die angeregten Zustände und wie verändert sich diese unter verschiedenen Umgebungsbedingungen? Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen zu leisten.

Um möglichst eindeutige Aussagen treffen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit nur (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Diese Nomenklatur gibt Aufschluß über den oben erwähnten Aufrollwinkel und den Durchmesser (siehe Kapitel 2). Die untersuchten Kohlenstoffnanorohrproben sind aber trotz sehr guter Aufreinigung immer noch inhomogen in Bezug auf die Länge der Röhren. Auch verschiedene Typen von Kohlenstoffnanoröhren und kleinere Bündel kommen als Minoritätsspezies hinzu. Deswegen wurde meistens auf Einzelmolekülebene spektroskopisch und mikroskopisch das PL-Signal der Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Dies schließt Ungenauigkeiten, die bei einer Ensemblemessung einer inhomogenen Probe unweigerlich auftreten, aus.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 wird auf die theoretischen Grundlagen von Kohlenstoffnanoröhren, die zum Verständnis der restlichen Arbeit notwendig sind, eingegangen. Kapitel 3 befasst sich mit den verwendeten Messmethoden und -aufbauten. Die eigenen experimentellen Untersuchungen und Ergebnisse werden beginnend mit Kapitel 4 vorgestellt und anschließend diskutiert. Zuerst wird in Kapitel 5 der molare Extinktionskoeffizient von Kohlenstoffnanoröhren und die Oszillatorstärken der ersten beiden exzitonischen Übergänge bestimmt. Dazu wird indirekt mit Hilfe fluoreszenzmarkierter DNA der Absorptionsquerschnitt von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren ermittelt. Daraus lässt sich auch die Elektron-Loch-Korrelationslänge (Exzitongröße) ableiten. In Kapitel 6 werden die PL-Eigenschaften einzelner (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren mit daraus hergestellten Bündeln verglichen. Dies geschieht durch stationäre und zeitaufgelöste PL-Spektroskopie. Daraus lassen sich einfache und eindeutige Unterscheidungsmerkmale ableiten. Auch eine Näherung der Anzahl der Kohlenstoffnanoröhren pro Volumeneinheit in den Bündeln wird dadurch möglich. In Kapitel 7 werden einzelne, immobilisierte Kohlenstoffnanoröhren verschiedenen Lösungen mit unterschiedlicher Permittivität ausgesetzt. Dies bedingt bei optischer Anregung Exzitonen, deren Ladungen unterschiedlich stark voneinander abgeschirmt sind. Die dabei auftretenden Veränderungen im PL-Signal werden analysiert. Dabei wird deutlich, dass nicht nur die dielektrische Konstante der Umgebung für Änderungen der Emissionsenergie und PL-Lebensdauer der Exzitonen verantwortlich ist, sondern dass Dotierung durch Lösungsmittelmoleküle auch einen großen Einfluss ausübt. Im Anschluss werden in Kapitel 8 die wichtigsten Ergebnisse zusammenfassend dargestellt und bewertet.

2 Kohlenstoffnanoröhren

Die geringe Energiedifferenz zwischen den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen des Kohlenstoffatoms ermöglicht die Bildung von Hybridorbitalen. Das Auftreten aller Hybridisierungstypen (sp , sp^2 und sp^3) führt zu den vielfältigen Verbindungen, die Kohlenstoffatome enthalten. Auch bei den allotropen Kohlenstoffmodifikationen liegen unterschiedliche Hybridisierungen vor.

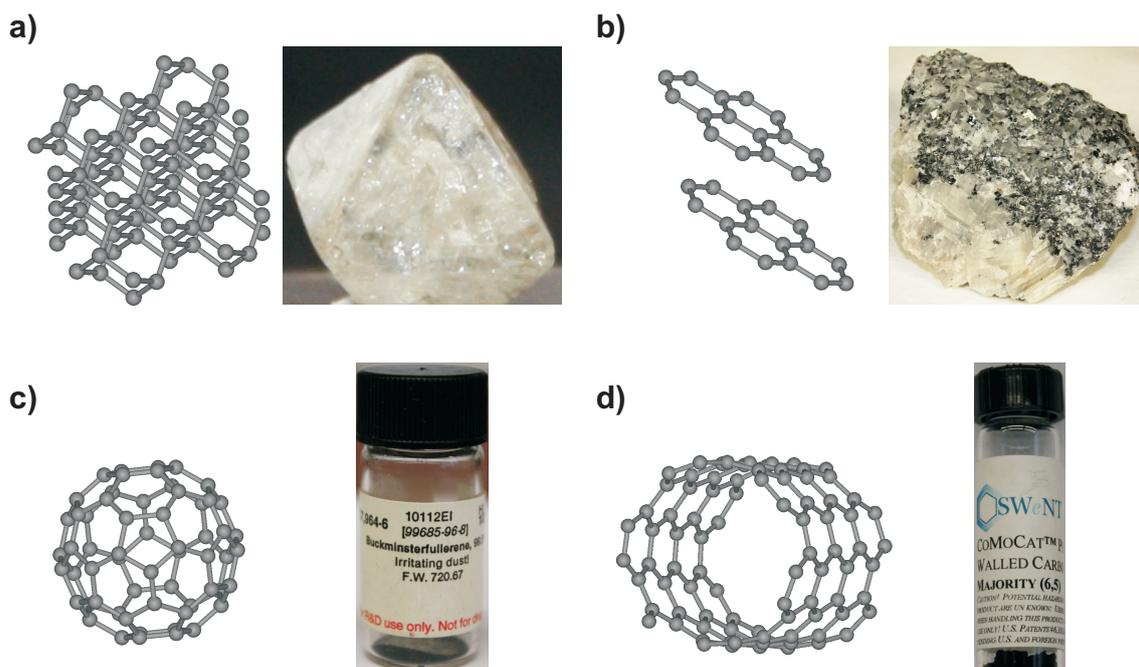


Abbildung 2.1: Mikro- und makroskopische Darstellungen der allotropen Kohlenstoffmodifikationen. a) Diamant, b) Graphit (auf Calcit), c) Fulleren und d) Kohlenstoffnanoröhre.

Im Diamant sind die Kohlenstoffatome, wie Abbildung 2.1a) zeigt, sp^3 -hybridisiert. Dies führt zu einem dreidimensionalen (3D) Kristallgitter, in dem alle Valenzelektronen in kovalenten Bindungen zum nächsten Partner

vorliegen. Elektronisch betrachtet ist Diamant dadurch ein Isolator. Graphit, bzw. Graphen als einzelne Graphitlage, besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Daraus resultiert eine zweidimensionale (2D) Wabenstruktur. Da innerhalb dieser Ebene nur drei Valenzelektronen für kovalente Bindungen benötigt werden, hält sich ein Elektron im p_z -Orbital, also senkrecht zur Ebene stehend, auf. Dies führt zu einer großflächig delokalisierten π -Bindung. Die einzelnen Graphenschichten verbinden sich über schwache π - π -Stapelwechselwirkung zum 3D-Kristall Graphit.^[9,10] Ersetzt man einige der im Graphen enthaltenen 6-Ringe durch 5-Ringe, so kann eine Krümmung entstehen. Durch die richtige Kombination und Anordnung von beiden Ringgrößen können sich die sogenannten Fullereene bilden. In Abbildung 2.1c) ist das Buckminster-Fulleren dargestellt.^[9] Neben diesen genannten allotropen Kohlenstoffmodifikationen existiert außer einigen seltenen Hochdruckmodifikationen noch die Modifikation der Kohlenstoffnanoröhre. Kohlenstoffnanoröhren können mehrwandig vorliegen (engl. multi walled carbon nanotube; MWNT). Dabei befinden sich Röhren mit kleinerem Durchmesser in Kohlenstoffnanoröhren mit größerem Durchmesser. Sie treten aber auch einwandig (engl. single walled carbon nanotube; SWNT), d.h. als einzelne Röhre auf. Über die Synthese, den formalen Aufbau der vielfältigen Typen und die daraus resultierenden elektronischen und optischen Eigenschaften gibt das folgende Kapitel Auskunft. Da in Lehrbüchern^[9,11] und zahlreichen Arbeiten^[12-14] diese Thematik bereits sehr ausführlich dargestellt wurde, werden im Rahmen dieser Arbeit nur die wichtigsten Zusammenhänge kurz erläutert.

2.1 Synthese

Seit ihrer Entdeckung vor ca. 20 Jahren durch Iijima wurden verschiedene Methoden entwickelt, um Kohlenstoffnanoröhren herzustellen. Während zuerst von MWNTs berichtet wurde,^[15] gelang auch bald darauf die Synthese von SWNTs. Beim Lichtbogenverfahren wird in einer Schutzgasatmosphäre eine Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphitelektroden herbeigeführt.

Bei Anwesenheit einer passenden Mischung aus Metallkatalysatoren und einer Kohlenstoffquelle (Methan, Graphitpulver etc.) entstehen dabei Kohlenstoffnanoröhren. Bei den ersten Syntheseversuchen verwendete Iijma ein Lichtbogenverfahren, welches ursprünglich für die Synthese von Fullerenen entwickelt worden war. Dabei wurden Eisenkatalysatoren verwendet und die SWNTs weisen einen Durchmesser von 0.7 nm bis 1.6 nm auf. Ihre Länge beträgt bis zu 700 nm.^[16] Weitere Lichtbogenverfahren erzeugen je nach Art des Katalysators unterschiedliche Durchmesser- und Längenverteilungen.^[17,18]

Zwei Jahre später wurde die Laserablationsmethode zur Herstellung von SWNTs entwickelt.^[19,20] Hierbei fokussiert man einen Laserstrahl auf ein erhitztes Kohlenstoff-Katalysator-Gemisch. Als Katalysatoren setzt man auch hier Übergangsmetalle ein, die durch die zugeführte Energie zu kleinen, legierten Partikeln werden. Daran wächst die Kohlenstoffnanoröhre auf. Der Vorteil der Laserablationstechnik liegt in einer höheren experimentellen Kontrolle im Vergleich zur Lichtbogenentladung. Man kann hier sehr defektfreie SWNTs erzeugen. Jedoch bietet weder die Lichtbogenentladung noch die Laserablation die Möglichkeit kostengünstig größere Mengen an SWNTs herzustellen.

Dieses Problem wird durch die heutzutage gebräuchlichen Gasphasenabscheidungsprozesse (engl. chemical vapor deposition, CVD) gelöst. Dabei wird in einem Ofen unter prozessspezifischen Drücken eine Kohlenstoffquelle über ein Katalysatorgemisch geführt. Dabei scheidet sich elementarer Kohlenstoff an den Katalysatorpartikeln ab und bildet SWNTs (vergleiche Abbildung 2.2). Der Vorteil liegt hierbei im unkomplizierten experimentellen Aufbau und den billigen Edukten, so dass man relativ einfach SWNTs erzeugen kann. Zwei CVD-Prozesse sollen hier noch explizit genannt werden, da es einerseits die beiden bekanntesten sind und außerdem sämtliche Untersuchungen dieser Arbeit mit Rohmaterialien dieser Prozesse unternommen wurden.

Der HiPCO-Prozess (engl. high pressure carbon monoxide)^[22] beruht auf dem Boudouard-Gleichgewicht:



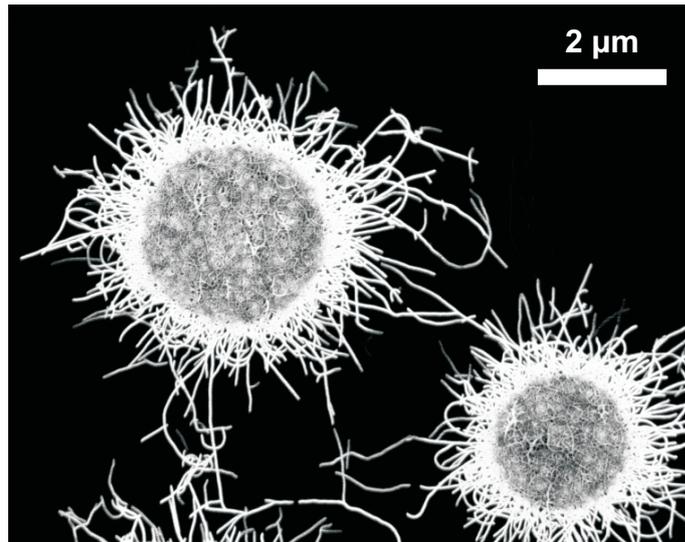


Abbildung 2.2: Durch einen CVD-Prozess im Arbeitskreis Hertel auf einem Partikel abgeschiedene SWNTs. Das Katalysatormaterial ist Eisen, die Kohlenstoffquelle Ethanol.^[21]

Das Gleichgewicht der Disproportionierungs-Reaktion liegt bei hohen Drücken stark auf der Produktseite. Deswegen bildet sich aus der Kohlenstoffquelle (Kohlenmonoxid) elementarer Kohlenstoff in der Modifikation von SWNTs. Verantwortlich dafür sind die *in situ* erzeugten Metallcarbonylkomplexe, die durch ihre relativ enge Größenverteilung auch die Durchmesser der entstehenden SWNTs zwischen etwa 0.8 nm bis 1.4 nm zur Folge haben. Die Länge der Röhren liegt im μm -Bereich.

Der CoMoCat-Prozess (engl. cobalt-molybdenum catalyst) benutzt ebenfalls Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoffquelle, verwendet jedoch, wie der Name schon sagt, einen anderen Katalysator. Bei Temperaturen von 700 - 950°C und Drücken zwischen 1 - 10 bar werden hier hauptsächlich halbleitende SWNTs erzeugt. Die Durchmesserverteilung lässt sich relativ gut steuern. Deswegen ist durch Wahl der Reaktionsbedingungen eine Anreicherung bestimmter SWNT-Typen möglich.^[23,24] So enthält z. B. über SigmaAldrich erhältliches Rohmaterial von SouthWest Nano Technologies über 50% (6,5)-SWNTs, bei einer allgemeinen Durchmesserverteilung zwischen 0.7 nm und 0.9 nm und einer durchschnittlichen Länge von 700 nm.^[25]

2.2 Struktur und Nomenklatur

In den vorangegangenen Kapiteln wurde erläutert, dass man sich SWNTs formal als eine aufgerollte Graphenlage vorstellen kann. Des Weiteren wurde angesprochen, dass daraus verschiedene Nanorohr-Typen resultieren können. Diese weisen zum einen Unterschiede im Durchmesser und Aufrollvektor auf, was sich durch eine eindeutige Nomenklatur beschreiben lässt, die auf Einheitsvektoren des Realraumes basiert und im Folgenden vorgestellt wird. Zum anderen gibt es auch Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften der Nanorohrtypen, weswegen auch die Struktur im reziproken Raum diskutiert wird. Das Kapitel beruht auf Lehrbuchliteratur.^[11]

2.2.1 Realraum

Die Gitterstruktur einer Graphenlage wird durch die zwei Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , wie in Abbildung 2.3 rechts dargestellt, beschrieben. Diese spannen die Einheitszelle auf, welche zwei nicht-äquivalente Kohlenstoffatome enthält. Durch die Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (1.42 Å) und die geometrischen Beziehungen bestimmt sich die Länge der Basisvektoren und damit die Gitterkonstante a_0 zu:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = \sqrt{3} \cdot 1.42 \text{ Å} = 2.46 \text{ Å} \quad (2.2)$$

Die Basisvektoren können auch folgendermaßen in einem X-Y-Koordinatensystem beschrieben werden:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \cdot a_0 \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \cdot a_0 \quad (2.3)$$

Bezogen auf die oben erwähnten verschiedenen Aufrollmöglichkeiten definiert man den Aufrollvektor \vec{C} , der eine Linearkombination aus Vielfachen der Ba-

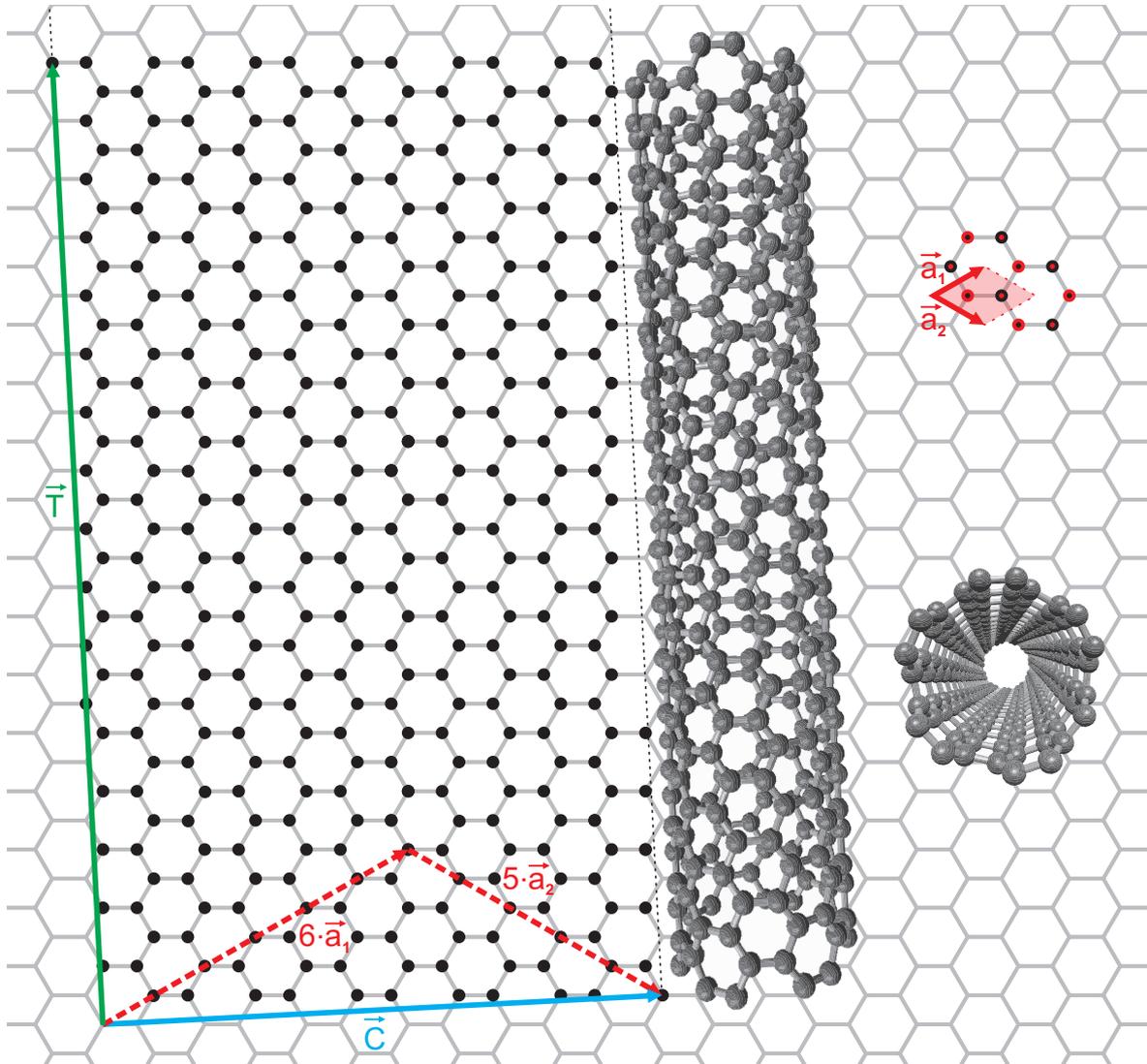


Abbildung 2.3: Formales Aufrollschema einer (6,5)-SWNT aus einer Graphenlage (graue Wabenstruktur). Durch schwarz markierte Kohlenstoffatome (C-Atome) hervorgehoben ist links die Einheitszelle der (6,5)-SWNT zu sehen, die durch den Aufrollvektor \vec{C} und den Translationsvektor \vec{T} aufgespannt wird. Oben rechts ist die Einheitszelle von Graphen gezeigt, welche durch die beiden Basisvektoren aufgespannt wird und zwei nicht-äquivalente C-Atome enthält. Unten rechts ist die aufgerollte (6,5)-SWNT in Aufsicht dargestellt.

sisvektoren darstellt (vergleiche Abbildung 2.3), folgendermaßen:

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2.4)$$

Die positiven Ganzzahlen n und m definieren dadurch unverwechselbar die Struktur der SWNT. Bei der daraus abgeleiteten Nomenklatur benennt man den jeweiligen SWNT-Typ nach dem Schema (n, m) -SWNT, wie es in Abbildung 2.3 exemplarisch für die $(6,5)$ -SWNT dargestellt ist. Die Graphenlage wird entlang des Aufrollvektors \vec{C} aufgerollt, wodurch eine Röhre entsteht, deren Umfang dem Betrag von \vec{C} entspricht. Der Durchmesser der SWNT d_{SWNT} berechnet sich zu:

$$d_{\text{SWNT}} = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (2.5)$$

Der in Abbildung 2.3 dargestellte Translationsvektor \vec{T} spannt zusammen mit \vec{C} die Einheitszelle der SWNT auf und verläuft rechtwinklig zu \vec{C} entlang der SWNT-Achse. Die Länge des Translationsvektors entspricht der kürzesten Entfernung zweier Kohlenstoffatome des Graphengitters in dieser Richtung. Mit d_r als größten gemeinsamen Teiler von $(2m + n)$ und $(2n + m)$ lässt sich der Translationsvektor folgendermaßen ausdrücken:

$$\vec{T} = \frac{2m + n}{d_r} \cdot \vec{a}_1 - \frac{2n + m}{d_r} \cdot \vec{a}_2 \quad (2.6)$$

Die Länge von \vec{T} beträgt:

$$|\vec{T}| = \sqrt{3} \cdot \frac{|\vec{C}|}{d_r} \quad (2.7)$$

Um die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Einheitszelle zu berechnen, ermittelt man zuerst die Anzahl der Sechsecke in der SWNT-Einheitszelle. Die Fläche A_{uc} der Einheitszelle beträgt:

$$A_{uc} = |\vec{C}| \cdot |\vec{T}| \quad (2.8)$$

Mit der Fläche eines Sechsecks von $\frac{\sqrt{3}a_0^2}{2}$ folgt aus geometrischen Zusammenhängen für die Anzahl N_{hex} der Sechsecke pro Einheitszelle:

$$N_{\text{hex}} = \frac{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_r} \quad (2.9)$$

Da jedes Kohlenstoffatom Anteil an drei Sechsecken hat entspricht ein Sechseck im Umkehrschluss zwei Kohlenstoffatomen. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Einheitszelle N_{ucc} ist folglich gegeben durch:

$$N_{\text{ucc}} = 2 \cdot N_{\text{hex}} \quad (2.10)$$

Die Lage der Einheitszelle bezüglich des zugrundeliegenden Graphengitters kann man auch durch den chiralen Winkel θ angeben. Dieser wird festgelegt durch den Winkel zwischen \vec{C} und \vec{a}_1 und lässt sich wie folgt berechnen:

$$\cos \theta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}}{|\vec{a}_1| \cdot |\vec{C}|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.11)$$

Für alle möglichen (n, m) -SWNTs, die sich aus einer Graphenlage bilden lassen, gilt $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, da sich wegen der Symmetrie des Graphengitters im Bereich von $n \geq m \geq 0$ alle Chiralitäten eindeutig bestimmen lassen und alle anderen (n, m) -SWNTs dort eine identische SWNT haben. Dadurch lassen sich SWNTs in drei Gruppen einteilen. Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, nennt man SWNTs mit $(n, m = n)$ und $\theta = 30^\circ$ armchair-SWNTs (engl. für Lehnstuhl) und solche mit $(n, 0)$ und $\theta = 0^\circ$ zig-zag-SWNTs (engl. für Zick-Zack). Diese Namen beruhen auf der ebenfalls gezeigten Kantenform der aufgerollten Röhre. Im Gegensatz zu diesen beiden Typen sind alle anderen (n, m) -SWNTs mit $0^\circ < \theta < 30^\circ$ chiraler Natur.

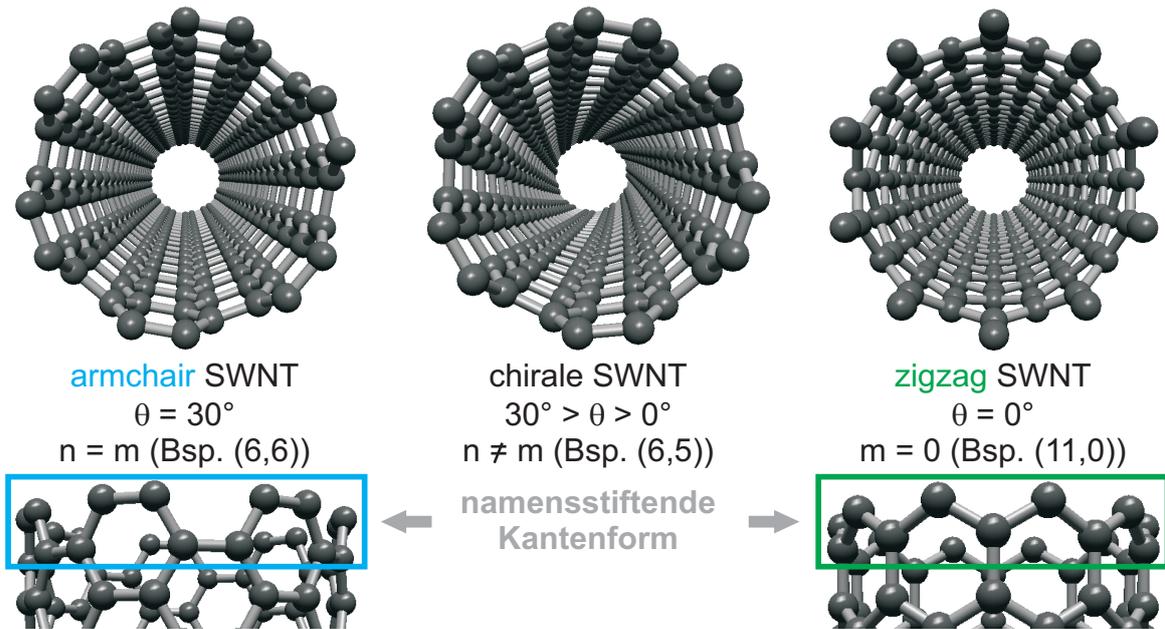


Abbildung 2.4: Darstellung der drei Gruppen von SWNT-Typen in Abhängigkeit des chiralen Winkels θ . Die aus dem Englischen stammenden Bezeichnungen leitet sich bei den Lehnstuhl- und Zick-Zack-SWNTs von den resultierenden Kantenformen beim Aufrollen ab.

2.2.2 Reziproker Raum

Um in Kapitel 2.3 die Bandstrukturen und elektronischen Eigenschaften der SWNTs erklären zu können, wird im Folgenden auch ihre Struktur im reziproken Raum vorgestellt. Auch dieses Kapitel beruht auf Lehrbuchliteratur.^[11] Analog zur Betrachtung der Struktur im Realraum wird die erste Brillouin-Zone (vergleichbar mit der Einheitszelle des Kristallgitters im Realraum) von zwei Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , dargestellt in Abbildung 2.5a), definiert. Die beiden Basisvektoren sind gegeben durch:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \cdot \frac{2\pi}{a_0} \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \cdot \frac{2\pi}{a_0} \quad (2.12)$$

Die Ausdehnung und Form der Brillouin-Zone basiert auf der Beschreibung von Elektron-Wellenfunktionen in einem kristallinen Festkörper durch Bloch-Wellen. Dabei wird das Kristallgitter als periodisches Potenzial angenommen und die Bloch-Wellen stellen schließlich allgemeine Lösungen der stationären

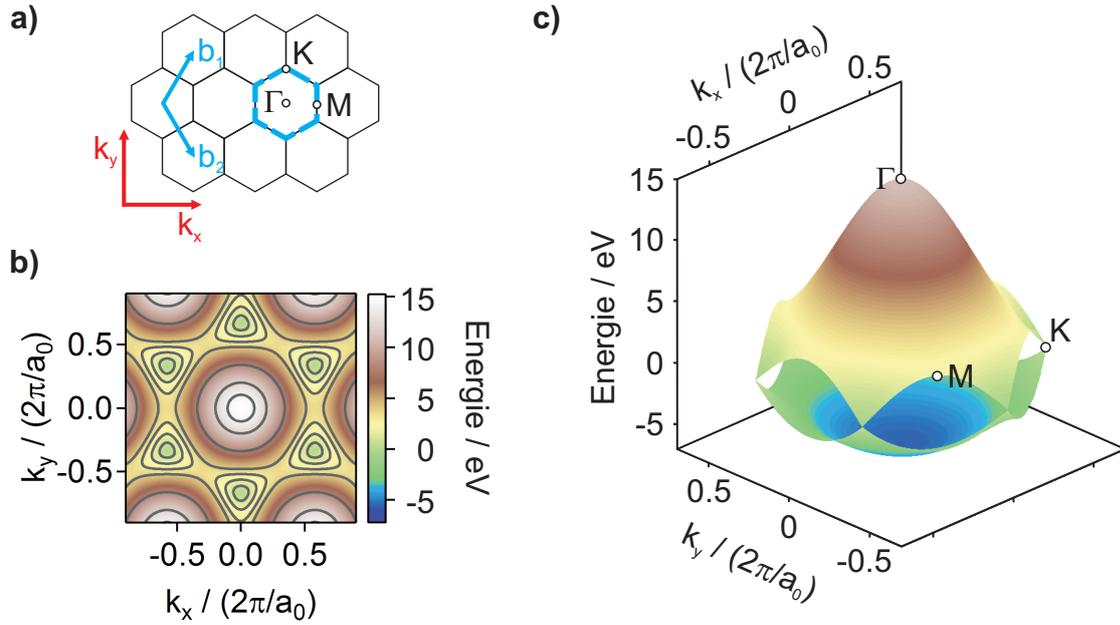


Abbildung 2.5: Graphenstruktur im Impulsraum. a) reziprokes Gitter mit Basisvektoren und erste Brillouin-Zone (blau gestrichelt), b) Energiedispersion des Graphens in der ersten Brillouin-Zone in Aufsicht und c) im 3D-Plot mit eingezeichneten Hochsymmetriepunkten.

Schrödinger-Gleichung dar. Der Bereich, der nötig ist, um diese Lösungen eindeutig zu beschreiben, wird als erste Brillouin-Zone bezeichnet. Diese ist in Abbildung 2.5a) für Graphen dargestellt.

Im 2D-Kristall des Graphen kann der reziproke Wellenvektor \vec{k} jeden Wert in der 2D-Brillouin-Zone annehmen. Dies gilt ebenso im reziproken Gitter einer SWNT für die Wellenvektorkomponente \vec{k}_{\parallel} entlang der Röhrenachse im Bereich $\left[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right]$. Die Wellenvektorkomponente senkrecht zur Röhrenachse \vec{k}_{\perp} ist jedoch aufgrund des diskreten Umfangs und den daraus resultierenden Randbedingungen quantisiert. Dies führt zur Beziehung:

$$\vec{k}_{\perp, \mu} = \mu \cdot \frac{2\pi}{|\vec{C}|} \quad (2.13)$$

mit $\mu \in \left\{-\frac{N_{\text{hex}}}{2} + 1, -\frac{N_{\text{hex}}}{2} + 2, \dots, \frac{N_{\text{hex}}}{2}\right\}$. Dadurch kann μ insgesamt N_{hex} verschiedene Werte annehmen. Die zugehörigen Wellenfunktionen müssen jeweils

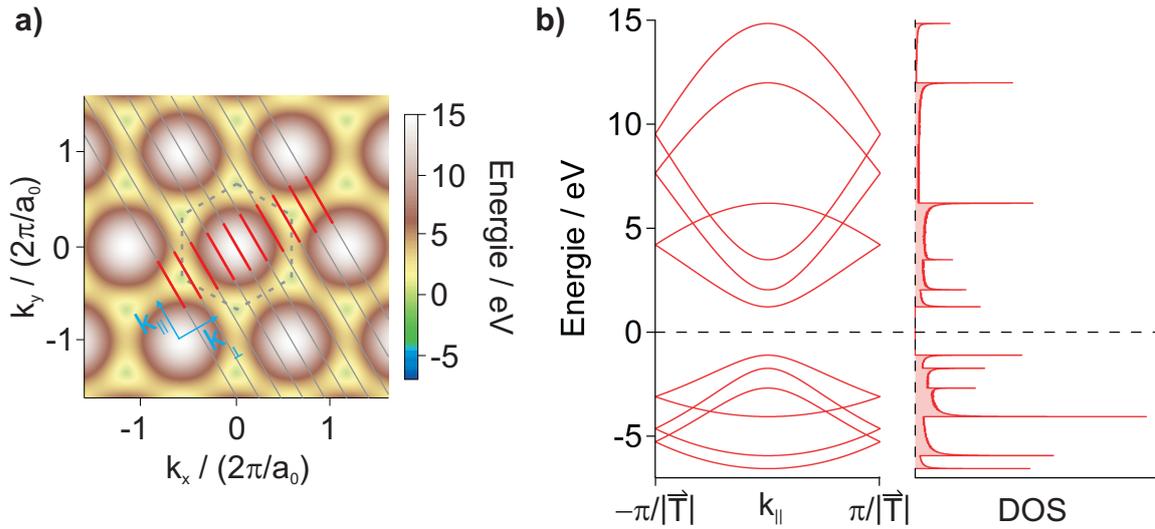


Abbildung 2.6: a) Erste Brillouin-Zone einer (5,0)-SWNT (rot), projiziert auf das reziproke Graphengitter. b) Die Bandstruktur und Zustandsdichte (DOS, engl. density of states) der SWNT wird durch die Energiedispersion von Graphen an den Positionen der ersten SWNT-Brillouin-Zone bestimmt.

um 2π phasenverschoben sein. Andernfalls ist die Welle wegen destruktiver Interferenz nicht beständig.

Dadurch lassen sich nun die Analoga der Realraumvektoren \vec{C} und \vec{T} im reziproken Raum definieren. Dabei bezieht sich \vec{K}_1 auf den SWNT-Umfang und \vec{K}_2 auf die SWNT-Achse.

$$\vec{K}_1 = \frac{2\pi}{\vec{C}} \quad \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0 \quad (2.14)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{2\pi}{\vec{T}} \quad \vec{K}_2 \cdot \vec{C} = 0 \quad (2.15)$$

Bezogen auf das reziproke Graphengitter ist in Abbildung 2.6a) die Lage der ersten Brillouin-Zone einer (5,0)-SWNT dargestellt.

2.3 Bandstruktur und Exzitonen

Um die elektronischen Eigenschaften der SWNTs zu ermitteln, wird die im vorherigen Abschnitt eingeführte erste Brillouin-Zone benötigt. Ausgehend von der Energiedispersion E_G innerhalb der ersten Brillouin-Zone von Graphen, welche in Abbildung 2.5b) und c) dargestellt ist. Sie berechnet sich über einen Tight-Binding-Ansatz (TB) durch:

$$E_G(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t \cdot w(\vec{k})}{1 \pm s \cdot w(\vec{k})} \quad (2.16)$$

wobei sich durch die Wahl des Vorzeichens das π - und π^* -Band ergeben. Die Berechnung wurde mit üblichen Parameterwerten ($\epsilon_{2p} = 0$, $s = 0.129$ und $t = -3.033$ eV) durchgeführt. Zum näheren Verständnis sei hier nochmals auf Lehrbuchquellen verwiesen.^[11]

Projiziert man nun die erste Brillouinzone der SWNT auf die des Graphens (vergleiche Abbildung 2.6a)) und bezieht E_G mit ein, so erhält man entsprechende Schnitte in der Energiedispersion (die außerhalb der Brillouinzone des Graphens liegenden, erlaubten k -Werte werden durch Zonenfaltung in die Brillouinzone zurückgeschoben). Das Auftragen dieser Energiewerte gegen $\vec{k}_{||}$ ergibt die Bandstruktur der SWNT. Diese und die daraus berechnete Zustandsdichte (DOS, engl. density of states) sind in Abbildung 2.6b) gezeigt. Aus der Bandstruktur und der DOS lässt sich auch darauf schließen, ob die SWNT metallisch oder halbleitend ist. Eine Bandlücke kann immer nur dann vorliegen, wenn die Linien der SWNT-Brillouin-Zone nicht den Hochsymmetriepunkt K der Graphen-Brillouin-Zone schneiden. Existiert jedoch ein Schnittpunkt, so würde eine bei $E = 0$ eV gekreuzte Bandstruktur resultieren. Damit wäre eine DOS > 0 zwischen Valenz- und Leitungsband vorhanden und die Röhre wäre damit metallisch. Dies ist bei allen (n, m) -SWNTs mit $(n - m) \bmod 3 = 0$ gegeben. Da im weiteren Teil dieser Arbeit jedoch nur mit halbleitenden (6,5)-SWNTs gearbeitet wird, soll die Betrachtung metallischer SWNTs hier nicht weiter vertieft werden. Andere Arbeiten haben sich

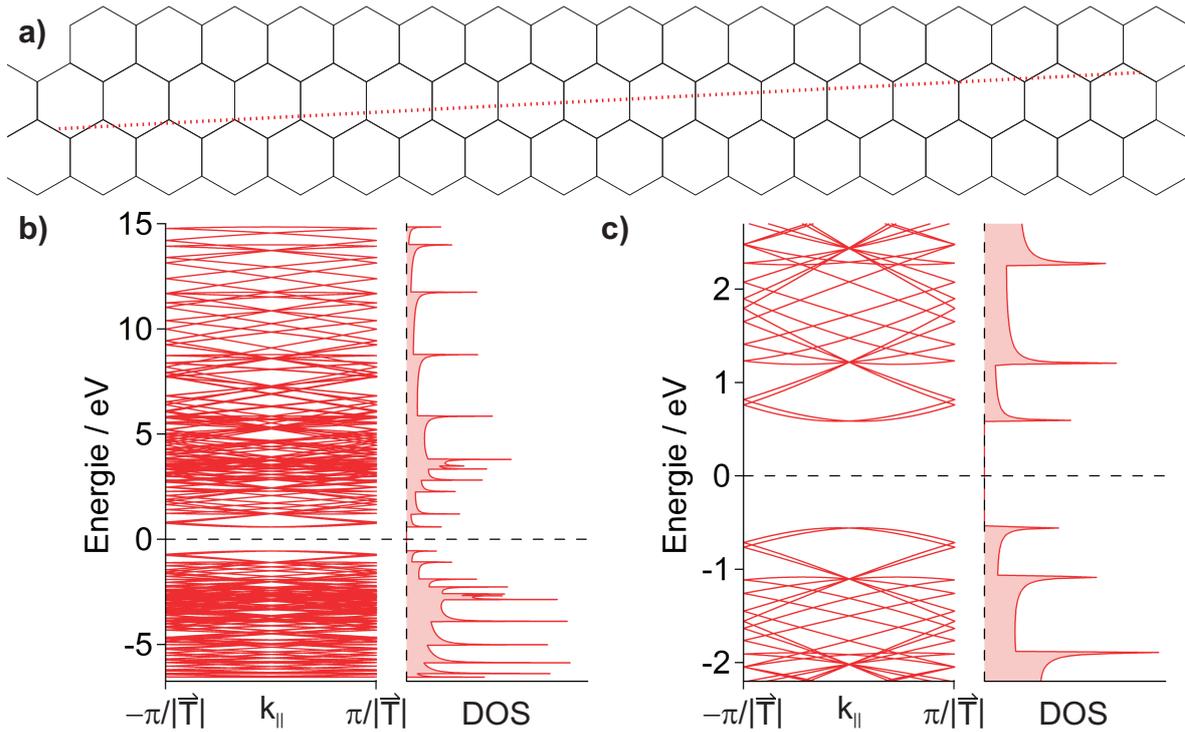


Abbildung 2.7: Die elektronischen und optischen Eigenschaften von (6,5)-SWNTs ergeben sich aus der a) Lage und Größe der Brillouin-Zone bezüglich des reziproken Gittergitters und aus der b)-c) resultierenden Bandstruktur und DOS.

ausführlich damit beschäftigt.^[13]

Die Bandstruktur einer (6,5)-SWNT ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Betrachtet man Abbildung 2.6b) und 2.7b-c), so können bei den Zustandsdichten an den Energieminima der Leitungsbänder und den Energiemaxima der Valenzbänder sogenannte Van-Hove-Singularitäten erkannt werden. Diese treten aufgrund der Quasi-Eindimensionalität der SWNTs auf.^[26] Die optische Anregung elektronischer Übergänge in halbleitenden SWNTs kann man sich zunächst – einfachst möglich – als Übergang zwischen zwei dieser Van-Hove-Singularitäten vorstellen. Dies und die zugehörige Nomenklatur ist in Abbildung 2.8a) dargestellt. Die Anregung ist jedoch, wie in Abbildung 2.8b) zu sehen ist, stark polarisationsabhängig. Beim Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband derselben Linie der Brillouin-Zone (Δ_{ii}) ist $\vec{k}_\perp = 0$ und der Übergang wird daher mit Licht, welches parallel zur SWNT-Achse polarisiert ist, angeregt. Findet der Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband unterschiedlicher Linien der Brillouin-Zone statt (Δ_{ij}), so ist $\vec{k}_\perp \gg \vec{k}_\parallel$ und

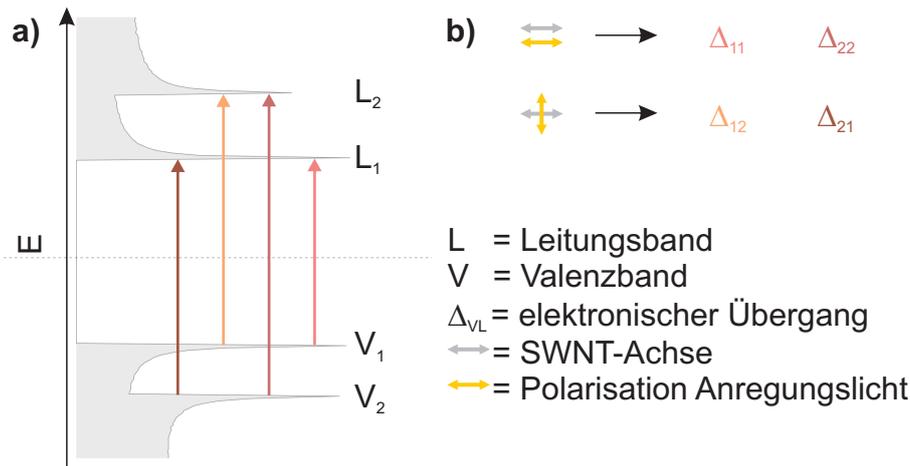


Abbildung 2.8: Elektronische Übergänge in SWNTs unter der Annahme freier Ladungsträger. a) Die elektronischen Übergänge finden zwischen den Van-Hove-Singularitäten statt und sind b) polarisationsabhängig

die Anregung würde durch senkrecht zur SWNT-Achse polarisiertes Licht stattfinden, wenn die Absorption dieses Lichts nicht durch einen Depolarisationseffekt sehr stark unterdrückt würde.^[27,28]

Das oben dargestellte Tight-Binding-(TB)-Modell, welches elektronische Übergänge zwischen den Van-Hove-Singularitäten zu freien Ladungsträgern in den Valenz- und Leitungsbandern impliziert, kann jedoch die optische Anregung von SWNTs nicht besonders gut beschreiben. Vielmehr konnte durch 2-Photonen-Experimente nachgewiesen werden, dass angeregtes Elektron und Loch durch starke Coulomb-Wechselwirkungen (welche in der TB-Berechnung nicht berücksichtigt wurden) im gebundenen Zustand eines Exzitons vorliegen.^[29] Dies wurde schon vorher von Ando *et al.* postuliert,^[30,31] da durch den Übergang zur Eindimensionalität Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch verstärkt werden. Einerseits liegt das daran, dass die Wahrscheinlichkeit einer geringen Entfernung zwischen zwei Ladungsträgern stark erhöht ist. Andererseits befinden sich die meisten Feldlinien zwischen zwei Ladungen außerhalb der SWNT, wodurch die Abschirmung verringert wird. Durch die exzitonsche Bindungsenergie, E_B , zwischen Elektron und Loch liegen die exzitonschen Zustände (S_i für Singulett-Zustände und T_i für Triplett-Zustände) und damit die benötigte Energie für einen elektronischen Übergang energetisch niedriger, als es durch das freie Ladungsträgermodell (E_{FL})

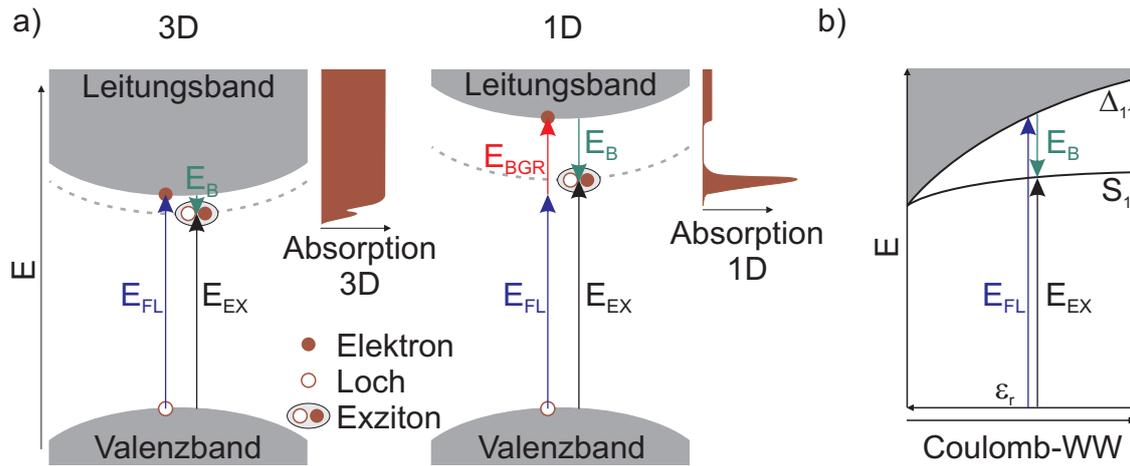


Abbildung 2.9: Qualitative Abhängigkeit der Bandlücke und der exzitonenischen Bindungsenergie a) von der Dimensionalität und b) von der Permittivität der Umgebung bzw. Coulomb-Wechselwirkung (WW) frei nach ^[26,30]. Des Weiteren ist in den angedeuteten Absorptionsspektren in a) die Verlagerung der Oszillatorstärke in den exzitonenischen Übergang bei 1D-Halbleitern zu erkennen.

zu erwarten wäre (vergleiche Abbildung 2.9a). Im Vergleich zu Letzterem ist jedoch die Bandlücke durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung vergrößert (E_{BGR} , BGR = band gap renormalisation), da durch die geringere Abschirmung auch die Elektronen untereinander stärker wechselwirken. E_B und E_{BGR} sind von der dielektrischen Konstante ϵ_r der Umgebung abhängig, wie es in Abbildung 2.9b) dargestellt ist.

Wie in den qualitativen Absorptionsspektren in Abbildung 2.9a) angedeutet, wird beim Übergang von 3D- zu 1D-Halbleitern die Oszillatorstärke des freien Ladungsträgerkontinuums zu großen Teilen in den exzitonenischen Übergang verlagert. Dies bedeutet, dass bei optischer Anregung von SWNTs hauptsächlich Exzitonen erzeugt werden und auch die Emission bei strahlender Desaktivierung aus diesem Zustand erfolgt. Bevor die verschiedenen Desaktivierungsmöglichkeiten nach Anregung in Kapitel 2.4 ausführlicher behandelt werden, muss noch kurz auf das Termschema der (6,5)-SWNT eingegangen werden.

Da das Valenz- und das Leitungsband der (6,5)-SWNT zweifach entartet ist (vergleiche Abbildung 2.7c), erhält man unter Berücksichtigung des Spins von Elektron und Loch ein Termschema mit vier Singulett-Zuständen und vier

Triplett-Zuständen. Aufgrund der Symmetrien der einzelnen exzitonischen Zustände und der A1-Symmetrie des Grundzustandes S_0 ist für 1-Photonen-Anregung nur der A2- S_1 -Zustand dipolerlaubt, für den im Folgenden die Bezeichnung S_1 verwendet wird. Der nur wenige meV darunter liegende A1- S_1 -Zustand wird dagegen als S_D bezeichnet, da er ein „dunkles“ Exziton darstellt.^[30,32–35]

2.4 Photolumineszenz

Nach optischer Anregung existieren verschiedene Desaktivierungsmöglichkeiten. Die strahlende Desaktivierung aus dem S_1 - in den S_0 -Grundzustand wird als Photolumineszenz (PL) bezeichnet. Die PL der halbleitenden SWNTs wurde erstmals 2002 beschrieben^[36] und – wie oben bereits erwähnt – 2005 exzitonischen Übergängen zugeordnet.^[29] Die angeregten Exzitonen sind mobil, können sich jedoch nur eindimensional entlang der SWNT-Achse bewegen, da die Exzitonwellenfunktion über den kompletten SWNT-Umfang delokalisiert ist. Die Diffusionslänge L_D entlang der SWNT-Achse ist definiert als:

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau_{\text{PL}}} \quad (2.17)$$

Mit D als Diffusionskonstante des Exzitons und τ_{PL} als PL-Lebensdauer. L_D liegt – abhängig von den experimentellen Bedingungen – zwischen 100–600 nm, die Diffusionskonstante zwischen 0.1–11 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.^[31,37–41] Wegen der geringen Stokes-Verschiebung (wenige meV) zwischen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge des S_1 -Exzitons wird bei fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen zumeist in den S_2 -Zustand angeregt, um die PL ohne störende Streustrahlung des Anregungslichtes beobachten und auswerten zu können. Dies und die zahlreichen nichtstrahlenden Desaktivierungsmöglichkeiten sind im Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.10 dargestellt.

Betrachtet man die Absorption, so kann man die Absorptionsrate k_{abs} über den Einstein-B-Koeffizient, die Intensität I des eingestrahnten, monochroma-

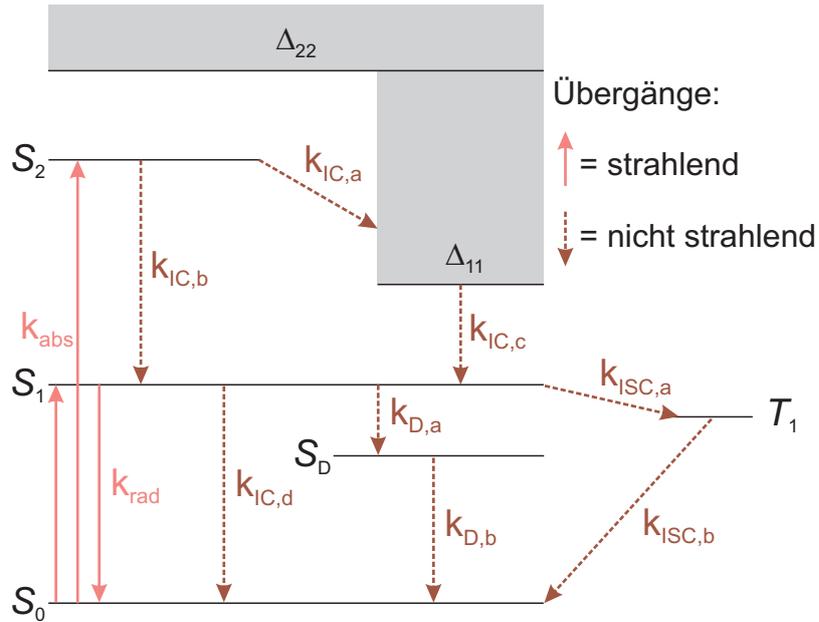


Abbildung 2.10: Strahlende und nichtstrahlende Desaktivierungsmöglichkeiten einer halbleitenden SWNT nach optischer Anregung.^[26] Mit S sind Singulettzustände (der Index D steht für einen Defektzustand) und mit T Triplettzustände bezeichnet. Δ bezeichnet das freie Ladungsträgerkontinuum des jeweiligen Zustandes, IC die innere Konversion und ISC die Interkombination.

tischen Lichts und die Lichtgeschwindigkeit c ausdrücken:^[26]

$$k_{abs} = B \cdot \frac{I}{c} \quad (2.18)$$

Setzt man SWNTs monochromatischem Anregungslicht aus, so werden nicht alle eingestrahnten Photonen absorbiert. Um eine Aussage über den Anteil der absorbierten Photonen treffen zu können, bedient man sich entweder des Absorptionsquerschnittes $\sigma_{C,\lambda}$ eines Kohlenstoffatoms oder des molaren Absorptionskoeffizienten ε_λ , welche nach den Zusammenhängen des Lambert-Beer-Gesetzes folgendermaßen verknüpft sind:^[42,43]

$$\sigma_{C,\lambda} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot \ln 10}{N_A} \quad (2.19)$$

mit N_A als Avogadro-Zahl. Die Absorption findet – wie oben und in Abbildung 2.11 dargestellt – bei monomeren SWNTs am effektivsten statt, wenn im Wellenlängenbereich der exzitonischen Übergänge angeregt wird. Da so-

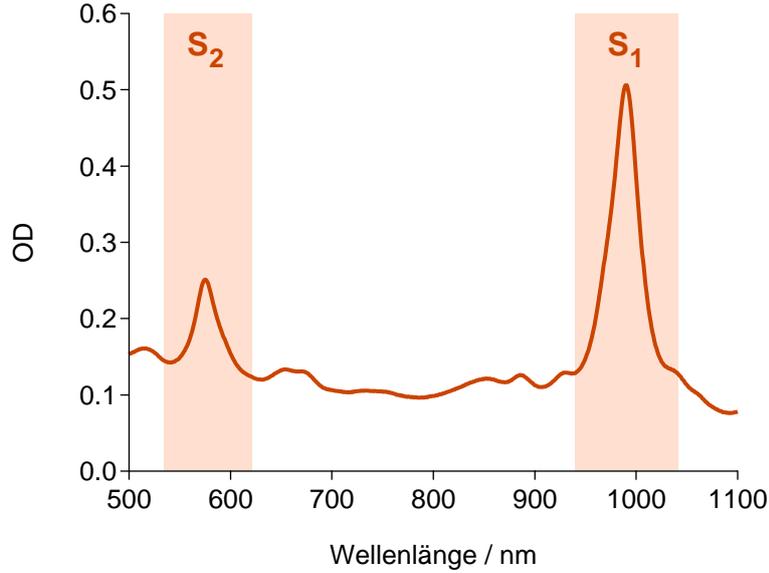


Abbildung 2.11: Beispiel für ein Absorptionsspektrum einer angereicherten (6,5)-SWNT Probe. Klar zu erkennen sind die charakteristischen Absorptionsbanden des S_1 - und S_2 -Übergangs. Die kleineren Maxima sind die exzitonen Übergänge von Minoritätsspezies anderer SWNT Chiralitäten oder phononische Seitenbanden. Um die in Gleichung 2.20 vorgestellte Oszillatorstärke zu berechnen, wird nach einer Kurvenanpassung unter Einbeziehung der Minoritätsmaxima (Multipeakanpassung) über die bereinigten exzitonen Übergänge integriert. Dazu muss noch die optische Dichte (OD) in $\varepsilon(\tilde{\nu})$ umgerechnet werden.

wohl $\sigma_{C,\lambda}$, als auch ε_λ wellenlängenabhängige Größen sind, bietet es sich an, die Stärke eines Übergangs durch die Oszillatorstärke f auszudrücken, welche den gesamten, am exzitonen Übergang beteiligten Energiebereich durch Integration erfasst:^[42,44]

$$f = \frac{4\epsilon_0 c^2 m_e \ln 10}{N_A e^2} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.20)$$

mit ϵ_0 als Vakuum-Permittivität, c als Lichtgeschwindigkeit, m_e als Elektronenmasse, e als Elementarladung und $\tilde{\nu}$ als Wellenzahl. Betrachtet man die Rate der spontanen Emission A , was dem strahlenden Übergang in den Grundzustand entspricht, so findet sich der Zusammenhang:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = A_{ab} = \frac{2\pi e^2 n^2}{\epsilon_0 m_e c \lambda^2} \cdot \frac{g_a}{g_b} \cdot f \quad (2.21)$$

mit dem Einsteinkoeffizienten A , der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} , n als Brechungsindex und g_a und g_b als Entartungen des Grund- und angeregten Zustandes.

Die PL-Quantenausbeute Φ von SWNTs ist wegen der vorherrschenden nicht-strahlenden Desaktivierung gering. Auch zehn Jahre nach dem Nachweis von PL ist der Mechanismus dieser dominierenden nichtstrahlenden Desaktivierung noch Gegenstand intensiver Forschung. In den ersten Jahren nach Entdeckung der PL, unter Verwendung schlecht aufgereinigter, inhomogener Proben, wurden für Φ Werte von 0.01–0.1% veröffentlicht,^[36,45] während in neueren Veröffentlichungen aufgrund aggregatfreier Proben typischerweise Werte um 1% gemessen werden,^[46] bei einzelnen Veröffentlichungen jedoch auch Werte bis zu 20% erreicht werden.^[47] Φ berechnet sich aus dem Quotienten der emittierten Photonen N_{PL} und der vorher absorbierten Photonen N_{abs} , kann aber auch über die Desaktivierungsraten oder die Lebensdauern ausgedrückt werden:^[26]

$$\Phi = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i,\text{nr}}} = \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.22)$$

wobei $\sum_i k_{i,\text{nr}}$ die Raten aller möglichen strahlungslosen Desaktivierungsmöglichkeiten des S_1 -Zustandes einschließt (vergleiche Abbildung 2.10).

Die PL-Lebensdauern von SWNTs sind von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Dazu zählt z. B. die Temperatur, die dielektrische Konstante der Umgebung und die Probenqualität. Die experimentell bestimmten Werte weisen deswegen auch eine große Streuung auf, die von knapp 10 ps bis ca. 70 ps reicht (bei mehrfach exponentiellem Zerfall wurde hier die schnelle Komponente genannt).^[40,45,48] Allen gemein ist jedoch die starke Beeinflussung der gemessenen PL-Lebensdauer von den nicht-strahlenden Zerfallsraten. Die strahlenden Lebensdauern befinden sich in der Größenordnung von Nanosekunden. Dies wurde sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelt.^[33,34,40] Die im Vergleich zur strahlenden Zerfallsrate ca. 100fach größeren nichtstrahlenden Zerfallsraten werden durch verschiedene Theorien erklärt.

Ein starker Einfluss von wässriger Umgebung und pH-Änderungen auf die PL wurde experimentell nachgewiesen.^[36,49,50] Diskutiert wird hierbei eine Protonierung von endo-Peroxiden und damit eine p-Dotierung der SWNT. Die endo-Peroxide bilden sich durch die Adsorption und Reaktion der SWNTs mit Singulett-Sauerstoff.^[49] Über die dabei entstehenden Defekte im SWNT-Gitter lässt sich auch aus theoretischen Gesichtspunkten eine Erklärung für die hohen nichtradiativen Zerfallsraten der Exzitonen finden. Einerseits kann durch den PAIEI-Prozess (Phonon assisted indirect exciton ionization) beim Zerfall eines Exzitons ein freies Elektron-Loch-Paar im Valenzband entstehen, welches dann strahlungslos zerfällt. Beim MPD-Prozess (Multiphonon decay) entstehen beim strahlungslosen Zerfall des Exzitons an einer Störstelle mehrere Phononen.^[51] Die Wechselwirkung von SWNTs mit Wasser und dem dabei ablaufenden Elektronentransfer wird auch unter elektrochemischen Gesichtspunkten diskutiert. Hierbei gibt es bei passendem pH-Wert einen Ladungstransfer aus dem Valenzband der SWNT zum Redoxpaar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, wodurch wiederum eine p-Dotierung der SWNT resultiert.^[52] Die niedrige Quantenausbeute und die PL-Lebensdauer kann auch unabhängig vom exakten Desaktivierungsmechanismus anhand kinetischer Gesichtspunkte erklärt werden. Durch die Existenz von Defekten im SWNT-Gitter in Kombination mit frei diffundierenden Exzitonen, welche an den Störstellen nichtstrahlend rekombinieren, wird über die Diffusionskonstante der Exzitonen, die Länge der SWNTs und die Störstellendichte das Modell des diffusionslimitierten Kontaktlöschens (DLCQ, diffusion limited contact quenching) hergeleitet.^[40] Es beschreibt sowohl die experimentellen Ergebnisse an längenfraktionierten SWNTs als auch die Messungen von Einzelmolekül-PL-Löschvorgängen an individuellen SWNTs zufriedenstellend.^[40,53]

Die PL von gebündelten SWNTs, die im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 6 untersucht wurden, ist stark abhängig von der Art des Konglomerats. Bei flokkulierten, also nur schwach gebundenen SWNT-Konglomeraten wird die PL zwar gequencht, jedoch ist auch bei größeren Konglomeraten noch PL-Emission messbar.^[54] Bei Aggregaten, dicht gepackten SWNT-Bündeln, wie sie im Rohmaterial vorkommen und bei ungenügender Aufreinigung

auch in vielen Experimenten zum Einsatz kommen, wird die PL stärker gequenchet.^[12,55-57] Für dieses Quenching werden verschiedene Gründe angeführt. Zum einen führt eine verstärkte dielektrische Abschirmung durch benachbarte SWNTs zu einer verminderten Oszillatorstärke,^[26] zum anderen können Minoritätsspezies wie metallische SWNTs die PL quenchen oder SWNTs mit geringerer Bandlücke die angeregten SWNTs durch einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) oder Exzitonentransfer strahlungslos desaktivieren.^[26,56,57]

2.5 Kolloidale Stabilisierung und chirale Anreicherung

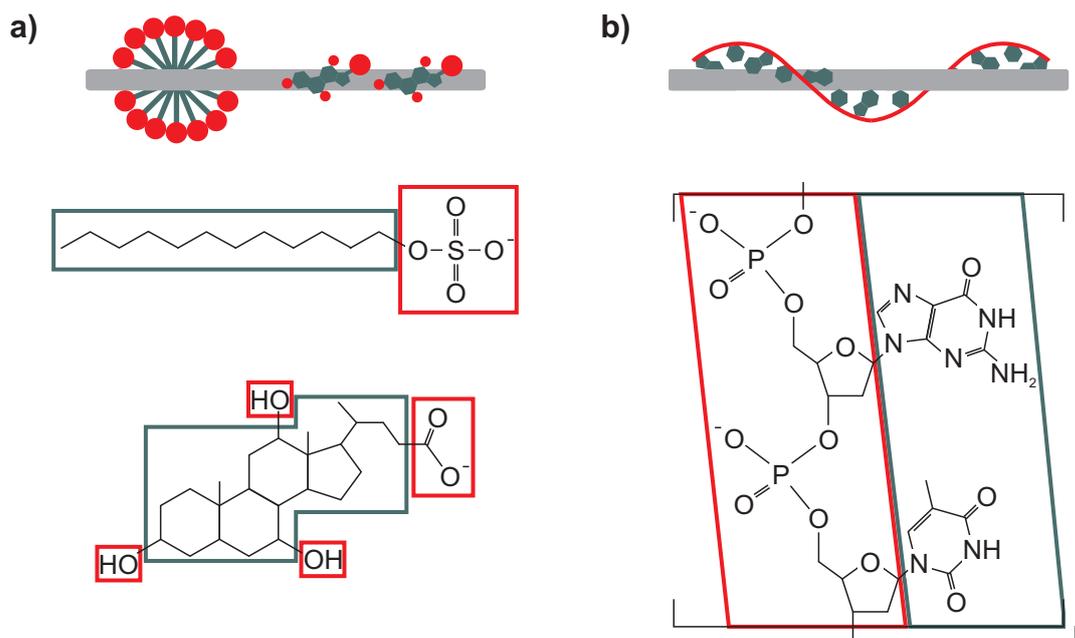


Abbildung 2.12: Kolloidale Stabilisation von SWNTs in wässriger Lösung durch a) Tenside (hier gezeigt sind Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumcholat (SC)) und b) nicht-komplementäre DNA-Einzelstränge (hier gezeigt ist die $(GT)_n$ -Repetitionseinheit). Die hydrophoben (dunkelgrün) und hydrophilen (rot) Molekülsegmente sind farblich markiert. Die Ausrichtung der Moleküle bzgl. der SWNT ist qualitativ angedeutet.

Da sich – wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt – die elektronischen und optischen Eigenschaften von gebündelten SWNTs im Vergleich zu einzel-

nen SWNTs stark verändern, ist es notwendig Möglichkeiten zu finden Proben mit einzelnen, ungebündelten SWNTs herzustellen, um die photophysikalischen Eigenschaften untersuchen zu können. Dafür existieren prinzipiell zwei verschiedene Ansätze. Entweder lässt man die SWNTs beim CVD-Prozess auf Substraten mit Grabenstrukturen aufwachsen, die zu freihängenden SWNTs führen^[21,58] oder man überführt das gebündelte SWNT-Rohmaterial in eine kolloidale Lösung einzelner SWNTs unter Zuhilfenahme von Ultraschallbehandlung oder Scherkraft-Mischens mit verschiedensten Reagenzien (Tenside,^[36] DNA,^[59] Peptide,^[60] Polymere^[61] uvm.). Sämtliche untersuchten Proben in dieser Arbeit wurden aus wässrigen Lösungen von Tensiden oder DNA erstellt, weswegen im Folgenden nur auf diese kolloidalen Stabilisierungsmöglichkeiten eingegangen wird.

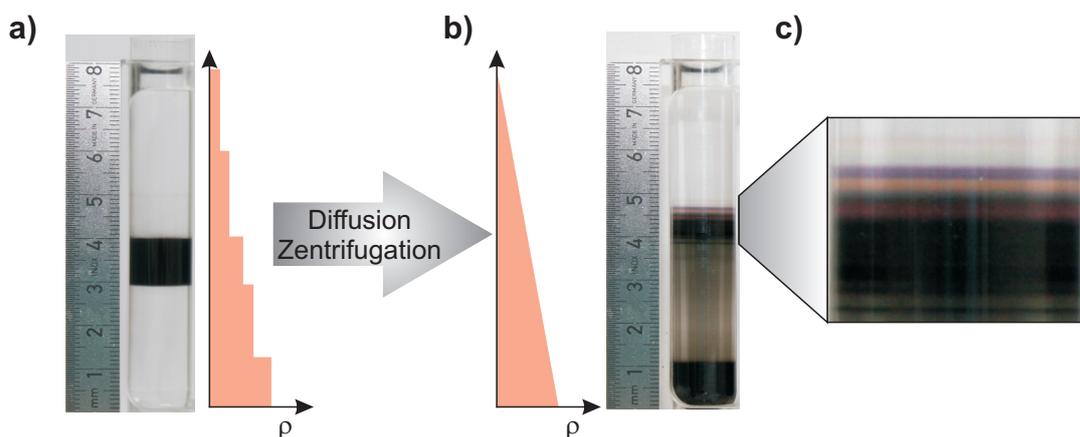


Abbildung 2.13: Dichtegradientenultrazentrifugation einer HiPCO-Probe. a) Das mit Natriumdesoxycholat (DOC) dispergierte Rohmaterial (schwarze Bande) wird in einem Zentrifugationsröhrchen mit Lösungsmittel unterschiedlicher Dichte ρ (Wasser mit unterschiedlichem Anteil Iodixanol) eingeschichtet. b) Nach zwei Stunden Diffusion und zwölf Stunden Ultrazentrifugation hat sich ein Dichtegradient ausgebildet und die SWNTs mit verschiedenem Durchmesser haben sich an dem ihrer Dichte entsprechenden Platz im Gradienten angereichert. Die großen Aggregate sind aufgrund der höheren Dichte sedimentiert, kleinere Aggregate befinden sich in den dunklen Bereichen. c) Die Anreicherung von einzelnen SWNTs erkennt man auch im vergrößerten Ausschnitt an den unterschiedlich gefärbten Banden. Diese Farben resultieren aus der Lage der S_2 -Absorptionsbande der jeweiligen Chiralität (Vgl. Abbildung 2.11). Die violette Bande ist den in dieser Arbeit verwendeten (6,5)-SWNTs zuzuordnen.

Die Bindungsenergien aufgrund von Van-der-Waals (VdW)-Wechselwirkungen zwischen den SWNTs in Bündeln liegen bei mehreren eV pro nm SWNT.^[62–64]

Außerdem sind SWNTs hydrophob. Um nichtsdestotrotz eine stabile, wässrig-kolloidale Lösung aus einzelnen SWNTs herzustellen, benötigt man zum einen Kräfte, die die SWNTs entbündeln und zum anderen Moleküle, die sich an die SWNT anlagern und in Wasser stabilisieren. Durch das Behandeln einer wässrigen Tensid- oder DNA-Lösung, welche SWNT-Rohmaterial enthält, mit Ultraschall lagern sich diese Moleküle mit ihrem unpolaren, hydrophoben Molekülabschnitt an der SWNT an, während der polare, hydrophile Molekülabschnitt nach außen gerichtet mit Wassermolekülen wechselwirken kann. Somit wird eine Reaggregation verhindert. Während sich die Tenside bei genügend hoher Konzentration in Form von Mizellen^[65] um die SWNT anordnen^[36] und so eine kolloidale Suspension ermöglichen, sind DNA-Oligomere im Falle eines nicht-komplementären DNA-Einzelstrangs (z. B. (GT)_n) um die SWNT gewickelt.^[66,67] Abbildung 2.12 zeigt schematisch die Anlagerung und den molekularen Aufbau der im Rahmen der Arbeit verwendeten Tensidmoleküle sowie die Repetitionseinheit eines (GT)_n-Strangs.

Wurden die SWNTs durch obiges Verfahren in kolloidale Suspension überführt, so enthält diese neben den gewünschten individualisierten SWNTs noch zahlreiche kleinere Aggregate. Des Weiteren sind die einzelnen SWNTs noch ein Gemisch verschiedener Chiralitäten, welche, wie in Abbildung 2.11 zu sehen, exzitonische Anregung bei verschiedenen Wellenlängen erlauben. Um Messergebnisse der PL nicht unnötig durch Energietransfer und Reabsorption zwischen verschiedenen Chiralitäten zu verfälschen, bietet sich noch eine chirale Aufreinigung mittels Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) an (siehe auch Kapitel 3.3). Hierfür wurden mehrere Standardvorgehensweisen für verschiedene kolloidale Stabilisierungsmittel und SWNT-Rohmaterialien veröffentlicht.^[46,68,69] Abbildung 2.13 zeigt die chirale Auftrennung von HiPCO-Rohmaterial in einem Dichtegradienten.

3 Methoden und Geräte

3.1 Photolumineszenz-Mikroskopie

Das menschliche Auge ist ein optisches System, welches sensitive Detektoren, schnelle Ausleserate, scharfe Abbildung in extremer Nähe und Ferne und hohe Auflösung in sich vereint. Das Vermögen, Objekte wie große Einzeller im Bereich von $100\ \mu\text{m}$ erkennen zu können, ist beachtlich. Nichtsdestotrotz begann der Mensch frühzeitig damit, sich Möglichkeiten zu schaffen, Objekte durch Optiken zu vergrößern, um das biologische Auflösungslimit zu überwinden. Während erste Linsen bis zurück ins alte Ägypten datiert werden können und theoretische, geometrische Überlegungen zur Optik von Euklid zu Papyrus und von arabischen Gelehrten wie Ibn Sahl zu Papier gebracht wurden, entstand das erste Mikroskop erst ein paar hundert Jahre später.^[70] Zacharias Jansen entwickelte es im Jahr 1590 in den Niederlanden und Galileo Galilei 1610 in Italien.^[71] Seitdem hat sich durch besseres theoretisches Verständniss eine breite Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten eröffnet und neben der „normalen“ Lichtmikroskopie wurden spezielle Mikroskopiearten, wie z. B. die Fluoreszenz-Mikroskopie (im Folgenden auch mit Photolumineszenz-Mikroskopie bezeichnet), entwickelt. In diesem Kapitel soll zuerst auf die theoretischen Grundlagen und Konzepte der Mikroskopie eingegangen werden, um im Anschluß daran die Besonderheiten der PL-Mikroskopie und das selbst aufgebaute Messgerät zu erläutern.

3.1.1 Das Mikroskop

Ein Mikroskop ermöglicht die vergrößerte Abbildung eines Objekts auf einem Detektor. Die Begriffe „Mikroskop“ und „Mikroskopie“ beziehen sich nachfolgend immer auf die Abbildung mit Hilfe von Licht und optischen Komponenten. Es wird nicht weiter auf speziellere Formen der Mikroskopie wie Rasterkraftmikroskopie eingegangen. Die theoretischen Grundlagen entstammen der Lehrbuchliteratur.^[71,72]

3.1.1.1 Sammellinse und Gaußscher Strahl

Um die vergrößernde Wirkung eines Mikroskops zu erreichen, genügen im einfachsten Fall zwei Sammellinsen mit unterschiedlichen Brennweiten. Die Funktionsweise einer Sammellinse ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Trifft ein paralleles Lichtbündel auf die konvex gekrümmte Linse, so wird das Licht aufgrund des höheren Brechungsindex der Linse zum Lot hin gebrochen. Bei entsprechender Krümmung wird das Licht im Brennpunkt fokussiert, wenn das einfallende Lichtbündel parallel zur optischen Achse verläuft. Ist das parallele Lichtbündel um den Winkel θ zur optischen Achse verkippt, so resultiert eine Fokussierung im Abstand der Brennweite der Linse um die Entfernung δ versetzt zur optischen Achse. Umgekehrt wird das Licht einer Punktlichtquelle, welche sich im Abstand der Brennweite zur Linse befindet, durch diese parallel gerichtet.

Diese einfache geometrische Optik stellt jedoch einen idealisierten Grenzfall dar. In der Praxis verlaufen Strahlbündel nie exakt parallel. Deswegen soll im Folgenden kurz auf die Gauß'sche Strahlenoptik eingegangen werden, die den Grenzfall für unendlich kleine Wellenlängen darstellt. Reale Strahlbündel, welche nahezu perfekt verlaufen (z. B. Laserstrahlen), lassen sich über die Beugungsmaßzahl M^2 charakterisieren. Diese gibt den Divergenzwinkel des Strahls im Vergleich zur Divergenz eines idealen Gaußstrahls an und ist stets größer als 1. Ein idealer Gaußstrahl hat die Beugungsmaßzahl $M^2 = 1$, während z. B. Einzelmoden-Laser $M^2 \approx 1.1$ aufweisen. Ein Gaußstrahl selbst

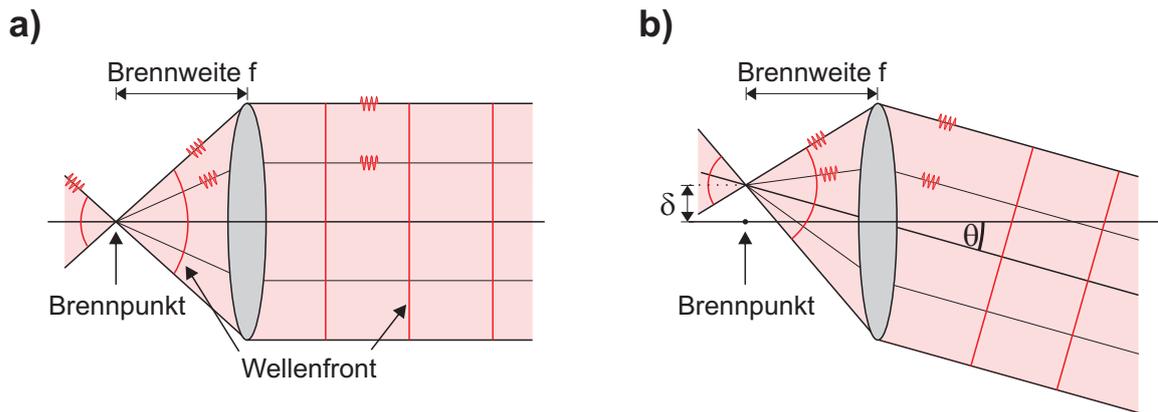


Abbildung 3.1: Wirkungsweise einer Sammellinse. Paralleles Licht wird auf einen Punkt in Entfernung der Brennweite fokussiert. a) Ist das einfallende Licht parallel zur optischen Achse, geschieht dies im Brennpunkt. b) Verläuft das parallele Lichtbündel im Winkel θ zur optischen Achse, erfolgt die Fokussierung im Abstand δ .

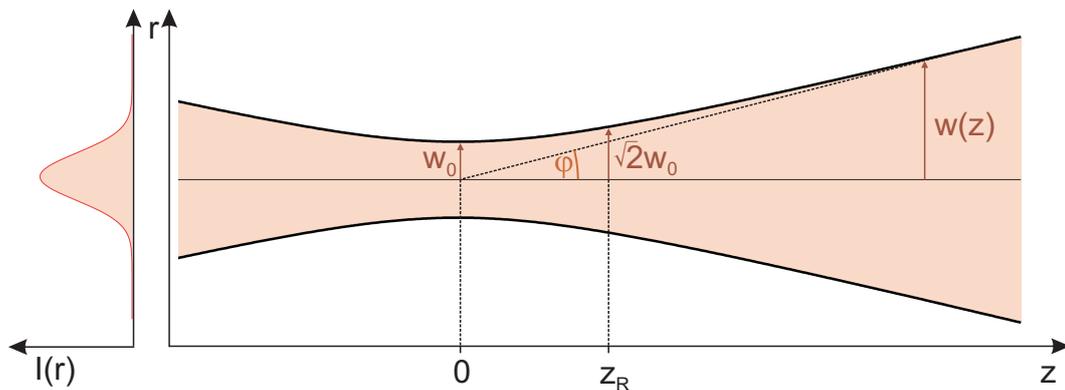


Abbildung 3.2: Gaußscher Strahl im Bereich des geringsten Strahldurchmessers. Der Divergenzwinkel φ ist abhängig vom Radius der Strahltaile w_0 und der Wellenlänge λ des Lichts (siehe Text).

divergiert auch und besitzt auch im Brennpunkt – im Gegensatz dazu, wie es die geometrische Optik suggeriert – einen endlich kleinen Strahldurchmesser. Da dies später für die Bestimmung der Irradianz relevant ist, soll dieser Zusammenhang kurz durch Abbildung 3.2 und die nachfolgenden Erklärungen veranschaulicht werden. Setzt man an der Position der Strahltaile $z = 0$, so erhält man für den Strahlradius $w(z)$ an der Position z folgenden Zusammenhang:^[71]

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

mit λ als Wellenlänge des Lichts und w_0 als Strahlradius an der Strahltaile. Als Maß für die Divergenz des Strahls benutzt man oftmals die Entfernung z_R , bei der sich die Querschnittsfläche in Bezug auf die Strahltaile verdoppelt. Oder anders ausgedrückt, wenn gilt:

$$w(z_R) = \sqrt{2}w_0 \quad (3.2)$$

Die Größe z_R nennt man Rayleigh-Länge und sie berechnet sich aus den Gleichungen 3.1 und 3.2 zu:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.3)$$

Befindet man sich im Abstand z mit $z \gg z_R$, so lässt sich der Winkel φ im Bogenmaß näherungsweise zu $\frac{w(z)}{z}$ berechnen. In Kombination mit Gleichung 3.1 und unter Berücksichtigung, dass für sehr große z der quadratische Term viel größer als 1 wird, folgt:

$$w(z) \approx w_0 \left[\left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx \frac{\lambda z}{\pi w_0} \quad (3.4)$$

Umgestellt nach w_0 , dem Strahlradius am Punkt der Strahltaile, ergibt sich:

$$w_0 \approx \frac{\lambda z}{\pi w(z)} \quad (3.5)$$

Wendet man diese Gleichung nun auf die Fokussierung eines nahezu perfekten Strahls durch eine Linse an, so entspricht w_0 dem halben Durchmesser des Strahls im Fokuspunkt, $w(z)$ der Strahlbreite vor der Linse und z der Brennweite der Linse. Man sieht also, dass sowohl ein aufgeweiteter Strahl als auch die Verwendung einer Linse mit kurzer Brennweite zu einer „härteren“ Fokussierung und damit zu höherer Irradianz führt.

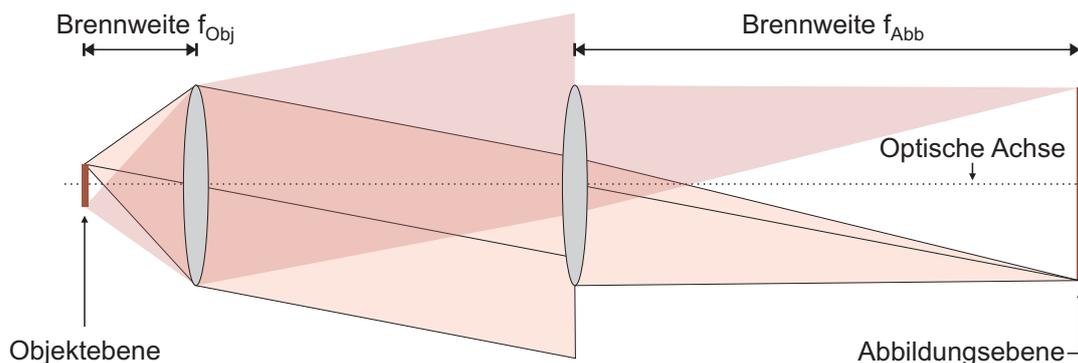


Abbildung 3.3: Unter Verwendung zweier Sammellinsen kann ein Objekt aus der Objektebene scharf und vergrößert in der Abbildungsebene wiedergegeben werden. Dazu muss nur die Brennweite der abbildenden Linse größer als die Brennweite der Objektivlinse sein.

3.1.1.2 Abbildung und Vergrößerung

Da die Funktionsweise einer Sammellinse nun geklärt ist, kann im nächsten Schritt die vergrößernde Wirkung des Mikroskops, bestehend aus zwei Sammellinsen, anhand Abbildung 3.3 erklärt werden. Das in der Objektebene befindliche Objekt streut entweder einfallendes Licht oder emittiert selbst. Gezeigt sind die beiden Strahlengänge der Endpunkte. Alle Strahlengänge von sämtlichen Punkten eines emittierenden Objekts bzw. alle Strahlengänge von Kantenpunkten eines streuenden Objekts führen aufgrund der größeren Brennweite der abbildenden Linse zu einem scharfen, vergrößerten Bild des Objekts in der Abbildungsebene. Die Vergrößerung M berechnet sich aus dem Quotienten der beiden Brennweiten:

$$M = \frac{f_{Abb}}{f_{Obj}} \quad (3.6)$$

Wie allgemein bekannt, werden in Mikroskopen zumeist Objektive und nicht eine simple Sammellinse verwendet. Obwohl sie aus einer Kombination mehrerer Linsen bestehen, entspricht die Funktion eines Objektivs der einer Sammellinse. Der Grund für die Verwendung der komplizierter aufgebauten Objektive liegt einerseits an geringeren Abbildungsfehlern (vergleiche Kapitel

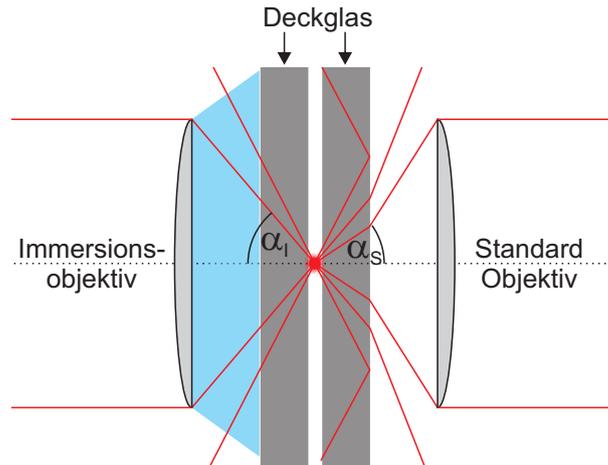


Abbildung 3.4: Aufgenommene Lichtmenge bei Verwendung eines Immersionsobjektivs im Vergleich zu einem Standardobjektiv mit Luft zwischen Probe und Objektiv.

3.1.1.4) als auch an der hohen erreichbaren numerischen Apertur NA :

$$NA = n \cdot \sin \alpha \quad (3.7)$$

Mit α als halbseitigem Öffnungswinkel und n als Brechungsindex des Mediums außerhalb des Objektivs. Die numerische Apertur ist damit ein Maß für die Menge an Licht, welches z. B. von einer Punktlichtquelle, die in alle Raumrichtungen emittiert, aufgenommen werden kann. Wie Abbildung 3.4 und Gleichung 3.7 zeigen, ist es, um möglichst hohe numerische Aperturen zu erzielen und damit möglichst viel Licht aufzusammeln, sinnvoll sogenannte Immersionsobjektive zu verwenden. Dies bedeutet, dass zwischen der Punktlichtquelle und der Objektivöffnung ein Immersionsmedium (Wasser, Öl) Verwendung findet, welches durch seinen – im Vergleich zu Luft – höheren Brechungsindex den Akzeptanzwinkel α stark erhöht.

3.1.1.3 Auflösungsvermögen

Optische Felder, welche z. B. bei einem Streuexperiment von einem Körper ausstrahlen und detektiert werden können, stellen eine Superposition aus evaneszenten Wellen und propagierenden, ebenen Wellen dar. Betrachtet man

eine Ebene, welche rechtwinklig zu einer beliebigen Achse z steht, so ist dort das Feld $\mathbf{E}(x, y, z)$ die Summe des einstrahlenden Feldes \mathbf{E}_{inc} und des gestreuten Feldes \mathbf{E}_{scat} . $\mathbf{E}(x, y, z)$ trägt die vom Objekt ausgesandte Ortsinformation durch die evaneszenten und ebenen Wellen mit sich. Das Fourier-Spektrum von $\mathbf{E}(x, y, z)$ in einer x, y -Bildebene bei $z > 0$ kann beschrieben werden durch:^[72]

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, 0) e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)} dk_x dk_y \quad (3.8)$$

mit $e^{ik_z z}$ als Ausbreitungsfunktion in z -Richtung und $k_z \equiv \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$. Da $k = 2\pi n/\lambda$ mit n als Brechungsindex real und positiv ist, ist k_z in Abhängigkeit von k_x und k_y entweder real oder imaginär.

Gilt $k_x^2 + k_y^2 > k^2$, so wird k_z imaginär und die Ausbreitungsfunktion ist $e^{-|k_z|z}$. Dies bedeutet einen schnellen exponentiellen Abfall der Feldstärke in z -Richtung. Diese evaneszenten Wellen stellen die Nahfeld-Komponente dar, welche nur in kurzer Entfernung zum Ursprung vorhanden ist. Gilt dagegen $k_x^2 + k_y^2 \leq k^2$, so wird k_z real und die Ausbreitungsfunktion ist $e^{ik_z z}$. Diese Wellen sind ebene Wellen, welche sich in z -Richtung ausbreiten und stellen das Fernfeld dar.

Betrachtet man nun den Winkel θ , unter dem sich die ebenen Wellen in Bezug auf die z -Achse ausbreiten, so kann man erkennen, dass eine ebene Welle, welche mit $\theta = 0^\circ$ propagiert, keinerlei Ortsinformation in sich trägt, da $k_x = k_y = 0$ gilt und auf der „Bildebene“ keine Oszillation zu erkennen ist. Die ebene Welle, welche sich mit dem Winkel $\theta \rightarrow 90^\circ$ ausbreitet, zeigt dagegen die meisten Oszillationen auf der Bildebene. Für sie gilt $k_x^2 + k_y^2 = k^2$. Damit trägt sie das Maximum an Ortsinformation mit sich. Für abklingende Wellen gilt $k_x^2 + k_y^2 > k^2$ und damit ist die Ortsinformation noch höher, als beim Maximum der ebenen Wellen. Da der Beitrag der abklingenden Wellen zum gesamten Feld jedoch schon nach einigen zehn Nanometern in z -Richtung unbedeutend ist, sind diese nur am Auflösungsvermögen eines Nahfeld-Mikroskops beteiligt. Hierbei können Emitter aufgelöst werden, welche sich nur wenige Nanometer voneinander entfernt befinden.^[73–75]

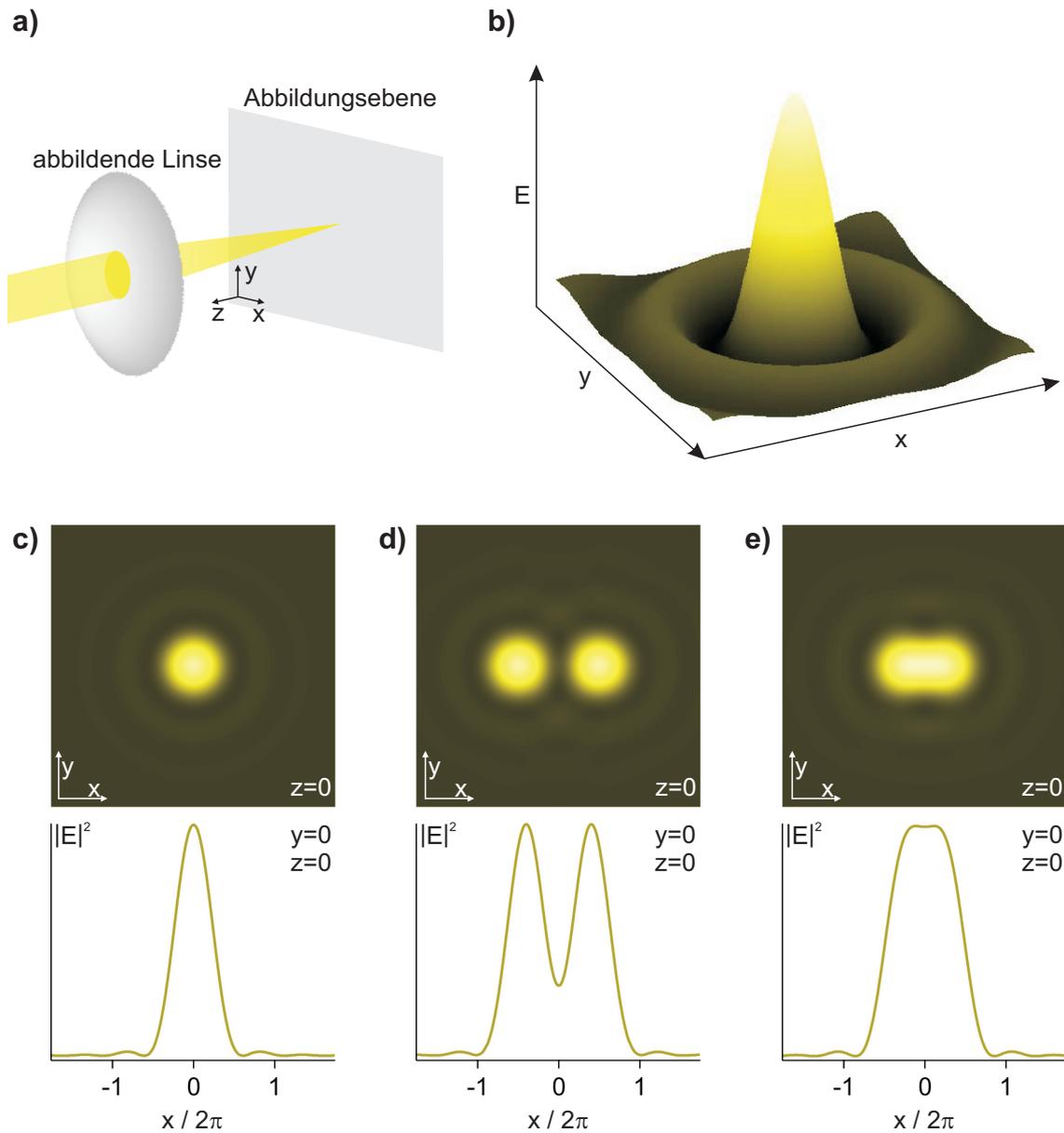


Abbildung 3.5: Punktspizfunktion (PSF) eines infinitesimal kleinen Objektes bei der Fernfeld-Mikroskopie. a) Geometrische Anordnung und Achsendefinition der Abbildung. b) PSF des E-Feldes auf der Abbildungsebene ($z = 0$). c) Intensitäts-PSF eines einzelnen infinitesimal kleinen Objektes. d-e) Überlagerung zweier PSF bei unterschiedlichem Abstand der beiden Objekte. Sind beide Objekte so weit voneinander entfernt, dass das PSF-Maximum des zweiten Objekts weiter vom PSF-Maximum des ersten Objekts entfernt ist als das erste Minimum, so kann man beide Objekte auch in der Abbildung klar voneinander trennen. Sind die beiden PSF näher zusammen, so geht das Vermögen, beide getrennt aufzulösen, verloren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Fernfeld-Mikroskopie angewandt, d.h. es gilt $z \rightarrow \infty$. Es können nur die propagierenden ebenen Wellen abgebildet und detektiert werden, wodurch eine weitaus begrenztere Auflösung als im Nahfeld-Mikroskop resultiert. Des Weiteren ist es aufgrund einfacher geometrisch-praktischer Begrenzungen nicht möglich ebene Wellen, die mit einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ zur z -Achse verlaufen, zu sammeln und abzubilden. Der maximale Winkel, unter dem ein Objektiv eine ebene Welle einsammeln kann, ist hierbei durch die oben eingeführte numerische Apertur (NA , vgl. Gleichung 3.7) gegeben. Dadurch geht weiteres Auflösungsvermögen verloren. Um das Auflösungslimit eines Mikroskops zu nähern, bedient man sich des Modells eines kleinstmöglichen Emitters (eines einzelnen Dipols), der in der Objektebene (vgl. Abbildung 3.3) Licht der Wellenlänge λ ausstrahlt. Das Licht wird von einem Objektiv mit der numerischen Apertur NA und der Brennweite f_{Obj} aufgesammelt und mit einer abbildenden Linse mit der Brennweite f_{abb} und der daraus resultierenden Vergrößerung M in der Bildebene abgebildet (vgl. Abbildung 3.5a)). Das entstehende Bild ist die sogenannte Punktspreizfunktion (PSF, engl. point spread function) auch Punktantwort genannt. Sie gibt an, wie ein infinitesimal kleines, punktförmiges Objekt durch das System abgebildet würde. Man erhält hierbei nicht ein einzelnes helles Pixel auf dem Bild, sondern auch eine schwache Beleuchtung der benachbarten Pixel (vgl. Abbildung 3.5). Aufgrund der oben erläuterten Beziehungen der propagierenden ebenen Wellen besitzt diese PSF in der Abbildungsebene eine nicht unerhebliche Breite, obwohl das ursprüngliche Objekt infinitesimal klein ist (vgl. Abbildung 3.5). Die PSF berechnet sich in der Abbildungsebene zu:

$$\mathbf{E}(x, y) \propto \left(\frac{J_1 \left(\frac{2\pi NA \sqrt{x^2+y^2}}{M\lambda} \right)}{\left(\frac{2\pi NA \sqrt{x^2+y^2}}{M\lambda} \right)} \right) \quad (3.9)$$

Mit $J_1(p)$ als Bessel-Funktion ersten Grades stellt dies eine Airy-Funktion dar. In Abbildung 3.5b) ist diese graphisch dargestellt. Im Folgenden soll je-

doch aufgrund des Realitätsbezugs die Intensität I und nicht die Feldstärke verwendet werden, wobei $I(x, y) = E(x, y)^2$ gilt. Dies macht die ersten Nebenmaxima der Airy-Funktion in Abbildung 3.5c) schwerer erkennbar. Das durch Abbe formulierte Auflösungslimit gibt an, dass zwei Objekte in der Abbildungsebene voneinander unterschieden werden können, wenn die beiden PSF weiter voneinander entfernt sind als die Breite der Airy-Funktion Δx , welche als Strecke zwischen erstem Maximum und erstem Minimum definiert ist:

$$\Delta x = 0.61 \frac{M\lambda}{NA} \quad (3.10)$$

Dies bedeutet, dass die beiden Objekte um die Strecke $\Delta r \geq \frac{\Delta x}{M}$ voneinander getrennt sein müssen. Für die benötigte Entfernung in der Objektebene gilt also:

$$\Delta r = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.11)$$

Das obige Auflösungslimit sollte jedoch eher als eine einfache und sinnvolle Abschätzung für den Forschungsalltag betrachtet werden, da mathematische Auswertung von Abbildungen eine höhere Auflösung ermöglicht. Das nach obigen Zusammenhängen abgeschätzte Auflösungslimit für die Emission von (6,5)-SWNTs liegt bei ca. 400 nm ($NA = 1.49$ und Emission bei 985 nm. Vergleiche Abschnitt 3.1.3).

Axiale Auflösung Bei der oben dargestellten Fernfeld-Abbildung ist die axiale Auflösung von der numerischen Apertur des Objektivs abhängig. Wie in Abbildung 3.6a) zu erkennen ist, werden nicht nur Informationen aus der Objektebene von den Pixeln detektiert und abgebildet, sondern auch aus Ebenen davor und dahinter. Diese sind aufgrund der unterschiedlichen Fokusebenen unscharf. Das detektierte Licht führt deswegen in der Abbildung zu einem diffusen Hintergrund zusätzlich zu der Information aus der eigentlichen Objektebene. Dadurch geht Kontrast verloren und schwache Signale aus der Objektebene können nicht vom Hintergrund unterschieden werden. Durch Anwendung einer konfokalen Abbildung, wie in Abbildung 3.6b) dargestellt, wird

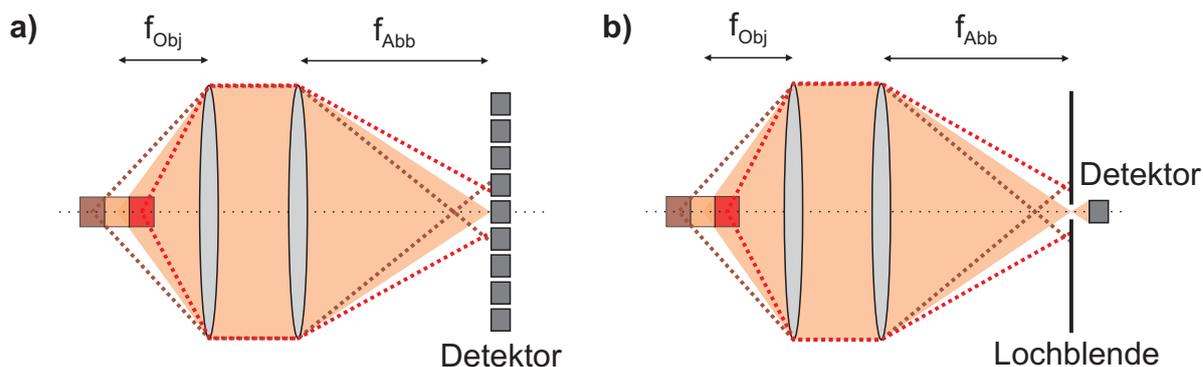


Abbildung 3.6: Unterschied zwischen a) normaler Fern-Feld-Abbildung und b) konfokaler Abbildung. Die axiale Auflösung wird durch das Einbringen einer Lochblende stark erhöht, da die Lichtinformation aus den anderen Ebenen weitestgehend geblockt wird

das axiale Auflösungsvermögen stark erhöht. Durch Einbringen einer Lochblende werden die störenden Lichtbündel aus anderen Ebenen weitestgehend unterdrückt und es trifft nahezu nur Licht aus der Objektebene auf den Detektor. Dieser ist jedoch, anders als bei der nicht-konfokalen Abbildung, kein 2D-Detektor mit mehreren Pixeln, sondern eine einzelne Diode (Photomultiplier, Lawinenphotodiode, etc.). Deswegen muss bei konfokaler Abbildung die Probe abgerastert werden, um die gesamte Abbildung zu erzeugen. Der Gewinn an axialer Auflösung geht somit mit höherer Gesamtintegrationszeit einher. Durch die Aufnahme mehrerer, eng aufeinander folgender Ebenen ist es möglich, eine 3D-Abbildung zu generieren. Dies wird besonders bei biologischen Untersuchungen genutzt. Durch eine konfokale Abbildung verringert sich auch die Halbwertsbreite (FWHM) der PSF (um den Faktor 1.3) wodurch auch eine geringfügig bessere laterale Auflösung resultiert.^[72]

Überwindung des Abbe'schen Auflösungslimits In den letzten Jahren wurden Methoden entwickelt, um auch bei Fernfeld-Mikroskopie das Auflösungsvermögen stark zu erhöhen und in Bereiche der Nahfeld-Mikroskopie zu gelangen (STED,^[76] STORM^[77]). Im Folgenden soll kurz ein Konzept ähnlich wie STORM (engl. stochastic optical reconstruction microscopy) vorgestellt werden, welches für nicht beugungsbegrenzte PL-Mikroskopie von SWNTs entwickelt wurde.^[78] Wie bei STORM geht man davon aus, dass die exakte Po-

sition eines einzelnen Emitters durch die Anpassung des Bildes an die PSF bestimmt werden kann und nur durch das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst wird. Dies funktioniert allerdings nur, wenn nicht gleichzeitig zwei Emitter detektiert werden, deren PSF überlappen. Bei konventionellem STORM wird dies dadurch erreicht, dass die Fluorophore durch einen ersten Laserimpuls deaktiviert werden und nur einige wenige bei einem folgenden schwachen Laserimpuls angeregt werden. Bei Untersuchungen mit SWNTs wird durch Zugabe von Quenchern erreicht, dass bei Adsorptionsereignissen oder Reaktionen der quencheden Moleküle mit der SWNT in der Umgebung dieser Reaktion die PL gelöscht wird (siehe Kapitel 2.4). Des Weiteren wird mit schwachen Anregungsleistungen sichergestellt, dass nur so viele Exzitonen erzeugt werden, dass Exziton-Exziton-Annihilation aufgrund der Anzahl und Diffusionslänge der Exzitonen vernachlässigt werden kann. Durch Auswertung von Differenzbildern der blinkenden SWNTs kann je nach Breite der PSF eine nicht beugungsbegrenzte Auflösung erreicht werden. Dies gilt jedoch nur für die Lokalisierung senkrecht zur SWNT-Achse. Entlang der SWNT-Achse ist die Auflösung weiterhin durch die Diffusionslänge der Exzitonen limitiert.^[78,79] Bei zu starker Vergrößerung ist bei (6,5)-SWNT-PL-Mikroskopie außerdem das Signal-Rausch-Verhältnis problematisch, da die nahinfrarote (NIR) Emission von Si-Detektoren sehr ineffizient detektiert wird und alternative InGaAs-Detektoren ein stärkeres Dunkelrauschen und geringere Elektronenaufnahmekapazitäten pro Pixel (engl. pixel well-depth) besitzen.

3.1.1.4 Abbildungsfehler

Bei Abbildungsfehlern (Aberration) kann zwischen monochromatischer und chromatischer Aberration unterschieden werden. Unter monochromatischer Aberration versteht man Abbildungsfehler, welche bei Verwendung von Optiken (Linsen, Objektive etc.) auftreten können, selbst wenn das Objekt mit monochromatischem Licht beleuchtet wird. Die chromatische Aberration tritt bei Verwendung von verschiedenfarbigem Licht auf.

Im Folgenden werden zuerst einige monochromatische Abbildungsfehler vor-

gestellt.^[71] Die Korrektur von Abbildungsfehlern durch einzelne Optiken ist zwar möglich, wird jedoch dadurch kompliziert, dass sich bei mehreren Optiken die Fehler überlagern und Maßnahmen zur Verminderung des einen eventuell zur Verstärkung des anderen Abbildungsfehlers führen.

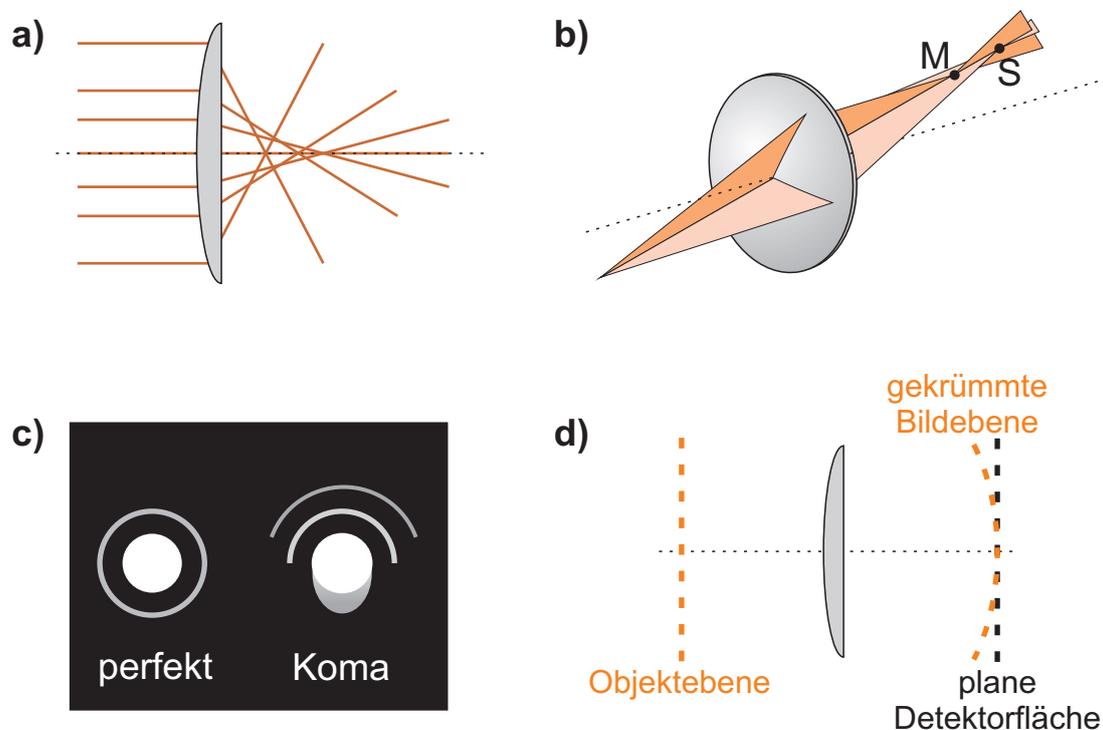


Abbildung 3.7: Verschiedene Abbildungsfehler schematisch und teilweise überspitzt dargestellt. a) Sphärische Aberration, b) Astigmatismus, c) Koma und d) Bildfeldwölbung. Nähere Beschreibung im Text.

Sphärische Aberration Durch eine sphärische Oberfläche einer Linse besitzt diese für parallele Strahlen, die mit unterschiedlicher Entfernung zum Zentrum der Linse einfallen, leicht unterschiedliche Brennweiten (vergleiche Abbildung 3.7a). Dieser Effekt wird zu den Rändern einer Linse hin stärker und führt dazu, dass es zwar eine Ebene mit einer scharfen Abbildung gibt, zu deren Kontrast jedoch hauptsächlich die Strahlen der Linsenmitte beitragen. Die durch sphärische Aberration stärker beeinflussten äußeren Strahlen erzeugen in der scharfen Bildebene Halos und sorgen dafür, dass Teilobjekte hinter und vor der Ebene der scharfen Abbildung unterschiedlich unscharf

gezeichnet werden. Korrigiert werden kann dieser Abbildungsfehler durch die Verwendung einer asphärischen Linse.

Astigmatismus Fallen die Strahlenbündel eines emittierenden Punktes schräg ins Objektiv ein, so können Astigmatismen entstehen. Dabei besitzen die Strahlen in Meridionalebene einen anderen Brennpunkt (M) als die in Sagittalebene (S) (vergleiche Abbildung 3.7b). Daraus resultiert in der Abbildung eines kreisförmigen Objektes zwar eine Abbildungsebene, die ebenfalls kreisförmig ist, jedoch ist diese unscharf. Davor und dahinter werden Ovale abgebildet. Dieser Effekt verstärkt sich bei spitzerem Einfallswinkel, ist jedoch bei modernen Optiken nur noch selten problematisch, da die Fertigungsgenauigkeit inzwischen das Auftreten vermindert oder verhindert.

Koma Die Koma ist eine Überlagerung der beiden oben vorgestellten Effekte und sorgt dafür, dass bei schräg einfallenden Lichtbündeln ein punktförmiges Objekt zum Rand der Optik hin einen Schweif erhält (vergleiche Abbildung 3.7c).

Bildfeldwölbung Da die Objektebene und Abbildungsebene senkrecht zur optischen Achse stehen, die Brennweite der Linse jedoch als scharfe Abbildung eine kugelförmige Fläche mit dem Zentrum der Linse erzeugt, tritt bei großer Entfernung von der optischen Achse verstärkt der Effekt der Bildfeldwölbung auf (vergleiche Abbildung 3.7d). Das bedeutet, dass das Bild an den Rändern leicht unscharf wird. Dies lässt sich jedoch durch Verwendung einer geeigneten Linsenkombination im Objektiv korrigieren.

Chromatische Aberration Bei der Abbildung von mehreren Fluorophoren, die Licht unterschiedlicher Energie emittieren, liegen die jeweiligen Fokusebenen hintereinander, wodurch nicht alle Emitter gleichzeitig scharf abgebildet werden können (vergleiche Abbildung 3.8).

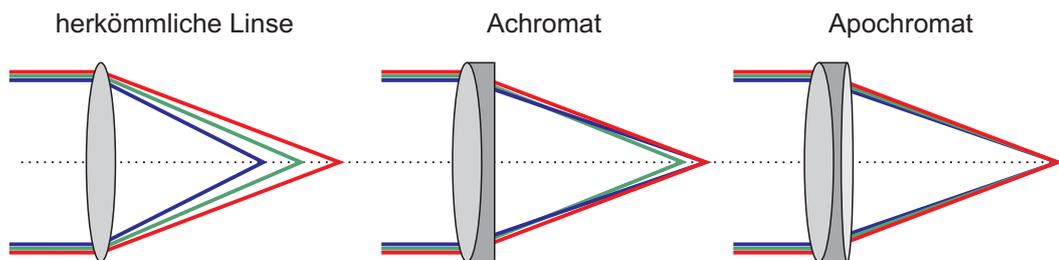


Abbildung 3.8: Chromatische Aberration bei einer einfachen Linse und Korrekturmöglichkeiten durch den Einsatz von Linsenkonstrukten aus verschiedenen Materialien.

Die Ursache dieses Farbfehlers liegt darin, dass Licht unterschiedlicher Wellenlänge von der Linse unterschiedlich stark gebrochen wird. Der Brechungsindex des Linsenmaterials ist von der Wellenlänge des Lichts abhängig. Um diesen Fehler zu korrigieren, kann ein Linsenkonstrukt aus verschiedenen Materialien verwendet werden. Bei sogenannten Achromaten wird durch die Wahl eines geeigneten Materials erreicht, dass die Brechung bei einer Wellenlänge bzgl. einer anderen korrigiert wird. Dies bedeutet jedoch nicht, dass der Farbfehler für alle Wellenlängen behoben ist (vgl. Abbildung 3.8). Beim Apochromaten werden die Linsenmaterialien und -schliffe so gewählt, dass für drei Wellenlängen (z. B. rot, grün, blau) korrigiert wird. Dies hat zur Folge, dass der Farbfehler im gesamten sichtbaren Bereich minimiert wird. Bei NIR PL-Mikroskopie, wie z. B. von SWNTs in Kombination mit Abbildungen anderer Wellenlängen,^[80,81] kann jedoch auch bei der Verwendung von Apochromaten wieder ein Farbfehler auftreten und die Abbildungsebenen können zueinander verschoben sein.

3.1.2 Das PL-Mikroskop

Die obigen theoretischen Grundlagen des Lichtmikroskops sind auf das PL-Mikroskop übertragbar und somit weiterhin gültig. Jedoch wird beim PL-Mikroskop die Ortsinformation des Objekts nicht aufgrund von Streuung oder Transmission von eingestrahlttem Licht übertragen, sondern durch die Fluoreszenzemission von zuvor angeregten Fluorophoren. Dadurch ergeben sich sowohl Veränderungen im Aufbau eines PL-Mikroskops als auch brei-

tere Anwendungsgebiete, da man – besonders in den Lebenswissenschaften – durch selektives Anfärben mit Fluorophoren (Fluoreszenzlabeling) Zellbereiche unterschiedlicher Funktionalität voneinander unterscheidbar abbilden kann. Auch Objekte, die bei einem Lichtmikroskop unterhalb der Auflösungsgrenze liegen können so sichtbar gemacht werden. Dies ist exemplarisch in Abbildung 3.9 gezeigt, bei der die einzelnen Zellbestandteile selektiv mit verschiedenen Fluorophoren gelabelt wurden.^[80]

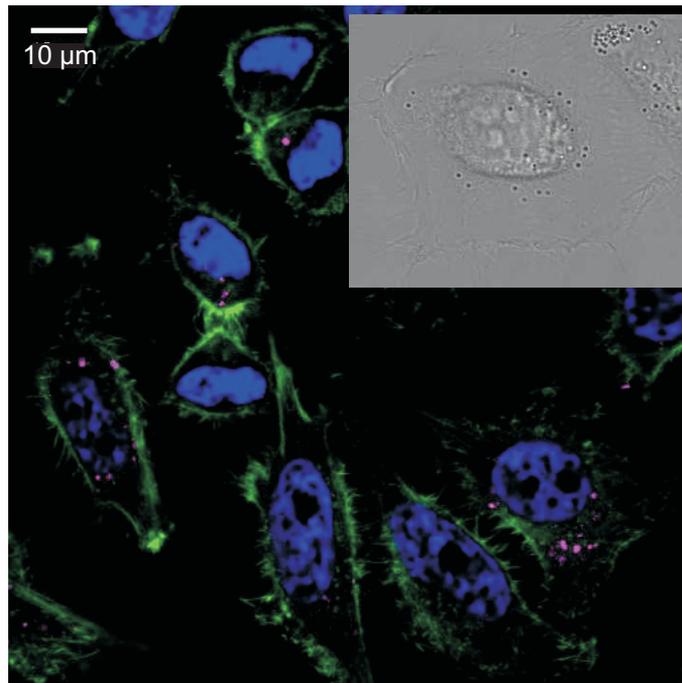


Abbildung 3.9: Aufnahme eines PL-Mikroskops von adhärennten HELA-Zellen. Das Bild besteht aus drei Einzelbildern, welche bei den jeweiligen Emissionswellenlängen der drei verwendeten Fluorophore detektiert wurden. Während bei einem Weißlichtbild (vergleiche oben rechts) derselben Zellen beim Aktingerüst kein klarer Kontrastunterschied zu erkennen wäre, ist dies hier durch das Fluoreszenzlabeling sehr einfach möglich (Aktingerüst in grün und Zellkern in blau). Des Weiteren können von der Zelle aufgenommene SWNTs, welche mit fluoreszenzgelabelter DNA stabilisiert wurden, sichtbar gemacht werden (rosa). Diese sind bei einem Weißlichtbild nicht zu erkennen.^[80]

3.1.2.1 Filterkombination

Bei Untersuchungen mit einem PL-Mikroskop soll also die Probe mit einer bestimmten, an den jeweiligen Fluorophor angepassten Wellenlänge angeregt

werden. Bei der Abbildung des Emissionslichts auf den Detektor ist es wichtig das wesentlich schwächere Fluoreszenzsignal von der Streustrahlung des Anregungslichts zu trennen, so dass ein möglichst guter Kontrast zwischen Fluoreszenzlicht und Hintergrundstrahlung erreicht wird. Das Detektionslimit wird maßgeblich von der Helligkeit des Hintergrundes beeinflusst. Dazu tragen Dunkelrauschen und Ausleserauschen des Detektors, aber in viel stärkerem Maße auch ungewollte Streustrahlung bei, da das emittierte Licht um Größenordnungen schwächer ist als das Anregungslicht. Um möglichst ausschließlich das Emissionslicht des Fluorophors auf den Detektor abzubilden, greift man bei der Fluoreszenzmikroskopie auf verschiedenste Filterkombinationen zurück. Abbildung 3.10 verdeutlicht schematisch die Zusammensetzung und den Aufbau einer solchen Filterkombination.

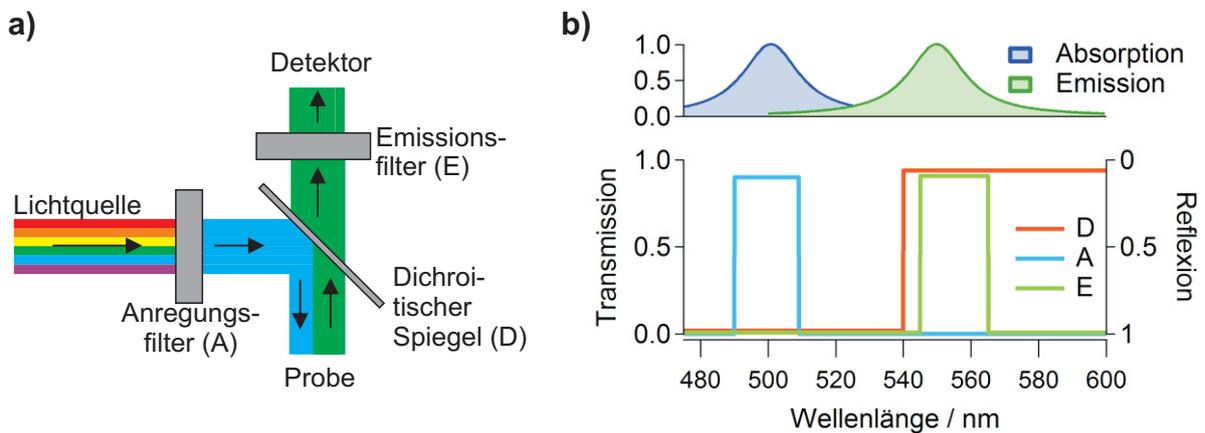


Abbildung 3.10: Beispiel einer Filterkombination aus Anregungsfilter, dichroitischem Spiegel und Emissionsfilter für die PL-Mikroskopie. a) geometrische Anordnung im PL-Mikroskop und b) Transmissions- und Reflexionseigenschaften der einzelnen optischen Elemente, angepasst an die Anregungs- und Emissionwellenlängen des Fluorophors.

Ein Anregungsfilter lässt Licht aus einem kleinen Wellenlängenbereich passieren, während Licht anderer Wellenlängen (bei Verwendung einer breitbandigen Weißlichtquelle, frequenzverdoppelter Laser oder bei vorhandener Streustrahlung) weitestgehend unterdrückt wird. Der Anregungsfilter wird so gewählt, dass das durchgelassene Licht im Absorptionsbereich des Fluorophors liegt und diesen dadurch anregt. Ein dichroitischer Spiegel leitet das Anregungslicht auf die Probe, da er in diesem Wellenlängenbereich einen hohen Grad an Reflexion aufweist. Das rotverschobene Fluoreszenzlicht soll

hingegen in Richtung Detektor passieren können, was deutlich macht, dass die Wellenlänge der Transmissionskante des dichroitischen Spiegels zwischen Anregung und Emission liegen muss. Dieses optische Element ermöglicht einerseits Anregung und Detektion mit Hilfe desselben Objektivs auszuführen (siehe Abbildung 3.11) und andererseits eine weitere Abschwächung des Anregungslichts in Richtung Detektor. Vor dem Detektor befindet sich als Emissionsfilter entweder ein Bandpassfilter oder alternativ ein Langpassfilter, der die Anregungswellenlänge und weitere aufgesammelte Streustrahlung (Raumlicht, PC-Bildschirme etc.) reflektiert oder absorbiert.

3.1.3 Der PL-Mikroskop-Messaufbau

Das in Abbildung 3.11 dargestellte PL-Mikroskop wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Einzelkomponenten aufgebaut und ermöglicht die Analyse des NIR-PL-Signals von untersuchten (6,5)-SWNTs hinsichtlich Ort, Spektrum und Zeit. Die spektrale und zeitliche PL-Information kann dabei mit der Position in der Abbildung korreliert werden. Die Basis des Aufbaus bildet ein invertiertes *Nikon Eclipse Ti-U* Mikroskop. Dieses bietet neben seiner Stabilität mehrere Ein- und Ausgänge, zwischen denen mittels integrierter Kippspiegel positionsgetreu gewechselt werden kann.

Objektive Es stehen zwei Objektive zur Auswahl. Einmal ein **100x Öl-Immersionsobjektiv** (*Nikon CFI Apo TIRF 100x*). Der Apochromat besitzt eine $NA = 1.49$, einen im Bereich von 0.13-0.20 mm korrigierbaren Arbeitsabstand und eine nominelle Brennweite von 2 mm. Aufgrund der hohen NA und der Vergrößerung eignet sich das Objektiv sehr gut zur Detektion schwacher Emitter bei gleichzeitig hoher Vergrößerung. Der Nachteil liegt im geringen Arbeitsabstand, der dazu führt, dass sämtliche Einzel-SWNT-Messungen unter der Verwendung von Deckgläsern der Stärke #0 durchgeführt werden müssen und Ensemblemessungen in gängigen Küvetten nicht möglich sind.

Ein **20x Objektiv** von Nikon (*CFI S Plan Fluor ELWD 20x*) bietet hier

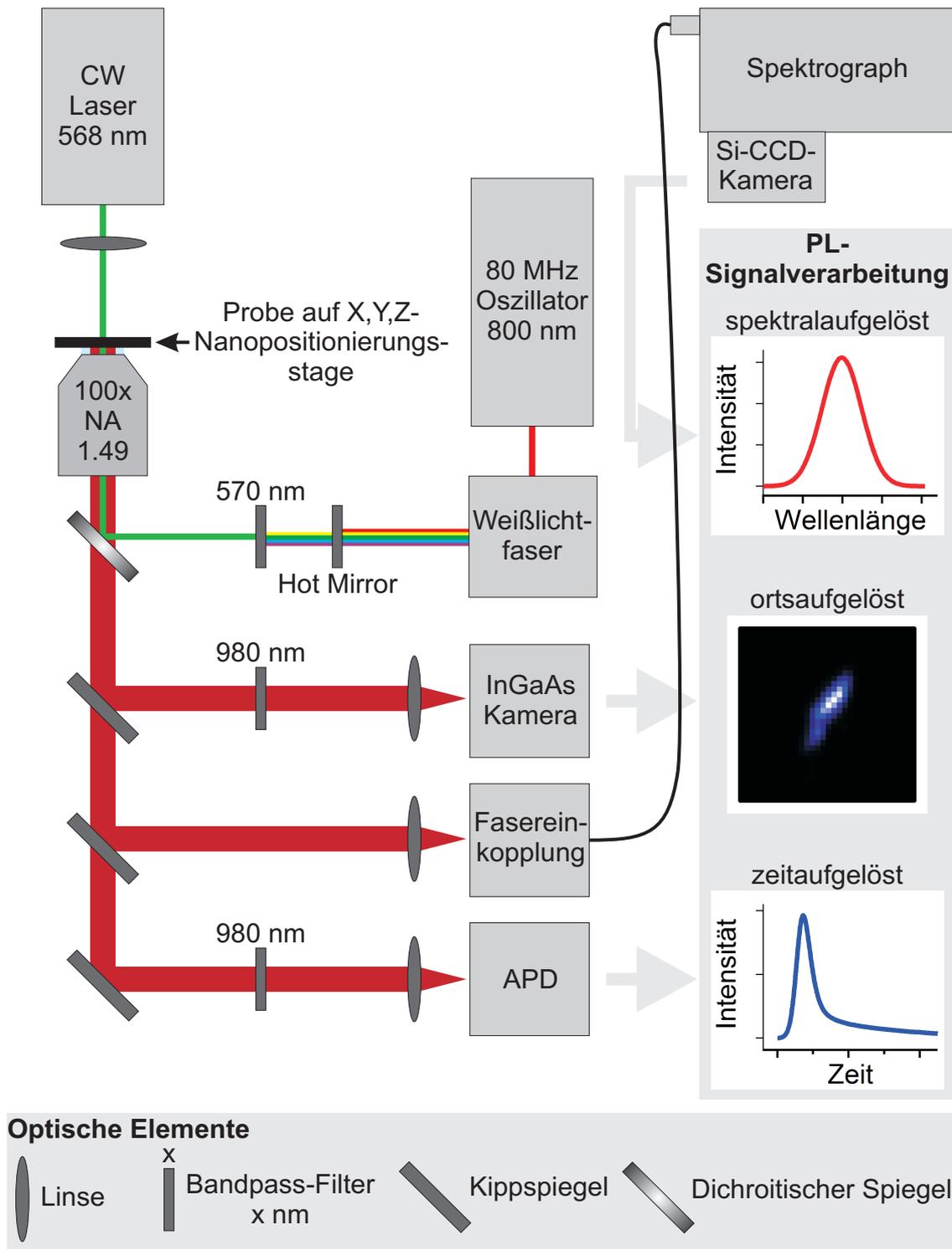


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit realisierten PL-Mikroskops.

eine Alternative, ist aber andererseits für die Einzel-SWNT-Messungen nur bedingt einsetzbar, da im Vergleich zum 100x Objektiv weniger Licht eingesammelt wird und die Vergrößerung bei Verwendung derselben abbildenden Linse um den Faktor fünf geringer ist.

Probenpositionierung Das *Nikon Eclipse Ti-U* hat einen manuell steuerbaren X,Y-Positioniertisch, der bei sensitiver Bedienung zur Verschiebung der Probe um einige μm geeignet ist. Da die zu untersuchenden SWNTs jedoch im Durchschnitt eine Länge von ca. 500 nm bei einem Durchmesser < 1 nm aufweisen und die PSF des gepulsten Anregungslichts (siehe Abschnitt „Anregungslichtquellen“ unten) eine Breite von ca. 250-500 nm aufweist, ist eine exaktere Positionierungsmöglichkeit notwendig. Hierfür wird eine dreiaxsi-ge X,Y,Z-Nanopositionierungsstage (*PI P-563.3CD*) verwendet, die auf dem Nikon-Positioniertisch befestigt wird. Die Nanopositionierung gelingt mittels Piezokristallen im maximalen Stellbereich von 300 μm auf allen drei Raumachsen mit Toleranzen von einigen wenigen Nanometern.

Anregungslichtquellen Für die Messungen stehen zwei unterschiedliche Lichtquellen zur Verfügung. **Zur ortsauflösenden Abbildung**, die zum Erhalt eines PL-Bildes führt, wird die Probe mit einem optisch gepumpten Halbleiterlaser (*Coherent Sapphire 568LP 100mW*) beleuchtet. Die Wellenlänge des Laserlichtes beträgt ca. 566 nm und liegt damit im S_2 -Absorptionsmaximum von (6,5)-SWNTs (vergleiche Abbildung 2.11), wodurch Exzitonen und damit auch deren PL effizient angeregt werden. Um einen Bildausschnitt von ca. 150 μm Durchmesser auszuleuchten (vergrößerungs- und detektorbedingt), wird das Laserlicht mit einer Linse ($f = 100$ mm) auf die Probe geleitet und der Abstand der Linse zur Probe so angepasst, dass gerade diese Fläche beleuchtet wird. Durch eine steuerbare Ausgangsleistung bis zu 100 mW ist sichergestellt, dass bei Ausleuchtung einer größeren Fläche noch genügend Anregungsleistungsdichte für eine Detektion der PL von (6,5)-SWNTs vorhanden ist. Der Nachteil des Diodenlasers

liegt darin, dass die Wellenlänge durch Frequenzverdopplung von IR-Licht erreicht wird, was in den PL-Spektren von (6,5)-SWNTs teilweise in Form von Artefakten sichtbar wird.

Für zeitaufgelöste Messungen der PL ist eine gepulste Anregungslichtquelle notwendig (vergleiche Abschnitt 3.2). Dafür wird ein Weißlichtspektrum erzeugt, indem eine photonische Superkontinuum-Faser (*Newport SCG-800*) mittels 800 nm Licht eines 80 MHz Ti:Saphir-Oszillators (*Coherent Vitesse*) gepumpt wird. Dieses Weißlicht, welches weiterhin eine 80 MHz Repetitionsrate besitzt, wird durch geeignete Filterkombinationen auf einen Wellenlängenbereich von 570 ± 5 nm begrenzt, um den S_2 -Zustand resonant anzuregen. Hierfür werden zwei 570 nm Bandpassfilter (*Thorlabs FB570-10*) und ein IR-blockierender „Hot Mirror“ (*Thorlabs FM01*) verwendet, die das 800 nm Pumplicht effizient abschwächen. Der Laserstrahl wird durch den rückseitigen Eingang des *Nikon Eclipse Ti-U* auf einen dichroitischen Spiegel (*Nikon*, Reflexionskante 620 nm) gebracht und in das Objektiv eingekoppelt. Dadurch wird das Anregungslicht auf die Probe fokussiert und beleuchtet (je nach Kollimation des Laserstrahls) einen Bereich mit einem FWHM-Durchmesser $< 2.8 \mu\text{m}$. Um die Anregungsleistungsdichten steuern zu können, wird hinter der Weißlichtfaser ein Gradienten-ND-Filter manuell eingebracht und die Leistung mittels eines Powermeters (*Thorlabs PM100A*) gemessen. Eine Flächenausleuchtung zur Aufnahme eines PL-Bildes ist mit der gepulsten Lichtquelle jedoch nicht möglich, da die Ausgangsleistung der Weißlichtfaser bei 570 ± 5 nm bei einer Pumpleistung von 200 mW bei maximal 1.5 mW liegt und damit eine Aufweitung zu geringe Irradianz bedingt. Das PL-Signal von (6,5)-SWNTs würde damit im Rauschen verschwinden. Für die Messungen an einzelnen (6,5)-SWNTs wird die Anregungsleistung so eingestellt, dass sie an der Ausleseposition des Powermeters stets kleiner als $200 \mu\text{W}$ ist. Dies entspricht, wie Abbildung 3.12 zeigt, einem Bereich mit annähernd linearem Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und resultierender PL-Intensität. Bei höheren Leistungen treten Effekte wie Exziton-Exziton-Annihilation vermehrt auf und auch durch den Eintrag thermischer Energie kann die PL vermindert, Löschstellen eingebracht und Messergebnisse verfälscht werden. Die

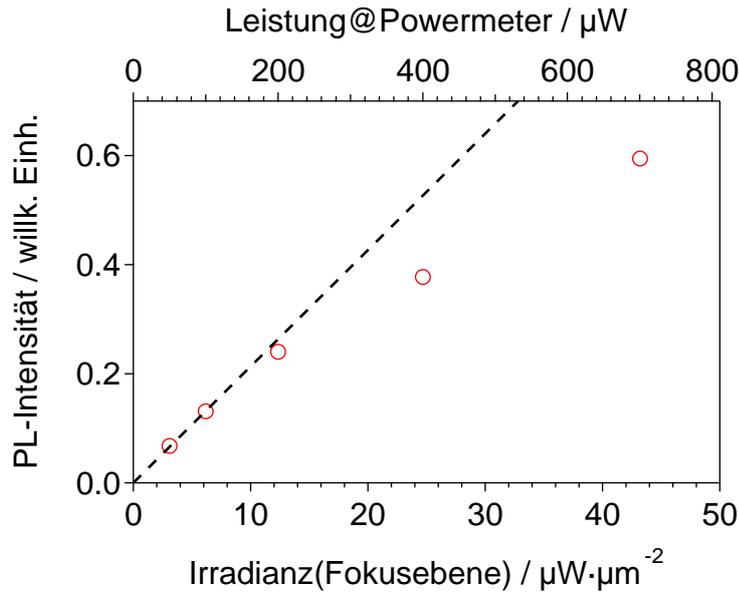


Abbildung 3.12: Leistungsabhängigkeit des PL-Signals einer einzelnen (6,5)-SWNT. Die untere Achse zeigt die mittlere Leistungsdichte im Fokus, die obere Achse den zugehörigen Auslesewert des Powermeters.

für diesen Messaufbau bestimmten Irradianzen in der Fokusebene stimmen mit den in der Literatur empfohlenen gut überein.^[78,82]

Detektion und Messelektronik Für die **zeitaufgelösten Messungen** wird als Detektor eine Lawinenphotodiode (APD, engl. avalanche photo diode) der Firma *MPD* und als dazugehörige Messelektronik eine *HydraHarp 400* Einheit der Firma *Picoquant* verwendet. Das Referenzsignal wird direkt vom Ti:Saphir-Oszillator ausgegeben. Eine genauere Beschreibung und auch theoretische Erläuterungen zum zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen finden sich in Kapitel 3.2. Die Brennweite der abbildenden Linse wird so gewählt, dass der gesamte Bereich, der von der gepulsten Lichtquelle beleuchtet wird, auf den Detektor gelangt. Die APD wurde so befestigt, dass eine X,Y-Ausrichtung zur Kalibrierung der exakten Abfrageposition möglich ist. Als Emissionsfilter dient eine Kombination aus einem 950 nm Langpassfilter, einem 1000 nm Kurzpassfilter (*Thorlabs FEL950, FES1000*) und einem Farbglasfilter (*Schott RG850*). Die Detektion erfolgt mit 1 ps Bins in einem Zeitfenster von 12.5 ns (passend zur 80 MHz Repetitionsrate). Die Gerätefunktion (IRF, engl. instrument response function, vergleiche Kapitel 3.2) besitzt bei diesem Auf-

bau im Wellenlängenbereich der (6,5)-SWNT-Emission eine Halbwertsbreite (FWHM) von 44 ps (siehe Abbildung 3.16).

Die **spektrale Auflösung** gelingt durch Verwendung eines Gitterspektrometers (*Andor Shamrock303i*) mit einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera (*Andor Newton DU290N-BR-DD*) als Detektor. Die Intensität von Si-Detektoren lässt zum NIR hin stark nach, ist jedoch bei dem verwendeten, speziell angepassten „back illuminated, deep depletion“ CCD-Chip noch ausreichend, um die PL von (6,5)-SWNTs detektieren zu können (vergleiche Abbildung 3.13). Das Emissionslicht der SWNTs wird in eine Multimodenfaser mit 100 μm

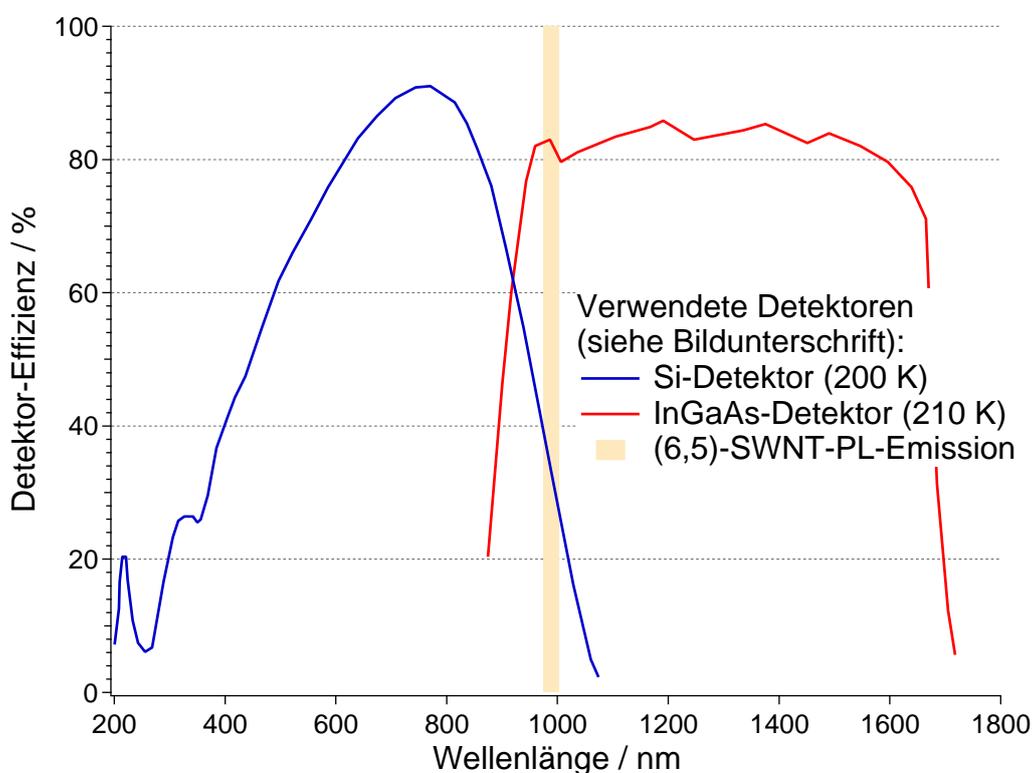


Abbildung 3.13: Wellenlängenabhängige Sensitivität (Daten nach Herstellerangaben) verwendeter Si- (*Andor Newton DU290N-BR-DD*) und InGaAs- (*Xenics Xeva 1.7 320*)-CCD-Kameras. Der Emissionsbereich der untersuchten (6,5)-SWNTs ist beige angedeutet.

Kerndurchmesser eingekoppelt. Die hierfür verwendete Linse ist so gewählt, dass derselbe Bereich abgefragt wird wie bei der APD-Einkopplung. Hierfür ist auch die Multimodenfaser so befestigt, dass eine X,Y-Ausrichtung zur Kalibrierung der exakten Abfrageposition möglich ist. Filter sind bei einer spektralen Auflösung nicht erforderlich, da eventuell vorhandenes Anregungslicht

durch die Gitterposition nicht auf den Detektor gelangt. Die Linse besitzt eine für den NIR-Bereich optimierte Beschichtung, um die Transmission zu maximieren. Von den drei zur Verfügung stehenden Gittern im Spektrometer werden für die SWNT-Messungen entweder das 150/800 (Linien pro mm/Blaze-Wellenlänge)-Gitter mit höherer Intensität, aber verminderter Auflösung oder das 600/1000-Gitter mit verminderter Intensität unter erhöhter Auflösung verwendet. Um ein ausreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, ist je nach Gitter unterschiedliches Binning notwendig, wobei die spektrale Auflösung im Emissionsbereich der (6,5)-SWNTs beim 150/800-Gitter stets <1 nm und beim 600/1000-Gitter <0.5 nm gehalten wird.

Zur **ortsauffösenden Messung**, d.h. bei der Erzeugung von PL-Bildern, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Detektoren benutzt. Für die Untersuchungen zu Kapitel 6 wurde eine InGaAs-Kamera (*Xenics Xeva 1.7 320*, 320x256 Pixel) verwendet. Diese weist im Vergleich zu Si-Detektoren eine erhöhte NIR-Sensitivität auf (vergleiche Abbildung 3.13). Als Emissionsfilter dient ein 980 ± 20 nm Bandpassfilter (*AHF Analystechnik*) und die Brennweite der abbildenden Linse wird so gewählt, dass ein Pixel der Kamera ca. 350 nm in der Objektebene entspricht. Wegen einer Laborumgestaltung stand die InGaAs-Kamera für die Messungen in Kapitel 7 nicht mehr zur Verfügung. Die PL-Bilder werden durch den oben beschriebenen Detektor am Gitterspektrometer erzeugt, wofür das Gitter zwischen spektraler und örtlicher Auflösung zwischen der entsprechenden Gitterposition und 0. Ordnung umgestellt wird. Die ortsauffösende Abbildung ist durch die oben beschriebene Fasereinkopplung zur spektralen Aufnahme nicht möglich, weswegen das Spektrometer direkt neben dem *Nikon Ti-U* positioniert wird und eine Einkopplungseinheit in der Spaltebene des Spektrometers benötigt wird, die einen Wechsel zwischen Fasereinkopplung und einer einfachen Öffnung zulässt. Die abbildende Linse wurde wegen der verminderten Effizienz des Detektors so gewählt, dass ein Pixel ca. 450 nm in der Objektebene entspricht, um mehr Licht pro Pixel auf den Detektor zu führen. Des Weiteren wurde das 600/1000-Gitter in 0. Ordnung verwendet, da durch die Blaze-Wellenlänge hierbei das beste Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird.

3.2 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Fluoreszenz erfolgt nicht instantan nach der Anregung, sondern die angeregten Zustände besitzen eine endliche Lebensdauer im Bereich von (normalerweise) einigen Piko- bis Nanosekunden. Da diese Lebensdauern durch viele Prozesse wie Quenching, Abschirmung usw. beeinflusst werden, beinhalten sie nützliche Informationen über den untersuchten Fluorophor. Deswegen wurden im Rahmen dieser Arbeit Fluoreszenzlebensdauern mit zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (engl. TCSPC, time-correlated single photon counting) bestimmt. Im Folgenden soll kurz auf die prinzipielle Funktionsweise dieser Methode eingegangen und im Anschluss daran das verwendete, selbst aufgebaute Messgerät vorgestellt werden.

3.2.1 TCSPC-Grundlagen

Bei TCSPC-Messungen wird die statistisch verteilte Zeitverzögerung zwischen Anregung des Fluorophors durch einen kurzen Laserimpuls und dem Ankommen des Fluoreszenzphotons am Detektor gemessen. Durch hohe Repetitionsraten der gepulsten Lichtquelle und vielmaligem Wiederholen des Anregungs-Emissions-Vorgangs kann in relativ kurzer Zeit ein Histogramm erstellt werden, welches die Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer erlaubt (vergleiche Abbildung 3.14). Die verwendeten Detektoren müssen fähig sein einzelne Photonen effizient zu detektieren, weswegen z. B. Lawinenphotodioden (APD, engl. avalanche photo diode) verwendet werden, bei denen ein auftreffendes Photon durch das Auslösen einer „Elektronenlawine“ zu messbaren Strömen führt. Da die Signalamplitude des elektrischen Impulses bei der Fluoreszenzphoton-Detektion starken Schwankungen unterliegt, aber eine möglichst exakte Zeitpunktsbestimmung vonnöten ist, wird per Constant-Fraction-Diskriminator (CFD) ausgelöst. Beim von der Anregungslichtquelle stammenden Referenzsignal würde eine Schwellenwert-Auslösung für die Zeitpunktsbestimmung ausreichen. Die Verzögerungszeit zwischen beiden Geschehen ist proportional zu einer Spannung, welche vom Zeit-Amplituden-

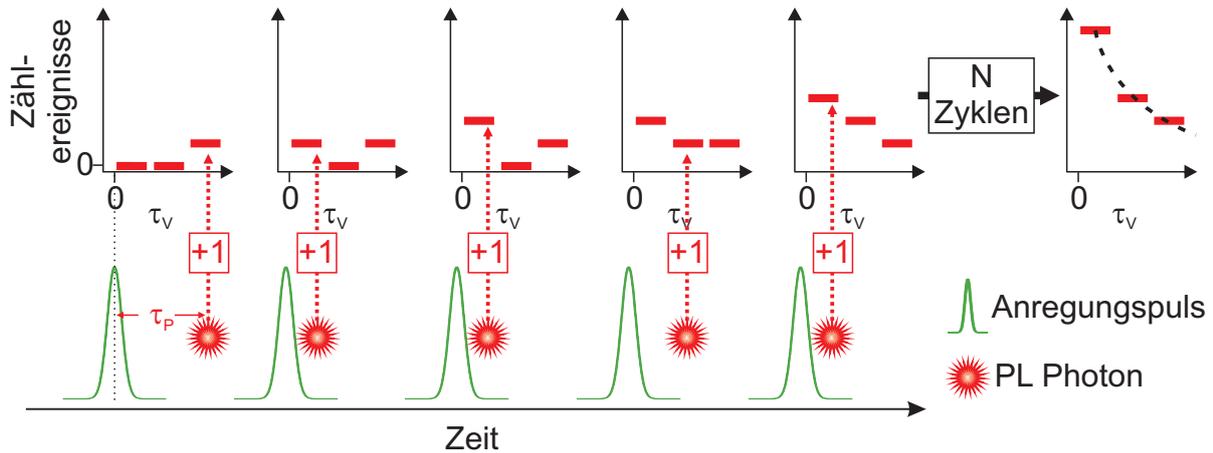


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauern mittels TCSPC. Gemessen wird die Verzögerungszeit zwischen Anregungsimpuls und PL Photon (τ_p). Dieser Wert wird in einem Histogramm registriert und der Messzyklus viele Male wiederholt. Dadurch entsteht ein Histogramm, welches durch Anpassung mit einem geeigneten Zerfallsgesetz die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer zulässt (Vergleiche gestrichelte Linie rechts oben in der Abbildung).

Konvertierer (TAC, engl. time-amplitude-converter) ausgegeben wird. Nach dem Startzeitpunkt des Referenzsignals baut sich durch einen linearen Rampengenerator eine Spannung auf. Dieser Anstieg wird vom elektrischen Impuls der Detektion gestoppt und die ausgelesene Spannung ist dadurch ein Maß für die verstrichene Zeit. Diese Spannung wird dann von einem Analog-Digital-Wandler (ADC) einer Gruppe (Bin) zugeordnet und durch den vielmaligen Ablauf dieses Zyklus baut sich das Histogramm auf. Da nach der Detektion des Fluoreszenzphotons und des Auslesens eine gewisse Totzeit existiert, in der die Messelektronik ein weiteres auftreffendes Photon nicht registrieren kann, ist es wichtig, dass das Verhältnis der Zählrate der APD zur Repetitionsrate des gepulsten Lasersystems den Wert 0.01 nicht übersteigt. Wird dies nicht berücksichtigt, so werden frühe Verzögerungszeiten begünstigt und das Messergebnis wird verfälscht (sog. Pile-up-Effekt).^[43,83]

Die erreichbare Zeitauflösung ist bei der Bestimmung sehr kurzer PL-Lebensdauern mit diesem Messsystem nicht einfach durch die Bin-Weite festgelegt. Auch wenn das im Rahmen dieser Arbeit verwendete System eine minimale Bin-Weite von 1 ps besitzt und dieses Zeitinkrement bei Proben mit langer Lebensdauer unterscheidbar ist, ist die Zeitauflösung bei sehr kurzen

Lebensdauern maßgeblich durch die Gerätefunktion (IRF, engl. instrument response function) bestimmt. Die IRF ist die Antwortfunktion des Messgeräts. Durch die zeitliche Breite dieser Antwortfunktion erfolgt teilweise eine Bin-Zuordnung eines detektierten Fluoreszenzphotons auch in benachbarte Bins. Dadurch entsteht eine Unsicherheit in der Auswertung zeitkorrelierter Signale. Das bedeutet, dass die zeitlich aufgelösten Fluoreszenzereignisse F_{exp} des von der Messelektronik generierte Histogramms eine Faltung der tatsächlichen zeitlichen Verteilung der Fluoreszenzereignisse F und der Gerätefunktion IRF darstellen.

$$F_{\text{exp}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} IRF(t - \tau)F(\tau)d\tau \quad (3.12)$$

Um nach der Messung F zu erhalten, muss zuerst die IRF bestimmt werden. Dazu benötigt man ein geeignetes Streumedium (z. B. Polystyrol-Kügelchen) und Licht der gepulsten Anregungslichtquelle. Da die Photonen vom Streumedium ohne Zeitverzögerung gestreut werden und auf den Detektor gelangen, spiegelt das so gemessene Histogramm den Zuordnungsfehler des Geräts zum Zeitpunkt $t = 0$ wider. Allerdings sollte das zur Bestimmung der IRF verwendete Licht in dem Wellenlängenbereich liegen, in dem später der eigentliche Emitter detektiert wird, da die IRF eine Wellenlängenabhängigkeit aufweist (siehe Abbildung 3.16). Die so bestimmte IRF wird dann programmgestützt mit einem sinnvollen, physikalischen Modell des Fluoreszenzzerfalls gefaltet, bis das Residuum in Bezug auf F_{exp} minimal wird.

3.2.2 Der TCSPC-Messaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Systemen TCSPC gemessen. Während der prinzipielle Aufbau bei beiden identisch ist, unterscheiden sie sich in der Anregungslichtquelle und in der Probenpositionierung und Signalweiterleitung. Das für Messungen an einzelnen SWNTs optimierte und in das PL-Mikroskop integrierte TCSPC-System wurde bezüglich der verwendeten Komponenten bereits in Kapitel 3.1.3 vorgestellt. Im Folgenden

soll auf den in den Messungen zu Kapitel 5 verwendeten Aufbau (vergleiche Abbildung 3.15) eingegangen werden.

Während für Fluoreszenzlebensdauer-Messungen an SWNTs ein Lasersystem mit 80 MHz Repetitionsrate eingesetzt werden kann, benötigt man für die in Kapitel 5 verwendeten Fluorophore eine Anregungsquelle mit einer geringeren Repetitionsrate. Dies liegt daran, dass die Lebensdauern das 80 MHz-Zeitfenster von 12.5 ns übersteigen und dadurch das Histogramm verfälschen, bzw. unauswertbar werden lassen. Deswegen wird zur Anregung Licht eines 250 kHz Lasersystems der Firma *Coherent* eingesetzt. Hierbei pumpt ein 10 W diodengepumpter Festkörperlaser (*Verdi V10*, 532 nm) das Ti:Saphir Lasermedium in einem regenerativen Verstärker (*RegA 9050*). Als Seed-Laser dient ein 80 MHz Ti:Saphir-Oszillator (*Vitesse*), dessen Impulse durch eine Stretch-/Kompressionseinheit zeitlich gestreckt werden. Durch den Cavity-Dumper, der die resultierende Repetitionsrate festlegt, werden die Seedimpulse ein- und die verstärkten Impulse ausgekoppelt. Das nun mit 250 kHz gepulste 800 nm Licht wird erneut zeitlich komprimiert (auf 50 fs) und in einen optisch-parametrischen Verstärker (*OPA 9450*) eingekoppelt. Durch diesen wird mit 250 kHz gepulstes Licht bei 400 nm und je nach Einstellung im Bereich von 470 nm bis 730 nm mit dem jeweiligen Idler bei 935 nm bis 2300 nm erzeugt.

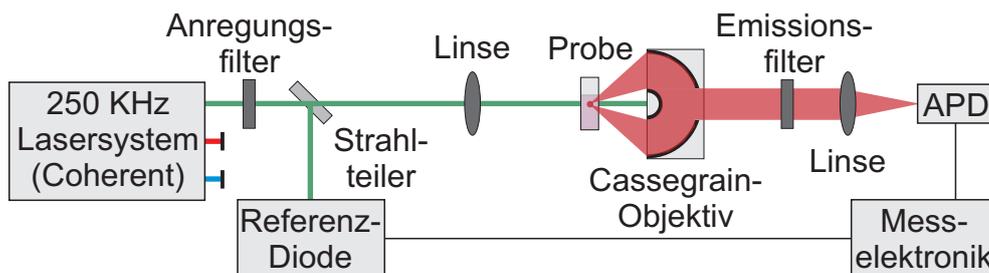


Abbildung 3.15: TCSPC-Messaufbau für langlebige Fluorophore.

Die Wellenlänge des Anregungslichts wird an die verwendeten Fluorophore angepasst und durch eine geeignete Filterkombination werden nach dem OPA verbliebene andere Wellenlängen zurückgehalten. Durch einen 98/2-Strahlteiler wird ein kleiner Anteil des gepulsten Anregungslichts auf die Referenzdiode geleitet, die in Kombination mit der Messelektronik den „Start“-

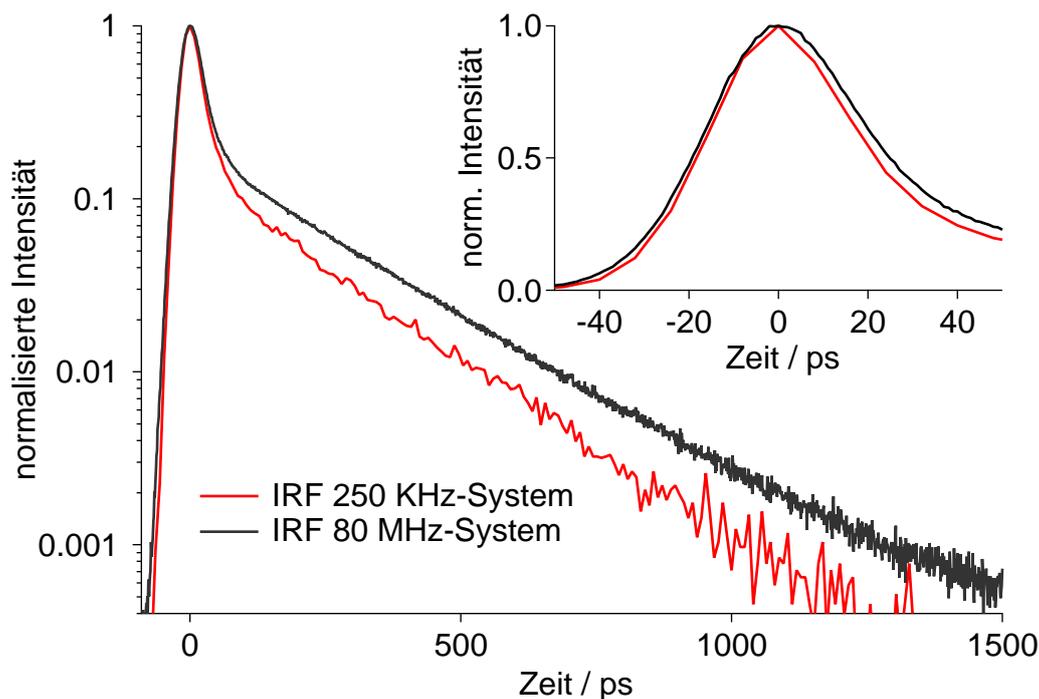


Abbildung 3.16: Mit Polystyrol-Kügelchen als Streumedium bestimmte IRFs des 250 kHz-Systems bei 570 nm (rot) und des 80 MHz-Systems bei 980 nm (schwarz).

Zeitpunkt der Messung triggert. Durch einen Gradienten-ND-Filter im Probenstrahlengang kann die Anregungsleistung angepasst werden, um zu hohe Leistungsdichten und damit das Bleichen des Fluorophors oder zu starke thermische Effekte auszuschließen. Das Anregungslicht wird mit einer Linse mit 100 mm Brennweite auf die Probe fokussiert, welche sich in einer 2 mm Küvette befindet. Durch diese Fokussierung wird ein größerer Bereich der Probe angeregt. Zum einen vermindert das die oben erwähnten störenden Effekte. Zum anderen erleichtert ein größerer angeregter Bereich auch das Auffinden und Abbilden bei der Detektion. Die Detektionseinheit befindet sich auf einer X,Y-Verfahrsschiene, um eine Überlappung des Abfragebereichs mit dem Anregungsbereich einstellen zu können. Das Fluoreszenzlicht wird mit einem reflektiven Objektiv (Cassegrain-Objektiv, $NA = 0.52$) gesammelt und kollimiert. Des Weiteren blockt das Cassegrain-Objektiv durch seinen Aufbau einen Großteil des Anregungslichts. Um noch vorhandene Streustrahlung von der APD fernzuhalten, wird vor die abbildende Linse noch ein Emissionsfilter eingebracht. Die APD (Firma *MPD*) leitet das „Stop“-Signal an die

Messelektronik (*HydraHarp 400, Picoquant*) weiter, welches nach dem weiter oben beschriebenen Ablauf das Histogramm erstellt. Aus diesen Daten kann dann die Lebensdauer – wie oben erklärt – durch eine Anpassung erhalten werden. Durch Verwendung des 250 kHz-Systems beträgt das Zeitfenster zwischen zwei Impulsen $4 \mu\text{s}$, wodurch auch langlebige Fluorophore vermessen werden können. Jedoch müssen die Detektorzählraten unter 2500 Hz gehalten werden (siehe TCSPC-Theorieteil oben), um einen Pile-up-Effekt zu verhindern. Dies verlängert die Gesamtintegrationszeit erheblich im Vergleich zum 80 MHz-System.

Die beiden IRFs der verwendeten TCSPC-Messaufbauten sind in Abbildung 3.16 gegenübergestellt. In der logarithmischen Auftragung erkennt man die sich weiter in den positiven Bereich erstreckende Fehlzuordnung beim 80 MHz-System. In linearer Auftragung wird der Unterschied der Halbwertsbreiten von 40 ps (250 kHz-System, 570 nm) zu 44 ps (80 MHz-System, 980 nm) deutlich.

3.3 Sonstige Methoden

Die im Folgenden dargestellten Methoden sind inzwischen standardisiert bzw. wurden nicht im Rahmen dieser Arbeit selbst entwickelt oder aufgebaut. Deswegen folgt nur eine knappe Vorstellung.

3.3.1 Ultraschallbehandlung

Durch die Behandlung von SWNT-Rohmaterial in einer Tensid- oder DNA-Lösung mit Ultraschall werden die SWNTs entbündelt und in eine stabile kolloidale Lösung überführt. Die bei der Implosion der Kavitationsblasen freiwerdenden Kräfte reichen aus, um die VdW-Wechselwirkungen zwischen den SWNTs zu überwinden und die Anlagerung stabilisierender Moleküle zu ermöglichen (vergleiche Kapitel 2). Die zweistündige Ultraschallbehandlung als Vorstufe zur chiralen Anreicherung wird mit einem *Sonifier S-450A* der Firma *Branson* durchgeführt.

3.3.2 Isopyknische Ultrazentrifugation

Für die chirale Anreicherung im Dichtegradienten steht die Ultrazentrifuge *Optima L-90* mit einem *SW 41 Ti*-Rotor der Firma *Beckmann Coulter* zur Verfügung. Sie wird bei 41000 Umdrehungen pro Minute betrieben ($\sim 275\,000\text{ g}$). Unter diesen großen Zentripetalkräften stellt sich für eine SWNT, die sich in einem Dichtegradienten befindet, ein Kräftegleichgewicht ein, wenn sich die SWNT an dem Platz ihrer eigenen Schwimmdichte im Gradienten befindet (isopyknischer Punkt). Die auf die SWNT wirkenden Kräfte sind die Zentripetalkraft F_z durch die Rotation, die Auftriebskraft F_a und die Reibungskraft F_f . Diese Trennmethode wird schon seit Längerem in der Biologie eingesetzt^[84,85] und wurde auf SWNTs übertragen.^[68]

3.3.3 Tischzentrifugation zur Filtration

Für die Filtrations- und Reinigungsschritte in den Experimenten zu Kapitel 5 wird eine *Rotina 35 R*-Tischzentrifuge mit *Amicon Ultra 0.5 mL Ultracel 100k*-Filtern der Firma *Millipore* verwendet.

3.3.4 Fraktionierung nach chiraler Anreicherung

Die Fraktionierung der im Dichtegradienten angereicherten SWNT-Chiralitäten geschieht durch das Unterschichten mit *Fluorinert* (Tris(undecafluoropentyl)amin) von *Sigma Aldrich*, einem Medium mit hoher Dichte. Dieses wird durch eine *KD Scientific*-Spritzenpumpe in der gewünschten Fraktionsgröße (hier 200 μL) am Boden eines Zentrifugationsröhrchens eingebracht. Die nach oben gedrückten SWNT-Fraktionen werden in einem Probengefäß aufgefangen.

3.3.5 Absorptionsspektroskopie

Zur Charakterisierung der angereicherten Fraktionen werden Absorptionsspektren aufgenommen, um aus den charakteristischen Absorptionsbanden der einzelnen Chiralitäten Rückschlüsse auf den jeweiligen Gehalt und die optische Dichte (*OD*) ziehen zu können. Hierfür wird ein *Cary 5000-UV-Vis-NIR-Spektrophotometer* von *Varian* verwendet. Die Messungen erfolgen in einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke, bei einem Wellenlängenintervall von 1 nm und einer Integrationszeit von 0.1 s pro Wellenlängenintervall. Um ein hintergrundbereinigtes Absorptionsspektrum zu erhalten, wird eine ebenfalls ultrazentrifugierte Referenzlösung vermessen. Die Hintergrundkorrektur erfolgt im Anschluss mit der Software *Igor Pro* von *Wavemetrics*.

3.3.6 Fluoreszenzspektroskopie

Für die Auswertung in Kapitel 5 werden Fluoreszenzspektren von fluoreszenzmarkierter DNA benötigt. Diese werden mit einem *FP-6300*-Spektrometer von *Jasco* aufgenommen. Die Sensitivität des Detektors kann hierbei durch die angelegte Spannung eingestellt werden und beträgt bei diesen Messungen 550 V. Die Integrationszeit von 0.15 s bezieht sich auf ein Wellenlängenintervall von 0.5 nm.

3.3.7 Mikrofluidik

Für Kapitel 7 wird eine *4xDilutor*-Mikrofluidikpumpe der Firma *Gesim* verwendet, um in mikrofluidischen Kanälen auf Polycarbonatträgern verschiedene Lösungsmittel um SWNTs zu spülen.

3.3.8 Refraktometrie

Der Brechungsindex verschiedener Tensidlösungen wurde mit einem Abbe-Refraktometer der Firma *Zeiss*, *Typ 22263* bestimmt.

3.3.9 Datenverarbeitung

Die weitere Bearbeitung und Analyse der aufgenommenen Spektren (Hintergrundabzüge, Anpassung, Bild-Weiterverarbeitung usw.) erfolgt mit der Software *Igor Pro* von *Wavemetrics*. Hierfür wird auf eigens programmierte Makros zurückgegriffen.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Experimente zu Kapitel 5

4.1.1 Isolierung von (6,5)-SWNTs

Für die Herstellung der DNA-stabilisierten, angereicherten (6,5)-SWNT-Proben werden typischerweise 0.8-1 mg des CoMoCAT-Rohmaterials *SWeNT SG-65* von *SouthWest Nanotechnologies* eingewogen und in 3 mL DNA-PBS-Lösung suspendiert. Diese besteht aus PBS-Puffer-Lösung von *Fisher Scientific*, der (GT)₁₆-6-FAM der Firma *Biomers* als farbstoffmarkierte DNA-Oligomere in der Konzentration 16 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ beigemischt sind. Diese Suspension wird anschließend für zwei Stunden mit Ultraschall behandelt (CW-Betrieb Stufe 3-4, 20-25 °C).

Die resultierende Suspension, die DNA-stabilisierte, individualisierte SWNTs und Bündel verschiedener Größe enthält, wird anschließend in einen Dichtegradienten für die Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) eingeschichtet (siehe Abbildung 4.1). Hierfür werden drei Lösungen unterschiedlicher Dichte durch Mischen von PBS-Pufferlösung und dem DGU-Medium *OptiPrep* der Firma *Sigma Aldrich*, welches Iodixanol als Medium hoher Dichte enthält, hergestellt. Die Zusammensetzung der Lösungen findet sich in der Tabelle in Abbildung 4.1. Für Lösung B wird anstelle des reinen PBS-Puffers die vorher durch Beschallung erzeugte Suspension aus DNA-stabilisierten SWNTs verwendet. Nachdem alle Lösungen eingeschichtet sind, werden die Zentrifugenröhrchen verschlossen und für zwei Stunden horizontal gelagert, damit sich

ein annähernd linearer Gradient ausbilden kann. Durch die anschließende 18-stündige Zentrifugation in der Ultrazentrifuge bei 41000 rpm reichern sich die (6,5)-SWNTs am Ort ihrer Schwimmdichte an und werden so von Aggregaten und anderen Chiralitäten getrennt. Die darauffolgende Fraktionierung findet in 150 μL -Schritten statt und die einzelnen Fraktionen werden durch Aufnahme von Absorptionsspektren charakterisiert (vgl. Abbildung 4.2). Durch diese Charakterisierung kann eine Entscheidung getroffen werden, mit welchen Fraktionen weitergearbeitet werden soll. Hierbei muss ein Kompromiss zwischen höchster Reinheit und größtmöglicher *OD* getroffen werden. Im abgebildeten Beispiel wird mit Fraktion 6 weitergearbeitet, obwohl Fraktionen 4 und 5 zwar eine größere Reinheit bzgl. des (6,5)-Gehalts besitzen, aber der absolute Gehalt sehr gering ist. Ab Fraktion 7 wird der Einfluß der Minoritätsspezies immer größer, wodurch alle weiteren Fraktionen ausscheiden.

4.1.2 DNA-Sättigung und Filtration

Da die SWNTs nach dem Schritt der chiralen Anreicherung nur zum Teil mit DNA belegt sind, wird die SWNT-Oberfläche mit demselben $(\text{GT})_{16-6}\text{-FAM}$ -Oligomer abgesättigt. Durch die grobe Ermittlung der zur Verfügung stehenden SWNT-Oberfläche (siehe Kapitel 5) kann die in etwa benötigte Anzahl an DNA-Einzelsträngen abgeschätzt werden. Um Fehler bei der Abschätzung zu kompensieren und eine schnelle Anlagerung zu gewährleisten, wird das $(\text{GT})_{16-6}\text{-FAM}$ -Oligomer im 50-fachen Überschuss zu den ausgewählten (6,5)-SWNTs zugegeben und der Ansatz für 5 min im Ultraschallbad behandelt.

Da die DNA-Stoffmenge auf den Röhren mittels PL-Spektren berechnet werden soll, muss sichergestellt werden, dass sich in der Lösung keine freien DNA-Oligomere befinden. Dies wird durch 15-minütiges Filtrieren durch einen Zentrifugenfilter bei 4000 rpm erreicht. Der Rückstand, der die SWNTs enthält wird, mit PBS-Lösung wieder aufgenommen und erneut filtriert. Dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis die Filtrate keine PL-Bande des 6-FAM-Fluorophors mehr aufweisen (meist 15-20 mal). Die Abnahme und

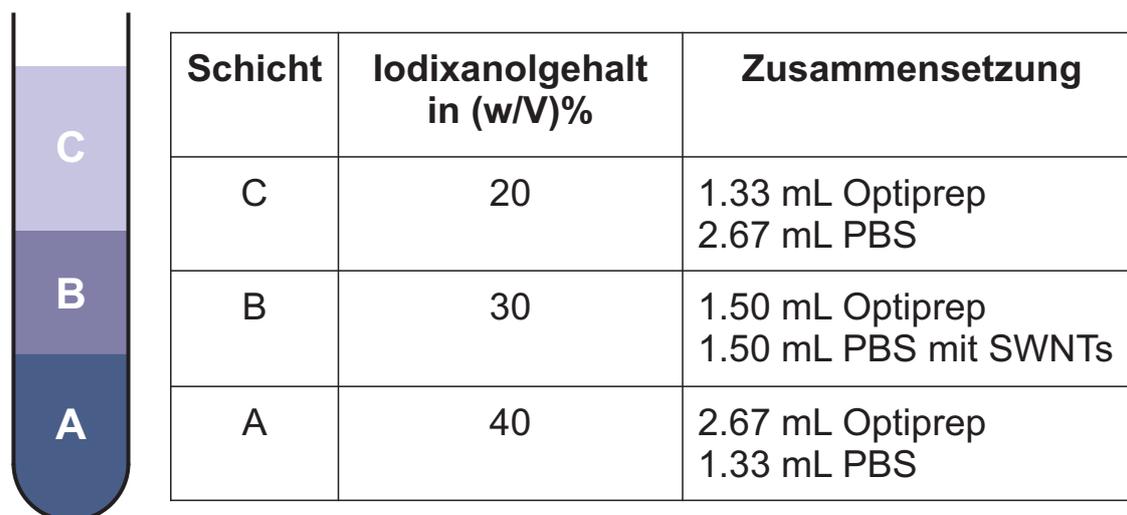


Abbildung 4.1: Der im Zentrifugationsröhrchen geschichtete Dichtegradient besteht aus drei Stammlösungen unterschiedlicher Dichte. Die Zusammensetzung ist in der Tabelle gezeigt. Das beschallte Rohmaterial wird in Schicht B verwendet.

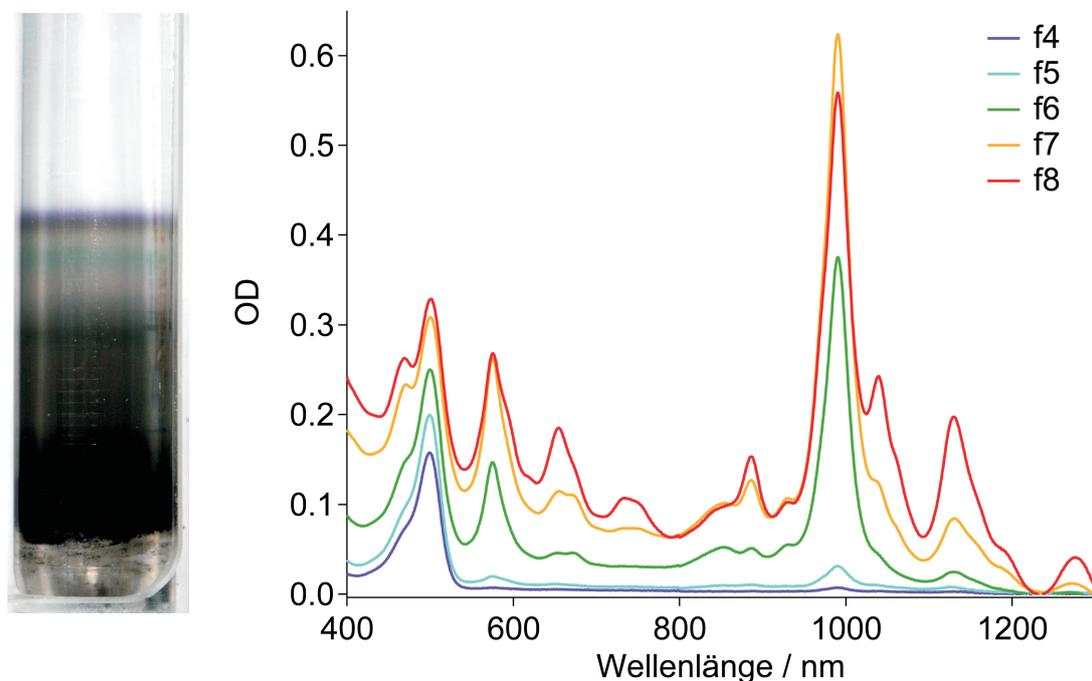


Abbildung 4.2: Absorptionsspektren der aus dem Zentrifugenröhrchen (links) entnommenen Fraktionen im Bereich der violetten Bande.

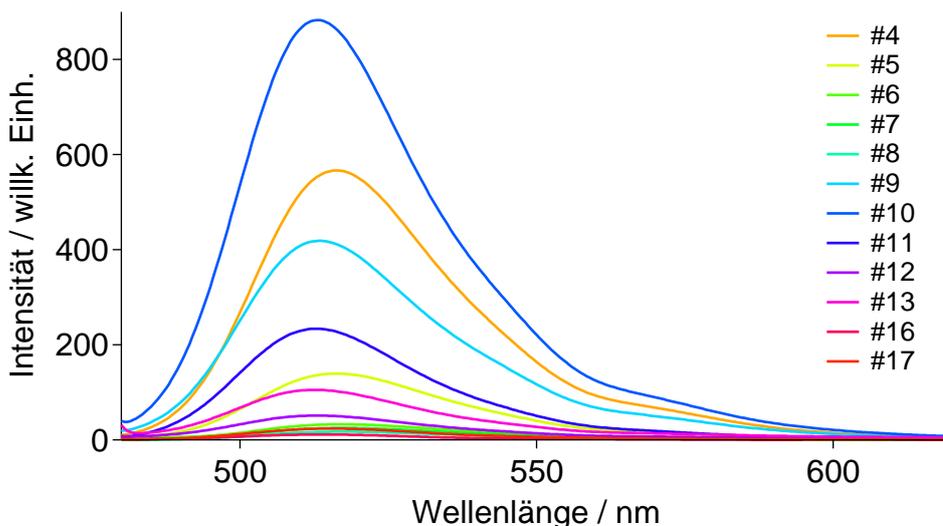


Abbildung 4.3: PL-Spektren der Filtrate der konsekutiven Waschschrirte.

die Schwankungen der PL-Intensitäten der einzelnen Filtrate im Verlauf des mehrmaligen Filtrierens sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Außerdem werden von der resuspendierten, gefilterten DNA-FAM-SWNT-Probe auch PL-Spektren aufgenommen, um die Menge an DNA-FAM in der Probe zu bestimmen.

4.1.3 DNA-Desorption

Um sicherzustellen, dass im Zeitfenster zwischen letztem Filtrationsschritt und der PL-Messung keine DNA-Oligomere desorbiert werden, werden bei einer Probe in ca. 20 stündigen Zeitabständen TCSPC-Spektren aufgenommen. Hierfür wird bei 8-fachem Binning und 100 μW Leistung 20 min integriert.

4.1.4 Bestimmung des Bedeckungsgrades

Es werden 40 μL 2 w% SC-Lösung zur in 200 μL resuspendierten, gefilterten SWNT-Probe gegeben und Absorptionsspektren aufgenommen (siehe Abbildung 4.4). Dies erlaubt die Bestimmung des Bedeckungsgrades durch die Auswertung spektraler Verschiebungen des S_1 -Maximums. Daneben werden für die Bestimmung des Bedeckungsgrades PL-Lebensdauern benötigt, weswegen

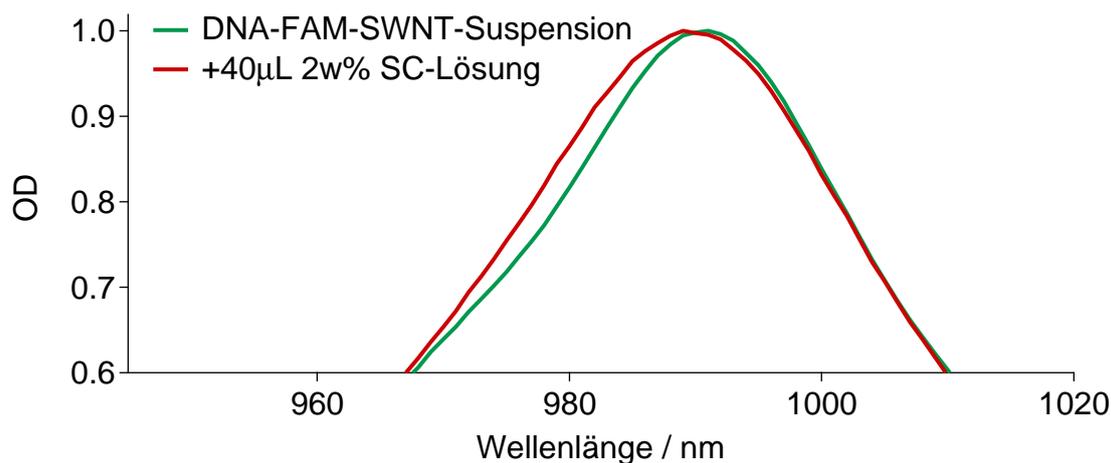


Abbildung 4.4: Absorptionsbande des S_1 -Maximums vor (grün) und nach (rot) Zugabe von 40 μL SC-Lösung.

von jeder DNA-FAM-SWNT-Probe und von einer Referenzprobe mit freiem DNA-FAM TCSPC-Spektren mit 20-minütiger Integrationszeit bei einer Anregungsleistung von 100 μW bei 500 nm in einer 2 mm Küvette aufgenommen werden. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 4.5 nur zwei exemplarische Spektren gezeigt, alle anderen Spektren liegen auch in diesem Bereich und würden sich bis zur Unkenntlichkeit überlagern.

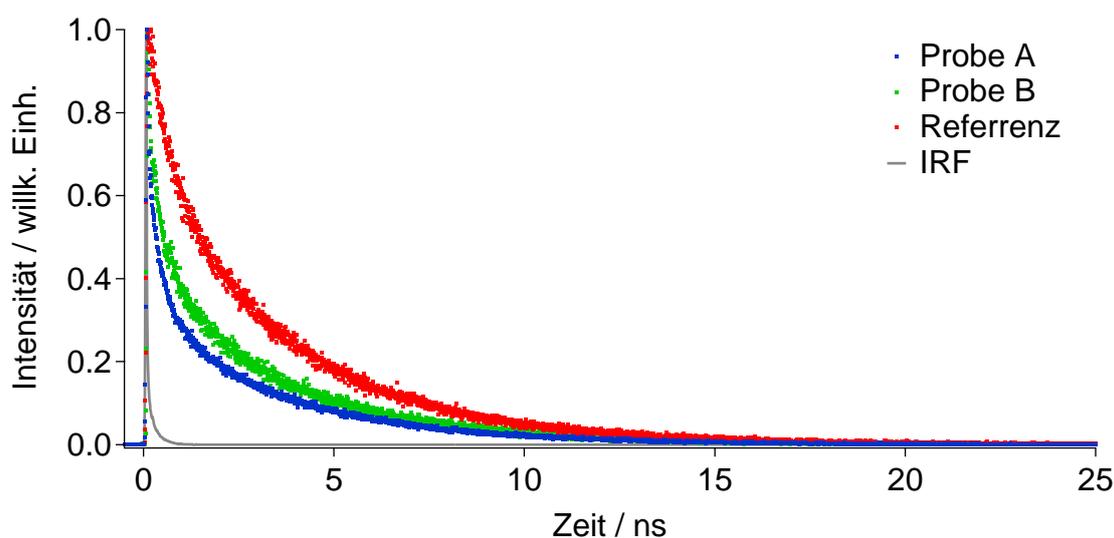


Abbildung 4.5: Exemplarische TCSPC-Spektren zweier leicht unterschiedlich gesättigter DNA-FAM-SWNT-Proben und freier DNA-6-FAM Lösung als Referenz.

Schicht	Volumen	Iodixanolanteil	Tensid
D	4.0 mL	40 (w/V)%	1:1 SC/SDS, 3 w%
C	1.5 mL	30 (w/V)%	DOC, 1 w% (+SWNTs)
B	1.5 mL	25 (w/V)%	1:1 SC/SDS, 3 w%
A	4.0 mL	20 (w/V)%	1:1 SC/SDS, 3 w%

Tabelle 4.1: DGU-Gradient für die AFM-Probenherstellung

4.1.5 Proben für Rasterkraftmikroskop-Messungen

Die Präparation der Proben für die Rasterkraftmikroskop-Messungen (AFM) in der Arbeitsgruppe um A. Ferrari vom *Department of Engineering* an der *University of Cambridge (Cambridge, U.K.)* unter Mitarbeit von Felix Neubauer wird im Folgenden beschrieben.

Um die angereicherten (6,5)-SWNT-Proben herzustellen, wird, wie oben beschrieben, eine Suspension durch Ultraschallbehandlung erzeugt, welche dann durch Dichtegradientenultrazentrifugation chiral aufgetrennt und fraktioniert wird. Im Unterschied zu obigem Vorgehen werden hier 4.0 mg des CoMoCat-Rohmaterials in 40 mL einer 1 w% Natriumdeoxycholat-(DOC)-Lösung aufgenommen. Nach der Beschallung wird die Stammlösung in einen Dichtegradienten eingeschichtet, der in Tabelle 4.1 gezeigt ist.

Die angereicherten Fraktionen werden mit 0.5 w% SC-Lösung um den Faktor 10^3 bis 10^6 verdünnt und jeweils 1 mL durch eine Vakuumfiltration mit einem Gerät der Firma *Millipore* auf Filtern mit $0.1 \mu\text{m}$ Porengröße abgeschieden (Dauer 30 min).^[86] Die Porengröße und Verdünnung werden so gewählt, dass eine für AFM-Messungen geeignete SWNT-Dichte auf den Filtern resultiert. Danach werden die Proben mit 50 mL HPLC-Wasser gewaschen, um Tenside sowie andere Verschmutzungen zu entfernen. Das Vakuum wird dabei für 60 min angelegt, um den Filter zu trocknen. Anschließend wird der Filter aus der Vakuumfiltrationsapparatur entnommen und über Nacht bei Raumtem-

peratur gelagert.

Die SWNTs, die sich auf dem Filter abgeschieden haben, werden für die AFM-Untersuchungen auf 1 cm² große Si-Wafer übertragen. Dies geschieht durch Benetzen der Filter mit 1,2-Dichlorbenzol und umgedrehtem Aufpressen auf die gesäuberte Si-Oberfläche für zehn Stunden bei 90 °C. Der Filter wird daraufhin in einem Aceton-Bad aufgelöst und die Si-Oberfläche mit den übertragenen SWNTs mit Isopropanol und HPLC-Wasser vorsichtig gewaschen. Mit einem *Dimension 3100 AFM* mit *Nanoscope IIIA* und Si-Spitzen bei einer Resonanzfrequenz von 300 kHz werden 38 Aufnahmen von 25 μm² großen Flächen gemacht.

4.2 Experimente zu Kapitel 6

4.2.1 Isolierung von (6,5)-SWNTs

Zur Herstellung der Aggregatproben: Die Materialien für die DGU-Anreicherung entsprechen denen im Abschnitt 4.1. Für die Herstellung der Stammsuspension werden 5 mg CoMoCat-Rohmaterial der Firma *SouthWestNanotechnologies* in 5 mL 1 w% DOC-Lösung für zwei Stunden beschallt. Diese Stammsuspension wird daraufhin 1 h zentrifugiert, um größere Aggregate und andere Verunreinigungen zu entfernen. Der Überstand wird abgenommen und in den Stufengradienten, der in Tabelle 4.2 gezeigt ist, eingeschichtet und nach zweistündiger waagrechter Lagerung für 12 h bei 41000 rpm und 21 °C zentrifugiert. Anschließend werden 200 μL-Fractionen genommen und absorptionsspektroskopisch charakterisiert. Die hochwertigsten Fractionen in Hinblick auf chirale Reinheit und *OD* (siehe Abbildung 4.6) werden zur Weiterverarbeitung herangezogen. Um Unsicherheiten bzgl. der SWNT-Bedeckung und deren Einfluss auf die folgenden Probenherstellungsschritte zu vermeiden, werden die ausgewählten Fractionen mit 3.5 kD Dialysemembranen für 72 h gegen 1.5 w% SC-Lösung dialysiert. Die Dialyselösung wird dabei alle 12 h ausgetauscht und am Ende erhält man rein

Schicht	Volumen	Iodixanolanteil	Tensidanteil / w%
E	1.5 mL	60 (w/V)%	1.6 SC und 0.4 SDS
D	2.5 mL	30 (w/V)%	1.6 SC und 0.4 SDS
C	1.0 mL	22.5 (w/V)%	1.0 DOC (+SWNTs)
B	2.5 mL	15 (w/V)%	1.6 SC und 0.4 SDS
A	3.5 mL	0 (w/V)%	1.6 SC und 0.4 SDS

Tabelle 4.2: DGU-Gradient für die Probenherstellung zu Kapitel 6.

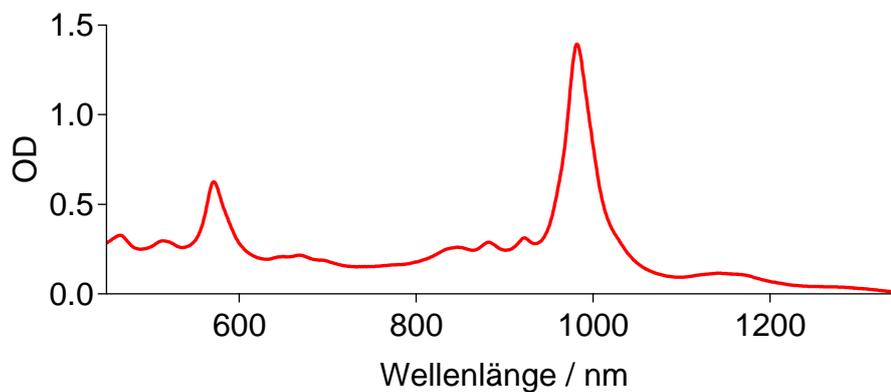


Abbildung 4.6: Absorptionsspektrum einer hochangereicherten (6,5)-SWNT Fraktion, die zur weiteren Verwendung herangezogen wird.

SC-stabilisierte, einzelne SWNTs.

Zur Inkubation mit HeLa-Zellen: Um biokompatible, individualisierte (6,5)-SWNTs zu erhalten wird derselbe DNA-DGU-Ansatz verwendet, der bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben wurde. Als kolloidaler Stabilisator werden aber im Unterschied dazu ungelabelte (GT)₁₆-Einzelstränge der Firma *Biomers* verwendet. Konzentrationen und sämtliche andere Parameter bleiben identisch.

4.2.2 Herstellung der aggregierten Proben

Um eine Aggregation der individualisierten (6,5)-SWNTs auszulösen, werden 500 μL 175 mM MgCl_2 -Lösung zu 500 μL der SWNT-Lösung mit einer OD von 1.4 gegeben. Die Wahl der Konzentration der Salzlösung ist abhängig von der Valenz der Ionen und der kritischen Koagulationskonzentration (CCC) (vergleiche Kapitel 6). Durch Verwendung der fünffachen Konzentration von MgCl_2 in Bezug auf den kolloidalen Stabilisator SC wird sichergestellt, dass die CCC so weit überschritten wird, dass keine störenden Effekte auftreten sollten.

Um die entstehenden Aggregate für eine PL-mikroskopische Untersuchung zu immobilisieren, werden die Proben in eine Agarosegelmatrix eingebettet. Hierfür wird eine Agarlösung aus 40 mg *Agar* der Firma *Sigma Aldrich*, 30 mg SC und 2 mL HPLC-Wasser von *Sigma Aldrich* angesetzt und im Wasserbad auf 95 °C erhitzt. Von dieser heißen Lösung werden 135 μL schnell mit 15 μL der SWNT-Aggregat-Probe vermischt und ein Tropfen davon auf ein Mikroskopiedeckglas der Stärke #0 aufgebracht. Durch Aufpressen eines weiteren Deckglases wird ein dünner Film von ca. 60 μm Dicke erzeugt. Das Agar geliert beim Abkühlen zu einem Agarosefilm, in dem die Aggregate immobilisiert enthalten sind. Die Aggregationszeit für die Aggregatprobe vor der Einbettung beträgt dabei 360 s. Als Referenzprobe für monomer vorliegende SWNTs wird dieselbe Menge an SWNT-Stammlösung, die nicht mit MgCl_2 versetzt wurde, nach derselben Vorgehensweise in Agarosefilmen eingebettet.

4.2.3 Herstellung der inkubierten SWNT-HeLa Proben

Deckgläser der Stärke #0 mit ca. 10^5 adhärenen HeLa-Zellen werden mit 10 μL der aufgereinigten DNA-(6,5)-SWNT-Suspension ($OD \approx 0.07$) für 14 h bei 37 °C unter einer 5%-igen CO_2 -Atmosphäre inkubiert.^[80] Das Verhältnis aus Zellen- und SWNT-Konzentration führt zu Proben, bei denen die meisten Zellen einige SWNTs aufgenommen haben und somit durch bildgebende

Verfahren wie die PL-Mikroskopie analysiert werden können. Um überschüssige SWNTs zu entfernen, wird die Probe dreimal mit PBS-Pufferlösung gewaschen. Die Zellen werden anschließend mit PBS-Pufferlösung, die zu 4% Paraformaldehyd enthält, behandelt, wodurch die Zellen fixiert werden.

4.2.4 PL-Mikroskopmessungen

Sowohl von HeLa-Zellen aufgenommene SWNTs als auch die kontrolliert hergestellten Aggregate und die monomeren Referenzproben werden Einzelmolekülmikroskopisch untersucht (vergleiche Messaufbau in Kapitel 3.1.3). Die NIR-Mikroskopbilder der Aggregate und der Referenz werden bei 0.5 s Integrationszeit mit der InGaAs-Kamera aufgenommen. Die spektral aufgelösten PL-Messungen haben eine Integrationsdauer von 30 s und für TCSPC-Spektren wurde 30 min integriert. Die Weißlicht- und NIR-Mikroskopieaufnahmen der HeLa-Zellen bzw. der darin enthaltenen SWNTs wurden mit einem Si-Detektor aufgenommen. Die Integrationszeiten betragen hierbei 10 s. Die spektral und zeitaufgelösten PL-Messungen wurden wie oben beschrieben durchgeführt.

4.3 Experimente zu Kapitel 7

4.3.1 Herstellung der Mikrofluidikchips

Die Mikrofluidikchips werden in einem Gießverfahren, unter Verwendung einer Gußstation der Firma *Gesim*, hergestellt. Ein Polycarbonat- oder Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Träger wird dabei so in die Gießstation eingespannt, dass zwischen diesem und dem darunter befindlichen Gußnegativ mit der gewünschten Kanalgeometrie Raum für die Befüllung mit PDMS (Polydimethylsiloxan) bleibt (vergleiche Abbildung 4.7). Die späteren Anschlüsse für die Kanalspülung werden mit Platzhaltern versehen. Das PDMS wird mit dem, aus zwei Präkursoren bestehenden *Sylgard Elastomer Kit 184* hergestellt.

Hierbei ist wichtig, dass die vermischte Rohmasse der beiden Edukte sorgfältig entgast wird, um Blasenbildung im Chip zu vermeiden. Die Rohmasse wird in den Zwischenraum des Chiprohrlings eingespritzt und dieser anschließend für vier Stunden bei 65°C im Ofen ausgehärtet. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der PDMS-Chip samt Polycarbonatträger vom Negativ und den Platzhaltern getrennt. Durch sanftes Aufdrücken eines sauberen Deckglases der Stärke #0 werden die Kanäle versiegelt und der Mikrofluidikchip kann befüllt werden.

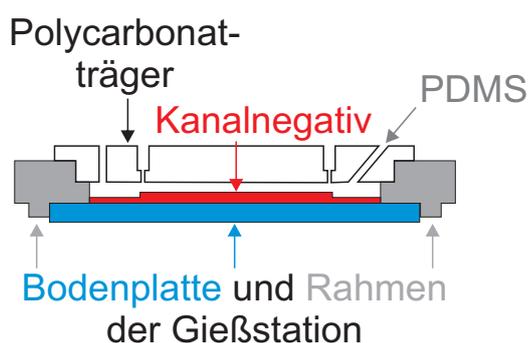


Abbildung 4.7: Seitenansicht der Chipgießstation.

Als Kanalgeometrie wird eine Y-Geometrie gewählt, um mit verschiedenen Lösungen spülen zu können. Das Negativ wird durch Aufkleben und Zurechtschneiden eines Tesafilms der Stärke $\approx 60 \mu\text{m}$ hergestellt. Bei den Absorptionmessungen im Chip zur Kontrolle der Oszillatorstärke (vergleiche Abbildung 7.7), wird ein Chip mit 15facher Kanaldicke produziert, um eine Messung der Absorption zu ermöglichen.

4.3.2 Herstellung von immobilisierten (6,5)-SWNTs im Agarosegel

Die Herstellung von (6,5)-SWNT angereicherten Proben entspricht der weiter oben, in Abschnitt 4.2, vorgestellten Vorgehensweise. Abweichend davon wird in 150 μl Schritten fraktioniert und in einem zweiten Ansatz HiPCO-Rohmaterial der Firma *Unidym* verwendet. 100 μl dieser angereicherten,

gegen 1.5 w% SC-Lösung dialysierten Proben mit $OD \approx 1$ werden mit 200 μl einer 1.5 w% SC-Lösung und 4.5 mg Agarpulver vermischt und auf 95°C im Wasserbad erhitzt. Mittels einer Spritze mit geeignetem Luer-Lock-Adaptieraufsatz wird das noch heiße Gel in die vorbereiteten Mikrofluidikchips injiziert, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Y-Kanalgeometrie nur bis zum Kontaktpunkt der beiden Seitenkanäle befüllt wird (vergleiche Abbildung 7.1). So kann später beim Spülen jedes Lösungsmittel auf die selbe Art und Weise das Agarosegel durchfließen.

4.3.3 PL-Mikroskopmessungen

Die mit SWNT-Agarosegel befüllten Mikrofluidikchips werden auf dem Mikroskopisch angebracht und die Mikrofluidikkanäle mit der Spritzenpumpe verbunden, so dass ein Wechsel der Spüllösungen zwischen Wasser (HPLC-Reinheitsgrad) und Tensidlösungen (1.5 w% SC bzw. 1.5 w% SDS) möglich ist. Wasser erhält hierbei einen eigenen Einlass und dem zweiten Zufluß wird ein Dreiwege-Hahn vorgeschaltet um die Tensidlösungen zu variieren. Eine repräsentative SWNT wird auf einem Übersichtsbild ausgewählt und es wird ein PL-Spektrum und eine Lebensdauermessung vorgenommen. Dies geschieht mit dem in Kapitel 3 vorgestelltem PL-Mikroskop. Die spektral aufgelösten PL-Messungen haben eine Integrationsdauer von 30 s und für TCSPC-Spektren wird 20 min integriert. Anschließend wird mit Wasser bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.5 $\mu\text{L/s}$ für 5-10 Minuten gespült, wobei im Vergleich mit den Ergebnissen der Ensemblemessungen^[87] ab 5 Minuten Test-PL-Spektren genommen werden um sicherzustellen, dass die Tensidmoleküle von der Oberfläche entfernt wurden. Darauf folgend wird mit einem PL Bild kontrolliert, dass die SWNT ihre Position durch den Spülvorgang nicht verändert hat und wiederum werden PL-Spektren und Lebensdauermessungen aufgenommen. Dies geschieht im Spülzyklus SC→Wasser→SC→Wasser→SDS→Wasser→SDS. Es muss aber angemerkt werden, dass besonders bei den CoMoCat-SWNT Proben der komplette Spülzyklus nur einmal vollendet werden konnte, da die SWNTs bei den Kon-

trollmessungen zur Positionstreuung nach dem Spülen nicht mehr auffindbar waren (siehe Diskussion in Kapitel 7). Bei den HiPCO-SWNTs trat dieses Problem in weniger starkem Maß auf. Insgesamt konnte jedoch nur bei ca. 25% der untersuchten SWNTs über die zweite Spülung hinaus gemessen werden. Nur Messreihen, die zumindest den zweimaligen Austausch von SC und Wasser erlaubten wurden in die Auswertung aufgenommen.

4.3.4 Absorptionsmessungen

Für den Vergleich der Oszillatorstärken bei verschiedenen Spüllösungen werden Absorptionsspektren genommen. Hierfür wird ein Mikrofluidikchip mit 15facher Schichtdicke im Vergleich zu den restlichen Chips hergestellt um die Absorptionsmessung zu ermöglichen. Befüllt mit derselben SWNT-Agarose-Mischung wie die restlichen Chips wird dieser für 10 Minuten mit Wasser gespült um sicherzustellen, dass die SC-Desorption im gesamten Messbereich erfolgt ist. Anschließend wird ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich 400 nm bis 1350 nm aufgenommen. Nach Wechsel der Spüllösung zu 1.5 w% SC-Lösung wird erneut 10 Minuten gespült und ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen.

4.3.5 Bestimmung des Brechungsindex

Um die relative dielektrische Konstante von Tensidlösungen bei sehr hohen Konzentrationen extrapolieren zu können wurden Tensidlösungen verschiedenen Massenanteils hergestellt und im Refraktometer vermessen. Verwendet wurden Lösungen der Tenside SC und SDS mit 1.5 w%, 5 w%, 15 w% und 50 w%. Desweiteren wurde der Brechungsindex des bei den Spülvorgängen verwendeten HPLC-Wassers bestimmt.

5 Absorptionsquerschnitt und Exzitonengröße von (6,5)-SWNTs

Halbleitende (6,5)-SWNTs absorbieren Licht. Ob auf eine kolloidale, angereicherte (6,5)-SWNT Probe eingestrahlte Photonen aber tatsächlich einen elektronischen Übergang zu einem angeregten exzitonischen Zustand initiieren, hängt von mehreren Faktoren ab. Der Anteil des absorbierten Lichts von der Gesamtmenge des eingestrahlten Lichts ist – nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz – von der Konzentration der (6,5)-SWNTs in der Probe abhängig. Dies wirkt für einen Chemiker auf den ersten Blick nicht wie ein Problem, ist er es doch gewohnt Lösungen mit sehr exakten Konzentrationen verschiedenster Chemikalien herzustellen und zu verwenden. Bei kolloidalen Lösungen von SWNTs und vielen anderen Nanopartikeln ist jedoch eine direkte Bestimmung über die Einwaage meistens nicht möglich. Dies liegt hauptsächlich an den vielen Arbeitsschritten hin zu einer angereicherten Probe. Durch die dabei auftretenden Verluste, die schwer abzuschätzen sind, wird die Konzentrationsbestimmung unmöglich. Auch die indirekte Bestimmung der Konzentration über das Absorptionsspektrum und das oben erwähnte Lambert-Beer'sche Gesetz gelingt nur, wenn bereits ein molarer Absorptionskoeffizient bzw. ein Absorptionsquerschnitt bekannt sind. Im Folgenden wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter experimenteller Ansatz vorgestellt, um solche wichtigen, grundlegenden physikalischen Eigenschaften einer bestimmten SWNT-Chiralität zu bestimmen. Dabei wird zuerst der Absorptionsquerschnitt von

(6,5)-SWNTs mit Hilfe fluoreszenzmarkierter DNA indirekt bestimmt, woraus sich der molare Extinktionskoeffizient, Oszillatorstärken der exzitonischen Übergänge und Exzitonengröße ableiten lassen.

Das Kapitel beruht auf der Veröffentlichung „*Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes*“ von Schöppler *et al.*^[44] Die zugehörigen Experimente werden in Kapitel 4.1 beschrieben.

5.1 Grundlagen und Stand der Forschung

Der Absorptionsquerschnitt σ_C eines Kohlenstoffatoms in einer SWNT ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Photon von dem betroffenen Kohlenstoffatom absorbiert wird. Der Bezug auf ein einzelnes Kohlenstoffatom ist sinnvoll, da die SWNTs in gängigen Proben eine sehr breite Längenverteilung aufweisen und somit ein Absorptionsquerschnitt pro SWNT nicht besonders aussagekräftig wäre. Als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung (Photonenabsorption eines Atoms) ist der Absorptionsquerschnitt definiert als die Fläche pro Atom, in der einfallende Photonen absorbiert werden. Das Lambert-Beer'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Stoffmengenkonzentration eines absorbierenden Stoffes c und der optischen Dichte OD der Probe her:^[88]

$$OD = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot c \quad (5.1)$$

mit I_0 als eingestrahlte Lichtintensität, I als Intensität nach der Probe, ε_λ als molarer Extinktionskoeffizient und d als Schichtdicke der Probe. Ähnlich dazu gilt folgender Zusammenhang, der auch das Verhältnis zwischen eingestrahelter und durchgelassener Lichtintensität beschreibt:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sigma_\lambda \cdot d \cdot N \quad (5.2)$$

mit N als Anzahl der absorbierenden Teilchen pro Volumen. Der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt σ_λ und der molare Extinktionskoeffizient sind also, mit N_A als Avogadro-Zahl, folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$\sigma_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot \ln 10}{N_A} \quad (5.3)$$

Kombiniert man dies, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen optischer Dichte einer kolloidalen (6,5)-SWNT-Lösung und dem Absorptionsquerschnitt eines C-Atoms:

$$OD = \frac{\sigma_C \cdot N \cdot d}{\ln 10} \quad (5.4)$$

Ist also der Absorptionsquerschnitt (oder der molare Extinktionskoeffizient) bekannt, kann man aus einem Absorptionsspektrum und der daraus gewonnenen OD eine Aussage über die Konzentration der Kohlenstoffatome treffen. Will man hingegen einen verlässlichen Wert für den Absorptionsquerschnitt der C-Atome in (6,5)-SWNTs ermitteln, so benötigt man ein Absorptionsspektrum einer möglichst gut aufgereinigten Probe (vergleiche hierzu Kapitel 2) und die Information wie viele Kohlenstoffatome sich in dieser befinden.

Es existieren zahlreiche, veröffentlichte Experimente, durch die Werte für σ_C bestimmt wurden (siehe auch Tabelle 5.1). Ein Vergleich dieser Werte zeigt einen Unterschied um den Faktor 100 zwischen kleinstem und größten Wert.^[28,48,89–92] Es muss dabei jedoch darauf geachtet werden, auf welchen exzitonischen Übergang sich der bestimmte Absorptionsquerschnitt bezieht (S_1 oder S_2 , vergleiche Abbildung 2.11). Des Weiteren macht es einen Unterschied ob bei optischen Untersuchungen unpolarisiertes oder polarisiertes Licht verwendet wird (vergleiche Kapitel 2), da für polarisiertes Licht der Wert für den Absorptionsquerschnitt um den Faktor 2 größer ist.^[43] Im Folgenden sind alle Werte korrigiert für Anregung mit unpolarisiertem Licht angegeben. Islam *et al.* berechneten den S_2 -Absorptionsquerschnitt durch Bestimmung der Einwaage und Raman-Messungen an in Gel eingebetteten SWNTs zu $0.08 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.^[28] Jedoch zeigen in Gel eingebettete SWNTs eine Verbreiterung der exzitonischen Absorptionsmerkmale. Außerdem wur-

$\sigma_C / 10^{-17} \text{ cm}^2$	Übergang	Chiralität	Arbeitsgruppe und Jahr
0.08	$S_0 \rightarrow S_2$	Gemisch	Islam <i>et al.</i> ^[28] 2004
0.7	$S_0 \rightarrow S_1$	(6,5)	Zheng <i>et al.</i> ^[89] 2004
0.3	$S_0 \rightarrow S_1$	(6,5)	Carlson <i>et al.</i> ^[90] 2007
0.5	$S_0 \rightarrow S_2$	(6,5)	Berciaud <i>et al.</i> ^[48] 2008
0.025	$S_0 \rightarrow S_2$	(6,5)	Schneck <i>et al.</i> ^[92] 2011
2.5	$S_0 \rightarrow S_2$	(6,5)	Joh <i>et al.</i> ^[91] 2011
0.6	–	Graphen	Mak <i>et al.</i> ^[93] 2008

Tabelle 5.1: Übersicht der wichtigsten bisherig veröffentlichten Werte für den Absorptionsquerschnitt von (6,5)-SWNTs mit Graphen als Referenz.

den nicht aufgereinigte Proben mit einem hohen Hintergrundsignal im Absorptionsspektrum verwendet, was zu nicht unerheblichen Fehlern führt. Ein weiterer auf Messung der Einwaage und Abgleich mit der optischen Dichte beruhender Ansatz wurde von Zheng *et al.* verfolgt, die für den S_1 -Übergang σ_C zu $0.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bestimmten.^[89] Die dabei getroffene Näherung, dass in der Probe 50% (6,5)-SWNTs vorlagen ist, wegen der Annahme von gleichen Absorptionsquerschnitten für alle im Spektrum vorkommenden Chiralitäten, bei zugleich hohem Hintergrund durch fehlende Abtrennung von Aggregaten, fehlerbehaftet. Dies macht eine genaue Bestimmung des (6,5)- S_1 -Absorptionsmerkmals und damit des Absorptionsquerschnitts schwierig.

Einen alternativen Ansatz zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des S_2 -Übergangs wählten Berciaud *et al.*, die durch eine Kombination von zeitaufgelösten und spektral aufgelösten PL-Messungen an individuellen SWNTs einen Wert für σ_C von $0.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ erhielten.^[48] Der Wert erscheint durch die Verwendung von Einzelmolekülspektroskopie verlässlicher als obige Daten, da die Aggregationsproblematik und Verluste bei der Probenherstellung hier keine Rolle spielen. Jedoch könnte ein systematischer Fehler den Wert leicht verfälschen, da für die Bestimmung von σ_C nur die hellsten und zeitlich stabilst emittierenden SWNTs herangezogen wurden. Diese besitzen zugleich die größten Quantenausbeuten und auch die längsten Lebensdauern, wodurch der ermittelte Wert für das Subensemble stimmig sein mag, vom tatsächlichen Wert der in der Probe enthaltenen SWNTs aber abweicht.

Durch eine Kombination aus Absorptionsmessung und Rasterkraftmikroskopiemessungen (AFM), welche eine durchschnittliche SWNT-Länge von 600 nm ergaben, bestimmten Schneck *et al.* den S_2 -Absorptionsquerschnitt zu $1.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{SWNT}$, was einem σ_C von $2.46 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ entspricht.^[92] Durch Annahme eines 1 : 1-Massenverhältnisses zwischen DNA als kolloidalem Stabilisator und (6,5)-SWNTs und gleichzeitiger Rasterkraftmikroskopieauswertung ermittelten Carlson *et al.* σ_C des ersten exzitonischen Überganges zu $0.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.^[90] Auf die Problematik des „Auszählens“ der SWNTs aus AFM-Aufnahmen wird in einem späteren Abschnitt noch eingegangen, da diese Methode auch als Ergänzung zum hier neu entwickelten Fluoreszenzmarkierungsansatz gewählt wurde. Durch Streuversuche an (6,5)-SWNTs ermittelten in einem neuen Ansatz Joh *et al.* den Absorptionsquerschnitt des S_2 -Übergangs zu $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.^[91] Die hier kurz dargestellten bisherig bestimmten Werte zeigen einerseits, dass durch eine verbesserte Probenpräparation, die im Laufe der vergangenen Jahre entwickelt wurde tendenziell größere Werte für σ_C gemessen wurden. Eine weitere Untersuchung und Bestimmung dieser für die Kolloidchemie und Photophysik von SWNTs äußerst wichtigen Größe liegt jedoch im Interesse aller.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts eines Kohlenstoffatoms in einer (6,5)-SWNT wird im Folgenden basierend auf Messungen an (6,5)-SWNTs, welche mit fluoreszenzmarkierter DNA kolloidal stabilisiert sind, beschrieben. Im Unterschied zu den meisten weiter oben erwähnten Verfahren handelt es sich dabei um hochaufgereinigte Proben nicht aggregierter SWNTs, was Unsicherheiten durch Einflüsse anderer Chiralitäten und SWNT-SWNT-Wechselwirkungen vermindert.

5.2.1 Absorptionsquerschnitt

Um aus den Absorptionsspektren der DNA-stabilisierten (6,5)-SWNT-Proben den Wert für den Absorptionsquerschnitt zu bestimmen, benötigt man – wie in den Grundlagen erläutert (vergleiche Kapitel 2) – die Anzahl der im Probenvolumen enthaltenen Kohlenstoffatome und die *OD*. Um letzteren Wert

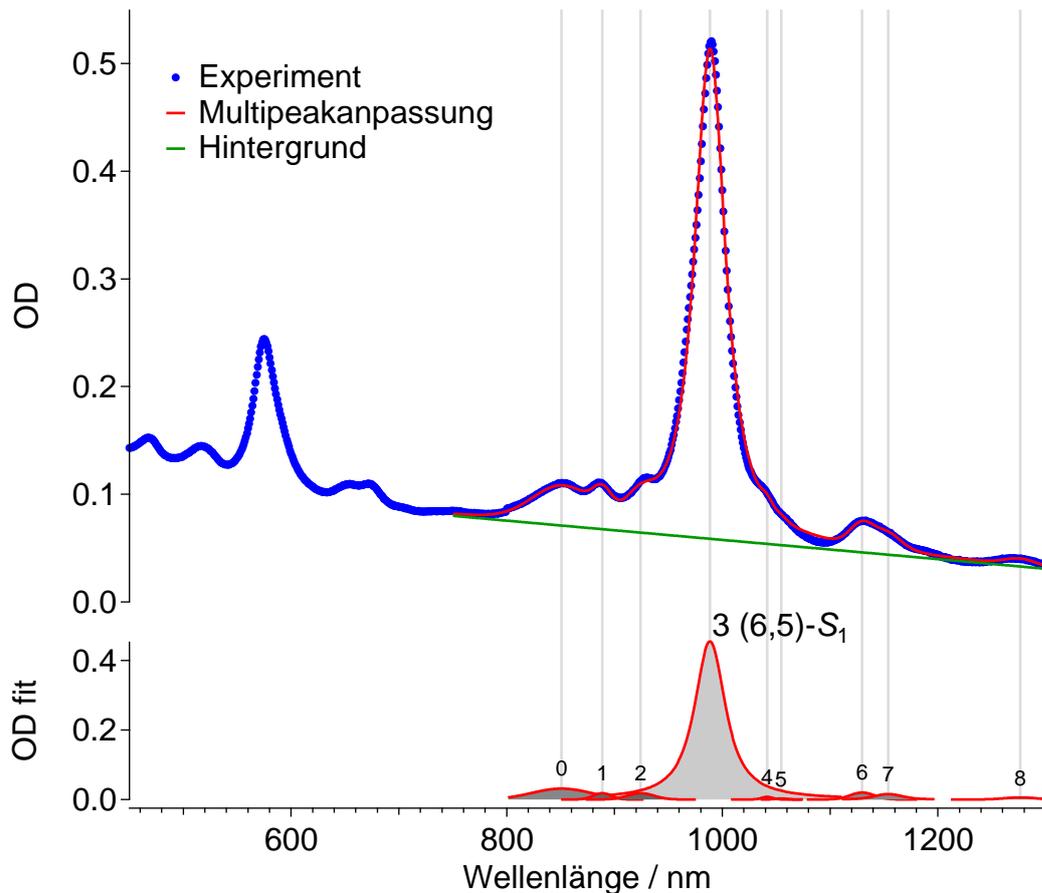


Abbildung 5.1: Absorptionsspektrum einer DNA-stabilisierten, angereicherten (6,5)-SWNT-Probe. Oben die experimentellen Daten mit Multipeakanpassung und unten die Einzelbeiträge zur Kurvenanpassung.

aus einem Absorptionsspektrum, bereinigt von den Beiträgen der Minoritätspezies und des Hintergrunds zu erhalten, wird im Bereich der S_1 -Übergänge eine Multipeakanpassung durchgeführt (exemplarisch gezeigt in Abbildung 5.1). Unter der Annahme ähnlicher Absorptionsquerschnitte aller vorhandenen Chiralitäten kann so außerdem bestimmt werden, dass der Anteil der (6,5)-SWNTs in diesen Proben zwischen 85% und 90% liegt. Die Anzahl an

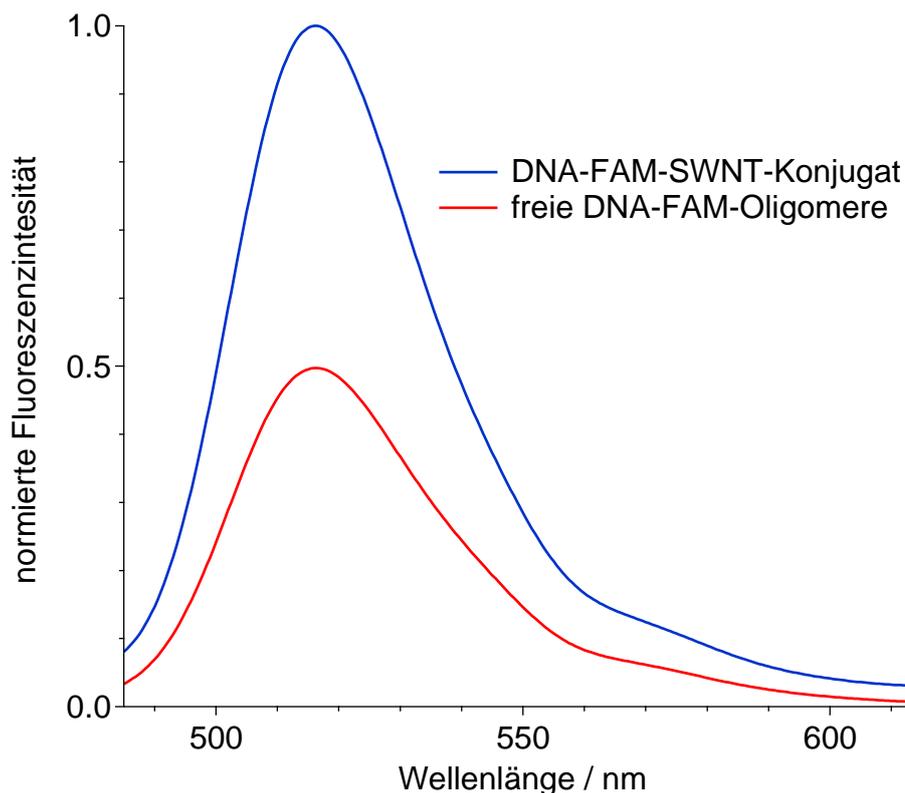


Abbildung 5.2: Fluoreszenzspektren freier und an SWNTs gebundener DNA-FAM-Oligomere zur Bestimmung der DNA-FAM-Konzentration in der SWNT-Lösung.

enthaltenen Kohlenstoffatomen lässt sich über die Anzahl der enthaltenen DNA-Einzelstränge ermitteln. Da die DNA-Einzelstränge an ihrem 5'-Ende mit einer FAM-Einheit fluoreszenzmarkiert sind, ist die Anzahl der DNA-Einzelstränge direkt proportional zur Anzahl der FAM-Einheiten und damit auch zu deren Fluoreszenzemission. Durch den Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum einer DNA-FAM-Lösung bekannter Konzentration (4.96 nM) kann, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, die DNA-FAM-Konzentration der DNA-FAM-SWNT-Konjugat-Lösung ($[DNA-FAM]_{EXP}$) bestimmt werden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass durch die nichtkovalente DNA-Funktionalisierung der SWNT die Emission des FAM-Fluorophors durch die SWNT gequenched wird. Dies verändert den Umrechnungsfaktor, der benötigt wird, um die Konzentration der DNA-Einzelstränge zu berechnen. Um eine Aussage über den Einfluss des Quenchings treffen zu können und dieses zu quantifizieren, wurden die Fluoreszenzlebensdauern des FAM in beiden Lösungen ermittelt (siehe Abbildung 5.3), wodurch in Kombination mit Gleichung 2.22 die unterschied-

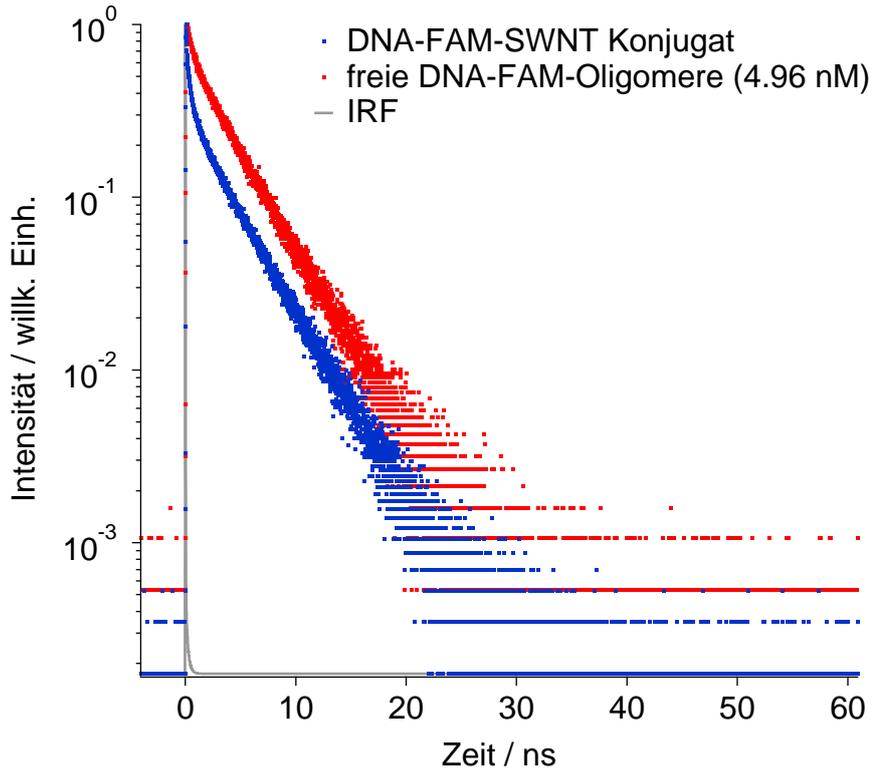


Abbildung 5.3: TCSPC-Messungen zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauern von freiem DNA-FAM und DNA-FAM-SWNT-Konjugaten zur Korrektur der DNA-FAM-Konzentration in der SWNT-Lösung.

liche Quantenausbeute bestimmt werden kann. Die Lebensdauern werden – in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen – mit einem biexponentiellen Zerfall angepasst^[94] und die durchschnittlichen Lebensdauern berechnet. Sie betragen für das freie DNA-FAM $\tau_{\text{DNA-FAM-frei}} = 1.72$ ns und für das an die SWNTs gebundene DNA-FAM $\tau_{\text{DNA-FAM-SWNT}} = 0.68$ ns. Die korrigierte DNA-FAM-Konzentration ($[\text{DNA-FAM}]_{\text{Korr}}$) in der SWNT-Probe berechnet sich nach:

$$[\text{DNA-FAM}]_{\text{Korr}} = [\text{DNA-FAM}]_{\text{EXP}} \cdot \frac{\tau_{\text{DNA-FAM-frei}}}{\tau_{\text{DNA-FAM-SWNT}}} \quad (5.5)$$

Die ermittelten Werte für die vermessenen Proben sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Es kann dabei angenommen werden, dass sich sämtliche DNA-Einzelstränge auf den SWNTs befinden, da durch bis zu 20 Waschschrte (siehe Experimentalteil) die freien DNA-Einzelstränge mit dem Filtrat entfernt wurden

# Probe	OD(S ₁)	[DNA-FAM] / (nmol/L)
1	0.65	4.33
2	0.52	9.10
3	0.37	14.14
4	0.51	12.36
5	1.06	23.78

Tabelle 5.2: Übersicht der ermittelten DNA-FAM-Konzentrationen der vermessenen Proben. Die Proben 1 und 2 sind DNA-FAM ungesättigt, die Proben 3-5 gesättigt. Deswegen sind die berechneten DNA-FAM-Konzentrationen der Proben 3-5 erwartungsgemäß höher, jedoch muss hierbei auch stets die *OD* berücksichtigt werden.

und sich durch die Resuspension des Retentats in PBS im Zeitfenster bis zur Messung nahezu keine freie DNA-FAM-Konzentration ausbildet. Dies ist auf das Ausmaß der DNA-SWNT-Wechselwirkung zurückzuführen, die das Gleichgewicht stark auf die adsorbierte Seite verschiebt. Belegen lässt sich dies zum Einen durch Veröffentlichungen,^[95,96] zum Anderen wurde bei einer Probe die Fluoreszenzlebensdauer direkt nach dem letzten Waschschriff und sodann in Abständen von mehreren Stunden bestimmt und mit dem Wert von freiem DNA-FAM verglichen. Dies ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die gemessenen Lebensdauern sind eine Mischung aus der Lebensdauer von gebundenem DNA-FAM und der von freiem DNA-FAM. Da selbst nach 40 Stunden der Wert noch nicht dem der freien Lebensdauer entspricht kann davon ausgegangen werden, dass der erste Wert nahezu vollständig auf der SWNT befindliches DNA-FAM darstellt und deswegen im Zeitfenster von 30 Minuten zwischen letztem Waschschriff und Ende der TCSPC-Messung kein nennenswerter Anteil an freiem DNA-FAM existiert, der die obigen Ergebnisse verfälschen könnte.

Um aus der nun bekannten DNA-Einzelstrang-Konzentration Rückschlüsse auf die Kohlenstoffatomkonzentration in der Probe ziehen zu können, benötigt man den Platzbedarf P eines DNA-Einzelstranges auf einer SWNT, wie in Abbildung 5.5 veranschaulicht. Ausgehend von einer helikalen Wicklung des DNA-Einzelstranges um die SWNT^[66] (siehe Abbildung 5.5a) kann der Platzbedarf durch simple geometrische Überlegungen genähert werden (Ab-

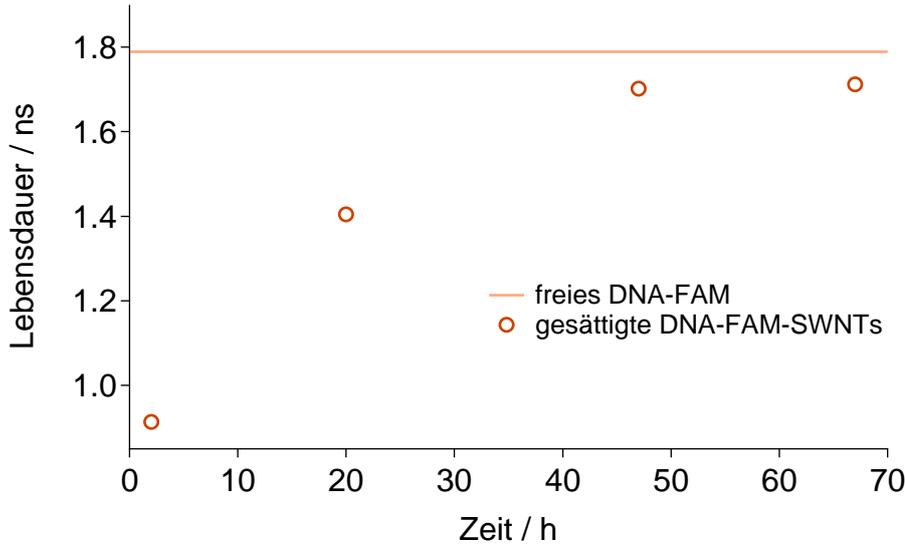


Abbildung 5.4: Abschätzung der Desorptionsgeschwindigkeit von an SWNTs gebundenem DNA-FAM durch Vergleich der Fluoreszenzlebensdauer mit der von freier DNA-FAM-Lösung. Wichtig ist hierbei, dass in einem Zeitfenster von ca. 30 min nach dem letzten Waschschrift keine nennenswerte Desorption stattfindet, um die zuverlässige Bestimmung des Bedeckungsgrades zu ermöglichen.

bildung 5.5b). Es sei w die Länge der SWNT, die durch eine Wicklung des DNA-Einzelstranges in Anspruch genommen wird. Durch Molekulardynamik-Rechnungen, die sich auf eine (11,0)-SWNT beziehen, bestimmten Johnson *et al.* $w > 10$ nm als energetisch ungünstig und $w = 8$ nm als günstigste Wicklungslänge.^[97] Aufgrund fehlender Werte für die (6,5)-SWNT, aber wegen des vergleichbaren Durchmessers beider Chiralitäten, werden diese beiden Werte als obere und untere Grenze angenommen. Durch w und den Umfang U der Wicklung des DNA-Einzelstrangs, der sich durch SWNT-Radius r und Van-der-Waals-Abstand d_{VDW} zu $U = 2\pi(r + d_{VDW}) = \pi(0.76 + 0.69)$ nm berechnet, ergibt sich ein Wicklungswinkel φ von 25° bis 30° (siehe Abbildung 5.5). Die Länge des DNA-Einzelstranges l_{DNA} wird durch die Anzahl an Basen (bei den hier verwendeten (GT)₁₆-Oligomeren also 32) und den Phosphor-Phosphor-Abstand im Rückgrat des DNA-Einzelstranges festgelegt. Literaturwerte für letzteren reichen von 0.56 nm bis zu 0.66 nm.^[97–99] Für P ergibt sich, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, daraus der Zusammenhang:

$$P = l_{DNA} \cdot \cos \varphi \quad (5.6)$$

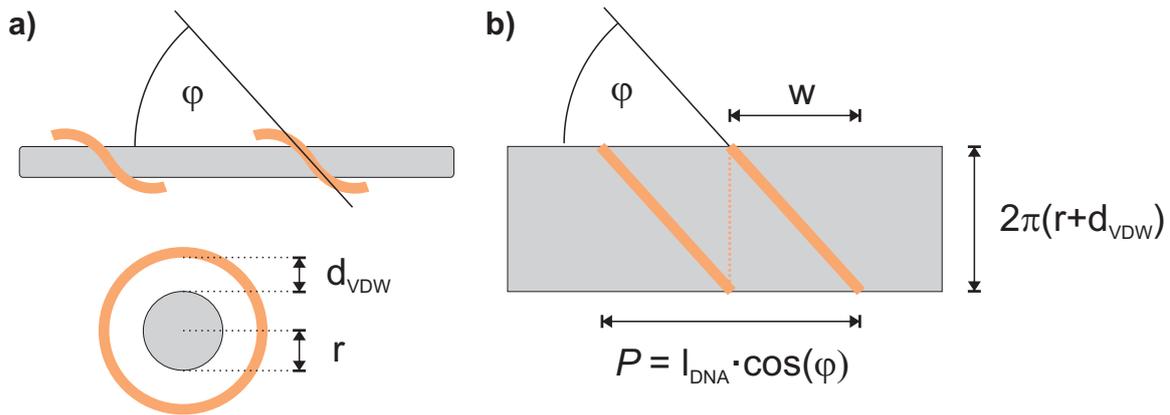


Abbildung 5.5: Herleitung des Platzbedarfs P eines DNA-Einzelstrangs auf einer SWNT aus geometrischen Zusammenhängen. a) Die Wicklung der DNA-Einzelstränge im VdW-Abstand von der SWNT unter dem Winkel φ . b) aufgefaltete DNA-Wicklung und der daraus berechnete Platzbedarf P .

und man erhält für die verwendeten $(GT)_{16}$ -DNA-Einzelstränge ein bedecktes SWNT-Segment der Länge 16 nm bis 20 nm.

Andererseits ist die SWNT trotz Sättigung mit DNA (vergleiche Experimententeil) nicht komplett von DNA bedeckt,^[14,67] so dass der Bedeckungsgrad θ bestimmt werden muss. Durch Zugabe von SC-Lösung zu DNA-stabilisierten SWNTs und den resultierenden spektralen Verschiebungen der S_1 -Absorptionsbanden ermittelte Hain einen linearen Zusammenhang zwischen DNA-Bedeckungsgrad und Wellenlänge der S_1 -Absorption.^[14] Das Modell beruht auf der Tatsache, dass sich eine unterschiedliche Bedeckung der Oberfläche aufgrund der unterschiedlichen Permittivitäten von SC bzw. Wasser in spektralen Verschiebungen der Absorptionsmerkmale widerspiegelt (vergleiche Kapitel 2). Der Effekt von SC auf SWNT-Segmente, die von DNA bedeckt sind, wird hierbei vernachlässigt und nur der Effekt des „direkt“ an der SWNT adsorbierten SC-Moleküls betrachtet (vergleiche Abbildung 5.6).

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann man das durch DNA, SC und H_2O gebildete ternäre System der SWNT-Bedeckung und den Zusammenhang mit der Absorptionswellenlänge, wie in Abbildung 5.7 gezeigt beschreiben. Bewegt man sich in diesem System bei 0% SC (vergleiche Abbildung 5.7b), so ändert sich die S_1 -Wellenlänge nicht und bleibt unabhängig des DNA-

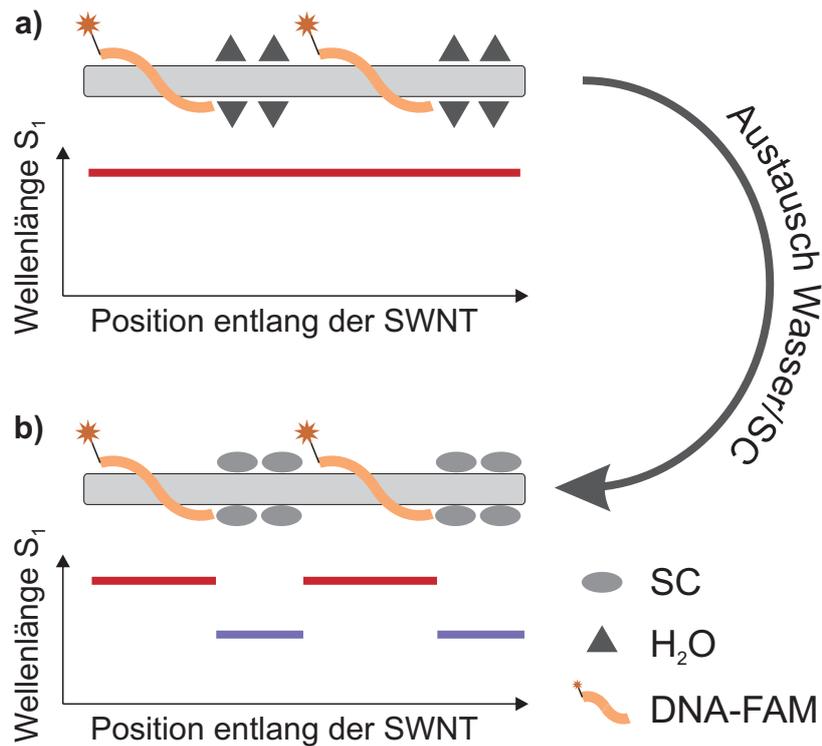


Abbildung 5.6: Modell zum Austausch von Wasser durch SC an der SWNT-Oberfläche und die daraus resultierende Veränderung der Abschirmung und der Position der S_1 -Wellenlänge.

Bedeckungsgrades konstant bei 991 nm. Durch Zugabe von SC-Lösung lagern sich die SC-Moleküle an der SWNT-Oberfläche an und man erhält, wie in Abbildung 5.7c) gezeigt, hypsochrome Verschiebungen der Absorptionsbanden. Da sich die SC-Moleküle bei geringer SC-Konzentration nur an Stellen anlagern, die von Wasser bedeckt sind und keine DNA-Einzelstränge verdrängen ist das Ausmaß dieser hypsochromen Effekte vom DNA-Bedeckungsgrad abhängig. Reine SC-stabilisierte SWNT-Lösungen zeigen den ersten exzitonenischen Übergang bei 982 nm, also um 9 nm blauverschoben zur DNA-Bedeckung. Reine SC-Bedeckung entspräche 0% DNA-Bedeckung. Eine Interpolation zwischen den beiden Werten und der Abgleich mit den gemessenen spektralen Verschiebungen bei den verwendeten DNA-stabilisierten SWNT-Lösungen führt in erster Näherung zu einem DNA-Bedeckungsgrades θ :

$$\theta = \frac{(\lambda_{\text{EXP}} - \lambda_{\text{SC}})}{(\lambda_{\text{DNA}} - \lambda_{\text{SC}})} \quad (5.7)$$

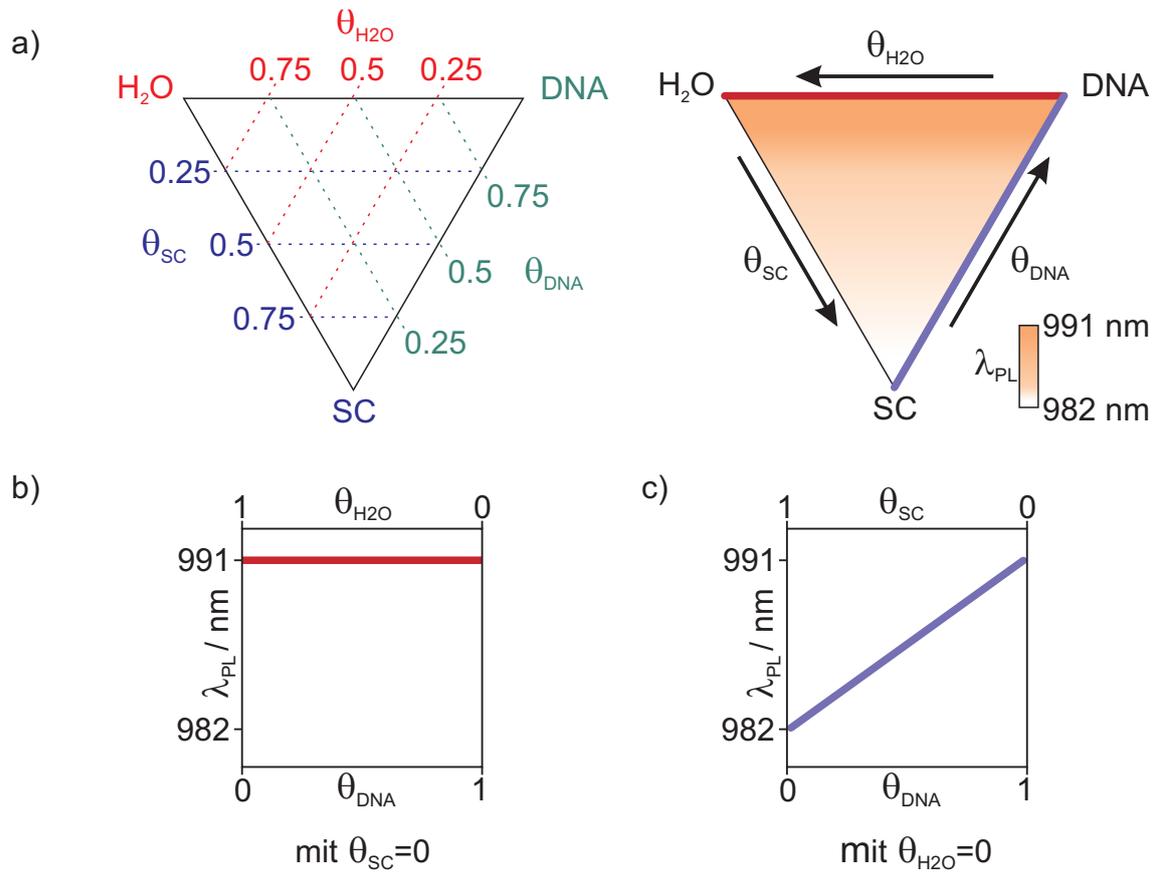


Abbildung 5.7: Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und S_1 -Wellenlänge a) im ternären System SC-DNA-Wasser@SWNT, b) bei 0% SC und im Gegensatz dazu c) 0% Wasser.

Bei DGU prozessierten ungesättigten DNA-SWNT-Proben verschiebt sich der erste exzitonische Übergang nach SC-Zugabe auf ca. 984 nm, was einem DNA-Bedeckungsgrad von 22% entspricht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit anderen veröffentlichten Werten von 25%.^[100] Werden die Proben nach der DGU mit weiterer DNA gesättigt, so liegt die S_1 -Absorption bei 989 nm, was einem – erwartungsgemäß – höheren DNA-Bedeckungsgrad von 78% entspricht. Aus den oben ermittelten Werten lässt sich nun die Anzahl der C-Atome pro Volumen N nach

$$N = [\text{DNA-FAM}]_{\text{Korr}} \cdot N_A \cdot \frac{1}{\theta} \cdot P \cdot 88 \text{ nm}^{-1} \quad (5.8)$$

berechnen, da ein Nanometer einer (6,5)-SWNT 88 Kohlenstoffatome beinhaltet (vergleiche Kapitel 2). Mit Gleichung 5.4 ergibt sich für die vermessenen

Proben der Absorptionsquerschnitt σ_C einer (6,5)-SWNT am Maximum des ersten exzitonischen Übergangs zu $(2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Dies stellt den Mittelwert der vermessenen Proben einschließlich Standardabweichung dar. Die relativ große Standardabweichung ist hauptsächlich bedingt durch Unsicherheiten, die sich bei der Bestimmung des DNA-Bedeckungsgrades bei den einzelnen Proben ergeben. Wie oben erläutert wird für den Platzbedarf P ein Wert zwischen 16 nm und 20 nm angenommen. Desweiteren wird der Bedeckungsgrad über die spektrale Verschiebung der Absorptionsbanden des S_1 -Überganges im Bereich von wenigen Nanometern bestimmt. Deswegen besitzen schon kleine spektrale Abweichungen ein großes Gewicht bzgl. des Endergebnisses. Durch die getroffene Annahme einer linearen Beziehung bei der Bestimmung des Bedeckungsgrades könnten noch größere Fehler entstehen, da schwer einzuschätzen ist, ob diese lineare Annahme für sämtliche Bereiche des ternären Systems Gültigkeit besitzt.

Um die Verlässlichkeit dieses Wertes zu kontrollieren wurden deswegen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um A. Ferrari vom *Department of Engineering an der University of Cambridge (Cambridge, U.K.)* mit Hilfe von Felix Neubauer AFM-Messungen durchgeführt. Aus den AFM-Bildern von verdünnten, durch Vakuum-Filtration auf Si-Oberflächen aufgebracht (6,5)-SWNTs lassen sich Länge und Höhe der einzelnen SWNTs bzw. der während der vorherigen Behandlung aggregierten SWNT-Bündel vermessen. Daraus wiederum kann der Absorptionsquerschnitt nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma_C = \frac{OD \cdot V_S \cdot \ln 10}{88 \text{ nm}^{-1} \cdot N_T \cdot L_T \cdot d} \quad (5.9)$$

wobei OD die optische Dichte der filtrierten Probe darstellt, V_S das Probenvolumen, N_T die Anzahl der SWNTs, L_T deren Länge und d die Länge des Lichtwegs in der Küvette. Die 88 nm^{-1} geben auch hier die Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Nanometer (6,5)-SWNT an. Es wurden insgesamt 952 SWNT-Segmente vermessen. Die Daten sind in Abbildung 5.8a) gezeigt. Da

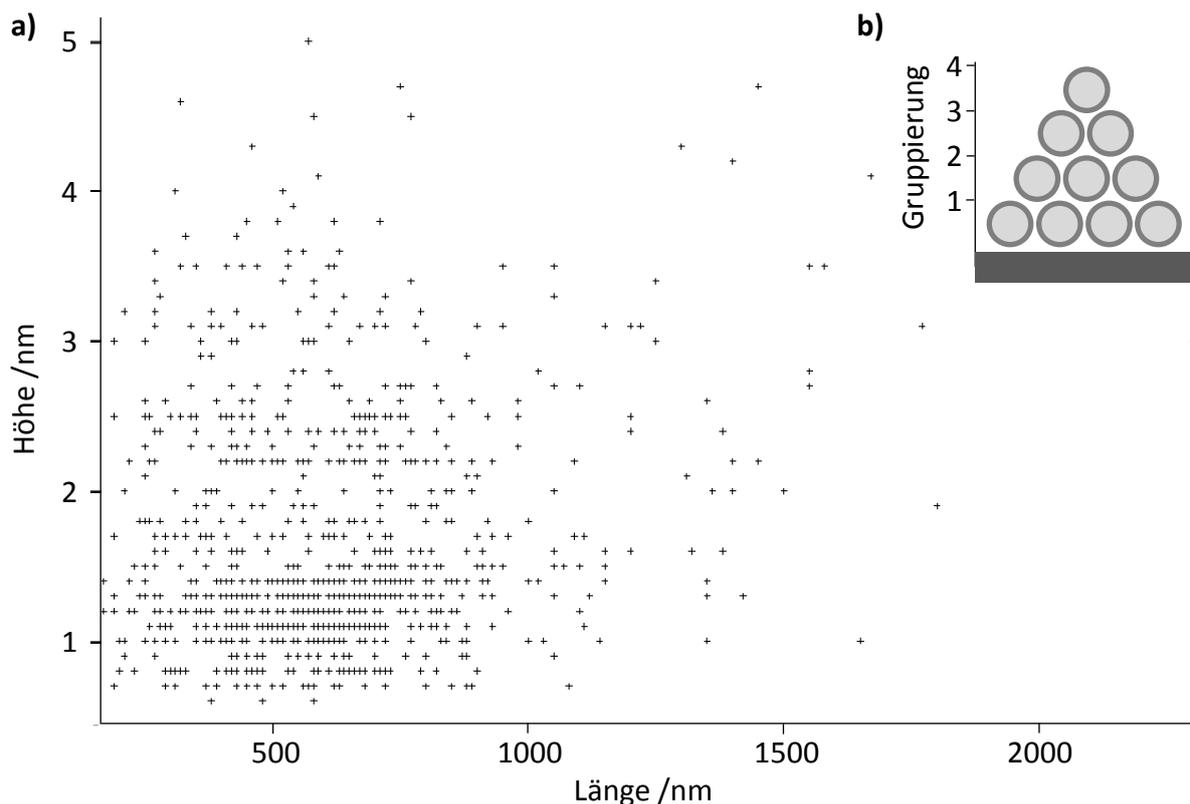


Abbildung 5.8: In a) gezeigt sind die Höhe und Länge aller durch AFM charakterisierten SWNTs. Das in b) gezeigte Klassifizierungsmodell zur Ermittlung der durchschnittlichen SWNT-Anzahl pro SWNT-Segment folgt aus dessen Höhe und der Annahme einer – in Seitenansicht – vorzugsweise pyramidalen Anordnung.

die SWNTs, wie oben erwähnt, auch in kleinen Aggregaten vorliegen können, wurde aus den Höhen der vermessenen SWNT-Segmente unter der Annahme von dichtgepackten Aggregaten eine Korrektur der SWNT-Anzahl durchgeführt. Die hierbei angewandte Gruppierung ist in Abbildung 5.8b) gezeigt. Unter der Annahme dieser Aggregatgeometrie (d.h. die SWNTs bilden bei einem Trimer nie eine lineare Anordnung, sondern immer eine pyramidale usw.) entsprechen SWNT-Segmente der Gruppe 1 mit einer Höhe zwischen 0.64 nm und 1.58 nm durchschnittlich 1.5 SWNTs, beträgt die Höhe zwischen 1.59 nm und 2.53 nm, so gehören diese Segmente der Gruppe 2 an und enthalten durchschnittlich 4.2 SWNTs usw. Die hier modellierte durchschnittliche SWNT-Anzahl pro Aggregat-Segment ist jedoch eine obere Grenze, da bei den realen Aggregaten die SWNTs zum Ende des Segments hin ausdünnen sollten. Als Ergebnis der AFM-Messungen durch den Kooperationspartner

resultiert ein Absorptionsquerschnitt von $\sigma_C = 1.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$.

Die beiden ermittelten Werte für den Absorptionsquerschnitt überschneiden sich nicht innerhalb ihres jeweiligen Fehlerbereichs. Dies mag an statistischen aber eher systematischen Fehlern liegen, die nicht in die Fehlerbetrachtung eingeflossen sind. Eine mögliche Überschätzung des DNA-Bedeckungsgrades oder Verluste beim Übertrag der SWNT-Proben auf das Si-Substrat können nicht ausgeschlossen werden, würden jedoch bei beiden Werten zu dem Schluss führen, dass sie obere Grenzwerte für den Absorptionsquerschnitt darstellen. Da die Aussagekraft beider Messungen als gleich eingeschätzt wird und insofern auch keinem dieser beiden Werte der Vorzug gegeben werden kann, wird bei den folgenden Analysen und Herleitungen weiterer Größen der Durchschnittswert beider Messansätze verwendet. Der Absorptionsquerschnitt am Maximum des ersten exzitonischen Zustandes liegt dann bei $\sigma_C = (1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$.

5.2.2 Molarer Extinktionskoeffizient und Oszillatorstärken

Aus dem ermittelten Absorptionsquerschnitt kann nun durch Gleichung 5.4 der ebenfalls wellenlängenabhängige molare Extinktionskoeffizient zu $4400 \pm 1000 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ berechnet werden. Dieser für Chemiker vertrauere Wert ist in Abbildung 5.9 für das komplette Absorptionsspektrum gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Sowohl der molare Extinktionskoeffizient als auch der Absorptionsquerschnitt stellen wellenlängenabhängige Werte dar. Die exzitonischen Übergänge bei Anregung von SWNTs erstrecken sich jedoch über gewisse Wellenlängenbereiche und können, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, gut mit einem Voigt-Profil angepasst werden. Um nun einen Ausdruck für die gesamte Stärke eines Überganges zu erhalten, integriert man über den gesamten Wellenlängenbereich des Überganges und erhält so mit Gleichung 2.20 die Oszillatorstärke pro Kohlenstoffatom $f(S_1) = 0.010 \pm 0.002$ für den S_1 -Übergang und $f(S_2) = 0.006 \pm 0.001$ für den S_2 -Übergang.

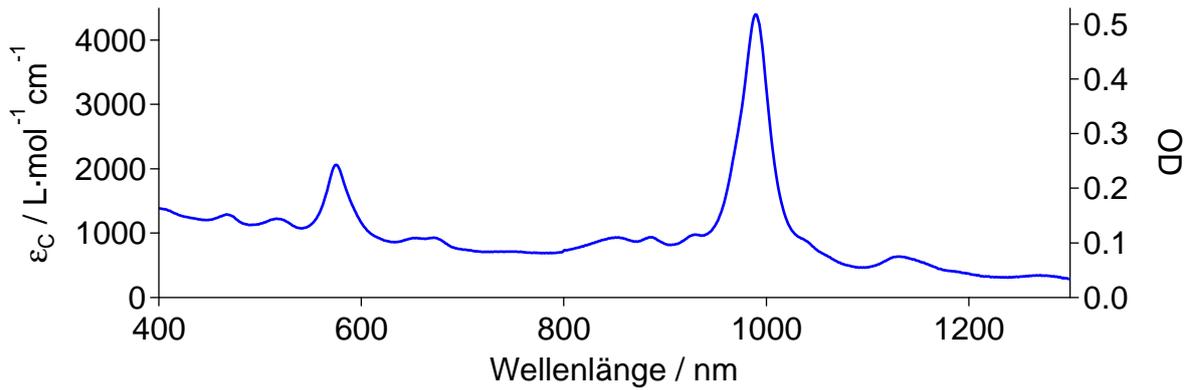


Abbildung 5.9: Referenzspektrum der Absorption einer (6,5)-SWNT-Probe. Aufgetragen sind der molare Extinktionskoeffizient und die OD in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Aus obigen Werten kann nun ein allgemeiner, für den Alltagsgebrauch im Labor geeigneter Zusammenhang hergestellt werden, der die Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration, c_C in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, einer (6,5)-SWNT Probe aus dem Absorptionsspektrum erlaubt. Dieser Zusammenhang lautet wie folgt:

$$c_C = 5.1 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{L} \cdot \text{nm}} \cdot \frac{\Delta_{\text{FWHM}} \cdot OD}{f \cdot d} \quad (5.10)$$

Hierbei ist Δ_{FWHM} die Halbwertsbreite des S_1 -Übergangs in nm, OD die optische Dichte des Maximums des S_1 -Übergangs, d die Breite der Messzelle in cm und f die Oszillatorstärke des S_1 -Übergangs. Für die Oszillatorstärke kann der oben bestimmte Wert eingesetzt werden, die Kombination aus Halbwertsbreite und OD trägt der Umgebungsabhängigkeit von Linienbreiten Rechnung. Der Vorfaktor ergibt sich aus Naturkonstanten und den Referenzwerten aus obigen Berechnungen. Bei nicht aufgereinigten SWNT-Proben muss dem Vorhandensein anderer Chiralitäten, welche die Halbwertsbreite des (6,5)- S_1 -Überganges beeinflussen, Rechnung getragen werden. Des Weiteren ist der oben bestimmte Wert für die Oszillatorstärke streng genommen nur für diese Methode der Probenherstellung relevant, da eine andere SWNT-Oberflächenbedeckung, andere Lösungsmittel, gefüllte oder funktionalisierte SWNTs und Aggregation zu einer anderen Oszillatorstärke führen. Ist ein Wert für die Oszillatorstärke verfügbar, der dem veränderten System besser

Rechnung trägt, so kann dieser anstelle 0.01 für f verwendet werden.

5.2.3 Exzitonengröße

Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts und darauf basierend des molaren Extinktionskoeffizienten und der Oszillatorstärke pro Kohlenstoffatom des ersten exzitonischen Übergangs ermöglicht zusätzlich noch die Bestimmung der Exzitonengröße. Der Quotient aus der gesamten Oszillatorstärke des Übergangs und der oben ermittelten Oszillatorstärke pro Kohlenstoffatom gibt hierbei die Anzahl der an einem Exziton beteiligten Kohlenstoffatome an. Um die gesamte Oszillatorstärke des Überganges zu bestimmen, stellt man Gleichung 2.21 um, welche die Oszillatorstärke mit der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} verknüpft:

$$f = \frac{\epsilon_0 m_e c \lambda^2}{2\pi e^2 n^2} \frac{g_b}{g_a} \tau_{rad}$$

Mit einem Brechungsindex $n = 1.33$ von Wasser bei der Wellenlänge $\lambda = 982$ nm und g_a und g_b als Entartung des Grund- und angeregten Zustandes benötigt man noch die strahlende Lebensdauer von (6,5)-SWNTs. Hertel *et al.* bestimmten diese an identischen Proben (im Vergleich zu den hier verwendeten) zu ($\tau_{rad} = 1.6 \pm 0.3$) ns.^[26] Dadurch resultiert eine Gesamtoszillatorstärke des S_1 -Übergangs von 5 ± 1 . Dies bedeutet bei einer Oszillatorstärke von 0.010 ± 0.002 pro Kohlenstoffatom, dass 500 ± 140 Kohlenstoffatome zu einem gebundenen Elektron-Loch-Paar, dem angeregten Exziton, beitragen. Um daraus die Größe des Exzitons zu bestimmen, muss zuerst erläutert werden, was man unter der Größe eines Exzitons versteht.

In einem Exziton liegen, wie schon in Kapitel 2 erläutert, bindende Wechselwirkungen zwischen dem in das Leitungsband angeregten Elektron und dem im Valenzband resultierenden Loch vor. Elektron und Loch befinden sich jedoch nicht an definierten Positionen, wie es Abbildung 5.10a) nahelegt. In diesem Fall wäre die Exzitonengröße einfach die Distanz in z -Richtung zwischen

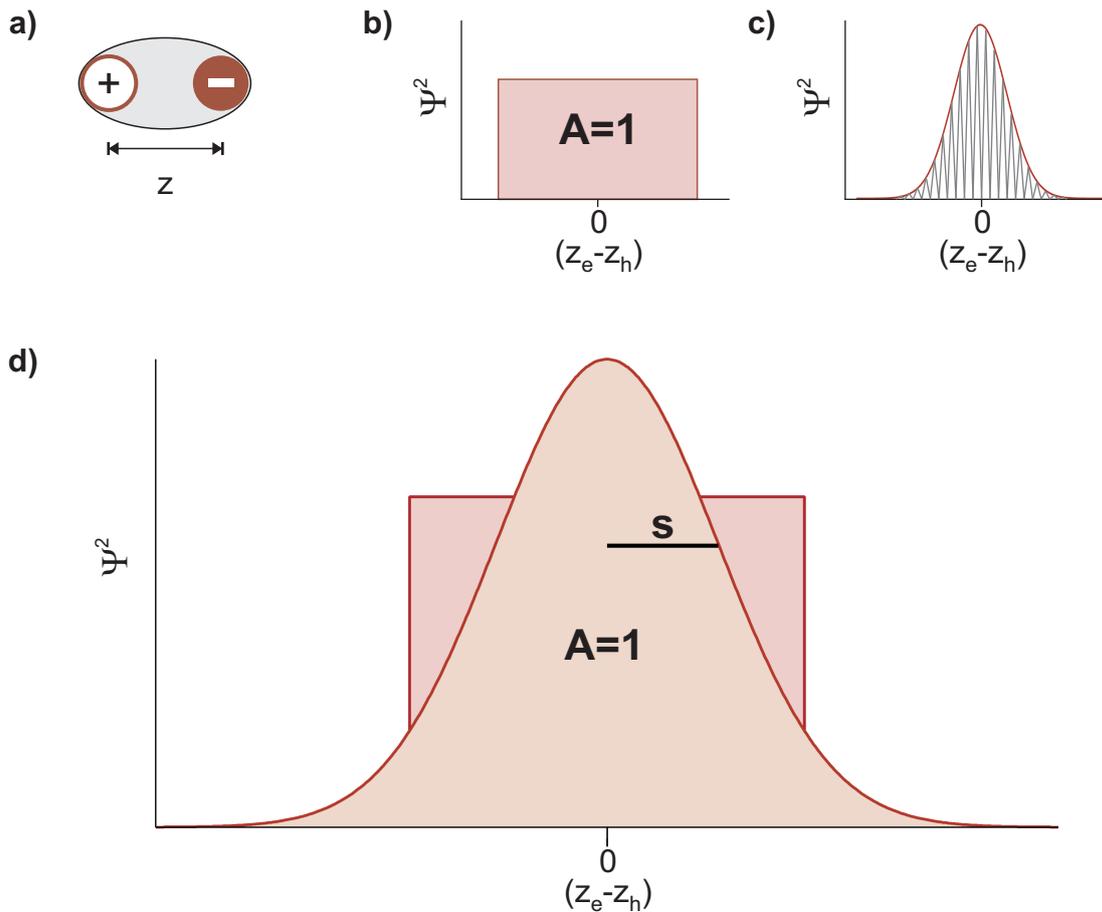


Abbildung 5.10: Exzitonengröße bei a) festen Elektron- und Lochpositionen, b)-d) unter der Annahme von oszillierenden Exziton-Wellenfunktionen. d) Bei einer Gaußschen Einbettungsfunktionen kann die Exzitonengröße als Elektron-Loch-Korrelationslänge s beschrieben werden. Dies entspricht der Standardabweichung.

beiden. Das kohärent oszillierende Exziton kann aber durch eine Exzitonwellenfunktion Ψ beschrieben werden. Wie in Abbildung 5.10b) schematisch gezeigt, muss bei einer Auftragung von $|\Psi^2|$ gegen die Position des Elektrons bezüglich des Lochs in z -Richtung, $(z_e - z_h)$, eine Kurve entstehen, für deren Fläche A sich $A = 1$ ergibt. Wäre die Einhüllende der Exzitonwellenfunktion rechteckig (sog. „boxcar“-Funktion, vgl. Abbildung 5.10b), so könnte man aus der oben ermittelten Anzahl von beteiligten Kohlenstoffatomen und dem Umstand, dass sich ein Nanometer (6,5)-SWNT aus 88 Kohlenstoffatomen zusammensetzt, die beteiligte Länge des SWNT-Abschnitts folgern. Die Exzitoneinhüllende kann aber nach theoretischen Modellen sehr gut mit einer Gaußkurve angepasst werden (siehe Abbildung 5.10c).^[38,101] Da die Fläche A

unter dieser Gaußkurve auch $A = 1$ gelten muss, benötigt man eine normalisierte Gaußfunktion:

$$\Psi^2 = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{z_e - z_h}{\sqrt{2}s}\right)^2\right) \quad (5.11)$$

wobei die Lochposition z_h hier gleich null gesetzt wird. Mit der Fläche

$$A = \int |\Psi|^2 dz = a_G \cdot s \cdot \sqrt{2\pi} = 1 \quad (5.12)$$

und a_G als Amplitude der Gaußkurve. Die e-h-Korrelationslänge s der Gaußschen Einbettungsfunktion ergibt hierbei die Exzitonengröße.^[13,38,101] Dies ist in Abbildung 5.10d) schematisch gezeigt. Da sowohl die Fläche der „boxcar“-Funktion als auch die Fläche der Gaußschen Einbettungsfunktion gleich 1 sein müssen, berechnet sich nach Umformen die Exzitonengröße s durch die Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome $n_C = 500 \pm 140$ zu:

$$s = \frac{n_C}{88} \text{ nm} \cdot \sqrt{\pi}^{-1} = (3.2 \pm 0.9) \text{ nm} \quad (5.13)$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit theoretisch bestimmten Werten von 1 bis 4 nm überein.^[31,101–103] Experimentell bestimmte Exzitonengrößen liegen bei $(2.0 \pm 0.7) \text{ nm}$ ^[38] bzw. $(7.2 \pm 2.5) \text{ nm}$ ^[13], wobei diese Werte durch die Verwendung von anderen Absorptionsquerschnitten bzw. anderer Probenpräparation teilweise nur schwer vergleichbar sind.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Anwendung eines neuen experimentellen Ansatzes zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von (6,5)-SWNTs konnte dieser zu $\sigma_C = (1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bestimmt werden. Die Verwendung von fluoreszenzmarkierter DNA in Kombination mit der Ermittlung des Bedeckungsgrades zur Korrelation mit der Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome bietet auch für weitere Experimente hinsichtlich Adsorptions-/Desorptionsstudien

(in thermodynamischer oder kinetischer Hinsicht) wichtige Ansatzpunkte. Der hier bestimmte Wert für den Absorptionsquerschnitt ist größer als die meisten bisherig bestimmten Werte^[28,48,89-92] und spiegelt so die Wichtigkeit einer sorgfältigen Probenpräparation bei der Untersuchung spezifischer physikalischer Eigenschaften wider. Durch Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten von $4400 \pm 1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und der Oszillatorstärken der exzitonischen Übergänge ($f(S_1) = 0.010 \pm 0.002$ und $f(S_2) = 0.006 \pm 0.001$) konnte einerseits ein einfacher Zusammenhang gefunden werden, der die Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration aus Absorptionsspektren erlaubt. Andererseits konnte durch Kombination mit der strahlenden Lebensdauer der PL von (6,5)-SWNTs die S_1 -Exzitonengröße zu $(3.2 \pm 0.9) \text{ nm}$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit bisherigen Untersuchungen überein und validiert dadurch auch die Werte für Absorptionsquerschnitt und Oszillatorstärken.

Durch Anwendung dieser neu entwickelten Methode auf weitere SWNT-Chiralitäten können zukünftig Konzentrationsbestimmungen von SWNTs in kolloidaler Lösung für andere chemische, physikalische und biologische Fragestellungen erleichtert und die resultierenden Unsicherheiten verkleinert werden. Des Weiteren würde die Bestimmung chiralitätsabhängiger Exzitonengrößen im Vergleich mit theoretischen Berechnungen^[101] das Verständnis von SWNTs und 1D-Halbleitern im Allgemeinen fördern.

6 Photolumineszenzeigenschaften aggregierter Kohlenstoffnanoröhren

Bei Untersuchungen der Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren bestand in den letzten Jahren eine der Herausforderungen darin, Proben mit individualisierten SWNTs zu erhalten. Durch Untersuchung einzeln isolierter Kohlenstoffnanoröhren konnten wichtige und grundlegende Fragen bezüglich der Photophysik und der elektronischen Struktur geklärt werden, ohne dass die Ergebnisse vom aggregierten Zustand des Rohmaterials beeinträchtigt wurden.^[29,36,38,40,48,53] Für die Herstellung kolloidal stabilisierter SWNT-Lösungen hat sich die Dichtegradientenultrazentrifugation als essentieller Aufreinigungsschritt etabliert.^[46,68] Hierdurch erhält man monomere, nahezu monochirale SWNT-Proben, welche neben schmalen Absorptions- und Photolumineszenzmerkmalen auch hohe Quantenausbeuten aufweisen.^[46] Die spezielle Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von SWNT-Aggregaten wird zumeist nur untergeordnet behandelt, da die Aggregate das unerwünschte Abfallprodukt darstellen. Man findet Hinweise auf verbreiterte, rotverschobene Absorptions- und PL-Merkmale und verminderte Quantenausbeuten.^[46] Diese beschriebenen Aggregate bestehen jedoch alle aus nicht vollständig getrennten SWNT-Bündeln des Rohmaterials, sind polychiral und bezüglich ihrer Größe undefiniert. Eine Untersuchung der Aggregatschwimmdichte in Kombination mit Quantenausbeuten, Lebensdauern und Verschiebungen im PL- und Ramanspektrum verwendet reaggregierte, chiral definierte SWNTs.^[55]

Darauf aufbauend basiert auch eine Veröffentlichung bezüglich der Auswirkung auf Exzitonen unter dem Einfluss von SWNT-SWNT-Wechselwirkungen auf Proben mit reaggregierten, ehemals monomeren SWNTs.^[56] Hier wird von verringerter Quantenausbeute und Linienverbreiterung bei tendenzieller Rotverschiebung sowohl der Absorptions- als auch der PL-Banden berichtet. Diese Effekte korrelieren mit der aus der Schwimmdichte genäherten Aggregatgröße. Jedoch liegt hier – für eine Ensemblemessung typisch – immer eine Mischung aus verschiedenen Aggregatgrößen und verbliebenen Monomeren vor. Eine allgemeine Übertragbarkeit der ermittelten photophysikalischen Eigenschaften auf halbleitende, aggregierte SWNTs bedarf noch weiterer Untersuchungen. Hier bietet sich die Methode der Einzel-Aggregat-Mikroskopie und -Spektroskopie an, da dadurch Unsicherheiten der Ensemblemessung beseitigt werden können. Weitere Veröffentlichungen bezüglich der Absorptions- und PL-Merkmale von Aggregaten berichten von unterschiedlichen energetischen Verschiebungen und erörtern verschiedenste Erklärungsansätze, auf die später noch genauer eingegangen wird (vergleiche Kapitel 6.2.1).^[104–106]

Warum aber ist die Fragestellung bezüglich der Aggregateigenschaften interessant? Anwendung von SWNTs in industrieller Produktion,^[2] aber auch die Entwicklung (opto-)elektronischer Bauteile wie Transistoren^[4,107] oder der Einsatz in der Photovoltaik^[7] wird bei einer Herstellung in größerem Maßstab vermutlich nicht mit individualisierten, sondern aggregierten SWNTs stattfinden, da dadurch der Ausschuss und die Kosten minimiert werden können. Daher ist ein besseres Verständnis des Aggregationsmechanismus, des inneren Aufbaus der resultierenden Aggregate, damit verbundener Effekte wie z. B. der Perkolation und der photophysikalischen Eigenschaften der Aggregate von Bedeutung. Durch dieses bessere Verständnis können die Möglichkeiten von Kohlenstoffnanoröhren eher ausgeschöpft werden. Auch für biomedizinische Anwendungen von SWNTs^[108] ist ein solches Wissen hilfreich, da bei Fragen bzgl. der Zytotoxizität,^[80,109] des Einsatzes von SWNTs als Transporter für Wirkstoffe^[110] und damit verbunden der Endozytose^[81,111,112] der Einfluss des Aggregationsgrades eine wesentliche Rolle spielt.

Im Folgenden soll ein Referenzsystem bzgl. der PL-Eigenschaften von aggregierten (6,5)-SWNTs vorgestellt werden. Die dabei verwendeten, vormals individualisierten und chiral angereicherten Proben wurden reaggregiert und im aggregierten und als Vergleich dazu im monomeren Zustand einzelmolekularmikroskopisch und -spektroskopisch durch ihre PL-Eigenschaften charakterisiert. Daraus lassen sich auch Schlüsse hinsichtlich des Aufbaus der Aggregate und deren Monomer-SWNT-Dichte ableiten. Ensemblemessungen an diesen Aggregaten und daraus folgende Rückschlüsse auf die PL-Eigenschaften, die Aggregationskinetik und die zeitabhängige Aggregatgröße, welche im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit entstanden sind^[54] werden vorgestellt und diese Ergebnisse anschließend in die Diskussion der Einzelmoleküluntersuchungen mit einbezogen. Anschließend wird die Anwendung des Referenzsystems auf von Zellen internalisierte SWNTs angewandt, um den intrazellulären Aggregationszustand zu bestimmen. Die zugehörigen Experimente werden in Kapitel 4.2 beschrieben.

6.1 Ergebnisse der Ensemblemessungen

Die Aggregation der aufgereinigten (6,5)-SWNTs wird durch Zugabe eines Salzes eingeleitet. Die dadurch erhöhte Elektrolytkonzentration destabilisiert die kolloidale Lösung, indem die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei mit Tensid stabilisierten SWNTs durch Abschirmung abnimmt. Die DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschreibt die Stabilität von Kolloiden durch ein Gleichgewicht zwischen der Attraktion durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der Repulsion der elektrischen Doppelschichten, die z. B. durch stabilisierende Tenside entstehen.^[113] Durch die Salzzugabe können sich zwei Kohlenstoffnanoröhren nahe genug annähern, so dass durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden eine Aggregation eingeleitet wird (vergleiche Abbildung 6.1). Dieser Übergang von einer stabilen zu einer instabilen kolloidalen Lösung von SWNTs ist erreicht, wenn die Potentialbarriere gegen Null geht. Dies geschieht, wenn genügend Ionen

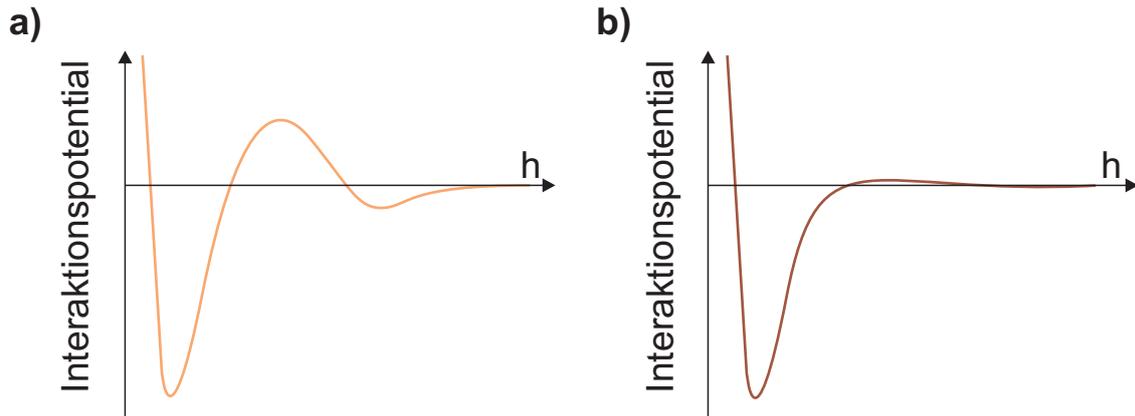


Abbildung 6.1: Interaktionspotential zweier kolloidaler SWNTs in Abhängigkeit des Abstands h . a) Bei Stabilisation der SWNTs mit Tensid und b) nach Salzzugabe und Verringerung der abstoßenden Potentialbarriere durch Abschirmung.

in der Lösung sind, die die negative Ladung der Tensidmoleküle abschirmen. Diese Konzentration von abschirmenden Ladungen wird als kritische Koagulationskonzentration bezeichnet (CCC, engl. critical coagulation concentration). Für die CCC gilt nach der empirisch erhaltenen Schulze-Hardy-Regel:^[114]

$$CCC \propto z^{-6} \quad (6.1)$$

mit z als Wertigkeit des Elektrolyten. Dieser Zusammenhang wurde auch durch neuere Ergebnisse für SWNT-Lösungen bestätigt.^[115] Deswegen wurden im Rahmen dieser Arbeit Mg^{2+} -Ionen verwendet.

Da Aggregation die PL-Quantenausbeute vermindert, Aggregate also weniger PL emittieren als Monomere,^[12,55-57] kann die PL-Intensität einer Probe als Indikator für das Ausmaß der Aggregation dienen.^[54] Wie Abbildung 6.2 veranschaulicht, erhält man nach Magnesiumchlorid-Zugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ eine über die Zeit fortschreitende Verminderung der PL-Intensität kombiniert mit einer Rotverschiebung des PL-Maximums. Für den späteren Vergleich mit den mikroskopisch bestimmten Aggregatgrößen ist es notwendig diese aus der Kinetik der Aggregation herzuleiten. Bei einer Analyse der Aggregationskinetik, die im Folgenden dargestellt wird, kann auf die Theorie der perikineti-

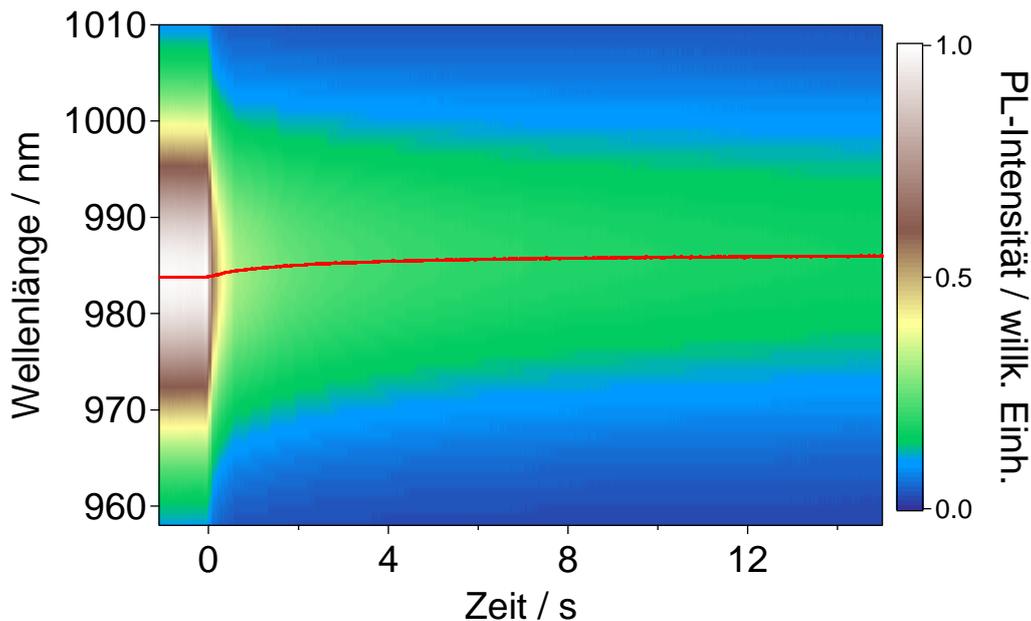


Abbildung 6.2: Im Falschfarbenplot aufgetragen ist der Verlauf des PL-Intensitätsabfalls in Abhängigkeit von der Zeit. Die Salzzugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ führt zu einer Abnahme der PL-Intensität und zu einer Rotverschiebung des PL-Maximums (rote Linie).

schen Koagulation von Smoluchowski zurückgegriffen werden.^[113,116–118]

In einer ersten Näherung geht man dabei von sphärischen Partikeln aus, die, wie in Abbildung 6.3 veranschaulicht, bei einem Abstand $h > 2r_k$ nicht und bei einem Abstand $h = 2r_n$ stark wechselwirken. Die Kinetik der Koagulation zweier Partikel mit der Konzentration P_n und P_j (im Fall des Stoßes zweier Monomere $P_n = P_j = P_1$) lässt sich durch eine bimolekulare Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{11} ausdrücken (der Index „1“ beschreibt im Folgenden ein Monomer, „2“ ein Dimer usw.. Bei der Geschwindigkeitskonstante gibt der Index als Kombination zweier Ziffern an, welche Partikel miteinander stoßen. So steht der Index „11“ für den Stoß zweier Monomere, „12“ für den Stoß zwischen Monomer und Dimer usw.):

$$-\frac{dP_1}{dt} = k_{11}P_1^2 \quad (6.2)$$

Der Koagulationsprozess wird hierbei als irreversibel angenommen. Das Aufeinandertreffen zweier Partikel ist wiederum allein von deren zufälliger Bewe-

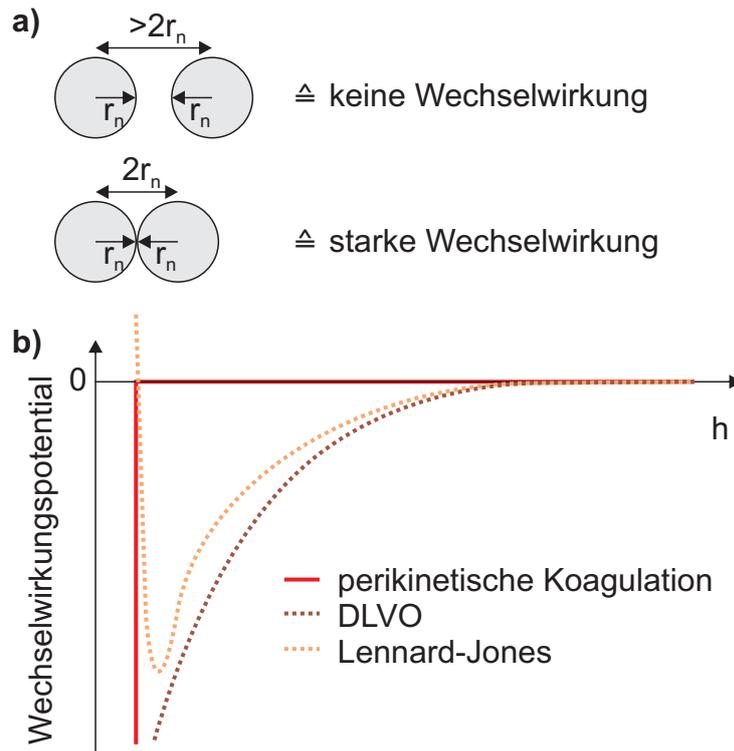


Abbildung 6.3: a) Visualisierte Annahmen der Partikel-Partikel-Wechselwirkung bei der perikinetischen Koagulationstheorie. b) Vergleich des daraus resultierenden Wechselwirkungspotentials mit dem der DLVO-Theorie und einem Lennard-Jones-Potential, welches anziehende und abstoßende Wechselwirkungen berücksichtigt.

gung im Lösungsmittel und damit vom Diffusionskoeffizienten D_n abhängig, der für sphärische Teilchen durch die Stokes-Einstein-Gleichung folgendermaßen definiert ist:

$$D_n = \frac{kT}{6\pi\eta r_n} \quad (6.3)$$

mit k als Boltzmann-Konstante, T als Temperatur, η als Viskosität der Lösung und r_n als Radius eines n -Partikels. Smoluchowski berechnete die Anzahl der reaktiven Stöße pro Zeit und Volumen zu:^[117]

$$J_{nj} = k_{nj}P_nP_j \quad (6.4)$$

Betrachtet man die reaktiven Stöße als Diffusion von sphärischen n -Partikeln zu einem statischen Partikel des j -Typs, so stellt sich nach kürzester Zeit ein quasi-stationärer Zustand ein, der einen Konzentrationsgradienten von P_n in Abhängigkeit der Entfernung zum j -Partikel aufweist. Die Anzahl der Stöße

von n-Partikeln mit dem j-Partikel pro Zeit berechnet sich dann zu:

$$J_n = 4\pi R_{nj} D_n P_n \quad (6.5)$$

wobei R_{nj} den Kollisionsradius der beiden Partikeltypen darstellt und damit $R_{nj} = r_n + r_j$ gilt (vergleiche Abbildung 6.3). Da die j-Partikel auch der Diffusion unterliegen, muss D_n durch den korrigierten Diffusionskoeffizienten $D_{nj} = D_n + D_j$ substituiert werden und man erhält für die Anzahl an n,j-Stößen pro Zeit und Volumen:

$$J_{nj} = 4\pi R_{nj} D_{nj} P_n P_j \quad (6.6)$$

Führt man obige Gleichungen mit Gleichung 6.4 und 6.3 zusammen und löst nach der Ratenkonstante k_{nj} auf, so folgt:

$$k_{nj} = \frac{2kT}{3\eta} \cdot \frac{(r_n + r_j)^2}{r_n r_j} \quad (6.7)$$

Interessant ist, dass der hintere Term für Partikel desselben Radius den Wert 4 ergibt. Aber auch wenn die Partikel n und j einen ähnlichen Radius besitzen, ergibt der Wert des hinteren Terms ≈ 4 . Für ungefähr gleich große Partikel ist also die Ratenkonstante der Stöße nahezu größenunabhängig und berechnet sich zu:

$$k_{nj} = \frac{8kT}{3\eta} \quad (6.8)$$

Dies kann auch anschaulich dadurch erklärt werden, dass größere Partikel zwar langsamer diffundieren, jedoch einen größeren Stoßquerschnitt aufweisen und diese beiden Effekte sich nahezu kompensieren. Für Wasser ergibt sich bei 25°C damit eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{nj} = 1.23 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Betrachtet man nach diesen Ausführungen nochmals Gleichung 6.2, so ist leicht ersichtlich, dass diese die Änderung der Monomeranzahl nur für frühe Zeiten der perikinetischen Koagulation widerspiegelt, da zu späteren Zeiten auch Dimere, Trimere usw. vorliegen, mit denen ein Monomer stoßen kann. Für frühe Zeiten kann man aber die Änderung der Gesamtpartikelkonzentra-

tion P_T nach Gleichung 6.2 wiedergeben als:

$$-\frac{dP_T}{dt} = \frac{k_{11}}{2}P_1^2 \quad (6.9)$$

Jeder Stoß führt zu einem Nettoverlust eines Partikels, da zwei Monomere entfernt werden und dabei ein Dimer entsteht. Die Ratenkonstante $k_{11}/2 = k_r = 4kT/3\eta$ (auch als Koagulationsratenkonstante bezeichnet) kann nun benutzt werden, um die kinetische Beschreibung der Partikelkonzentrationsänderungen von Monomeren, Dimeren usw. zu einem einfachen Ausdruck für die Gesamtpartikelkonzentrationsänderung umzuformen, da die einzelnen Ratenkonstanten nach Gleichung 6.7 näherungsweise gleichgesetzt werden können:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -k_{11}P_1^2 - k_{12}P_1P_2 - k_{13}P_1P_3\dots \\ \frac{dP_2}{dt} &= +\frac{1}{2}k_{11}P_1^2 - k_{12}P_1P_2 - k_{23}P_2P_3\dots \\ \frac{dP_3}{dt} &= +\frac{1}{2}k_{12}P_1P_2 - k_{13}P_1P_3 - k_{23}P_2P_3\dots \end{aligned} \quad (6.10)$$

wird zu

$$\frac{dP_T}{dt} = -k_rP_T^2$$

mit $P_T = \sum P_n$ (vergleiche auch Abbildung 6.4). Integriert man nun, um die Gesamtpartikelanzahl zu einem beliebigen Zeitpunkt t zu erhalten, so findet sich (mit P_0 als Gesamtpartikelanzahl zum Zeitpunkt $t = 0$):

$$P_T = \frac{P_0}{1 + k_rP_0t} \quad (6.11)$$

Die charakteristische Aggregationszeit τ_C , bei der die Gesamtpartikelanzahl auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgefallen ist (und sich deswegen in

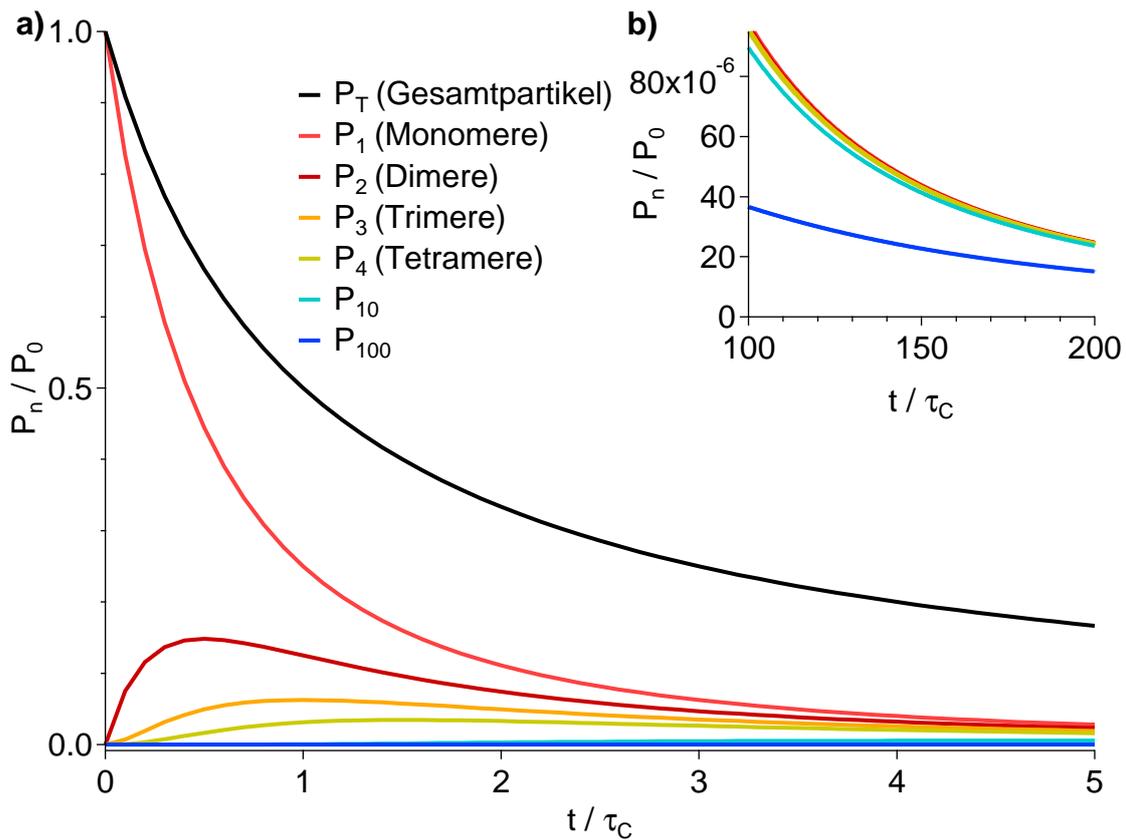


Abbildung 6.4: Der zeitliche Verlauf der Gesamtpartikelkonzentration und der Konzentration an Mono-, Di- und Trimeren nach der perikinetischen Koagulationstheorie. a) zu frühen Zeitpunkten und b) nach $150 \tau_C$

der Literatur auch unter den Begriffen „Halbwertszeit der Aggregation“ oder „Koagulationszeit“ findet)^[118] ergibt sich dadurch zu:

$$\tau_C = \frac{1}{k_r P_0} \quad (6.12)$$

Gleichung 6.11 lässt sich durch Kombination mit Gleichung 6.12 auch folgendermaßen ausdrücken:

$$P_T = \frac{P_0}{1 + t/\tau_C} \quad (6.13)$$

bzw. allgemein ausgedrückt für die einzelnen n-mere:

$$P_n = \frac{P_0 (t/\tau_C)^{n-1}}{(1 + t/\tau_C)^{n+1}} \quad (6.14)$$

Der Verlauf der Partikelanzahl gegen die Zeit ist in Abbildung 6.4 für ver-

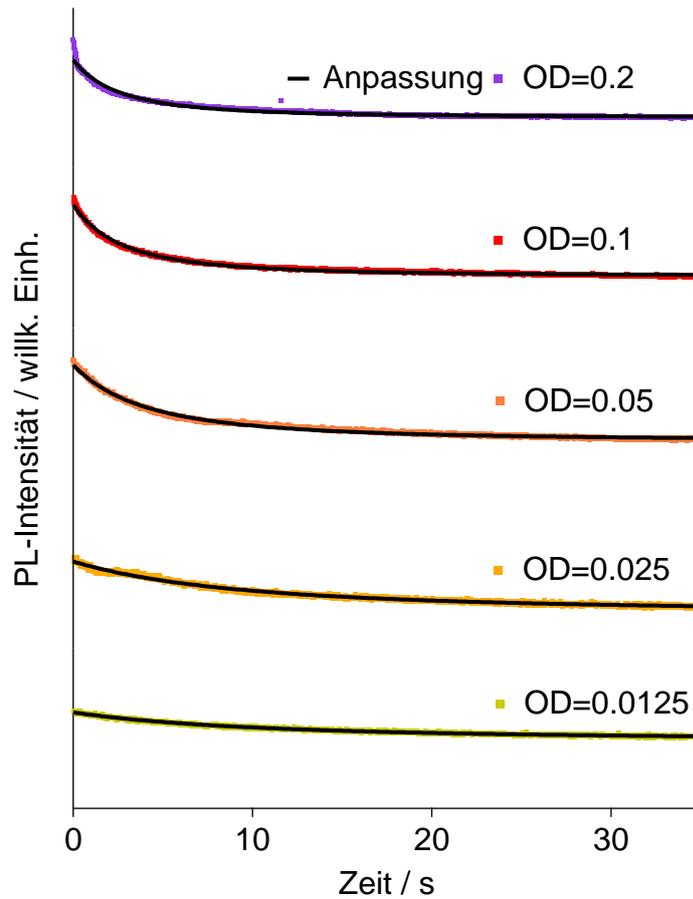


Abbildung 6.5: PL Intensitätsverläufe nach Salzzugabe bei unterschiedlicher SWNT-Anfangskonzentration mit Anpassung nach Gleichung 6.15.

schiedene n-meren dargestellt. Innerhalb eines Zeitraums von wenigen τ_C sind noch klare Majoritäts- und Minoritätsspezies an verschiedenen n-meren erkennbar. Zu späteren Zeitpunkten jedoch (siehe Abbildung 6.4b) hat man eine breite Verteilung verschiedener n-meren.

Die Theorie der perikinetischen Koagulation kann mit einer verminderten Quantenausbeute von Di-, Tri-, Tetrameren usw. verknüpft werden und so an die gemessenen, zeitabhängigen Verlaufskurven der PL Intensität von SWNT-Proben (vergleiche Abbildung 6.2) angepasst werden. Hierzu wird folgende Anpassungsfunktion verwendet, die durch Aufsummieren der einzelnen PL-Intensitätsbeiträge von n-meren die PL-Gesamtintensität I_{Ges} wiedergibt:

$$I_{\text{Ges}}(t) = I_1 \frac{1}{(1 + t/\tau_C)^2} + I_2 \frac{(t/\tau_C)}{(1 + t/\tau_C)^3} + I_3 \frac{(t/\tau_C)^2}{(1 + t/\tau_C)^4} + \dots \quad (6.15)$$

I_1 , I_2 und I_3 stellen die Korrekturen für die verminderte Quantenausbeute dar. Die Anpassung wird bis $n = 200$ berechnet, wobei ab $n = 4$ der Parameter I_n auf Basis der Parameter des Trimers angepasst wird ($I_n = n \cdot I_3/3$), um eine sinnvolle Anpassungsfunktion mit nicht zu vielen freien Parametern zu erreichen.

Die Kurvenanpassung an die PL-Intensitätsverlaufskurven unterschiedlicher SWNT-Startkonzentrationen ist in Abbildung 6.5 gezeigt. In Tabelle 6.1 sind die ermittelten Werte für τ_C und k_r aufgelistet. Erwartungsgemäß nimmt die charakteristische Aggregationszeit τ_C mit verminderter Anfangskonzentration der SWNTs zu (vergleiche Gleichung 6.12). Die SWNT-Anzahl pro m^3

# Probe	1	2	3	4	5
OD	0.2	0.1	0.05	0.025	0.0125
$N \text{ pro } \text{m}^3$	$11.2 \cdot 10^{17}$	$5.60 \cdot 10^{17}$	$2.81 \cdot 10^{17}$	$1.40 \cdot 10^{17}$	$0.704 \cdot 10^{17}$
τ_C / s	4.3	5.1	7.8	10.9	20.9
$k_r / \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	$2.07 \cdot 10^{-19}$	$3.5 \cdot 10^{-19}$	$4.56 \cdot 10^{-19}$	$6.55 \cdot 10^{-19}$	$6.80 \cdot 10^{-19}$

Tabelle 6.1: Ermittelte Werte für τ_C und k_r aus Anpassungen der gemessenen PL-Intensitätsverläufe.^[54] Die Anzahl N der SWNTs pro m^3 berechnet sich unter Verwendung des in Kapitel 5 bestimmten Absorptionsquerschnitts.

berechnet sich aus der optischen Dichte unter Verwendung des in Kapitel 5 bestimmten Absorptionsquerschnittes und einer durchschnittlichen SWNT-Länge von 250 nm.^[40,44,68] Daraus lässt sich nach Gleichung 6.12 die Ratenkonstante $k_r = (4.7 \pm 2.0) \cdot 10^{-19} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ der SWNT-Aggregation berechnen. Diese weicht um zwei Größenordnungen von der weiter oben theoretisch hergeleiteten Ratenkonstante der diffusionskontrollierten, perikinetischen Koagulation ab. Dies kann durch eine reaktionslimitierte SWNT-Aggregation, bei der nicht jeder Stoß zweier SWNTs zu einem Aggregat führt (eine der Grundannahmen der perikinetischen Koagulation) erklärt werden. Für eine weiterführende Diskussion sei auf die Literatur verwiesen,^[54,119] da obige Ergebnisse

ausreichend sind, um eine Aggregatgrößenabschätzung zu bestimmten Reaktionszeiten vorzunehmen. Damit ist ein Vergleich mit den Ergebnissen der folgenden Einzel-SWNT/Aggregat-Untersuchungen möglich. Für die Proben mit einer $OD = 1.4$ der Ausgangssuspension, die für die Einzelaggregatuntersuchungen hergestellt wurden (siehe Experimentalteil in Kapitel 4.2) ergibt sich eine charakteristische Aggregationszeit $\tau_C \approx 0.5$ s. Damit befindet man sich nach der zugelassenen Aggregationszeit von 360 s unter Berücksichtigung der nicht unerheblichen Standardabweichung der oben ermittelten Geschwindigkeitskonstante k_T ungefähr bei einem Zeitpunkt von $400 > \tau_C > 1000$. Dies wiederum bedeutet, dass bei den Einzelaggregatuntersuchungen eine breite Verteilung von Aggregatgrößen im Bereich von einigen 100- bis 1000-meren zu erwarten ist.

6.2 Ergebnisse und Diskussion der Einzel-Aggregatmessungen

Die PL-Mikroskopieaufnahmen in Abbildung 6.6 zeigen in a) zum einen ein repräsentatives Bild des monomeren SWNT-Ausgangsmaterials und zum anderen in b) eine PL-Abbildung der Probe, bei der vor der Geleinbettung durch Salzzugabe eine Aggregation initiiert wurde. Wie deutlich zu erkennen ist, werden bei der Referenzprobe viele kleine PL-Emissionsstellen abgebildet, die durch den verwendeten Emissionsfilter (980 ± 20 nm) und in guter Übereinstimmung mit der zu erwartenden Größe von 100-500 nm^[40,44,68] monomeren (6,5)-SWNTs zugeordnet werden können. Durch die Salzzugabe und die erlaubte Reaktionszeit von 360 s vor der Geleinbettung ändert sich dieses Abbild in b) zu wenigen, hellen NIR-emittierenden Clustern, wie es nach einer Aggregation zu erwarten ist.

Um aus den Ergebnissen der Aggregatmessungen, also den PL-Merkmalen der Aggregate, Schlüsse ziehen zu können, ist es notwendig eine Vergleichsprobe aus monomeren SWNTs zu untersuchen. Wie in Abbildung 6.7 am Bei-

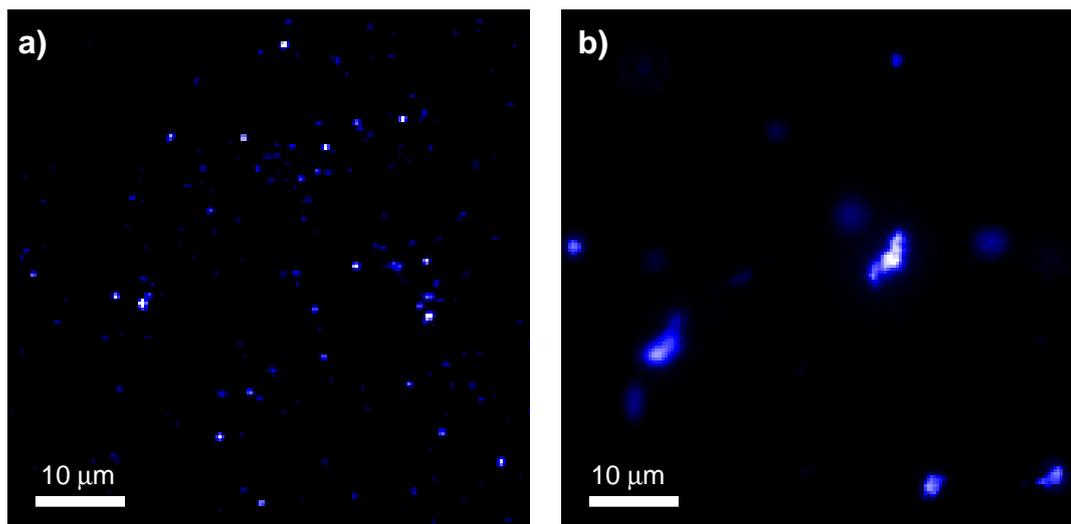


Abbildung 6.6: PL-Übersichtsbilder a) der Referenz- und b) der Aggregatprobe.

spiel eines Monomers dargestellt ist, werden sowohl die Monomere als auch die Aggregate durch ihre PL-Bilder und ihre spektral und zeitaufgelöste PL-Information charakterisiert. Wie Tabelle 6.2 zeigt, liegt im Durchschnitt das Emissionsmaximum λ_{PLmax} bei (980 ± 5) nm und die Emission aus dem ersten exzitonischen Zustand der (6,5)-SWNTs hat eine Halbwertsbreite Δ_{FWHM} von (19 ± 1) nm bei einer PL-Lebensdauer τ_{PL} von (19 ± 4) ps. Das Heranziehen des Durchschnittswerts ist sinnvoll, um dadurch einen Vergleich zur Ensemblemessung möglich zu machen, die immer einen Mischwert aus den Beiträgen der einzelnen SWNTs darstellt. Die geringfügige Abweichung bei der Wellenlänge des PL-Maximums lässt sich dabei einerseits durch die geringe Anzahl an untersuchten Monomeren erklären, andererseits sind die Einzel-SWNT-Messungen unbeeinflusst vom Vorhandensein einiger kleinerer Aggregate und Effekte wie Reabsorption im Ensemble. Die etwas breiteren PL-Spektren bei Ensemblemessungen ergeben sich unter anderem aus der Addition der Einzelspektren mit unterschiedlicher Emissionswellenlänge. Die PL-Lebensdauern, die durch eine monoexponentielle Anpassung ermittelt werden, sind kurz. Sie liegen damit aber im Erwartungsbereich bei Proben dieser Herstellungsart mit derartig kurzen SWNTs.^[45,48,120,121] Die Lebensdauer der Ensemblemessung hingegen wurde durch eine biexponentielle Anpassung bestimmt, die bei

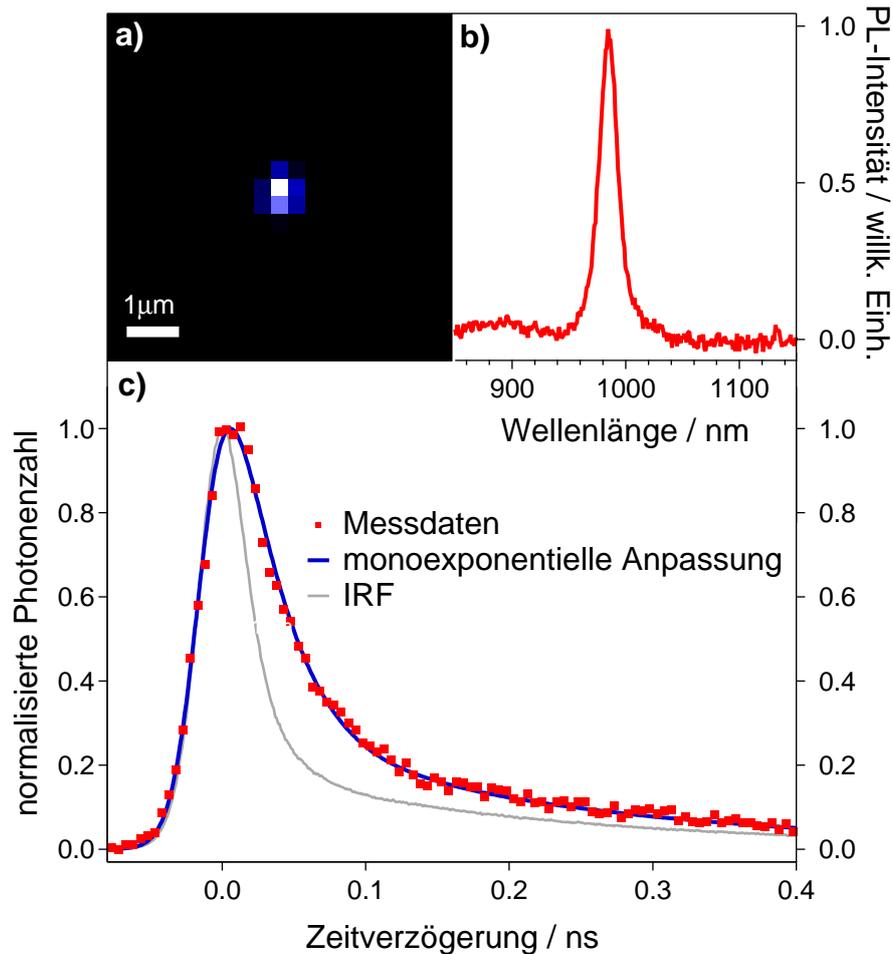


Abbildung 6.7: Die Untersuchung der PL-Emission am Beispiel eines Monomers. a) orstau aufgelöste Mikroskopieaufnahmen, b) spektrale Auflösung und c) zeitliche Auflösung der PL.

Anwendung auf die Einzel-SWNTs jedoch, wie auch von Gokus *et al.* beschrieben,^[122] keine wesentliche Verbesserung des Residuums zeigt.

Eine exemplarische Auswahl der PL-Bilder der untersuchten Aggregate ist in Abbildung 6.8 im Vergleich zum PL-Bild einer Monomer-SWNT dargestellt. Die PL-Intensität der gezeigten Aggregate ist auf die Monomerintensität normiert und die geplotteten Linienprofile geben das Vielfache der Monomerintensität an. Es mag auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, dass die durch Quenching beeinflusste PL-Emission der Aggregate zu einer höheren Gesamtintensität im Vergleich zu einem Monomer führt. Jedoch stellt diese Gesamtintensität eine Addition der Einzelbeiträge der im Aggregat zusammengelagerten, gequenchten einzelnen SWNTs dar. Dadurch wird, abhängig

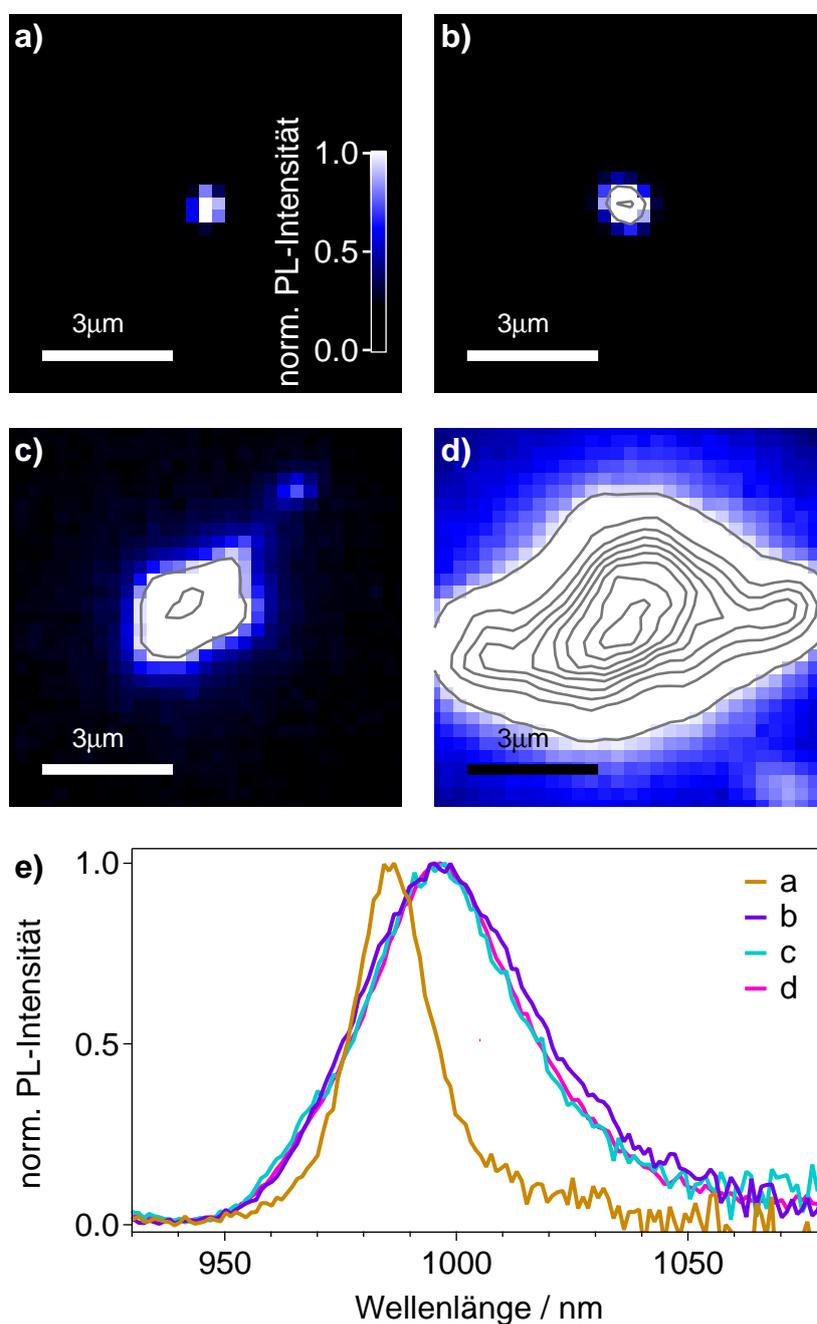


Abbildung 6.8: PL-Bilder von a) einem Monomer der Referenzprobe und b-d) Aggregaten unterschiedlicher Größe. Der Linienprofilplot bei den Aggregatabbildungen zeigt das Vielfache der Monomerintensität. e) Die korrespondierenden PL-Spektren der oben dargestellten Objekte.

# Monomer	$\lambda_{\text{PLmax}} / \text{nm}$	$\Delta_{\text{FWHM}} / \text{nm}$	$\tau_{\text{PL}} / \text{ps}$
1	979.3	20.1	18
2	980.0	19.3	18
3	985.8	19.7	25
4	972.6	19.0	18
5	984.6	19.6	14
6	979.2	17.9	21
Ensemble	983.8	26.4	22

Tabelle 6.2: Ermittelte Werte für die Wellenlänge des Emissionsmaximums, die Halbwertsbreite und die PL-Lebensdauern der untersuchten Monomere.

vom Ausmaß des Quenchingeffekts, ab einer bestimmten Aggregatgröße die Intensität der Emission wieder größer als bei einem Monomer.

Während sich die Größe und Emissionsintensität der Aggregate also stark unterscheidet, zeigen die normierten PL-Spektren der Aggregate keine deutlichen Unterschiede untereinander, wie in Abbildung 6.8e) zu erkennen ist. Im Hinblick auf die monomere Referenz ist jedoch eine starke Rotverschiebung und Verbreiterung festzustellen. Dies gilt, wie Abbildung 6.9 zeigt, für sämtliche untersuchten Aggregate unabhängig von ihrer Intensität. Die über alle Aggregate gemittelte Wellenlänge des Emissionsmaximums liegt bei (996.1 ± 0.8) nm und ist demnach um ca. 16 nm bzw. 20 meV rotverschoben. Damit einher geht eine Verbreiterung des Emissionspeaks um ca. 22.5 nm auf (41.8 ± 2.2) nm. Diese beiden signifikanten spektralen Effekte der Aggregation von SWNTs sollen zunächst im folgenden Abschnitt diskutiert werden, bevor im darauffolgenden Abschnitt auf die Lebensdauermessungen und einer daraus folgenden Näherung der Aggregatgröße und die Bestimmung der

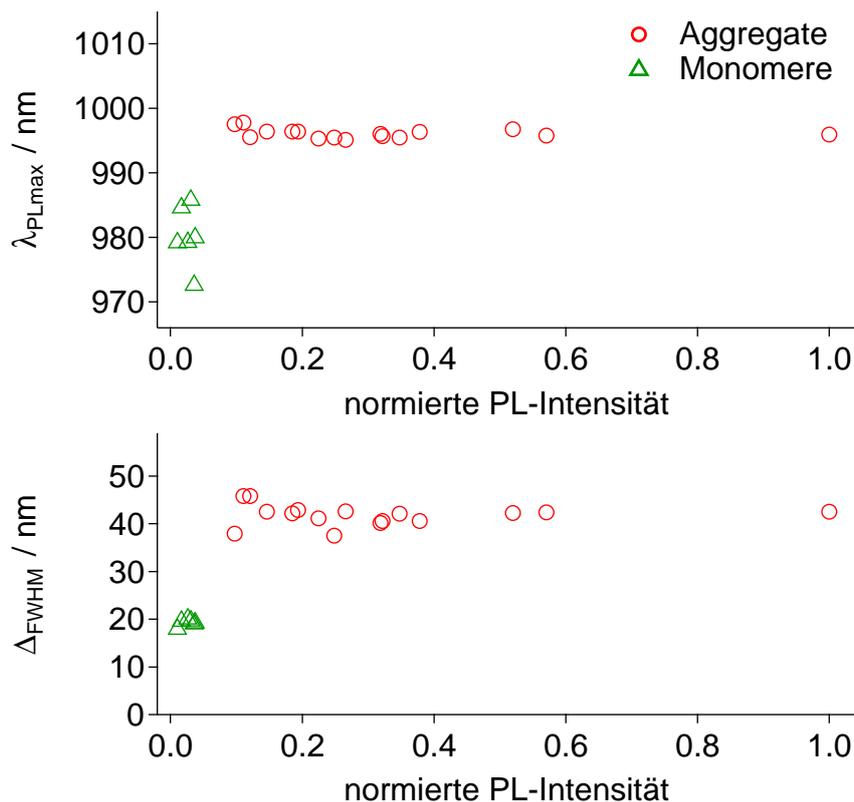


Abbildung 6.9: Wellenlängen der PL-Maxima und Halbwertsbreiten der untersuchten Aggregate und Monomere in Abhängigkeit ihrer Emissionsintensität.

intra-Aggregat SWNT-Dichte eingegangen wird.

6.2.1 Spektrale Verschiebung und Verbreiterung nach Aggregation

Für die Erklärung bzw. theoretische Näherung von Änderungen der Absorptions- und Emissionsenergie bei exzitonisch angeregten Zuständen nach Aggregation existieren verschiedene Ansätze. In der supramolekularen Chemie sind in diesem Zusammenhang die sogenannten J-Aggregate bekannt, benannt nach einem ihrem Entdecker Jelley.^[123–125] Hierbei ist, wie auch bei den SWNT-Aggregaten, eine Rotverschiebung zu beobachten, die bis zu einigen hundert meV betragen kann.^[126] Es existieren jedoch mehrere Gründe, warum eine Anwendung dieses Modells aus der supramolekularen Chemie auf die Aggregation von SWNTs schwierig ist. Zum einen wird sowohl aus

theoretischen^[127] als auch aus experimentellen Untersuchungen^[123–126] deutlich, dass bei Anregung und Emission des exzitonischen Zustandes neben der Rotverschiebung zugleich eine Verringerung der Linienbreite zu erwarten ist, unter der Annahme einer starken Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Dies ist mit der hier beobachteten starken Linienverbreiterung

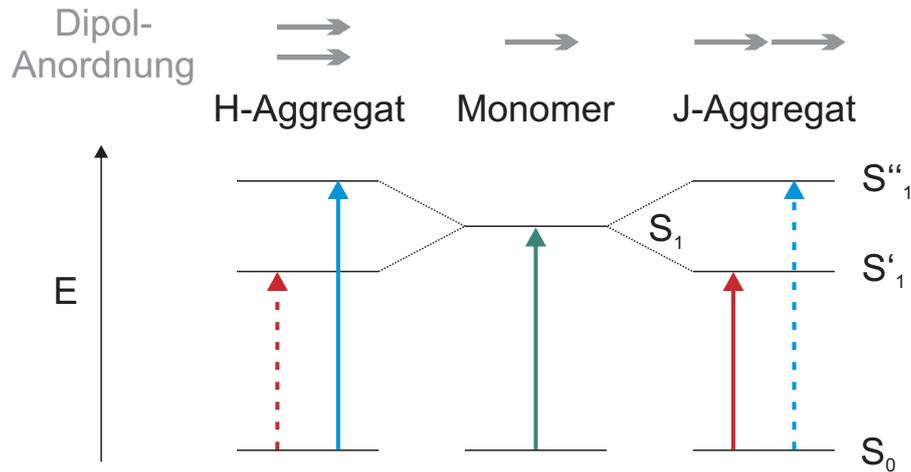


Abbildung 6.10: Aufspaltung des angeregten, exzitonischen Zustandes bei Aggregation. In Abhängigkeit des Aggregattyps, also der Anordnung der Exziton-Dipole zueinander, sind bestimmte Übergänge verboten (gestrichelte Pfeile).

der SWNT-Aggregat-Emission nicht vereinbar. Zum anderen geht aus theoretischen Untersuchungen hervor, dass die Anordnung der im Aggregat wechselwirkenden Dipole bei J-Aggregaten einer Kopf-Schwanz-Geometrie gehorchen sollte (vergleiche Abbildung 6.10).^[127] Die Anordnung von SWNTs im Aggregat und damit auch die Ausrichtung der durch exzitonische Anregung entstehenden Dipole (vergleiche Kapitel 2) ist jedoch eher als parallel zu vermuten. Denn es ist theoretisch zu erwarten, dass sich die SWNTs aufgrund der starken SWNT-SWNT-Wechselwirkung parallel zueinander anordnen. Dies wiederum würde aber zu den auch in Abbildung 6.10 gezeigten H-Aggregaten führen, bei denen jedoch eine Blauverschiebung des exzitonischen Zustandes beobachtet wird (hypsochrom \Rightarrow H-Aggregat), da der rotverschobene Zustand, der bei der Aufspaltung auftritt, nach dem exzitonischen Wechselwirkungsmodell von Kasha einem Übergangsverbot unterliegt.^[127] Die Grenzen der Anwendbarkeit des von Kasha vorgestellten Modells werden jedoch kontrovers diskutiert,^[126,128,129] so dass vermutlich

auch bei einer nicht-Kopf-zu-Schwanz-Geometrie aber dafür zueinander versetzten Anordnung (ähnlich einer Ziegelmauer) ebenso die Effekte von J-Aggregaten auftreten können.^[128] Das theoretische Modell der J-Aggregate gilt explizit nur für Exzitonen des Frenkel-Typs,^[127] also stark gebundenen Exzitonen, die deswegen eine kleine räumliche Ausdehnung aufweisen. Die starke Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch ist zwar auch in SWNTs gegeben, jedoch lässt die Größe eines Exzitons, welches sich über eine komplette Einheitszelle oder sogar darüber hinaus erstreckt^[13,31,38,101–103] eher auf ein Wannier-Typ Exziton schließen. Eine direkte Anwendung der oben vorgestellten Theorie ist also, zusätzlich zur nicht in Einklang zu bringenden Linienverbreiterung, schwierig.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der Rotverschiebung einschließlich Linienverbreiterung stellt ein stattfindender Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) dar. Auf ein SWNT-Aggregat, wie es im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, bezogen müsste eine (6,5)-SWNT optisch angeregt werden und vor der strahlenden oder nichtstrahlenden Rekombination des Exzitons als Donor die Energie auf eine benachbarte Akzeptor-(6,5)-SWNT übertragen. Da durch die sehr kleine Stokes-Verschiebung (vergleiche Kapitel 2) die Absorptions- und Emissionsbanden einer (6,5)-SWNT überlappen, wäre dies energetisch gesehen möglich. Die Quantenausbeute bzw. die Effizienz des Energietransfers zu bestimmen fällt schwer, da durch die Gegenwart der benachbarten SWNT zusätzliche Quenchingstellen induziert werden können, wodurch weitere nichtradiative Zerfallskanäle entstehen. Lefebvre *et al.* beobachten dies an Aggregaten aus verschiedenen halbleitenden SWNTs und messen eine Rotverschiebung von ca. 20 meV, was gut zu den obigen Ergebnissen passt.^[106] Des Weiteren wird auch eine zunehmende Linienverbreiterung hin zu größeren n-meren beobachtet. Da Lefebvre *et al.* jedoch nur bis maximal Tetrameren experimentelle Daten veröffentlicht haben,^[106] kann eine Abschätzung der Linienbreite bei sehr hohen n-meren, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, nicht gelingen. Festzuhalten ist, dass sowohl räumliche Nähe als auch energetische Lage des S_1 -Exzitons den FRET prinzipiell ermöglichen und auch die spektrale Verschiebung und die Lini-

enverbreiterung mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang bringen. Die Exzitontransferzeit für FRET wird von Lefebvre *et al.* auf < 10 ps abgeschätzt.^[106] Betrachtet man die in Abbildung 6.11 dargestellten PL-Lebensdauern der Aggregate, so würde sich auch diese Annahme sinnvoll auf die Ergebnisse übertragen lassen, da sich die PL-Lebensdauern der Monomere von ~ 19 ps auf einen wiederum nicht von der Aggregatgröße abhängigen Wert von (2 ± 1) ps verringern. Jedoch ist die PL-Lebensdauer in großen Aggregaten nicht allein durch die größere FRET-Rate beschnitten, sondern auch durch die oben erwähnten zusätzlichen nichtstrahlenden Desaktivierungsmöglichkeiten, die bei Aggregation auftreten.

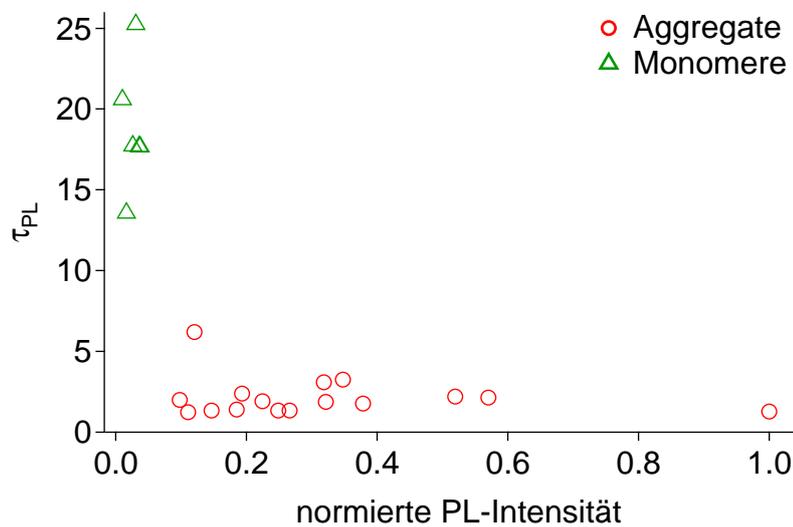


Abbildung 6.11: Gemessene PL-Lebensdauern der Aggregate und der monomeren Vergleichsprobe. Die durchschnittliche Aggregatlebensdauer von ~ 2 ps liegt an oder unter der gerätebedingten Auflösungsgrenze.

Die veränderte dielektrische Konstante der SWNT-Umgebung im Aggregat ist eine weitere Möglichkeit die auftretende Rotverschiebung zu erklären. Der dabei prinzipiell wirkende Effekt ist eine veränderte Elektron-Loch-(e-h)-Abschirmung der im Exziton gebundenen Ladungen. Dadurch wird die Bindungsenergie des Exzitons variiert und dadurch sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsenergie verändert. Miyauchi *et al.* folgern aus experimentell bestimmte Werten für SWNTs verschiedener Durchmesser den folgenden Zusammenhang zwischen der spektralen Verschiebung der Absorptionsenergie des ersten exzitonischen Zustandes δE_{ABS} und der dielektrischen Konstante

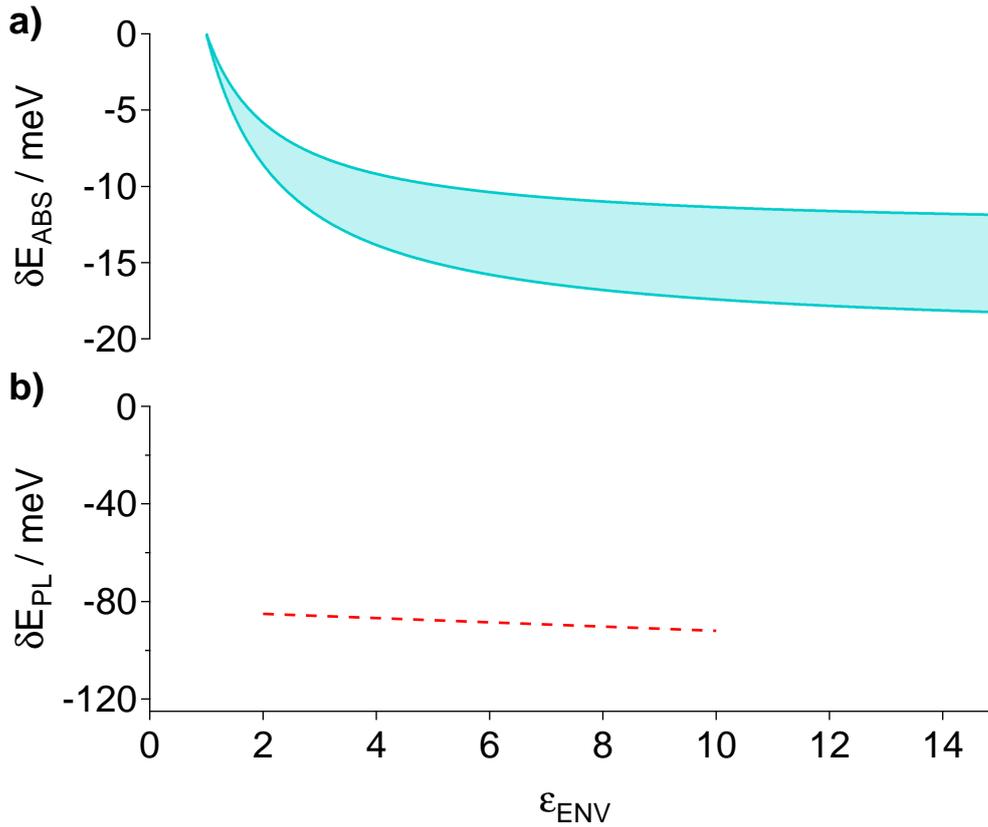


Abbildung 6.12: Modelle zur Abhängigkeit der Energie des ersten exzitonischen Zustandes von der dielektrischen Konstante der Umgebung aus Literaturstellen, korrigiert für (6,5)-SWNTs. a) in Bezug auf die Absorptionsenergie^[105] und b) auf die PL-Emissionsenergie (gezeigt ist die angepasste Kurve).^[104].

der SWNT-Umgebung ϵ_{ENV} :^[105]

$$\delta E_{ABS} = \frac{-A_{nm}(\epsilon_{ENV} - 1)}{\epsilon_{ENV}(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{VAC}) + 0.667} \quad (6.16)$$

Hierbei ist A_{nm} die Steigung von δE_{ABS} im linear verlaufenden Bereich bei kleinen ϵ_{ENV} , ϵ_{∞} die Nettopermittivität einer Röhre mit einer Umgebung mit unendlicher Permittivität und ϵ_{VAC} die Nettopermittivität einer Röhre im Vakuum. Diese Werte sind vom Durchmesser der betrachteten Chiralität abhängig. Eine Extrapolation der von Miyauchi für leicht größere Durchmesser im Vergleich zur (6,5)-SWNT bestimmten Trends führt unter Einbeziehung der angegebenen Fehlerbereiche zu der in Abbildung 6.12a) dargestellten Abhängigkeit von δE_{ABS} von ϵ_{ENV} . Da ϵ_{ENV} in einem SWNT-Aggregat nicht größer als ≈ 5 werden kann, da dies in etwa der dielektrischen Konstante ei-

ner SWNT entspricht, ^[56,130] liegt die experimentell beobachtete Verschiebung der PL-Emissionsenergie der (6,5)-Aggregate von ca. 20 meV außerhalb des Fehlerbereichs der Theorie von Miyauchi *et al.*. Hierbei ist jedoch nicht der Fehler berücksichtigt, der durch die Extrapolation hin zu dem sehr kleinen Durchmesser der (6,5)-SWNT entstehen mag. Des Weiteren stützt sich die Theorie auf experimentelle Daten der Absorption. Literatur hinsichtlich einer Veränderung der Stokes-Verschiebung bei variierender dielektrischer Konstante der Umgebung findet sich nicht und bleibt dadurch spekulativ.

Betrachtet man jedoch experimentelle Daten der energetischen Verschiebung der PL, so stößt man auf wesentlich größere Werte für (6,5)-SWNTs von knapp 100 meV im Bereich einer relativen dielektrischen Konstante der Umgebung von 4 bis 10 (vergleiche Abbildung 6.12b). ^[104] Der Bereich von kleinen ϵ_{ENV} wird in dieser Anpassung an die experimentellen Daten leider nicht berücksichtigt. Nimmt man Bezug auf den maximalen Wert in Aggregaten von $\epsilon_{ENV} \approx 5$, so spricht die im Rahmen der (6,5)-Aggregate beobachtete spektrale Verschiebung von 20 meV für eine nicht dichtgepackte SWNT-Aggregatstruktur, da man dann Verschiebungen im Bereich von etwa 85 meV erwarten sollte. Batista *et al.* beobachten außerdem eine Abnahme der PL-Intensität von SWNTs unter dem Einfluss höherer dielektrischer Konstanten. Dieser Trend kann auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (6,5)-Aggregaten beobachtet werden. Aggregatgrößenunabhängig und dadurch eine gleichförmige Aggregatzusammensetzung nahelegend ermittelt sich aus den oben gezeigten TCSPC-Daten (vergleiche Abbildung 6.11 und Gleichung 2.22) in guter Übereinstimmung mit den Ensemblemessungen eine Abnahme der PL-Intensität um den Faktor 10. Dies – in Zusammenhang mit der von Batista *et al.* ermittelten Proportionalität der PL-Intensität zu $\epsilon_{ENV}^{-1/2}$ – ^[104] würde für eine um den Faktor 100 höhere dielektrische Umgebungskonstante im Aggregat im Vergleich zur monomeren SWNT mit Tensidhülle sprechen. Dieser Wert ist unmöglich hoch und zeigt wiederum, dass die spektralen Merkmale nicht nur durch die dielektrische Umgebung beeinflusst werden, sondern auch Effekte wie zusätzliche nichtstrahlende Desaktivierungskanäle im Aggregat eine wichtige Rolle spielen.

Die letzte Möglichkeit der Erklärung einer Rotverschiebung die hier vorgestellt werden soll, ist das Modell des Exziton-Tunnelns, welches von Crochet *et al.* beschrieben wird.^[56] Bei den Untersuchungen an kontrolliert aggregierten halbleitenden SWNTs wurde festgestellt, das FRET als alleinige Erklärung für die beobachteten spektralen Verschiebungen und die Verbreiterung des PL-Linienprofils nicht zutreffend sein kann. Es wird das Modell eines von einer SWNT zu einer anderen im Aggregat befindlichen SWNT tunnelnden Exzitons vorgeschlagen, wodurch sich eine starke Rotverschiebung und Linienverbreiterung ergibt. Die beiden Effekte entstehen theoretischen Berechnungen zufolge durch die Aufspaltung der vier Singulett-Exziton-Zustände in zwei Dublett-Zustände, die unterschiedliche Energien besitzen, was sich durch eine Anpassung der PL-Spektren, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzt, belegen lässt. Die Aufspaltung der PL-Banden in zwei Komponenten kann bei den hier untersuchten (6,5)-Aggregaten nicht festgestellt werden, jedoch könnte dies in Verbindung mit einer Heterogenität der Aggregatprobe zu der beobachteten starken Linienverbreiterung führen. Die energetischen Beträge der spektralen Verschiebung von Crochet *et al.* sind in Bezug auf die hier gemessenen PL-Spektren zu groß, jedoch wird dabei eine erhebliche Unsicherheit aufgrund der theoretischen Grundannahmen von einer Größenordnung angegeben,^[56] so dass die Aussagekraft eines Vergleichs hinfällig ist. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die dortigen Aggregate durch Entfernung des Tensids durch Dialyse reaggregiert wurden und dadurch eventuell anders aufgebaute SWNT-Aggregate entstehen als bei der hier vorliegenden Aggregation durch Salzzugabe. Außerdem handelt es sich um Ensemblemessungen, so dass die untersuchten, durch DGU aufgetrennten Aggregatfraktionen keine klare Größenordnung erlauben, da jede Fraktion eine breite Verteilung von Aggregatgrößen und verbliebenen Monomeren darstellt. Dadurch sind die größenabhängigen Schlussfolgerungen vermutlich fehlerbehaftet.

Zusammenfassend in Bezug auf die bei den (6,5)-SWNT-Aggregaten beobachtete spektrale Verschiebung und Verbreiterung der PL-Merkmale muss gesagt werden, dass eine einfache Erklärung der Phänomene versagt. Wie obige, vergleichende Literaturstudie zeigt, existiert kein bekannter Effekt, der alle

auftretenden Aspekte in sich vereint. Bei Abwägen der Übereinstimmungen der Messwerte mit den vorgestellten Modellen liegt aber der Schluss nahe, dass eine Kombination aus FRET und veränderter Abschirmung durch veränderte Permittivität der Umgebung für die ermittelten Effekte auf die PL-Merkmale verantwortlich ist. J-Aggregat-Verhalten kann aufgrund der starken Linienverbreiterung ausgeschlossen werden. Das für Exziton-Tunneln typische, aus zwei Komponenten aufgebaute PL-Spektrum ist in den Messungen nicht eindeutig auffindbar und die veröffentlichte Genauigkeit des Betrages der energetischen Verschiebung lässt keine Zuordnung zu diesem Effekt zu. Die Umgebungsänderung inklusive Permittivitätsänderung findet im Aggregat aber definitiv statt, weswegen eine Auswirkung auf Exziton-Bindungsenergie und Größe der Bandlücke zu erwarten ist (vergleiche Abbildung 2.9). Die Differenz in den absoluten Beträgen der energetischen Verschiebungen lässt sich durch einen zusätzlichen FRET erklären, der in Anbetracht des SWNT-SWNT-Abstandes im Aggregat und der geringen Stokes-Verschiebung stattfinden kann.

6.2.2 Aggregatgröße und SWNT-Dichte

Sowohl die Rotverschiebung als auch die Verbreiterung der PL-Spektren und die PL-Lebensdauern sind nicht abhängig von der Größe der untersuchten Aggregate (vergleiche Abbildungen 6.8, 6.9 und 6.11). Dies spricht dafür, dass sich weder die SWNT-SWNT-Wechselwirkung noch die mikroskopische Struktur der Aggregate bei der Entwicklung hin zu größeren Clustern ändert. Dies ist für diffusions- und reaktionslimitierte Aggregationsregime zu erwarten, da Untersuchungen zeigen, dass dort lockere Aggregate mit zum Teil hoher Selbstähnlichkeit, d.h. fraktale Systeme entstehen können.^[131,132] Eine solche Aggregatstruktur spricht wiederum dafür, dass in den Aggregaten keine dichtgepackten SWNT-Bündel vorliegen, sondern eine geringere intra-Aggregat SWNT-Dichte zu erwarten ist.

Auch die Aggregatquantenausbeute von 10% im Vergleich zum Monomer kann dadurch erklärt werden, denn bei einer dichten Packung im Aggregat

wäre zu erwarten, dass die Quantenausbeute bei großen Aggregaten noch deutlich stärker verringert sein sollte.^[12,55] Im Folgenden soll aus den gewonnenen PL-Daten die SWNT Dichte im Aggregat abgeschätzt werden. Hierzu

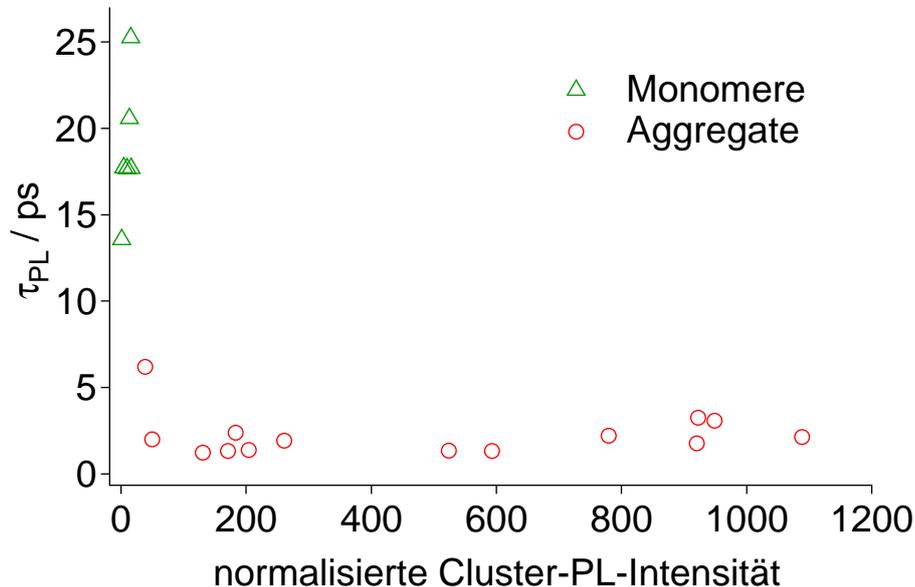


Abbildung 6.13: PL Lebensdauern aufgetragen gegen die normalisierte PL Intensität der Aggregate. Die Normalisierung erfolgt bezüglich der durchschnittlichen, gequenchten Monomerintensität und spiegelt damit eine Näherung der im Aggregat vorhandenen SWNT-Anzahl wider.

benötigt man erstens die Anzahl der im Aggregat befindlichen SWNTs und zweitens das Volumen des Aggregats. Um näherungsweise die Anzahl der SWNTs im Aggregat zu bestimmen, wird die durchschnittliche PL-Intensität der untersuchten Monomere aus der Referenzprobe ermittelt. Da aus den PL-Lebensdauer-messungen ein Quenching im Aggregat auf 10% der Monomerintensität berechnet werden kann, wird die durchschnittliche Monomerintensität dahingehend korrigiert und spiegelt nun die Intensität einer im Aggregat befindlichen, gequenchten SWNT wider. Teilt man nun die gemessene Gesamtintensität des jeweiligen Aggregats durch diesen Wert, so erhält man die Anzahl der darin befindlichen SWNTs. Diese Anzahl wird beispielhaft in Abbildung 6.13 verwendet, um die PL-Lebensdauern diesbezüglich aufzutragen. Zu erkennen ist, dass die untersuchten Aggregate ausgedrückt als n-mere eine breite Größenverteilung im Bereich von ca. 50- bis 1000-mere aufweisen. Es muss angemerkt werden, dass diese Werte durch die Fehlerfort-

pflanzung aus der Bestimmung der durchschnittlichen Monomerintensität als $(n \pm 0.4n)$ -mere zu betrachten sind. Hinzu kommt der nur schwer zu quantifizierende Fehler bei der nahe der Auflösungsgrenze befindlichen Lebensdauer, der sich auf den Quenchingfaktor auswirkt. Nichtsdestotrotz sind die berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit demjenigen, der aus der angewandten Aggregationszeit in Kombination mit der aus Ensemblemessungen ermittelten charakteristischen Aggregationszeit τ_C zu erwarten ist (Vergleiche Kapitel 6.1).

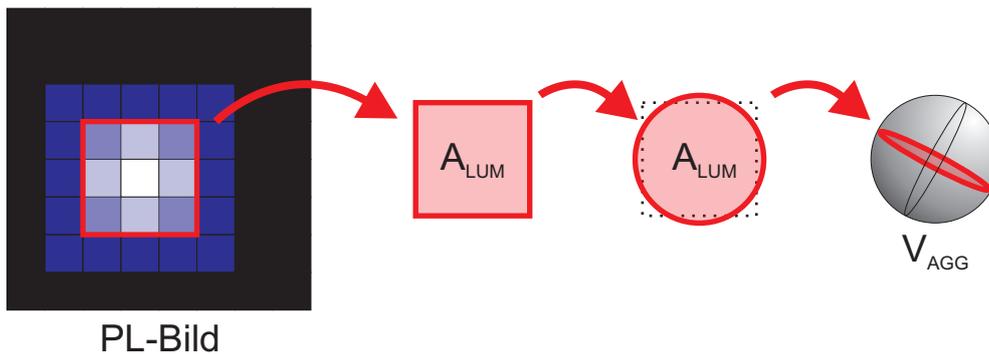


Abbildung 6.14: Methode zur Berechnung des Aggregatvolumens aus der 2D-PL-Abbildung eines SWNT-Aggregats. Für nähere Erklärung siehe Haupttext.

Um das Volumen der untersuchten Aggregate zu nähern, werden die PL-Bilder der Aggregate ausgewertet. Hierbei werden die Pixel innerhalb eines Aggregates gezählt, deren Intensität über einem Schwellenwert liegt. Der Schwellenwert müsste eigentlich wiederum bei $1/10$ der durchschnittlichen Monomerpixelhelligkeit liegen, jedoch ist dies durch das gegebene Signal-Rausch-Verhältnis der PL-Bilder nicht möglich. Deswegen wird der Schwellenwert bei 40% der durchschnittlichen Monomerintensität gewählt, was den bestmöglichen Kompromiss zwischen Nähe am gewünschten Wert und Abgrenzbarkeit vom Rauschen darstellt. Ein Pixel entspricht durch die gewählte Vergrößerung am Mikroskop einer bestimmten Fläche. Daher kann aus der Pixelanzahl eine Gesamtfläche des Aggregatkörpers A_{LUM} berechnet werden. Nimmt man in erster Näherung sphärische Aggregate an, so lässt sich aus der abgebildeten Fläche ein Aggregatvolumen V_{Agg} durch den Zusammenhang $V_{Agg} = 4/3\pi^{-1/2}A_{LUM}^{3/2}$ berechnen. Diese Vorgehensweise ist nochmals in Abbildung 6.14 dargestellt.

Trägt man nun die oben berechnete SWNT-Anzahl pro Aggregat gegen die Aggregatgröße auf, so erhält man einen nahezu linearen Verlauf, wie in Abbildung 6.15 zu erkennen ist. Dieser lineare Verlauf bestätigt, dass sowohl λ_{PLmax} als auch Δ_{FWHM} und τ_{PL} einen – wie bereits weiter oben dargestellt – PL-Intensitäts- und damit aggregatgrößenunabhängigen Verlauf zeigen. Dadurch

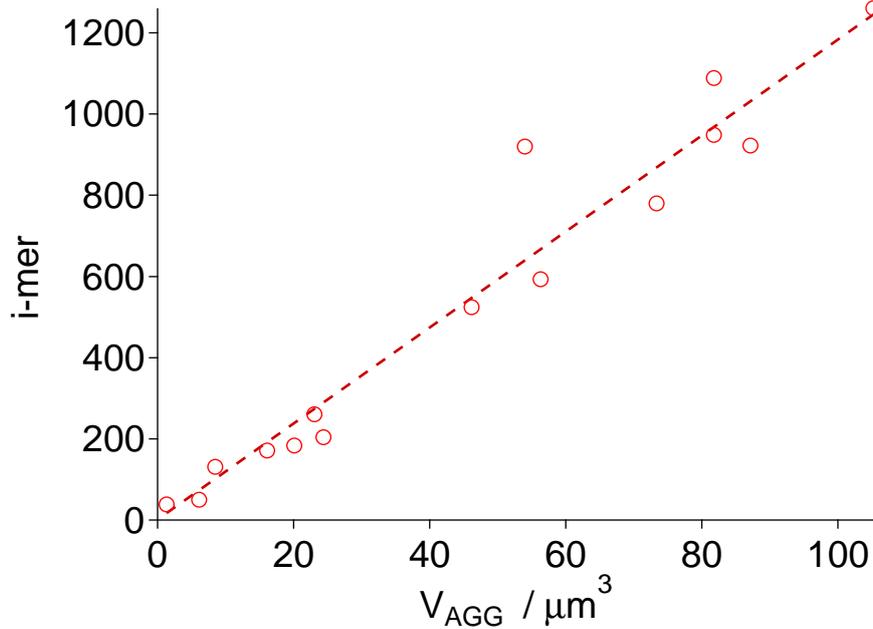


Abbildung 6.15: Aggregatvolumen der untersuchten n-mere mit linearer Anpassung.

wird auch die weiter oben erwähnte Annahme eines gleichmäßigen inneren Aufbaus der Aggregate bekräftigt. Aus der Steigung der linearen Anpassung lässt sich nun die intra-Aggregat SWNT-Dichte ablesen, also die Anzahl der SWNTs pro Aggregatvolumeneinheit. Diese liegt unter der Annahme von 250 nm langen SWNTs^[40,44,68] bei ≈ 12 SWNTs pro μm^3 . Dies entspricht einer sehr offenen und locker gepackten Aggregatstruktur. Eine dichte Packung aus SWNTs hätte eine um fünf Größenordnungen höhere Anzahl an SWNTs pro Volumeneinheit. Eine solche SWNT-Dichte könnte ein Hinweis auf eine mögliche fraktale Struktur sein, die bei reaktions- und diffusionslimitierter Aggregation auftreten kann. Die lockere Struktur wird auch durch die vorhandene Restemissionsintensität der Aggregate bestätigt.

6.3 SWNT-Aggregationszustand in HeLa-Zellen

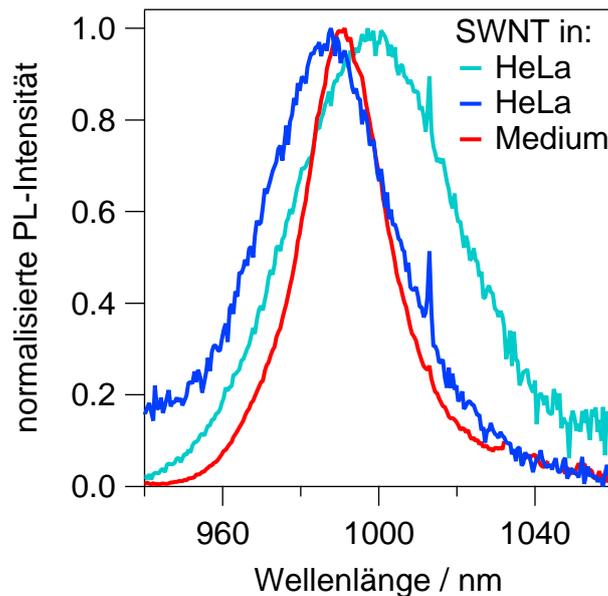
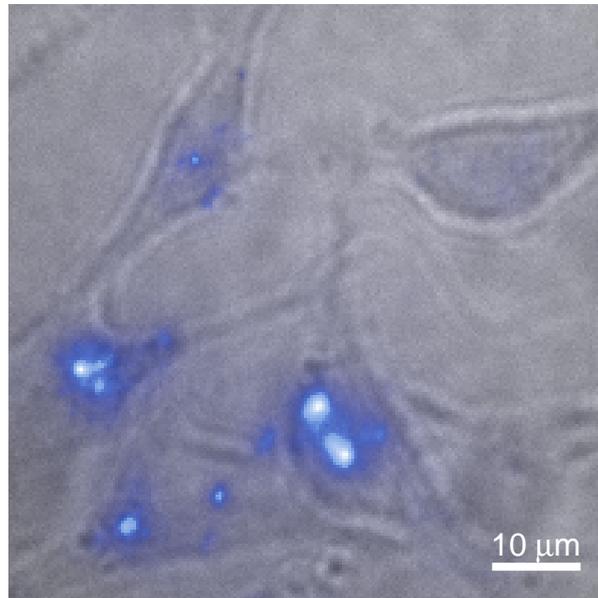


Abbildung 6.16: SWNT-PL in HeLa-Zellen mit PL-Spektren zweier internalisierter SWNT-Cluster und freien SWNTs im Zellmedium.

Durch die im vorherigen Abschnitt bestimmten und diskutierten PL-Eigenschaften der Aggregate wird deutlich, dass sich die gefundenen, größenunabhängigen Effekte wie z. B. Rotverschiebung, Linienverbreiterung und PL-Lebensdauern als Referenzsystem eignen. Wie in der Einleitung des Kapitels beschrieben, existieren viele potentielle Anwendungsgebiete für Kohlen-

stoffnanoröhren, bei denen der Aggregationszustand zwar einerseits relevant, andererseits jedoch nicht eindeutig bestimmt ist, so z. B. bei biomedizinischen Anwendungen. Deswegen soll im Folgenden versucht werden aus den spektralen Merkmalen von ehemals monomeren SWNTs, die von HeLa-Zellen internalisiert wurden, Schlussfolgerungen hinsichtlich des Aggregationszustandes nach der Endocytose zu ziehen.

Über den Aufnahmeprozess durch die Zelle soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden, sondern es sei auf Literatur verwiesen.^[80] Für die Untersuchungen mit HeLa-Zellen wurden 10 SWNT-Cluster innerhalb von HeLa-Zellen durch PL-Bilder, PL-Spektren und PL-Lebensdauermessungen charakterisiert um die Ergebnisse einerseits mit denen einer Vergleichsprobe aus freien SWNTs im Zellmedium und andererseits mit dem oben vorgestellten Referenzsystem zu vergleichen. Die Bezeichnung SWNT-Cluster wird hier verwendet, da noch nicht gesagt werden kann, ob es sich um eine Gruppe aus Monomeren oder doch um Aggregate handelt. Die HeLa-Zellen, wie sie in Abbildung 6.16 mit einem Overlay des NIR-Signals der SWNTs dargestellt sind, wurden durch Beleuchtung mit einer Weißlichtlampe in Transmission auf den Detektor abgebildet. Auf den PL-Bildern ist zu erkennen, dass sich die SWNTs im Inneren der Zelle befinden, da bei einer bloßen Anlagerung an die Zellmembran zu erwarten wäre, dass sich dies im PL-Bild auch an den Rändern der Zelle widerspiegelt. Des Weiteren wurde kürzlich durch konfokale Aufnahmen gezeigt, dass SWNTs durch Endocytose internalisiert werden.^[133] Aus den ebenfalls abgebildeten PL-Spektren lässt sich erkennen, dass eine Verbreiterung der Emissionsbande auftritt, die spektrale Verschiebung jedoch uneinheitlich ist. Die Daten sämtlicher untersuchter SWNT-Cluster sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Während die Linienverbreiterung um durchschnittlich 18 nm der des Aggregat-Referenzsystems (zur Erinnerung: 22.5 nm) sehr gut entspricht, finden sich bei λ_{PLmax} und τ_{PL} deutliche Diskrepanzen. So zeigen zwar sämtliche untersuchten Cluster eine spektrale Verschiebung, jedoch uneinheitlich batho-, als auch hypsochrom. Gemittelt über alle Cluster ist das PL-Spektrum um nur 1 nm rotverschoben ($\overline{\lambda_{\text{PLmax}}} = (994.5 \pm 3.5) \text{ nm}$), wobei der Vergleichswert der freien SWNTs im Zellmedium innerhalb der

# Cluster	$\lambda_{\text{PLmax}} / \text{nm}$	$\Delta_{\text{FWHM}} / \text{nm}$	$\tau_{\text{PL}} / \text{ps}$
1	1000.7	35.2	12
2	991.7	38.6	4
3	996.2	53.7	6
4	995.5	37.3	8
5	990.8	38.4	4
6	997.8	48.9	5
7	990.8	45.4	6
8	990.7	41.7	4
9	997.5	47.9	6
10	993.5	44.3	4
∅ freie SWNT	993.4	25.5	14

Tabelle 6.3: Ermittelte Werte für die Wellenlänge des Emissionsmaximums, die Halbwertsbreite und die PL-Lebensdauern der untersuchten SWNT-Cluster innerhalb von HeLa-Zellen und die Durchschnittswerte von freien SWNTs im Zellmedium.

Standardabweichung liegt. Die PL-Lebensdauern zeigen bei den Clustern eine deutliche Verminderung und damit auch ein Quenching im Vergleich zu freien SWNTs um 60%. Dies ist jedoch weniger stark ausgeprägt als beim Aggregat-Referenzsystem und auch die absoluten Werte sind im Mittel um das dreifache höher und weisen, wie auch alle anderen PL-Merkmale, eine größere Varianz auf. Daraus kann man einerseits den Schluss ziehen, dass der innere Aufbau der SWNT-Cluster nach Zellaufnahme insgesamt nicht die selbstähnlichen Strukturen wie die der Aggregate des Referenzsystems widerspiegelt. Damit kann auch ausgeschlossen werden, dass sich alle SWNTs im

Inneren der HeLa-Zellen zu solchen Aggregaten zusammenlagern. Andererseits kann die Möglichkeit der teilweisen Aggregation mit den gewonnenen Daten nicht ausgeschlossen werden. Denn sowohl das Quenching, als auch die breiten PL-Merkmale könnten durch eine Mischung aus monomeren und aggregierten SWNTs innerhalb der Zelle hervorgerufen werden. Eine andere Erklärung für die Entwicklung der PL-Merkmale nach Zelleintritt wäre durch die Veränderungen des pH-Wertes zu finden. Bei und nach der Endocytose befinden sich die aufgenommenen SWNTs in Endo- bzw. Endolysosomen, welche ein saureres Milieu aufweisen als das Zellmedium.^[80,133] Durch den niedrigeren pH-Wert unterliegen die SWNTs stärkerem Doping und sollten dementsprechend auch ihre PL-Merkmale hin zu breiteren Spektren und kürzeren Lebensdauern verändern, wobei sie trotzdem als Monomere vorliegen würden.^[37,134]

Vergleicht man also durch Zellen internalisierte SWNTs mit dem im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Aggregat-Referenzsystem, so finden sich zwei Kernaussagen. Erstens kann sicher festgestellt werden, dass monomere SWNTs bei der Aufnahme in Zellen nicht vollständig aggregieren. Zweitens kann aber auch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass dies teilweise passiert. Da für die beobachteten PL-Merkmalsänderungen sowohl eine Erklärung durch eine teilweise Aggregation als auch eine schlüssige Erklärung für Monomere existiert. Weitere Untersuchungen des Verhaltens von DNA-stabilisierten SWNTs unter verschiedenen pH-Werten könnten hierüber Aufschluss geben.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Anwendung von Einzel-Aggregat-Mikroskopie zur Charakterisierung der PL-Eigenschaften von SWNT-Aggregaten konnte ein größenunabhängiges Verhalten der Emissionsmerkmale der Aggregate festgestellt werden. Die durch Salzzugabe erzeugten Aggregate zeigen in ihrer ermittelten Größe eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die durch kinetische Mo-

delle aus Ensemblemessungen vorhergesagt werden. Die oben beschriebenen Ergebnisse geben starke Hinweise auf eine lockere, gleichmäßige Aggregatstruktur mit möglicherweise fraktalem Charakter der Aggregate, was auch die hohe Restintensität der PL erklärt. Auch die bestimmte intra-Aggregat SWNT Dichte von 12 SWNTs pro μm^3 passt zu diesen Annahmen. Die unabhängig von der Aggregatgröße auftretende Rotverschiebung um 20 meV und Verdopplung der Linienbreite der PL Spektren kann durch ein Zusammenwirken verschiedener Effekte, wie Änderung der dielektrischen Konstante der Umgebung und FRET erklärt werden. In Kombination mit der signifikanten Verminderung der PL-Lebensdauern auf $1/10$ der Monomer-PL-Lebensdauern können die festgestellten Werte als Referenzsystem für Aggregation in SWNT-Proben unterschiedlichster Art dienen. Dies wurde auf von HeLa-Zellen internalisierte SWNTs angewendet, wobei hier noch weitere pH-abhängige Untersuchungen notwendig sind. Für die in der Einleitung angesprochenen Anwendungsgebiete wie Elektronik und Photovoltaik zeigt sich, dass aggregierte SWNTs zwar über veränderte, aber noch ähnliche PL-Eigenschaften wie die Monomere verfügen und auf einfache Art und Weise in unterschiedlich großen Strukturen hergestellt werden können, die alle identische photophysikalische Eigenschaften aufweisen. Dies könnte eine Anwendung von SWNTs bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen in großem Maßstab ermöglichen.

7 Exzitonische Eigenschaften in Abhängigkeit der SWNT-Umgebung

Bereits bei den ersten grundlegenden Veröffentlichungen nach Entdeckung der PL von SWNTs^[36] verschiedener Chiralität wurde deutlich, dass je nach Probenaufbereitung bzw. verwendetem kolloidalen Stabilisationsmittel die PL-Energien und auch die Quantenausbeuten voneinander abweichen.^[135–142] Hierfür wurde als Erklärung hauptsächlich die dielektrische Konstante der SWNT-Umgebung genannt. Die relative dielektrische Konstante (auch Permittivität) ϵ_{ENV} der Umgebung einer SWNT beeinflusst die optischen Eigenschaften. Die Bindungsenergie der im angeregten Zustand vorhandenen Exzitonen sinkt bei höherer dielektrischer Konstante, da die Ladungen stärker voneinander abgeschirmt werden bzw. steigt bei niedrigerer dielektrischer Konstante, da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch größer wird. Auch die Wechselwirkung zwischen frei angeregten und den im Grundzustand befindlichen Elektronen ändert sich. Insgesamt ergibt sich eine von ϵ_{ENV} abhängige energetische Verschiebung der Bandstruktur. Dies ist bereits in Kapitel 2.3 und 6.2.1 thematisiert worden. Die experimentell und theoretisch bestimmten Ausmaße der energetischen Verschiebungen in Abhängigkeit der Permittivität sind jedoch weit gestreut und bewegen sich innerhalb einer Größenordnung zwischen 10^{-3} bis 10^{-2} eV.^[31,104,105,142,143]

Unter den einzelnen Chiralitäten gibt es vom SWNT-Durchmesser abhängige Trends,^[104,105] jedoch beruhen die meisten publizierten Ergebnisse auf

SWNTs mit größerem Durchmesser. Eine Extrapolation der gefundenen Ergebnisse auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten (6,5)-SWNTs ist daher schwierig (siehe auch Kapitel 6.2.1). Des Weiteren sind die meisten der oben zitierten Veröffentlichungen Ensemblesmessungen mit – dem Veröffentlichungszeitpunkt entsprechenden – Probenaufbereitungen, die das Vorhandensein kleiner Aggregate nicht ausschließen. Die vorhandenen Einzel-SWNT-Untersuchungen^[142] vergleichen von Luft umgebene, freihängende SWNTs, gewachsen auf einem Substrat mit Pfostenstruktur, mit Ensemble-Ergebnissen SDS-stabilisierter SWNTs.^[135] Die Proben von zeitaufgelösten, von der Permittivität abhängigen PL-Messungen weisen einen großen Anteil an zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhren auf, deren innere SWNTs PL zeigen.^[140] Deswegen ist schwer einzuschätzen, in wie weit sich diese Ergebnisse auf freie (6,5)-SWNTs übertragen lassen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten (6,5)-SWNTs in wässriger Lösung, die durch unterschiedliche Tenside stabilisiert sind, existieren somit Hinweise auf einen starken Einfluss der dielektrischen Konstante der Umgebung. Es gibt jedoch kaum konkrete Daten. Im Folgenden soll deswegen ein Versuchsaufbau beschrieben werden, der einen Austausch der Tenside auf der SWNT-Oberfläche erlaubt. Dabei bleibt die untersuchte SWNT identisch. Dies ist ein großer Vorteil der Einzel-SWNT-Spektroskopie. Die spektral und zeitaufgelösten PL-Signale der untersuchten SWNTs werden hinsichtlich der Änderung der dielektrischen Konstante der Umgebung ausgewertet und diskutiert. Dabei wird auch überprüft, ob eventuell andere Effekte als die Änderung der Permittivität einen signifikanten Einfluss aufweisen. Besonders die Kombination von zeit- mit spektral aufgelöster PL-Spektroskopie an definierten SWNTs unter Tensidaustausch wurde so bisher nicht durchgeführt. Zuerst sollen die Ergebnisse der Ensemblesmessungen aus einer im Rahmen dieser Promotion betreuten Diplomarbeit vorgestellt werden,^[87] um das Prinzip des Austauschs an der SWNT-Oberfläche in mikrofluidischen Kanälen zu erläutern. Anschließend werden die Ergebnisse der Einzel-SWNT-Messungen an Kohlenstoffnanoröhren unterschiedlicher Herstellungsart diskutiert. Weiterhin wird untersucht, ob außer der Änderung der Permittivität noch weitere

Effekte vorliegen, die die optischen Eigenschaften beeinflussen. Die zugehörigen Experimente werden in Kapitel 4.3 beschrieben.

7.1 Ensemblesmessungen in mikrofluidischer Umgebung

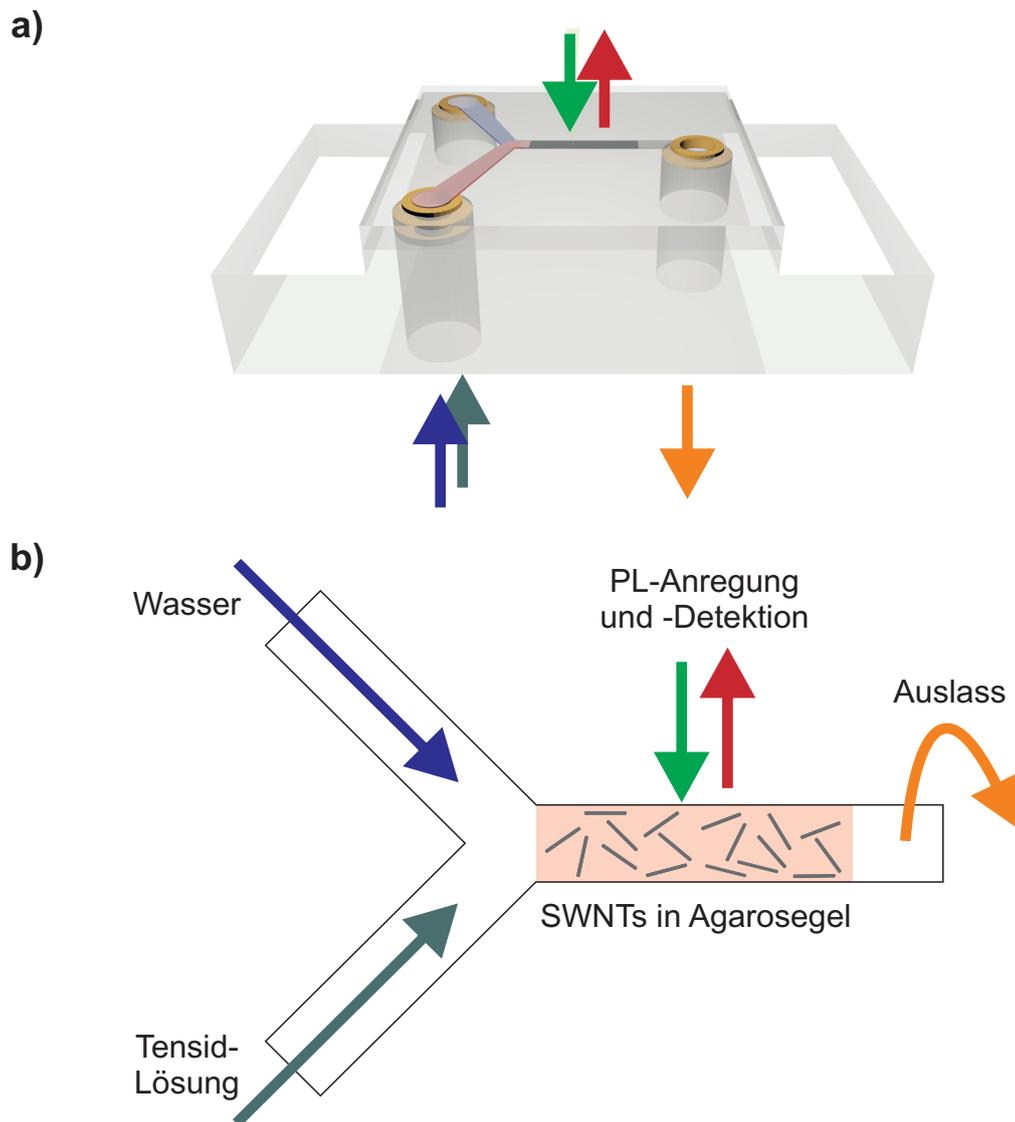


Abbildung 7.1: a) Aufbau eines Mikrofluidikchips mit Y-Geometrie des Kanals (zur Herstellung vergleiche Kapitel 4.3).^[87] b) schematischer Aufbau mit Befüllung des Y-Kanals. Das wechselseitige Spülen mit Wasser oder verschiedenen Tensidlösungen kann durch eine Mikrofluidikpumpe gesteuert werden.

Um einen Austausch der Moleküle an der SWNT-Oberfläche zu erreichen,

existiert bei kolloidalen Lösungen die Möglichkeit der Dialyse. Für das Entfernen von Tensiden unter dem Erhalt einer Wasser-Umgebung der SWNTs steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung, da die nun nicht mehr kolloidal stabilisierten SWNTs aggregieren.^[55] Gerade für das Arbeiten mit verschiedenen Tensiden oder DNA sind aber auch die photophysikalischen Merkmale von SWNTs in Kontakt mit Wasser von Relevanz, wie man beispielsweise auch dem in Kapitel 5 entwickelten ternären System SC-DNA-Wasser entnehmen kann. Um diese Messungen ohne aggregierte SWNTs durchführen zu können, werden diese in eine Agarosegelmatrix eingebettet. Die so immobilisierten SWNTs können auch im Falle einer nicht mehr vorhandenen Stabilisierung im Lösungsmittel Wasser nicht aggregieren, da die Diffusion zweier SWNTs zueinander unterbunden ist. Der Austausch, bzw. das Entfernen der an der SWNT-Oberfläche adsorbierten Moleküle gelingt durch das Einbringen des Agarosegels in mikrofluidische Kanäle und anschließendes Spülen mit dem gewünschten Lösungsmittel bzw. der Lösung mit dem Austauschensid. Die Position der SWNTs bleibt dabei erhalten.^[87] Die Abfrage der PL-Information ist aufgrund des Aufbaus des Mikrofluidikchips möglich (vergleiche Abb. 7.1 und Experimentalkapitel 4.3), da dieser einfach in optische Aufbauten wie z. B. das Fluoreszenzmikroskop eingebracht werden kann. Ferner kann der mit Agarosegel befüllte Kanal von einem Deckglas beliebiger Stärke versiegelt werden, so dass auch der Einsatz eines Immersionsobjektivs für die Einzel-SWNT-Mikroskopie in Frage kommt. Die Einsatzmöglichkeiten eines solchen mikrofluidischen Systems liegen nicht nur in kinetischen Messungen der Desorption von Tensiden oder DNA,^[87,144] sondern können auch zur Bestimmung der Effekte bei Änderung der SWNT-Umgebung eingesetzt werden, wie Abbildung 7.2^[144] zeigt. Die hier dargestellten Ergebnisse stammen aus einer Ensemble-Messung. Der vom verwendeten Objektiv abgefragte Messbereich ist so groß, dass bei der verwendeten SWNT-Konzentration im Agarosegel die PL mehrerer SWNTs detektiert wird. Man erkennt, dass die PL nach dem Entfernen von SDS in einer reinen Wasserumgebung eine bathochrome Verschiebung zeigt. Spült man danach wieder mit einer Tensidlösung (hier SC), so tritt eine hypsochrome Verschiebung auf. Die Anlagerung von DNA

(hier $(GT)_{12}$ -Einzelstränge) führt zu einem PL-Maximum, welches sich in seiner Wellenlänge nicht von Wasser unterscheidet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in Kapitel 5 für die Näherung des DNA-Bedeckungsgrades entwickelten Modells.

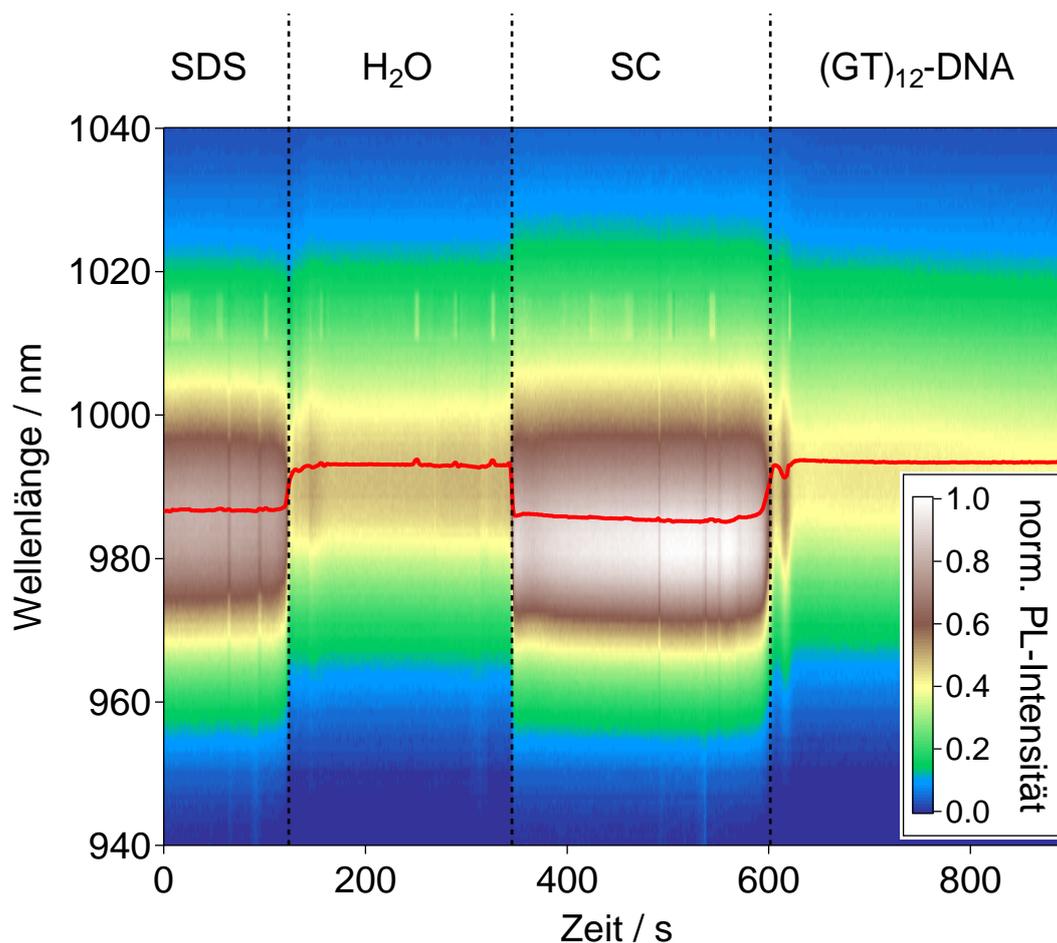


Abbildung 7.2: Änderung der SWNT-PL-Spektren in verschiedenen Lösungsmittelumgebungen.^[144] Bei abwechselndem Spülen der im Mikrofluidikchip fixierten (6,5)-SWNTs und gleichzeitigem Abfragen der PL wird deutlich, dass sich je nach umgebendem Medium die PL-Merkmale hinsichtlich Wellenlänge des Maximums (rote Linie) und Intensität ändern.

Wie man in Abbildung 7.2 an den Übergängen zwischen den Bereichen mit unterschiedlichen Molekülen auf der SWNT-Oberfläche erkennen kann, lassen sich auch Informationen über die Kinetik der Desorption bzw. Adsorption gewinnen.^[87] Dies ist jedoch bei den im Folgenden dargestellten Einzel-SWNT-Messungen nicht möglich, da wegen dem schwachen Signal einer einzelnen SWNT die Integrationszeit für die Aufnahme der Spektren so weit erhöht

werden muss, so dass die für kinetische Betrachtung notwendige Zeitauflösung nicht mehr erreicht werden kann.

7.2 Auswertung der Einzel-SWNT-Messungen

Die Messungen an den einzelnen SWNTs sollten immer den Austauschzyklus SC→Wasser→SC→Wasser→SDS→Wasser→SDS umfassen. Jedoch konnte vor allem bei den untersuchten CoMoCat-SWNTs beobachtet werden, dass die Röhren vor Beendigung des kompletten Spülzyklus bei den zwischen den Messungen stattfindenden Kontrollaufnahmen im PL-Mikroskop nicht mehr an ihrem ursprünglichen Platz aufzufinden waren. Dies kann durch eine Kombination aus zu langen Spülabschnitten und einer eventuellen Aufweitung der Gelstruktur beim Einbringen von Wärme bei optischer Anregung erklärt werden. Des Weiteren ist bekannt, dass die aus einer CoMoCat-DGU stammenden SWNTs sehr kurz sind (zwischen 100 und 500 nm).^[44] Deswegen wurden in einer zweiten Messreihe DGU aufgereinigte HiPCO-SWNTs verwendet, die sich – möglicherweise aufgrund ihrer größeren Länge – als stabiler im Gel verankert erwiesen. Ein positiver Nebeneffekt dabei ist, dass HiPCO-SWNTs längere PL-Lebensdauern aufweisen (siehe weiter unten). Die bei den Ensemblemessungen beobachteten spektralen Verschiebungen bei unterschiedlicher SWNT-Umgebung können auch bei den Einzel-SWNT-Untersuchungen reproduziert werden. Dies ist in Abbildung 7.3a) am Vergleich Wasser/SC exemplarisch dargestellt.

7.2.1 Einfluss der Permittivität

Im Folgenden werden die Veränderungen der PL-Merkmale, falls nicht explizit anders erwähnt, immer relativ zu SC umgebenen SWNTs angegeben. Bei Änderung der SWNT-Umgebung hin zu Wasser sind bei allen untersuchten SWNTs bathochrome Verschiebungen zu beobachten. Außerdem kann ein Rückgang der PL-Intensität sowohl in den Spektren als auch in der Helligkeit

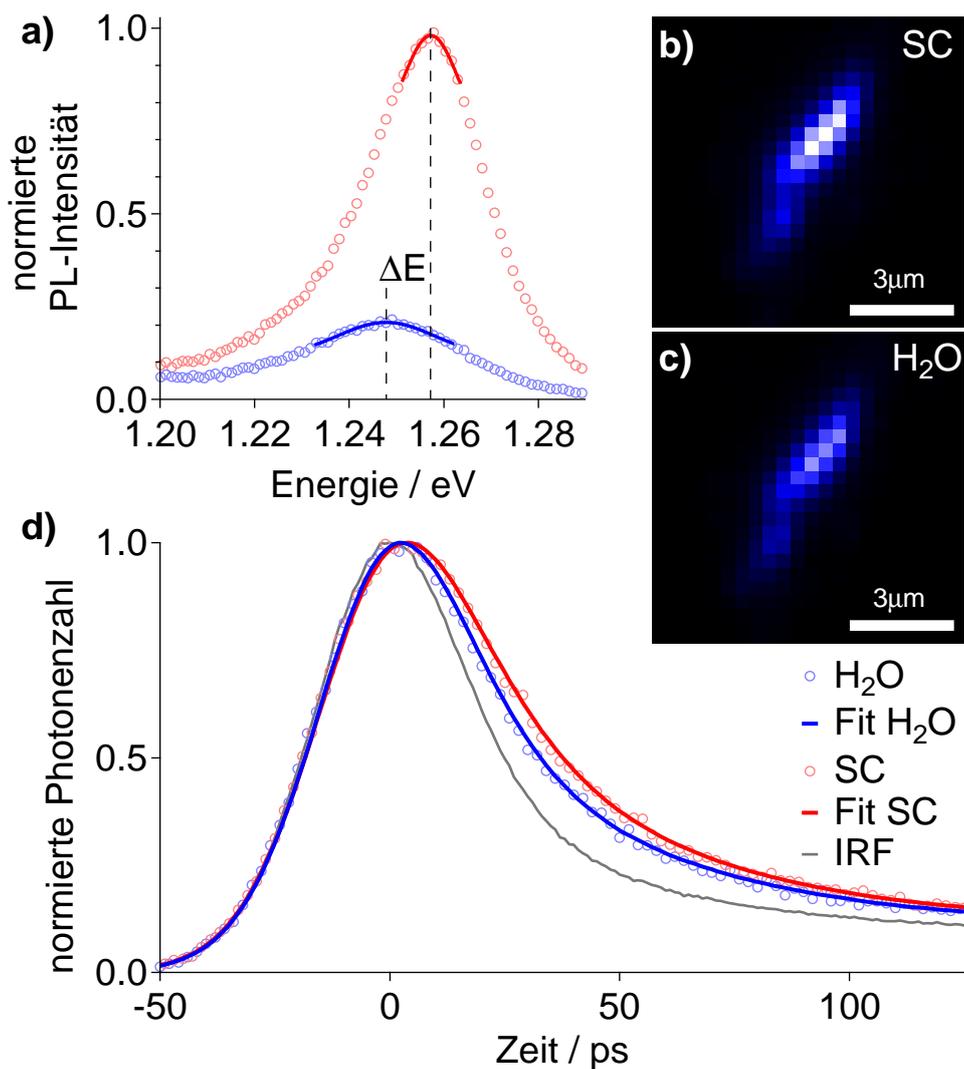


Abbildung 7.3: Überblick der durchgeführten Messungen an einzelnen SWNTS (exemplarisch beim Austausch Wasser/SC). a) spektral aufgelöste PL. b-c) PL-Bilder zur Kontrolle der Ortsfestigkeit und Helligkeit. d) zeitaufgelöste PL.

der Mikroskopiebilder detektiert werden (siehe Abbildung 7.3 a-c). Eine verminderte Helligkeit bei gleicher Anregungsleistung entspricht einer niedrigeren Quantenausbeute, wodurch sich auch die in Wasser gemessenen kürzeren Lebensdauern (für den Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Quantenausbeute vergleiche Gleichung 2.22) stimmig in die Ergebnisse einfügen (siehe Abbildung 7.3 d). Die Werte für SDS liegen bei jeder untersuchten SWNT zwischen den beiden Werten von SC und Wasser (siehe auch Abbildung 7.4). Die Korrelation zwischen bathochromer Verschiebung des PL-Maximums E_{PLmax} und einer verminderten PL-Lebensdauer τ_{PL} wird auch in Abbildung 7.4 sicht-

bar. Die aufgetragenen Lebensdauern stellen in dieser Abbildung die durch-

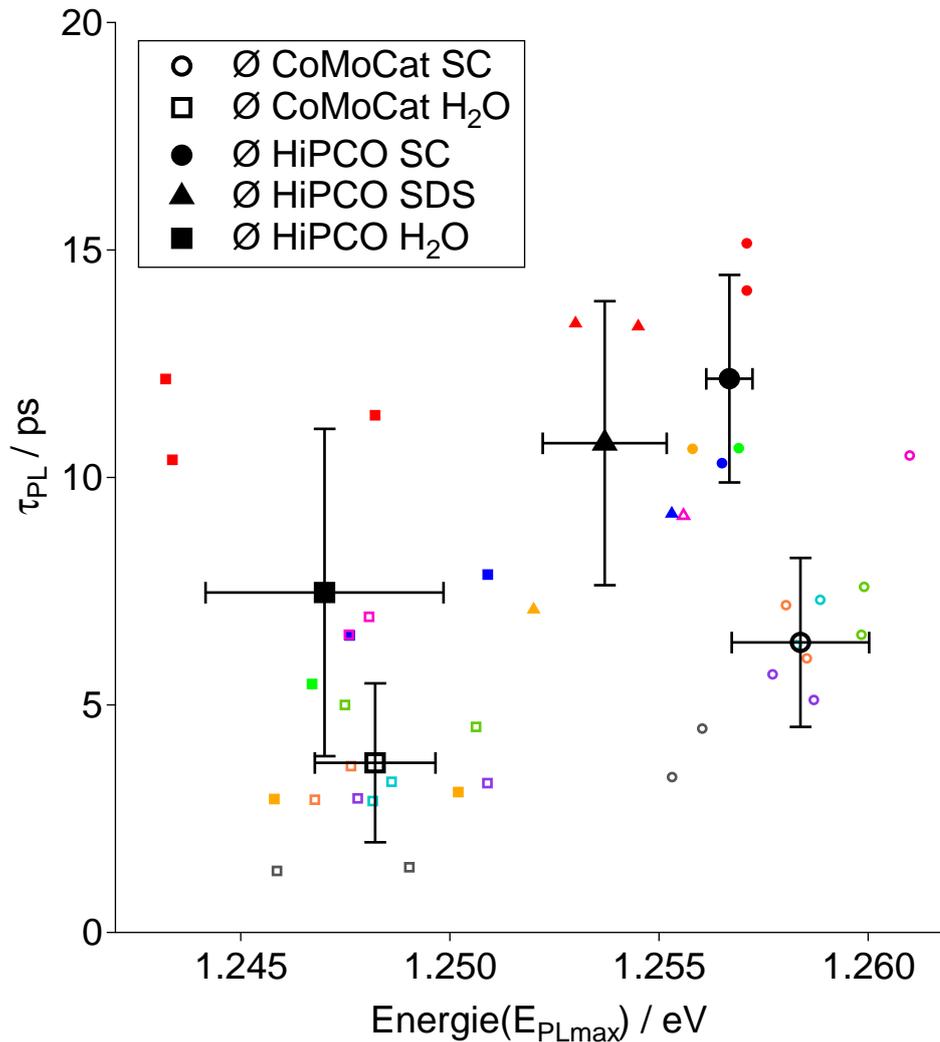


Abbildung 7.4: PL-Lebensdauer τ_{PL} in Abhängigkeit der Energie des PL-Maximums $E_{PL\text{max}}$. Die zusammengehörigen Werte der einzeln untersuchten SWNTs besitzen jeweils dieselbe Farbe. Datenpunkte mit SC-Umgebung sind Kreise, mit SDS-Umgebung Dreiecke und mit Wasserumgebung Quadrate. CoMoCat-SWNTs besitzen hohle Symbole, HiPCO-SWNTs gefüllte Symbole. Der Übersichtlichkeit halber sind die Durchschnittswerte mit Standardabweichung für die einzelnen SWNT-Rohmaterialien in schwarz dargestellt.

schnittliche Lebensdauer aus einer biexponentiellen Anpassung an die gemessenen Daten dar, was vor allem bei den HiPCO-SWNTs gegenüber einer monoexponentiellen Anpassung mit einem vermindertem Residuum einhergeht. Der energetische Betrag der bathochromen Verschiebung beim Austausch von SC mit Wasser beträgt im Mittel 10 meV. Die Verschiebung zwischen SDS und Wasser ist geringer und beträgt ca. 7 meV. Die PL-Lebensdauer der SWNTs

in reinem Wasser beträgt relativ zu SC ca. 60%, bei SDS relativ zu SC 88%. Festzuhalten ist, dass die Energiebeträge bzw. die prozentuale Abnahme der Lebensdauern bei beiden SWNT-Rohmaterialien nahezu identisch sind.

Spricht man hier von einer SC- oder SDS-Umgebung, so stellt sich die Frage, welche Konzentration an SC- oder SDS-Molekülen sich an der SWNT-Oberfläche befindet und inwiefern eine veränderte Konzentration eine Änderung bei den gemessenen Parametern E_{PLmax} und τ_{PL} bewirkt. Wie Abbildung 7.5 zeigt, ändert jedoch auch eine um den Faktor 3 veränderte Konzentration der SC-Lösung nichts an der Lebensdauer bzw. der energetischen Position des PL-Maximums. Die Konzentration der SC-Moleküle direkt auf der SWNT-

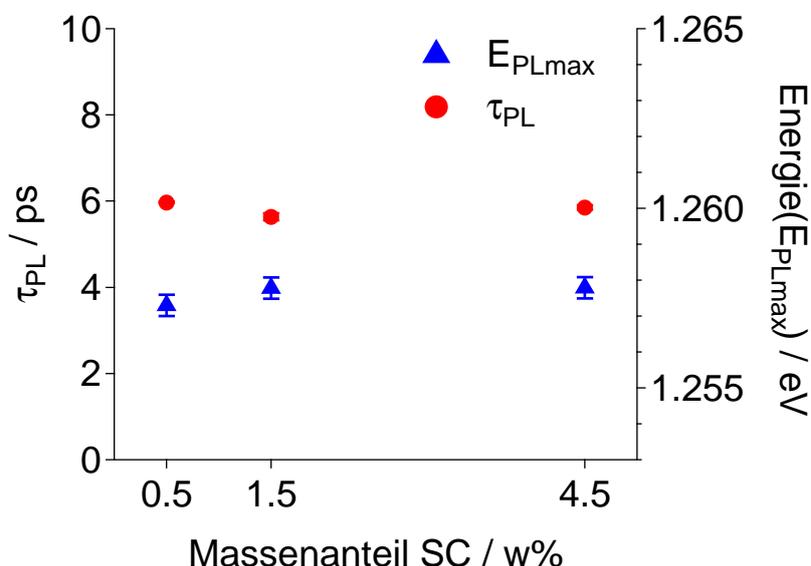


Abbildung 7.5: Abhängigkeit der PL-Lebensdauer bzw. der energetischen Lage des PL-Maximums von der Konzentration der eingesetzten SC-Austauschlösung.

Oberfläche liegt vermutlich noch höher, zumindest in dem Umgebungsreich, der unter Annahme eines Permittivitätseffekts maßgeblich auf die PL-Merkmale der SWNT einwirkt. Die Bestimmung der relativen Permittivität ϵ_r der Tensidmoleküle muss hier aus einer Extrapolation von vermessenen Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentration erfolgen. Für transparente, nicht-magnetische Stoffe kann der Zusammenhang $\epsilon_r = n^2$ herangezogen werden, der den leicht zu bestimmenden Brechungsindex n mit der Permittivität verknüpft. Dieser Zusammenhang stellt jedoch nur eine Näherung dar. Der

Brechungsindex von SC- und SDS-Lösungen ist in Abbildung 7.6 gegen ihre jeweilige Konzentration aufgetragen. Gezeigt ist auch der Brechungsindex des verwendeten Wassers. Der Brechungsindex ist wellenlängenabhängig. Deswe-

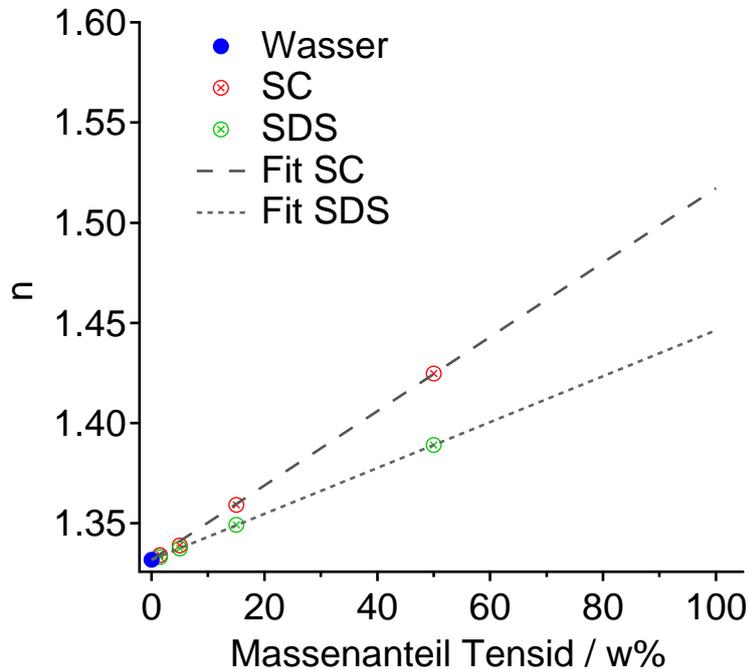


Abbildung 7.6: Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Konzentration des Tensids in wässriger Lösung. Eine Extrapolation Richtung 100% Tensid ermöglicht eine grobe Näherung für höhere Konzentrationen.

gen sollte der absolute Wert bei einer Emissionswellenlänge von ca. 985 nm leicht verändert sein. Wichtig für die folgende Auswertung ist jedoch vor allem der qualitative Aspekt, dass der Brechungsindex und damit die Permittivität einer SC-Lösung größer ist als die einer SDS-Lösung und diese wiederum größer als die reinen Wassers.

Aus einem empirisch bestimmten Zusammenhang zwischen der Permittivität und der Verschiebung von E_{PLmax} lässt sich die Permittivität der Umgebung der SWNTs in der SC- bzw. SDS-Lösung berechnen. Dieser Zusammenhang lautet wie folgt:^[143]

$$\Delta E_{\text{PLmax}} \approx 43(\varepsilon_{\text{ENV,Wasser}}^{-1.6} - \varepsilon_{\text{ENV,Tensid}}^{-1.6}) \text{ meV} \quad (7.1)$$

Mit $\varepsilon_{\text{ENV,Wasser}} = 1.77$ für Wasser ergibt sich für die SC-Lösung ($\Delta E_{\text{PLmax}} = 10 \text{ meV}$) ein $\varepsilon_{\text{ENV}} = 3.06$, was einem Brechungsindex von $n = 1.75$ entspricht.

Für die SDS-Lösung ($\Delta E_{\text{PLmax}} = 7 \text{ meV}$) berechnet sich ε_{ENV} zu 2.46, was zu einem Brechungsindex von $n = 1.57$ führt. Vergleicht man diese Werte mit der Extrapolation in Richtung 100% Tensid in Abbildung 7.6, so finden sich erhebliche Abweichungen. Die hier beobachtete energetische Verschiebung des PL-Maximums folgt also dem Trend bereits beobachteter Verschiebungen. Die Abweichungen und die Tatsache, dass der obige Zusammenhang empirisch hergeleitet wurde und dabei die Änderung der Permittivität als alleiniger Effekt vorausgesetzt wurde, führen zu der Vermutung, dass noch weitere Effekte beteiligt sind. Diese Möglichkeit soll in den folgenden Absätzen diskutiert werden.

7.2.2 Zunahme der Löschzentrendichte

Perebeinos *et al.* stellen einen Zusammenhang zwischen der Rate der strahlenden Desaktivierung k_{rad} und der Energie des exzitonischen Zustandes her. So kann k_{rad} durch E_{PLmax} ausgedrückt werden:^[34]

$$k_{\text{rad}} = \frac{e^2 f}{2\pi\varepsilon_0 m_e \hbar^2 c^3} \cdot n E_{\text{PLmax}}^2 \quad (7.2)$$

mit e als Elementarladung, f als Oszillatorstärke des Übergangs, ε_0 als dielektrische Konstante des Vakuums, m_e als Masse des Elektrons und c als Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die Oszillatorstärke des ersten exzitonischen Übergangs nimmt in einer Vergleichsmessung bei dem Austausch von SC mit Wasser um 5% ab, wie Abbildung 7.7 zeigt. Diese geringfügige Abnahme um 5% kann jedoch bei dieser Ensemblesmessung mit 15-facher Kanaltiefe (bei der sonst verwendeten Kanaltiefe ist die Absorption nicht zu detektieren) auch durch einen ungenauen Hintergrundabzug erklärt werden. Deswegen wird die Oszillatorstärke näherungsweise als konstant betrachtet.

Mit dem Zusammenhang $\tau_{\text{rad}} = k_{\text{rad}}^{-1}$ aus Gleichung 2.22 ergibt sich:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{2\pi\varepsilon_0 m_e \hbar^2 c^3}{e^2 f} \cdot \frac{1}{n E_{\text{PLmax}}^2} \quad (7.3)$$

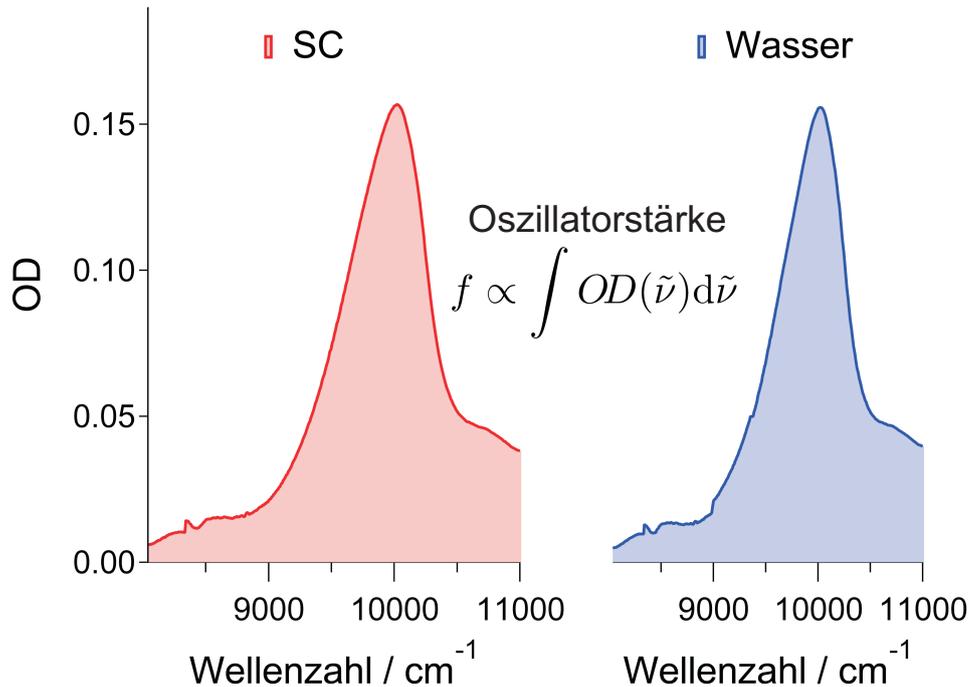


Abbildung 7.7: Die Absorption des ersten exzitonischen Übergangs in SC-Umgebung (rot) und Wasser (blau). Die Ensemblemessung wurde an SWNTs in Agarosegel in einem Mikrofluidikkanal mit 15-fach tieferer Schichtdicke als bei den anderen Messungen durchgeführt. Die Oszillatorstärken des Übergangs sind proportional zu den Flächen unter den Kurven (vergleiche Gleichung 2.20). Diese nimmt bei Wasser um 5% ab, kann aber aufgrund der Unsicherheiten beim Hintergrundabzug als näherungsweise konstant betrachtet werden.

Betrachtet man nun die Änderungen von E_{PLmax} und n bei Wasser und SDS-bezüglich SC-Lösung, so folgt eine Zunahme von τ_{rad} . Dies in Kombination mit dem Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute Φ und τ_{rad} aus Gleichung 2.22, $\Phi = \tau_{\text{PL}} \cdot \tau_{\text{rad}}^{-1}$, führt zu einer verminderten Quantenausbeute und damit einer verminderten PL-Intensität, die sowohl in den PL-Spektren, als auch in den PL-Bildern zu erkennen ist (vgl. Abbildung 7.3 a-c). Da außerdem τ_{PL} durch die TCSPC-Messungen bestimmt worden ist und hier eine Abnahme der Lebensdauern von SC über SDS hin zu Wasser vorliegt (vgl. Abbildung 7.4), wird die Quantenausbeute noch zusätzlich vermindert. Aus dem Zusammenhang der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierungsraten aus Gleichung 2.22 in Bezug auf die PL-Lebensdauern ergibt sich $\tau_{\text{PL}} = (k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i,\text{nr}})^{-1}$. Da aber τ_{PL} – durch die Lebensdauer-messungen bestimmt – abnimmt und k_{rad} nach Gleichung 7.2 von SC über SDS hin zu

Wasser ebenfalls geringer wird, muss die Summe der nicht-strahlenden Desaktivierungsraten $\sum_i k_{i,nr}$ zunehmen. Die Zunahme muss in stärkerem Ausmaß stattfinden, als k_{rad} durch die Änderung der Permittivität abnimmt.

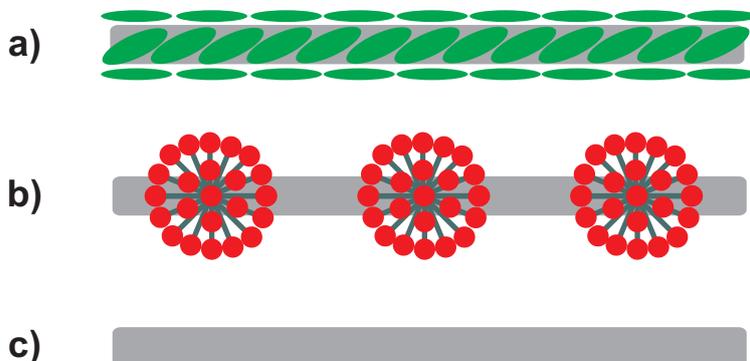


Abbildung 7.8: Schematisches Modell unterschiedlicher Wasserkontaktflächen der SWNT bei a) SC-Bedeckung, b) SDS-Bedeckung und c) reiner Wasserumgebung.

Eine derartige Zunahme der Summe nicht-strahlender Desaktivierungsraten kann durch die Eröffnung neuer nicht-strahlender Zerfallskanäle durch den Kontakt von Sauerstoff und Wasser mit der SWNT-Oberfläche erklärt werden, was in einer p-Dotierung resultiert (vgl. Erklärung im Grundlagenteil in den letzten Abschnitten von Kapitel 2.4).^[36,49,50,52] Ohne den genaueren chemischen Aufbau der Störstellen zu analysieren, kann durch deren Zunahme – auch im Rahmen der Theorie des diffusionslimitierten Kontaktlöschens – eine Vergrößerung der nicht-strahlenden Desaktivierungsraten erklärt werden.^[40] Abbildung 7.8 veranschaulicht mit einem schematischen Modell die Zunahme der Wasserkontaktfläche der SWNT. Während mit SC eine sehr dichte Bedeckung der SWNT Oberfläche erreicht wird,^[145] ordnen sich sphärische SDS-Mizellen so auf einer SWNT an,^[146,147] dass für Wasser und Sauerstoff mehr Kontaktmöglichkeit besteht als bei einer SC-Umgebung. Bei einer reinen Wasserumgebung ist der Einfluss durch Wasser-/Sauerstoffkontakt am stärksten, was zur größten Zunahme der Löschtendichte auf der SWNT führt und die beobachteten Effekte zu erklären vermag.

Die von Hertel *et al.* publizierte Theorie des diffusionslimitierten Kontaktlöschens beschreibt den Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute Φ und

der auf den SWNTs vorherrschenden Defektzentrendichte $[Q]$ in m^{-1} :^[40]

$$\Phi = \frac{\pi}{2[Q]^2 D \tau_{\text{rad}}} \quad (7.4)$$

Mit D als Diffusionskoeffizient der Exzitonen. Durch den in Gleichung 2.22 erläuterten Zusammenhang $\Phi = \tau_{\text{PL}} \cdot \tau_{\text{rad}}^{-1}$ verändert sich Gleichung 7.4 zu:

$$\tau_{\text{PL}}[Q]^2 = \frac{\pi}{2D} \quad (7.5)$$

Damit kann aus dem Vergleich der gemessenen PL-Lebensdauern in unterschiedlichen SWNT-Umgebungen (Index „ENV1“ und „ENV2“) auf die relative Änderung der Defektzentrendichte $\Delta_{\text{rel}}[Q]$ nach folgendem Zusammenhang geschlossen werden:

$$\Delta_{\text{rel}}[Q] = \frac{[Q]_{\text{ENV2}}}{[Q]_{\text{ENV1}}} = \sqrt{\frac{\tau_{\text{PL,ENV1}}}{\tau_{\text{PL,ENV2}}}} \quad (7.6)$$

Beim Austausch der SC- mit Wassermolekülen auf der SWNT-Oberfläche nimmt demzufolge die Löschtrendichte um ca. 30% zu. Dies gilt für beide SWNT-Rohmaterialien. Beim Vergleich von SDS mit SC ergeben sich 6% mehr Löschtentren bei SDS. Dies korreliert mit dem oben vorgestellten Modell der zunehmenden Wasserkontaktfläche in Abbildung 7.8. Der Einfluss der zusätzlich eingebrachten Löschtentren an den SWNTs ist also neben dem Einfluss der Permittivität für die Veränderung der PL-Merkmale verantwortlich.

7.3 Zusammenfassung

Durch das Fixieren einzelner SWNTs in einer Agarosegelmatrix und dem Einbringen dieser in mikrofluidische Kanäle konnten PL-Messungen in definierten Umgebungen an einzelnen SWNTs durchgeführt werden. Hierbei konnte die erwartete Abhängigkeit der spektral aufgelösten PL-Merkmale von der Permittivität der jeweiligen Umgebung nachgewiesen werden. Empirisch ermittelte Trends konnten auf die (6,5)-SWNT mit guter Übereinstimmung

angewendet werden. Durch die neuartige Kombination mit zeitaufgelösten PL-Messungen konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Permittivität bei wässrigen Tensidlösungen nicht allein für die Veränderung der PL-Merkmale, vor allem für die veränderten Quantenausbeuten, verantwortlich sein kann. Ein weiterer Effekt von – durch den Kontakt der SWNT-Oberfläche mit Wasser – auftretenden zusätzlichen Löschzentren konnte nachgewiesen werden. Inwiefern der Einfluss der Permittivität oder eher der der Löschzentren für die beobachteten spektralen Verschiebungen in Kombination mit Verminderung der PL-Quantenausbeuten verantwortlich ist, bleibt schwer zu beurteilen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Raten der nicht-strahlenden Desaktivierung durch die zusätzlichen Löschstellen stärker zunehmen müssen als die Rate der strahlenden Desaktivierung durch den angenommenen reinen Einfluss der Permittivität abnimmt. Ob aber die zusätzlichen Löschstellen bereits einen Einfluss auf die spektralen Verschiebungen ausüben und somit den Einfluß der Permittivität weiter mindern, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht beurteilt werden. Dabei könnten weitere, z. B. pH-abhängige Lebensdauer-messungen an freihängenden SWNTs und Vergleichsstudien mit unpolaren Lösungsmitteln als Umgebung der SWNTs weiteren Aufschluss geben.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden optische Eigenschaften von halbleitenden, einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) der (6,5)-Chiralität untersucht. Dies gelang durch Ensemblemessungen aber vor allem durch den Aufbau eines Mikroskops zur Messung an einzelnen SWNTs. Dieses Einzel-SWNT-Mikroskop ermöglichte nebst „normaler“ Bildgebung durch Sammlung und Abbildung der nahinfraroten Photolumineszenz (PL) der (6,5)-SWNTs auch die spektral- und zeitaufgelöste Untersuchung der PL. Durch Verwendung von Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) zur chiralen Aufreinigung des SWNT-Rohmaterials konnten alle Messungen unter Minimierung des störenden Einflusses von Aggregaten oder SWNTs anderer Chiralität durchgeführt werden.

Für die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts σ_C der (6,5)-SWNTs, für den sich in der Literatur Unterschiede um den Faktor 100 finden, wurden die Kohlenstoffnanoröhren mit fluoreszenzmarkierter DNA kolloidal stabilisiert. Die Fluoreszenzintensität der auf den SWNTs befindlichen Fluorophore ließ in Kombination mit dem DNA-Bedeckungsgrad einen Rückschluss auf die Anzahl der Kohlenstoffatome der beteiligten SWNTs zu. Hierbei konnte durch Fluoreszenzlebensdauermessungen das auftretende Quenching des Fluorophors durch die SWNT korrigiert werden. Des Weiteren konnte der DNA-Bedeckungsgrad über ein ternäres Modell für die SWNT-Bedeckung (DNA-Natriumcholat-Wasser) genähert werden. Diesem Modell liegen spektrale Verschiebungen der SWNT-PL aufgrund unterschiedlicher dielektrischer Konstanten der Umgebung zugrunde. Aus der ermittelten Kohlenstoffatomanzahl konnte mit einem Absorptionsspektrum der SWNTs und dem Lambert-

Beer'schen-Gesetz der Absorptionsquerschnitt und der molare Extinktionskoeffizient berechnet werden. Der durch diese neuartige Methode bestimmte Wert von $\sigma_C = 1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ befindet sich im oberen Bereich der bisher veröffentlichten Werte. Wegen der Verwendung hochaufgereinigter Proben ist er als vertrauenswürdiger als die kleineren Werte einzuschätzen, die zu Zeiten veröffentlicht wurden als SWNT-Proben noch durch kleine Aggregate und andere Spezies verunreinigt waren. Aus dem Wert des Absorptionsquerschnitts berechnet sich der molare Absorptionskoeffizient, woraus sich durch Integration über die gesamte Absorptionsbande des ersten exzitonischen Zustandes der SWNT die Oszillatorstärke des Übergangs bestimmen ließ. Hierdurch konnte eine Exzitonengröße von 3.2 nm gefolgert werden, welche sehr gut mit bisher veröffentlichten Werten übereinstimmt.

Die photophysikalischen Eigenschaften von monomeren SWNTs und Aggregaten unterscheiden sich maßgeblich. Die veröffentlichten Untersuchungen über Aggregate sind jedoch spärlich und beziehen sich auf unterschiedliche Aggregattypen mit zumeist nicht näher definierter Zusammensetzung. Da für viele Anwendungsmöglichkeiten von SWNTs eine Bestimmung des Aggregationszustandes relevant ist, wurden Aggregate unterschiedlicher Größe aus angereicherten, monomeren (6,5)-SWNTs durch Salzzugabe zur kolloidalen Lösung hergestellt und hinsichtlich ihrer PL-Merkmale charakterisiert. Dabei konnten größenunabhängige Effekte wie eine bathochrome Verschiebung der PL-Bande um ca. 20 meV im Vergleich zum Monomer bei gleichzeitiger Verdopplung der Linienbreite und eine Verringerung der PL-Lebensdauer auf 10% des Monomerdurchschnitts festgestellt werden. Sowohl dies als auch die aus den Daten bestimmte intra-Aggregat SWNT-Dichte von ca. 12 SWNTs pro μm^3 geben Hinweis auf eine lockere, möglicherweise fraktale Struktur der Aggregate. Die so charakterisierten Aggregate eignen sich durch die Größenunabhängigkeit als Referenzsystem für Untersuchungen, bei denen der Aggregationszustand noch nicht klar ist. Hierzu wurden die spektral und zeitaufgelösten PL-Merkmale von, in HeLa-Zellen befindlichen, SWNT-Clustern bestimmt und mit dem Referenzsystem verglichen. Dies ließ den Schluß zu, dass die ehemals monomeren, von den Zellen aufgenommenen SWNTs innerhalb

der Zell-Endosomen nicht vollständig aggregiert sind, aber vermutlich als Gemisch aus Monomeren und Aggregaten vorliegen. Die Veränderung des pH-Wertes innerhalb der Endosomen und dessen Einfluss auf die PL-Merkmale wurde vom Referenzsystem bisher noch nicht berücksichtigt und sollte durch weiterführende Messungen noch integriert werden.

Bei der Erklärung der bathochromen Verschiebung des PL-Spektrums der SWNT-Aggregate wurde, durch Vergleich mit veröffentlichten Theorien und Erklärungen, eine Mischung aus verschiedenen Effekten wie Förster-Resonanzenergie-Transfer, Exziton-Tunneln, möglicherweise J-Aggregat-ähnliches Verhalten und Veränderung der Permittivität der Umgebung diskutiert. Da die Veränderung der Umgebungspermittivität für die Aggregate am häufigsten in Veröffentlichungen zu finden war, die absoluten Werte der gemessenen SWNT-Aggregat-PL aber damit nicht vollständig in Einklang gebracht werden konnten, wurde eine Untersuchung hinsichtlich des Einfluss der Permittivität auf die PL von SWNTs durchgeführt. Dies geschah erstmalig an definierten einzelnen SWNTs in Kombination mit PL-Lebensdauer-messungen unter Wechsel der Umgebung der Nanoröhren. Wegen der Wichtigkeit von Tensid-stabilisierten kolloidalen SWNT-Lösungen wurden die Unterschiede zwischen reiner Wasserumgebung und zwei verschiedenen Tensid-Lösungen bestimmt. Die gemessenen Trends hinsichtlich spektraler Verschiebung der PL-Bande stimmten mit den veröffentlichten, teils empirisch, teils theoretisch bestimmten überein. Jedoch ließ die eher mäßige Übereinstimmung der absoluten Werte den Schluss zu, dass neben dem Wechsel der Permittivität noch weitere Effekte für die Änderung der PL-Merkmale verantwortlich sind. Diese konnten durch die zeitabhängigen PL-Messungen als zusätzlich entstehende PL-Löschzentren identifiziert werden. Sie entstehen vermutlich bei verstärktem Kontakt der SWNT-Oberfläche mit Wasser, was sich mit einem einfachen Modell der unterschiedlichen SWNT-Bedeckung der verschiedenen Tenside, bzw. reinen Wassers erklären lässt. Auch hier wären zukünftige pH-abhängige Messungen und ein Wechsel mit unpolaren, organischen Lösungsmitteln in der SWNT-Umgebung interessant, um neben der Permittivitätsänderung wirkende Effekte besser identifizieren und beschreiben zu können.

9 Summary

Within the course of this work fundamental optical properties of semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) of the (6,5)-chirality were examined by utilizing ensemble measurements and in particular a home-built microscope setup for measurements of individual SWNTs. This single-SWNT-microscope allowed for „standard“ imaging of the near infrared photoluminescence (PL) signal of the (6,5)-SWNTs as well as for spectrally and time-resolved PL measurements. Facilitating density gradient ultracentrifugation (DGU) for chiral enrichment of the SWNT soot, all measurements were carried out with minimum influence of aggregates or minority species of other SWNT chiralities.

For the determination of the absorption cross section σ_C of the (6,5)-SWNT, where literature values vary about a factor of 100, the nanotubes were colloidally stabilized by fluorescence labelled DNA. The fluorescence intensity of these fluorophores combined with the SWNT-surface coverage of the DNA disclosed the number of involved SWNT carbon atoms. This value had to be corrected on the one hand by time resolved measurements in matters of fluorophore quenching and on the other hand related to the DNA coverage by a ternary system (DNA-SC-water). The proposed ternary system is based on spectral shifts of the SWNT PL emission wavelength as a function of permittivity. From the resulting number of carbon atoms, an absorption spectrum of the SWNT sample and the usage of Beer-Lambert-law the determination of the absorption cross section and the molar extinction coefficient was possible. With this novel method the absorption cross section could be determined to $\sigma_C = 1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. This value ranges in the upper region of published

values gaining its reliability by the better sample preparation – free of influence from aggregates and other SWNT-chiralities – in comparison to earlier studies. Determining the molar extinction coefficient and integrating over the whole absorption peak of the first excitonic transition results in the corresponding oscillator strength. Based on this, the exciton size can be calculated to 3.2 nm, which is in good agreement with previously published values.

There is a huge difference in the photophysical properties of monomeric SWNTs in comparison with SWNT aggregates. Literature reveals sparse investigations of aggregates, all of them being of different type with, in most cases, not well defined consistency. Since assessment of the aggregation state of SWNT samples is crucial for many applications, different sized aggregates from enriched, monomeric (6,5)-SWNTs were produced by salt addition to colloidal solutions and characterized regarding their PL features. This revealed size-independent effects like bathochromic shifts of the PL feature in the order of 20 meV with respect to the monomers accompanied by a doubling of the linewidth and a decrease of the PL lifetime to 10% of the monomer average. This and the deduced intra-aggregate SWNT density of about 12 SWNTs per μm^3 is suggestive of a loose, possibly fractal structure of the investigated aggregates. Because of the size independent characteristic effects the examined aggregates are suitable as a reference system for cases with an undefined aggregation state of SWNTs. To proof this, the spectrally and time-resolved PL features of SWNT-clusters internalized by HeLa cells were investigated and compared with the reference system. Due to this comparison there is evidence that the former monomeric SWNTs in the cell endosomes are not fully aggregated but indicate the existence of a mixture of monomers and aggregates. Changes of the pH values inside the endosomes might have an effect on the measured PL features and should be implemented into the reference system by future work.

Discussing the reasons of the bathochromic shifts of the aggregate PL spectra, a mixture of effects described by literature is proposed. Mentioned were Förster resonance energy transfer, exciton tunneling, J-aggregate type beha-

avior and changes in the permittivity of the SWNT environment. Since the permittivity changes are most discussed in literature – though not perfectly fitting to the measured values – an investigation of the influence of permittivity changes on PL features of SWNTs was carried out. For the first time this was done on individual SWNTs in combination with PL lifetime measurements whilst changing the permittivity around the SWNT. Because of the importance of surfactant stabilized SWNT solutions the changes between two different surfactants and pure water were monitored. The measured trends were in agreement with published values, determined by theoretical and empirical studies. The lifetime measurements though revealed the existence of another effect, which could be attributed to an increased amount of quenching sites induced by the environment change from surfactant to water. The amount of these quenching sites correlates with the water-SWNT contact area, proofed by a simple model of different SWNT coverage by different surfactants, respectively water. Future pH dependent measurements and alteration of aqueous solutions with unpolar, organic solvents could provide a deeper insight in the effects besides permittivity variation, which are influencing the SWNT PL features.

Literaturverzeichnis

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.
aufgerufen am 04.01.2012.
- [2] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., and de Heer, W. A. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science* **297**(5582), 787–792, August 2, 2002 (2002).
- [3] Andrews, R., Jacques, D., Rao, A. M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J., and Haddon, R. C. Nanotube composite carbon fibers. *Applied Physics Letters* **75**(9), 1329–1331 (1999).
- [4] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**(6680), 49–52 (1998).
- [5] Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., and Smalley, R. E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature* **384**(6605), 147–150 (1996).
- [6] Barone, P. W., Baik, S., Heller, D. A., and Strano, M. S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nature Materials* **4**(1), 86–92 (2005).
- [7] Lee, J. U. Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes. *Applied Physics Letters* **87**(7), 073101 (2005).
- [8] Gabor, N. M., Zhong, Z., Bosnick, K., Park, J., and McEuen, P. L. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science* **325**(5946), 1367–1371 (2009).

- [9] Krüger, A. *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Teubner Studienbücher Chemie, Wiesbaden, (2007).
- [10] Riedel, E. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 6. edition, (2004).
- [11] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. D. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, (1998).
- [12] Crochet, J. J. *Charge and energy transfer dynamics in single-wall carbon nanotube ensembles*. Dissertation, Vanderbilt University, Nashville, TN, (2007).
- [13] Stich, D. *Zur Exziton- und Ladungsträgerdynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2012).
- [14] Hain, T. C. *Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren mit DNA-Oligomeren*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2010).
- [15] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**(6348), 56–58 (1991).
- [16] Iijima, S. and Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**(6430), 603–605 (1993).
- [17] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, M. L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., and Fischer, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**(6644), 756–758 (1997).
- [18] Bethune, D. S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., and Beyers, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**(6430), 605–607 (1993).
- [19] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D., and Smalley, R. Cataly-

- tic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters* **243**(1-2), 49–54 (1995).
- [20] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tománek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **273**(5274), 483–487 (1996).
- [21] Kupka, S. *Synthese von Kohlenstoffnanoröhren*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2012).
- [22] Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the hipco process a parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19**, 1800–1805 (2001).
- [23] Kitiyanan, B., Alvarez, W., Harwell, J., and Resasco, D. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of co on bimetallic co-mo catalysts. *Chemical Physics Letters* **317**, 497–503 (2000).
- [24] Lolli, G., Zhang, L., Balzano, L., Sakulchaicharoen, N., Tan, Y., and Resasco, D. E. Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of como catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(5), 2108–2115 (2006).
- [25] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=de&N4=704148|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC. aufgerufen am 15.01.2012.
- [26] Hertel, T. *Photophysics*, erschienen in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. M. Guldi, M. Nazario (Hrsg.). Wiley-VCH, (2010).
- [27] Ajiki, H. and Ando, T. Aharonov-bohm effect in carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter* **201**(0), 349 – 352 (1994).

- [28] Islam, M. F., Milkie, D. E., Kane, C. L., Yodh, A. G., and Kikkawa, J. M. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **93**(3), 037404–1–037404–4 (2004).
- [29] Wang, F., Dukovic, G., Brus, L. E., and Heinz, T. F. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science* **308**(5723), 838–841 (2005).
- [30] Ando, T. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(4), 1066–1073 (1997).
- [31] Perebeinos, V., Tersoff, J., and Avouris, P. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **92**, 257402 (2004).
- [32] Ando, T. Effects of valley mixing and exchange on excitons in carbon nanotubes with aharonov–bohm flux. *Journal of the Physical Society of Japan* **75**(2), 024707 (2006).
- [33] Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Capaz, R. B., and Louie, S. G. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **95**, 247402 (2005).
- [34] Perebeinos, V., Tersoff, J., and Avouris, P. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes. *Nano Letters* **5**(12), 2495–2499 (2005).
- [35] Barros, E. B., Capaz, R. B., Jorio, A., Samsonidze, G. G., Souza Filho, A. G., Ismail-Beigi, S., Spataru, C. D., Louie, S. G., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B* **73**, 241406 (2006).
- [36] O’Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, C. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Rialon, K. L., Boul, P. J., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., and Smalley, R. E. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science* **297**(5581), 593–596 (2002).

- [37] Cognet, L., Tsyboulski, D. A., Rocha, J.-D. R., Doyle, C. D., Tour, J. M., and Weisman, R. B. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science* **316**(5830), 1465–1468 (2007).
- [38] Lüer, L., Hoseinkhani, S., Polli, D., Crochet, J., Hertel, T., and Lanzani, G. Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes. *Nature Physics* **5**, 54–58 (2009).
- [39] Georgi, C., Green, A. A., Hersam, M. C., and Hartschuh, A. Probing exciton localization in single-walled carbon nanotubes using high-resolution near-field microscopy. *ACS Nano* **4**(10), 5914–5920 (2010).
- [40] Hertel, T., Himmelein, S., Ackermann, T., Stich, D., and Crochet, J. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-d semiconductors: Single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano* **4**(12), 7161–7168 (2010).
- [41] Moritsubo, S., Murai, T., Shimada, T., Murakami, Y., Chiashi, S., Maruyama, S., and Kato, Y. K. Exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **104**, 247402 (2010).
- [42] H. Haken, C. W. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin, 5 edition, (2006).
- [43] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, (2006).
- [44] Schöppler, F., Mann, C., Hain, T. C., Neubauer, F. M., Privitera, G., Bonaccorso, F., Chu, D., Ferrari, A. C., and Hertel, T. Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(30), 14682–14686 (2011).
- [45] Wang, F., Dukovic, G., Brus, L. E., and Heinz, T. F. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical Review Letters* **92**, 177401 (2004).

- [46] Crochet, J., Clemens, M., and Hertel, T. Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 858–859 (2007).
- [47] Ju, S.-Y., Kopcha, W. P., and Papadimitrakopoulos, F. Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization. *Science* **323**(5919), 1319–1323 (2009).
- [48] Berciaud, S., Cognet, L., and Lounis, B. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **101**(7), 077402–1–077402–4 (2008).
- [49] Dukovic, G., White, B. E., Zhou, Z., Wang, F., Jockusch, S., Steigerwald, M. L., Heinz, T. F., Friesner, R. A., Turro, N. J., and Brus, L. E. Reversible surface oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **126**(46), 15269–15276 (2004).
- [50] Strano, M. S., Huffman, C. B., Moore, V. C., O’Connell, M. J., Haroz, E. H., Hubbard, J., Miller, M., Rialon, K., Kittrell, C., Ramesh, S., Hauge, R. H., and Smalley, R. E. Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(29), 6979–6985 (2003).
- [51] Perebeinos, V. and Avouris, P. Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **101**(5), 057401 (2008).
- [52] Aguirre, C. M., Levesque, P. L., Paillet, M., Lapointe, F., St-Antoine, B. C., Desjardins, P., and Martel, R. The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors. *Advanced Materials* **21**(30), 3087–3091 (2009).
- [53] Siitonen, A. J., Tsyboulski, D. A., Bachilo, S. M., and Weisman, R. B. Surfactant-dependent exciton mobility in single-walled carbon nanotu-

- bes studied by single-molecule reactions. *Nano Letters* **10**(5), 1595–1599 (2010).
- [54] Rühl, N. *Aggregationsverhalten von Kohlenstoffnanoröhren*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2010).
- [55] Hefner, T. *Untersuchung von Kohlenstoff-Nanorohr-Aggregaten mittels Photolumineszenz- und Raman-Messungen*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2009).
- [56] Crochet, J. J., Sau, J. D., Duque, J. G., Doorn, S. K., and Cohen, M. L. Electrodynamic and excitonic intertube interactions in semiconducting carbon nanotube aggregates. *ACS Nano* **5**(4), 2611–2618 (2011).
- [57] Qian, H., Georgi, C., Anderson, N., Green, A. A., Hersam, M. C., Novotny, L., and Hartschuh, A. Exciton energy transfer in pairs of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* **8**(5), 1363–1367 (2008).
- [58] Lefebvre, J., Homma, Y., and Finnie, P. Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **90**, 217401 (2003).
- [59] Zheng, M., Jagota, A., Semke, E. D., Diner, B. A., Mclean, R. S., Lustig, S. R., Richardson, R. E., and Tassi, N. G. Dna-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials* **2**(5), 338–342 (2003).
- [60] Dieckmann, G. R., Dalton, A. B., Johnson, P. A., Razal, J., Chen, J., Giordano, G. M., Muñoz, E., Musselman, I. H., Baughman, R. H., and Draper, R. K. Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices. *Journal of the American Chemical Society* **125**(7), 1770–1777 (2003).
- [61] O’Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D., and Smalley, R. E. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters* **342**(3-4), 265–271 (2001).

- [62] Hertel, T., Martel, R., and Avouris, P. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**(6), 910–915 (1998).
- [63] Hertel, T., Walkup, R. E., and Avouris, P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der waals forces. *Physical Review B* **58**, 13870–13873 (1998).
- [64] Girifalco, L. A., Hodak, M., and Lee, R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Physical Review B* **62**, 13104–13110 (2000).
- [65] Tanford, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **78**(24), 2469–2479 (1974).
- [66] Zheng, M., Jagota, A., Strano, M. S., Santos, A. P., Barone, P., Chou, S. G., Diner, B. A., Dresselhaus, M. S., Mclean, R. S., Onoa, G. B., Samsonidze, G. G., Semke, E. D., Usrey, M., and Walls, D. J. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent dna assembly. *Science* **302**(5650), 1545–1548 (2003).
- [67] Hain, T. C., Kröker, K., Stich, D. G., and Hertel, T. Influence of dna conformation on the dispersion of swnts: single-strand dna vs. hairpin dna. *Soft Matter* **8**, 2820–2823 (2012).
- [68] Arnold, M. S., Stupp, S. I., and Hersam, M. C. Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. *Nano Letters* **5**(4), 713–718 (2005).
- [69] Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I., and Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology* **1**, 60–65 (2006).
- [70] Lindberg, D. C. *Theories of Vision from Al-Kindi to Kepler*. University of Chicago Press, (1976).
- [71] Hecht, E. *Optics*. Addison-Wesley, 3. edition, (1998).

- [72] Novotny, L. and Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, (2006).
- [73] Pohl, D. W., Denk, W., and Lanz, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters* **44**(7), 651–653 (1984).
- [74] Betzig, E. and Trautman, J. K. Near-field optics: Microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit. *Science* **257**(5067), 189–195 (1992).
- [75] Hartschuh, A., Sánchez, E. J., Xie, X. S., and Novotny, L. High-resolution near-field raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **90**, 095503 (2003).
- [76] Hell, S. W. and Wichmann, J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters* **19**(11), 780–782 (1994).
- [77] Rust, M. J., Bates, M., and Zhuang, X. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (storm). *Nature Methods* **3**, 793–796 (2006).
- [78] Cognet, L., Tsyboulski, D. A., and Weisman, R. B. Subdiffraction far-field imaging of luminescent single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* **8**(2), 749–753 (2008).
- [79] Crochet, J. J., Duque, J. G., Werner, J. H., and Doorn, S. K. Photoluminescence imaging of electronic-impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **7**, 126–132 (2012).
- [80] Kröker, K. *DNA-Kohlenstoffnanorohr-Konjugate: Biokompatibilität, ex vivo-Verhalten, Funktionalisierung*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2012).
- [81] Jin, H., Heller, D. A., and Strano, M. S. Single-particle tracking of

- endocytosis and exocytosis of single-walled carbon nanotubes in NIH-3T3 cells. *Nano Letters* **8**(6), 1577–1585 (2008).
- [82] Siitonen, A. J., Bachilo, S. M., Tsyboulski, D. A., and Weisman, R. B. Evidence for long-lived, optically generated quenchers of excitons in single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* **12**(1), 33–38 (2012).
- [83] O'Connor, D. V. and Phillips, D. *Time-correlated single photon counting*. London Acad. Press, (1984).
- [84] Svedberg, T. and Rinde, H. The ultra-centrifuge, a new instrument for the determination of size and distribution of size of particle in microscopic colloids. *Journal of the American Chemical Society* **46**(12), 2677–2693 (1924).
- [85] Charlwood, P. A. Density-gradient separations in the ultracentrifuge. *British Medical Bulletin* **22**(2), 121–126 (1966).
- [86] Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F., and Rinzler, A. G. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* **305**(5688), 1273–1276 (2004).
- [87] Bergler, F. *Photolumineszenzstudien an Kohlenstoffnanoröhren in mikrofluidischer Umgebung*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2010).
- [88] McQuarrie, D. A. and Simon, J. D. *Physical Chemistry*. University Science Books, (1997).
- [89] Zheng, M. and Diner, B. A. Solution redox chemistry of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **126**(47), 15490–15494 (2004).
- [90] Carlson, L. J., Maccagnano, S. E., Zheng, M., Silcox, J., and Krauss, T. D. Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes. *Nano Letters* **7**(12), 3698–3703 (2007).

- [91] Joh, D. Y., Kinder, J., Herman, L. H., Ju, S.-Y., Segal, M. A., Johnson, J. N., Chan, G. K.-L., and Park, J. Single-walled carbon nanotubes as excitonic optical wires. *Nature Nanotechnology* **6**, 51–56 (2011).
- [92] Schneck, J. R., Walsh, A. G., Green, A. A., Hersam, M. C., Ziegler, L. D., and Swan, A. K. Electron correlation effects on the femtosecond dephasing dynamics of e22 excitons in (6,5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**(16), 3917–3923 (2011).
- [93] Mak, K. F., Sfeir, M. Y., Wu, Y., Lui, C. H., Misewich, J. A., and Heinz, T. F. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Physical Review Letters* **101**, 196405 (2008).
- [94] Alvarez-Pez, J. M., Ballesteros, L., Talavera, E., and Yguerabide, J. Fluorescein excited-state proton exchange reactions: Nanosecond emission kinetics and correlation with steady-state fluorescence intensity. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**(26), 6320–6332 (2001).
- [95] Vogel, S. R., Müller, K., Plutowski, U., Kappes, M. M., and Richert, C. Dna–carbon nanotube interactions and nanostructuring based on dna. *physica status solidi (b)* **244**(11), 4026–4029 (2007).
- [96] Vogel, S. R., Kappes, M. M., Hennrich, F., and Richert, C. An unexpected new optimum in the structure space of dna solubilizing single-walled carbon nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **13**(6), 1815–1820 (2007).
- [97] Johnson, R. R., Johnson, A. T. C., and Klein, M. L. Probing the structure of dna–carbon nanotube hybrids with molecular dynamics. *Nano Letters* **8**(1), 69–75 (2008).
- [98] Manohar, S., Tang, T., and Jagota, A. Structure of homopolymer dna–cnt hybrids. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(48), 17835–17845 (2007).
- [99] Manohar, S., Mantz, A. R., Bancroft, K. E., Hui, C.-Y., Jagota, A., and Vezenov, D. V. Peeling single-stranded dna from graphite surface

- to determine oligonucleotide binding energy by force spectroscopy. *Nano Letters* **8**(12), 4365–4372 (2008).
- [100] Jeng, E. S., Moll, A. E., Roy, A. C., Gastala, J. B., and Strano, M. S. Detection of dna hybridization using the near-infrared band-gap fluorescence of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* **6**(3), 371–375 (2006).
- [101] Capaz, R. B., Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., and Louie, S. G. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B* **74**, 121401 (2006).
- [102] Chang, E., Bussi, G., Ruini, A., and Molinari, E. Excitons in carbon nanotubes: An *Ab Initio* symmetry-based approach. *Physical Review Letters* **92**, 196401 (2004).
- [103] Tretiak, S., Kilina, S., Piryatinski, A., Saxena, A., Martin, R. L., and Bishop, A. R. Excitons and peierls distortion in conjugated carbon nanotubes. *Nano Letters* **7**(1), 86–92 (2007).
- [104] Silvera-Batista, C. A., Wang, R. K., Weinberg, P., and Ziegler, K. J. Solvatochromic shifts of single-walled carbon nanotubes in nonpolar microenvironments. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 6990–6998 (2010).
- [105] Miyauchi, Y., Saito, R., Sato, K., Ohno, Y., Iwasaki, S., Mizutani, T., Jiang, J., and Maruyama, S. Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials. *Chemical Physics Letters* **442**, 394 – 399 (2007).
- [106] Lefebvre, J. and Finnie, P. Photoluminescence and förster resonance energy transfer in elemental bundles of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(18), 7536–7540 (2009).
- [107] Shiraishi, M., Takenobu, T., Iwai, T., Iwasa, Y., Kataura, H., and Ata, M. Single-walled carbon nanotube aggregates for solution-processed field effect transistors. *Chemical Physics Letters* **394**, 110 – 113 (2004).

- [108] Kostarelos, K., Bianco, A., and Prato, M. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. *Nature Nanotechnology* **4**, 627–633 (2009).
- [109] Wick, P., Manser, P., Limbach, L. K., Dettlaff-Weglikowska, U., Krumeich, F., Roth, S., Stark, W. J., and Bruinink, A. The degree and kind of agglomeration affect carbon nanotube cytotoxicity. *Toxicology Letters* **168**(2), 121 – 131 (2007).
- [110] Kam, N., Jessop, T., Wender, P., and Hongjie, D. Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells. *Journal of the American Chemical Society* **126**(22), 6850–6851 (2004).
- [111] Jin, H., Heller, D. A., Sharma, R., and Strano, M. S. Size-dependent cellular uptake and expulsion of single-walled carbon nanotubes: Single particle tracking and a generic uptake model for nanoparticles. *ACS Nano* **3**(1), 149–158 (2009).
- [112] Heller, D., Baik, S., Eurell, T., and Strano, M. Single-walled carbon nanotube spectroscopy in live cells: Towards long-term labels and optical sensors. *Advanced Materials* **17**(23), 2793–2799 (2005).
- [113] Evans, D. F. and Wenneström, H. *The Colloidal Domain*. Wiley-VCH, (1999).
- [114] Schulze, H. Schwefelarsen in wässriger lösung. *Journal für Praktische Chemie* **25**(1), 431–452 (1882).
- [115] Sano, M., Okamura, J., and Shinkai, S. Colloidal nature of single-walled carbon nanotubes in electrolyte solution: The schulze-hardy rule. *Langmuir* **17**(22), 7172–7173 (2001).
- [116] Smoluchowski, M. V. Drei vorträge über diffusion, brownsche molekularebewegung und koagulation von kolloidteilchen. *Physikalische Zeitschrift* **17**, 557–571 and 585–599 (1916).

- [117] Smoluchowski, M. V. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationkinetik kolloider lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **192**, 129–168 (1917).
- [118] Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., and Williams, R. *Particle Deposition and Aggregation - Measurement, Modelling and Simulation*. Elsevier, (1995).
- [119] Rühl, N., Schöppler, F., and Hertel, T. Kinetic limitation of high aspect ratio particle aggregation: carbon nanotubes. *Nano Letters* **X**, X (2012 (in preparation)).
- [120] Hagen, A., Steiner, M., Raschke, M. B., Lienau, C., Hertel, T., Qian, H., Meixner, A. J., and Hartschuh, A. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **95**, 197401, Oct (2005).
- [121] Gokus, T., Hartschuh, A., Harutyunyan, H., Allegrini, M., Hennrich, F., Kappes, M., Green, A. A., Hersam, M. C., Araújo, P. T., and Jorio, A. Exciton decay dynamics in individual carbon nanotubes at room temperature. *Applied Physics Letters* **92**(15), 153116 (2008).
- [122] Gokus, T., Cagnet, L., Duque, J. G., Pasquali, M., Hartschuh, A., and Lounis, B. Mono- and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**(33), 14025–14028 (2010).
- [123] Jelley, E. E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature* **138**, 1009–1010 (1936).
- [124] Jelley, E. E. Molecular, nematic and crystal states of i: I-diethyl-cyanine chloride. *Nature* **139**, 1009–1010631–632 (1937).
- [125] Scheibe, G. Über die veränderlichkeit der absorptionsspektren in lösungen und die nebenvalenzen als ihre ursache. *Angewandte Chemie* **50**(11), 212–219 (1937).

- [126] Würthner, F., Kaiser, T. E., and Saha-Möller, C. R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angewandte Chemie International Edition* **50**(15), 3376–3410 (2011).
- [127] Kasha, M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiation Research* **20**, 55–71 (1963).
- [128] Czikkely, V., Försterling, H., and Kuhn, H. Light absorption and structure of aggregates of dye molecules. *Chemical Physics Letters* **6**(1), 11–14 (1970).
- [129] Kirstein, S. and Möhwald, H. Exciton band structures in 2d aggregates of cyanine dyes. *Advanced Materials* **7**(5), 460–463 (1995).
- [130] Fagan, J. A., Simpson, J. R., Landi, B. J., Richter, L. J., Mandelbaum, I., Bajpai, V., Ho, D. L., Raffaele, R., Walker, A. R. H., Bauer, B. J., and Hobbie, E. K. Dielectric response of aligned semiconducting single-wall nanotubes. *Physical Review Letters* **98**, 147402 (2007).
- [131] Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., and Meakin, P. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Physical Review A* **41**, 2005–2020 (1990).
- [132] Witten, T. A. and Sander, L. M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters* **47**, 1400–1403 (1981).
- [133] Neves, V., Gerondopoulos, A., Heister, E., Tîlmaciu, C., Flahaut, E., Soula, B., Silva, S., McFadden, J., and Coley, H. Cellular localization, accumulation and trafficking of double-walled carbon nanotubes in human prostate cancer cells. *Nano Research* **5**, 223–234 (2012).
- [134] Karachevtsev, V., Glamazda, A., Plokhotnichenko, A., Leontiev, V., and Linnik, A. Comparative study on protection properties of anionic surfactants (sds, sdb) and dna covering of single-walled carbon nanotubes against ph influence: luminescence and absorption spectroscopy study. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **42**(1), 41–46 (2011).

- [135] Weisman, R. B. and Bachilo, S. M. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: An empirical kataura plot. *Nano Letters* **3**(9), 1235–1238 (2003).
- [136] Lebedkin, S., Hennrich, F., Skipa, T., and Kappes, M. M. Near-infrared photoluminescence of single-walled carbon nanotubes prepared by the laser vaporization method. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(9), 1949–1956 (2003).
- [137] Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Schmidt, J., and Talmon, Y. Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants. *Nano Letters* **3**(10), 1379–1382 (2003).
- [138] Fantini, C., Jorio, A., Souza, M., Strano, M. S., Dresselhaus, M. S., and Pimenta, M. A. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy: Environment and temperature effects. *Physical Review Letters* **93**, 147406 (2004).
- [139] Chou, S., Ribeiro, H., Barros, E., Santos, A., Nezich, D., Samsonidze, G., Fantini, C., Pimenta, M., Jorio, A., Filho, F. P., Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Saito, R., Zheng, M., Onoa, G., Semke, E., Swan, A., Ünlü, M., and Goldberg, B. Optical characterization of dna-wrapped carbon nanotube hybrids. *Chemical Physics Letters* **397**, 296 – 301 (2004).
- [140] Hertel, T., Hagen, A., Talalaev, V., Arnold, K., Hennrich, F., Kappes, M., Rosenthal, S., McBride, J., Ulbricht, H., and Flahaut, E. Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments. *Nano Letters* **5**(3), 511–514 (2005).
- [141] Tsyboulski, D. A., Bachilo, S. M., and Weisman, R. B. Versatile visualization of individual single-walled carbon nanotubes with near-infrared fluorescence microscopy. *Nano Letters* **5**(5), 975–979 (2005).

- [142] Ohno, Y., Iwasaki, S., Murakami, Y., Kishimoto, S., Maruyama, S., and Mizutani, T. Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B* **73**, 235427 (2006).
- [143] Duque, J. G., Hamilton, C. E., Gupta, G., Crooker, S. A., Crochet, J. J., Mohite, A., Htoon, H., Obrey, K. A. D., Dattelbaum, A. M., and Doorn, S. K. Fluorescent single-walled carbon nanotube aerogels in surfactant-free environments. *ACS Nano* **5**(8), 6686–6694 (2011).
- [144] Brunecker, F. *Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie an Rhodamin 6G markierten DNA-SWNT-Hybriden*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2011).
- [145] Arnold, M. S., Suntivich, J., Stupp, S. I., and Hersam, M. C. Hydrodynamic characterization of surfactant encapsulated carbon nanotubes using an analytical ultracentrifuge. *ACS Nano* **2**(11), 2291–2300 (2008).
- [146] Richard, C., Balavoine, F., Schultz, P., Ebbesen, T. W., and Mioskowski, C. Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. *Science* **300**(5620), 775–778 (2003).
- [147] Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., and Yodh, A. G. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Letters* **3**(2), 269–273 (2003).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Allotrope Kohlenstoffmodifikationen (Dank gebührt dem Mineralogischen Museum der Universität Würzburg für die Fotografien von Diamant und Graphit)	5
2.2	Über CVD hergestellte SWNTs	8
2.3	Formales Aufrollschema von SWNTs aus einer Graphenlage . .	10
2.4	SWNT-Gruppierung anhand des chiralen Winkels	13
2.5	Brillouinzone und Energiedispersion von Graphen	14
2.6	SWNT Brillouinzone und DOS	15
2.7	Bandstruktur und Brillouinzone einer (6,5)-SWNT	17
2.8	Elektronische Übergänge in SWNTs	18
2.9	Exzitonische Bindungsenergie in Abhängigkeit von Dimensionalität und Permittivität	19
2.10	Jablonskidiagramm einer halbleitenden SWNT	21
2.11	Absorptionsspektrum einer (6,5)-SWNT Probe	22
2.12	Kolloidale Stabilisierung von SWNTs in wässriger Lösung . . .	25
2.13	Dichtegradientenultrazentrifugation	26
3.1	Die Sammellinse	31
3.2	Divergenz eines Gaußschen Strahls	31
3.3	Vergrößernde Wirkung eines Zwei-Linsen-Systems	33
3.4	Unterschied Immersionsobjektiv zu Luft-Objektiv	34
3.5	Punktspreizfunktion	36
3.6	Vergleich von konfokaler und nicht-konfokaler Fern-Feld-Abbildung	39
3.7	Abbildungsfehler	41

3.8	Chromatische Aberration und Korrektur	43
3.9	Fluoreszenzgelabelte HELA-Zellen	44
3.10	Filterkombination eines PL-Mikroskops	45
3.11	PL-Mikroskop	47
3.12	Anregungsleistungsdichten und Leistungsabhängigkeit	50
3.13	Detektorsensitivität	51
3.14	TCSPC Prinzip	54
3.15	250 kHz TCSPC Aufbau	56
3.16	IRF-Vergleich	57
4.1	Dichtegradient für DNA-stabilisierte SWNTs	65
4.2	Absorptionsspektren einer DNA-(6,5)-Anreicherung	65
4.3	Nachweis der erfolgreichen Filtration von freiem DNA-6-FAM	66
4.4	Spektrale Verschiebung durch SC-Zugabe	67
4.5	Exemplarische TCSPC-Spektren von DNA-FAM-SWNT Proben	67
4.6	Absorptionsspektrum einer (6,5)-SWNT Probe vor Aggregation	70
4.7	Seitenansicht der Chipgießstation.	73
5.1	Absorptionsspektrum mit Multipeakanpassung	82
5.2	Fluoreszenzspektren freier und an SWNTs gebundener DNA-FAM-Oligomere	83
5.3	FAM Lebensdauern	84
5.4	DNA-FAM Desorptionsabschätzung durch TCSPCmessungen .	86
5.5	Platzbedarf DNA@SWNT	87
5.6	Modell zum Austausch Wasser/SC an der SWNT	88
5.7	Zusammenhang DNA-Bedeckungsgrad und S_1 -Wellenlänge . .	89
5.8	Daten von AFM-Messungen an (6,5)-SWNTs	91
5.9	Molarer Extinktionskoeffizient von (6,5)-SWNTs	93
5.10	Exziton-Wellenfunktion und Einbettungsfunktionen	95
6.1	Interaktionspotential zweier SWNTs	102
6.2	Kinetik des PL Intensitätsabfalls bei Aggregation	103
6.3	Wechselwirkungspotentialannahme der perikinetischen Koagulationstheorie	104

6.4	Entwicklung der Partikelkonzentration über die Zeit	107
6.5	PL Intensitätsverläufe mit Anpassung durch perikinetische Koagulationstheorie	108
6.6	Übersichts PL-Bilder der Referenz- und der Aggregatprobe . .	111
6.7	Charakterisierungsarten der PL der untersuchten Objekte . . .	112
6.8	Exemplarische PL Abbildungen und korrespondierende Spektren.	113
6.9	Wellenlängen der PL-Maxima und Halbwertsbreiten der untersuchten Aggregate und Monomere	115
6.10	Aufspaltung des angeregten, exzitonischen Zustandes bei Aggregation.	116
6.11	Gemessene PL-Lebensdauern der Aggregate und der monomeren Vergleichsprobe.	118
6.12	Modelle zur Abhängigkeit der Exzitonenergie von der dielektrischen Konstante der Umgebung	119
6.13	PL Lebensdauern aufgetragen gegen die normalisierte PL Intensität der Aggregatcluster	123
6.14	Methode zur Berechnung des Aggregatvolumens	124
6.15	Aggregatvolumen der untersuchten n-mere	125
6.16	SWNT-PL in HeLa-Zellen	126
7.1	Aufbau eines Mikrofluidikchips	133
7.2	Änderung der SWNT-PL Spektren in verschiedenen Lösungsumgebungen.	135
7.3	Überblick der durchgeführten Messungen an einzelnen SWNTS beim Austausch von Wasser und SC	137
7.4	PL-Lebensdauer in Abhängigkeit der Energie des PL Maximums	138
7.5	Einfluss der SC-Konzentration	139
7.6	Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration des Tensids in wässriger Lösung	140
7.7	Die Absorption des ersten exzitonischen Übergangs im Vergleich zwischen SC- und Wasserumgebung	142
7.8	Modell unterschiedlicher Wasserkontaktfläche der SWNT . . .	143

Tabellenverzeichnis

4.1	DGU-Gradient für die AFM-Probenherstellung	68
4.2	DGU-Gradient für die Probenherstellung zu Kapitel 6.	70
5.1	Übersicht der wichtigsten bisherig veröffentlichten Werte für den Absorptionsquerschnitt von (6,5)-SWNTs mit Graphen als Referenz.	80
5.2	Übersicht der ermittelten DNA-FAM-Konzentrationen der ver- messenen Proben.	85
6.1	Ermittelte Ratenkonstanten der SWNT-Aggregation	109
6.2	Messwerte der Monomerreferenz	114
6.3	Messwerte der SWNT-Cluster in HeLa-Zellen	128

Danksagung

Einem Lehramtsstudenten wie mir die Möglichkeit zur Promotion zu geben betrachte ich nicht als selbstverständlich, deswegen gilt mein Dank an erster Stelle Prof. Dr. **Tobias Hertel**. Das freie und selbstständige Arbeiten in Kombination mit Tipps und großer Unterstützung bei der Auswertung meiner Daten führte zu drei sehr interessanten, lehrreichen Jahren, die meine Kompetenzen stark erweitert haben.

Besonderen Dank schulde ich auch Dr. **Dominik Stich** für den Versuch in wenigen Wochen aus einem Chemie-Lehrämter einen Physiker zu machen. Vielen, vielen Dank nochmal für die Beantwortung aller Fragen, anregende Diskussionen und für die angenehme Zeit in unserem Büro.

Kristin Kröker möchte ich für die Mitbegründung des besten Dissertations-Schreib-Büros, angenehme Trans-Europa-Tagungsrückfahrten (Dank dafür auch dem isländischen Eyjafjallajökull-Vulkan) und allgemein für alle Hilfe, Unterhaltungen etc. danken.

Tilman C. Hain stand bei fachlichen Fragen immer mit enormer Kompetenz zur Diskussion bereit, war auch Mitglied der Trans-Europa-Tour2010 und ist durch seinen gesunden Pessimismus ein angenehmer Gegenpol. Danke auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Den von mir betreuten Diplomanden **Nicolas Rühl**, **Christoph Mann** und **Felix Bergler** will ich für ihre Arbeit danken. Eure Betreuung hat mir sehr viel Spaß bereitet und war auch fachlich hochinteressant und hilfreich. Felix insbesondere will ich noch für das Korrekturlesen und die gelegentliche Freizeitgestaltung danken.

Florian Späth sei neben seiner intrinsischen Nettigkeit auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit gedankt. Die Minus- und Komma-Tasten deiner Tastatur werde ich dir selbstverständlich ersetzen.

Für musikalische und rhythmische Unterstützung im gemeinsamen Büro danke ich **Timo Hefner**.

Der Rest der Arbeitsgruppe war auch ganz toll, nur leider wird der Platz hier langsam knapp, deswegen geht Dank für die superangenehme Arbeitsatmosphäre an: **Frank Brunecker, Jared Crochet, Holger Hartleb, Stefan Kupka, Han Li, Andreas Muzha, Jinbo Pang, Daniel Schilling** und **Thomas Stocker**. Außerdem sei noch **F.S.** für seine ansteckend gute Laune gedankt.

Ohne die Hilfe der technischen Angestellten **Sabine Stahl, Sabine Fuchs, Belinda Böhm** und **Peter Popp** wäre meine Arbeit viel langwieriger und komplizierter geworden. **Sabine Walther** half mir, alle bürokratischen Hürden zu stemmen und stand immer als Ansprechpartner bereit. Dafür und für das super zwischenmenschliche Verhalten vielen, vielen Dank.

Der **Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt** mit allen Angestellten will ich für die Unterstützung bei der Planung und für den Bau sämtlicher benötigter Spezialkomponenten für mein Mikroskop-Setup danken.

Abgesehen von diesem hervorragenden beruflichen Umfeld kann solch eine Arbeit nur gelingen, wenn man über Jahre hinweg moralische und finanzielle Unterstützung erhält. Dafür möchte ich meiner ganzen Familie, insbesondere natürlich meinen Eltern **Friedrich** und **Ingrid Schöppler** aus tiefstem Herzen danken.

Meiner Freundin **Sonja Lindenmeier** will ich dafür danken, dass sie die letzten Jahre mit einem teilweise bestimmt schwer zu ertragenden Freund ausgehalten hat ohne sich jemals ernsthaft zu beschweren. Danke, dass du mir den Rücken freihälst, immer da bist wenn ich dich brauche und dafür, dass du trotz all der Physik immer noch etwas Liebenswertes an mir findest.